

Einfluss des Metall-Halbleiter  
Rückkontaktes auf die Photokatalytische  
Aktivität von Hocheffizienten Titandioxid  
Schichten

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

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

genehmigte Dissertation

von

**Diplom-Chemikerin Janna Freitag**

geboren am 16.06.1985 in Vorwerk

---

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

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

Tag der Promotion: 23.02.2015

---

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich auf meinem Weg begleitet und unterstützt haben.

Für die Betreuung meiner Arbeit in den letzten Jahren möchte ich besonders Prof. Dr. Detlef Bahnemann danken. Besonders für die freie Entfaltung während meiner Promotion aber auch für den wertvollen Erfahrungs- und Wissensaustausch möchte ich mich bedanken.

Prof. Dr. Jürgen Caro vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

Ein großer Dank geht an meine Kollegen im Arbeitskreis Bahnemann und dem gesamten Institut für Technische Chemie für die tolle Zeit und gute Zusammenarbeit. Besonders möchte ich mich für die vielen hilfreichen Diskussionen und freundschaftlichen Gespräche bei Clarissa Baumanis, Imme Kretschmer, Jonathan Bloh und Manuel Fleisch bedanken. Es war eine echt schöne Zeit mit euch.

Für ihr hohes Engagement und die tolle Zusammenarbeit möchte ich mich bei meinen Praktikanten bedanken. Vor allem im Bereich der Elektrochemie sind in dieser Zusammenarbeit gute Erkenntnisse gewonnen wurden, wofür ich besonders Georgios Mitropoulos und Sascha Wolter danken möchte.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich wo sie nur konnten unterstützt haben. Besonders möchte ich meinem Mann Torben Wittig-Freitag für seine Unterstützung und seinen liebevollen Zuspruch danken.

---

## Kurzzusammenfassung

Einer der am meisten untersuchten Photokatalysatoren für den Abbau von Schadstoffen in Abgasen und Abwässern ist Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ). Allerdings werden in der Regel Pulver, z.B. in Suspension, verwendet, welche zwar hohe Effizienzen erzielen, allerdings auch eine kosten- und zeitintensive Wiederaufarbeitung benötigen. Beschichtungen mit  $\text{TiO}_2$  Partikeln zeigen häufig geringere Abbauraten. Verschiedene Studien zu  $\text{TiO}_2$  Partikeln, auf denen Metallinseln abgeschieden wurden, zeigen einen positiven Einfluss des Metall-Halbleiter-Kontaktes auf die Aktivität des Halbleiters. Jedoch gibt es in der Literatur unterschiedliche Meinungen über den Einfluss eines Schottky-Kontakts auf die photokatalytische Effizienz. Daher ist die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von Metall-Halbleiter-Schichten und der Einfluss des Metall-Rückkontaktes von hohem wissenschaftlichen Interesse.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Metallen ( $\text{M}(\text{TiO}_2)$ ) hergestellt und der Einfluss des Schottky-Kontaktes in Hinblick auf die photokatalytischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht.

Die  $\text{M}(\text{TiO}_2)$  Schichten zeigen für alle drei in dieser Arbeit angewendeten Abbautests hohe Aktivitäten, welche zum Teil die gleiche Größenordnung oder bis zu etwa 80% der Effizienz der als Referenz verwendeten Pulver erreichen. Zudem zeigt sich eine Abhängigkeit der Effizienz von der Austrittsarbeit der Metalle, letztere hat einen Einfluss auf die Ausbildung einer Raumladungszone im Halbleiter. Die Effizienz der Beschichtungen steigt mit sinkender Austrittsarbeit der Metallsubstrate. Die Ladungsträgerdichte der  $\text{M}(\text{TiO}_2)$  Filme ist sehr hoch, was auf einen starken Einfluss des Schottky-Kontaktes auf die elektrochemischen Eigenschaften sowie auf an der Oberfläche gebundene Ladungsträger zurückgeführt wird. Dies erklärt die hohen beobachteten Photoneneffizienzen der Schichten und zeigt deutlich den positiven Einfluss des Schottky-Kontaktes.

**Stichworte:** Schottky-Kontakt, Photoelektrochemie, Impedanz, Photokatalyse, ISO 22197-2

---

## Abstract

One of the most intensively investigated photocatalysts for environmental air and water remediation is titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ). Traditionally, these photocatalysts are employed as powdered materials, which subsequently have to be recovered in time and money consuming steps. Nevertheless, the immobilization of the photocatalyst usually causes a decrease in activity. Many researchers have shown that high activities could be obtained by deposition of small metal islands on the semiconductor, resulting in the formation of a metal-semiconductor contact. However, the influence of a Schottky-contact still remains uncertain and is not fully understood, sparking a high scientific interest in this research topic.

Within the scope of this work,  $\text{TiO}_2$  thin films were prepared on different metal substrates ( $\text{M}(\text{TiO}_2)$ ) to evaluate the influence of the thereby formed Schottky-contact on their photocatalytic and electrochemical properties.

For all three employed photocatalytic degradation tests the  $\text{M}(\text{TiO}_2)$  films showed high efficiencies which were in the same order of magnitude and reached up to 80% of the value obtained with the pure powdered photocatalysts used as reference. Analysis of the results shows a strong correlation of the metal work function on the photonic efficiency which is explained by the formation of a space charge layer in the semiconductor. The photocatalytic efficiency of the coatings increases with a decreasing metal work function. Additionally, high carrier densities were obtained in the semiconductor, which could be explained by a strong influence of the Schottky-contact on the electrochemical properties as well as on the formation of surface bound charge carriers on the semiconductor. These effects give rise to the high photonic efficiencies observed for the metal-semiconductor-coatings, highlighting the advantageous effect of the Schottky-contact.

**Keywords:** Schottky-contact, photoelectrochemistry, impedance spectroscopy, photocatalysis, ISO:22197-2

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Photokatalyse an Titandioxid . . . . .	4
2.2	Der Metall-Halbleiter-Kontakt . . . . .	12
2.3	Elektrochemie . . . . .	23
2.3.1	Impedanzspektroskopie . . . . .	25
2.3.2	Bestimmung nach Brug . . . . .	29
2.3.3	Bestimmung nach Hsu und Mansfeld . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil und Methoden</b>	<b>31</b>
3.1	Herstellung der TiO <sub>2</sub> Schichten . . . . .	31
3.2	Charakterisierung der Schichten . . . . .	32
3.2.1	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	32
3.2.2	Bestimmung der Schichtdicken . . . . .	32
3.2.3	UV/VIS-Spektroskopie . . . . .	33
3.3	Photokatalytischer Abbau von Schadstoffen . . . . .	34
3.3.1	Acetaldehyd-Abbau . . . . .	34
3.3.2	Chloroform-Abbau . . . . .	36
3.3.3	DCA-Abbau . . . . .	38
3.3.4	Photoelektrokatalytischer DCA-Abbau . . . . .	38
3.4	Elektrochemische Untersuchungen . . . . .	39
3.4.1	Photostrommessungen . . . . .	39

3.4.2	Mott-Schottky-Analyse . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>42</b>
4.1	Charakterisierung der TiO <sub>2</sub> Schichten und Pulver . . . . .	42
4.1.1	Charakterisierung der Schichten mittels Rasterelektronenmikroskopie	42
4.1.2	Optische Eigenschaften der Schichten . . . . .	45
4.2	Photokatalyse . . . . .	47
4.2.1	Gasphasen-Reaktionen . . . . .	47
4.2.2	Flüssigphasen-Reaktionen . . . . .	52
4.3	Elektrochemische Untersuchung . . . . .	68
4.3.1	Bestimmung der Photostromdichte und Photoneneffizienz . . . . .	68
4.3.2	Bestimmung des Flachbandpotentials und der Ladungsträgerdichte	78
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>87</b>
5.1	Photokatalytische Eigenschaften der TiO <sub>2</sub> Schichten und Pulver . . . . .	87
5.1.1	Photokatalytischer Abbau von Acetaldehyd aus der Gasphase . . . . .	87
5.1.2	Photokatalytischer Abbau von CHCl <sub>3</sub> und DCA aus der flüssigen Phase . . . . .	98
5.2	Charakterisierung der TiO <sub>2</sub> Schichten mittels Elektrochemie . . . . .	107
5.2.1	Photostromdichten der M(TiO <sub>2</sub> ) Schichten . . . . .	107
5.2.2	Flachbandpotential und Ladungsträgerdichte von Ti(TiO <sub>2</sub> ) Schich- ten . . . . .	110
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>120</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>145</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>146</b>
7.1	Reinheit der verwendeten Chemikalien . . . . .	146
7.2	Publikationsliste . . . . .	164
7.3	Lebenslauf . . . . .	166

## Abkürzungsverzeichnis

- CO<sub>2</sub>** Kohlenstoffdioxid  
**HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>** Hydrogencarbonat-Anion  
**TiO<sub>2</sub>** Titandioxid  
**Std.** Stunden  
**REM** Rasterelektronenmikroskopie  
**GC** Gaschromatographie  
**PID** Photo Ionization Detector  
**PMMA** Polymethylmethacrylat  
**SEI** Secondary Electron Image  
**LEI** Lower Secondary Electron Image  
**A** Fläche  
 $\rho$  Dichte  
**d** Schichtdicke  
**Min.** Minuten  
**CHCl<sub>3</sub>** Chloroform  
**KNO<sub>3</sub>** Kaliumnitrat  
**Ag/AgCl** Silber/Silberchlorid  
**NaOH** Natriumhydroxid  
**R<sub>∞</sub>** Reflexionsvermögen  
**K** Absorptionskoeffizient  
**S** Streukoeffizient  
**Cl<sup>-</sup>** Chloridionen  
**HPIC** High Performance Ion Chromatography  
**NaHCO<sub>3</sub>** Natriumhydrogencarbonat  
**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** Natriumcarbonat  
**H<sup>+</sup>** Protonen  
**DCA** Dichloressigsäure



**O<sub>2</sub>** Sauerstoff

**E<sub>g</sub>** Bandlückenenergie

**PCTFE** Polychlortrifluorethylen

**WE** Arbeitselektrode

**RE** Referenzelektrode

**CE** Gegenelektrode

**NHE** Normal Hydrogen Electrode

**KCl** Kaliumchlorid

**i<sub>Bestrahlung</sub>** Strom unter Bestrahlung

**i<sub>Dunkel</sub>** Strom im Dunkeln

**j<sub>Photo</sub>** Photostromdichte

**ITO** Indiumdotiertem Zinnoxid

**FTO** Fluor dotiertes Indiumzinnoxid

**E<sub>fb</sub>** Flachbandpotential

**N<sub>D</sub>** Donordichte

**Φ<sub>m</sub>** Austrittsarbeit

**VB** Valenzband

**LB** Leitungsband

**ppm** parts per million

**ZnO** Zinkoxid

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Die steigende globale Emission von Schadstoffen erfordert die Entwicklung von effizienten und umweltfreundlichen Methoden zur Aufreinigung von Abgasen und Abwässern. In den letzten Jahrzehnten hat die photokatalytische Oxidation organischer und anorganischer Schadstoffe an Bedeutung gewonnen.(1) Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) ist einer der am meisten verwendeten und vielversprechendsten Halbleiter für photokatalytische Anwendungen.(2, 3, 4) Es ist ein kostengünstiges, stabiles und ungiftiges Halbleitermaterial, welches eine große Gruppe von Schadstoffen photokatalytisch oxidieren kann.(5, 6) Bisher wurden größtenteils Suspensionen aus pulverförmigem  $\text{TiO}_2$  zur Aufreinigung von Abwässern verwendet. Durch die hohe katalytisch aktive Oberfläche der  $\text{TiO}_2$  Partikel in den Suspensionen können hohe Effizienzen in der Umsetzung von Schadstoffen erzielt werden. Ein Nachteil ist jedoch die zeit- und kostenaufwendige Wiedergewinnung des Photokatalysators, z.B. durch Filtration und re-Suspendierung. Die Immobilisierung des Halbleiters löst dieses Problem, führt im Allgemeinen allerdings zu einer Verringerung der Aktivität, bedingt durch eine abnehmende katalytisch aktive Oberfläche.(7)

Wie bereits aus elektrochemischen Untersuchungen bekannt ist, hat das Substrat einen großen Einfluss auf die photokatalytischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  Beschichtungen. Dies ist vor allem für Metall-Halbleiter-Kontakte der Fall, welche in den meisten Fällen als Schottky-Kontakt beschrieben werden können. Durch den Metall-Rückkontakt bildet sich eine Raumladungszone an der Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Halbleiter aus. Die Ausdehnung und Form dieser Zone wird durch die Austrittsarbeit des Metalls  $\Phi_m$  und den Grad der Dotierung des Halbleiters bestimmt. Ist die photokatalytische Schicht dünn genug, d.h. in derselben Größenordnung wie die ausgebildete Raumladungszone,

sollte der Schottky-Kontakt die Lebensdauer der Ladungsträger erhöhen. Wenn das Fermi-niveau des Halbleiters energetisch negativer liegt als das Metall-Fermi-niveau  $E_{Fm}$ , diffundieren die Elektronen zu einem geringen Teil in das Metall. Es bildet sich eine positive Raumladungszone im Halbleiter in Abhängigkeit von dessen Dotiergrad und der Austrittsarbeit des Metalls. Die durch Lichtabsorption angehobenen Elektronen wandern somit bei einer positiven Raumladungszone zum Metall. Dementsprechend verbleiben die Löcher im Halbleiter und können an dessen Oberfläche diffundieren, um dort adsorbierte Schadstoffmoleküle direkt oder indirekt zu oxidieren. Durch die Reaktion mit beispielsweise Wasser kommt es zur Bildung von Sauerstoffspezies welche wiederum weitere Redoxreaktionen mit den Schadstoffmolekülen eingehen. Der Metall-Halbleiter-Kontakt ermöglicht durch die Ausbildung einer positiven Raumladungszone eine effiziente Ladungsträgerseparation, wodurch die Rekombinationsrate der photogenerierten  $e^-/h^+$ -Paare verringert wird. Dies resultiert in einer Verbesserung der photokatalytischen Aktivität.(8)

Thema der vorliegenden Arbeit ist die Immobilisierung von zwei unterschiedlichen kommerziell erhältlichen  $TiO_2$  Pulvern auf verschiedenen Metallsubstraten sowie deren Charakterisierung in Hinblick auf die photokatalytischen Eigenschaften und den Einfluss des Schottky-Rückkontaktes. Hierfür werden vier unterschiedliche Metalle mit steigender Austrittsarbeit ( $\Phi_m$ ), in der Reihenfolge Titan < Aluminium < Stahl (V2A-Stahl) < Kupfer, mittels Tauchbeschichtungen aus  $TiO_2$ -Suspensionen beschichtet. Durch den Metall-Halbleiter-Kontakt wird eine positive Raumladungszone gebildet, wodurch die Effektivität der Schichten für den Abbau von Schadstoffmolekülen erhöht wird. In der Regel erzielen immobilisierte  $TiO_2$  Schichten geringere Aktivitäten als die reinen pulverförmigen Photokatalysatoren. Dies wird vor allem der geringeren katalytisch aktiven Oberfläche der Beschichtungen zugeschrieben. Um diesem Effekt entgegen zu wirken werden die  $TiO_2$ -Filme auf Metallen hergestellt, welche durch die erhöhte Ladungsträgerseparation den Effekt der niedrigeren Katalysatoroberfläche ausgleichen sollen. Ein weiterer Vorteil der Immobilisierung von  $TiO_2$  auf Metallen liegt in der möglichen Verwendung als Elektroden. Im Gegensatz zu anderen Substraten bieten die Metalle eine

gute Leitfähigkeit und somit Kontaktmöglichkeit für photoelektrochemische Verfahren. Die in dieser Arbeit hergestellten Beschichtungen können dementsprechend bei photoelektrokatalytischen Abbaureaktionen mit Anlegen einer Hilfsspannung angewendet werden, wie z.B. beim Abbau von Dichloressigsäure (DCA) gezeigt wird.

Unter Bestrahlung mit UV-Licht wird der photokatalytische Abbau von drei Modell-Schadstoffen untersucht. Dabei handelt es sich um den Abbau von Acetaldehyd in der Gasphase, durchgeführt entsprechend der ISO Norm 22197-2,(9) und den Abbau von Dichloressigsäure (DCA) und Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) in der Flüssigphase. Acetaldehyd ist eine Modellsubstanz für flüchtige organische Verbindungen (VOCs aus dem englischen volatile organic compounds), welche häufig in Innenräumen vorkommen. DCA gehört zu der Stoffklasse der halogenierten Kohlenwasserstoffe, ist karzinogen und biologisch nur schlecht abbaubar.(10, 11)  $\text{CHCl}_3$  findet häufig Verwendung in industriellen Prozessen. Die halogenierte aliphatische Verbindung ist umweltgefährdend und hat einen destruktiven Einfluss auf die Ozonschicht.(12) Daher ist der Abbau über einen photokatalytischen Prozess nicht nur für die Charakterisierung der Schichten entscheidend, sondern auch als Methode zur Verringerung der Emission dieser Schadstoffe in Abgasen und Abwässern. Neben der photokatalytischen Aktivität der Beschichtungen sind deren physikalische, optische und elektrochemische Eigenschaften von großer Bedeutung, um die ablaufenden Prozesse näher beschreiben zu können. Zudem kann mit den Mitteln der Elektrochemie die Natur des Kontaktes zwischen  $\text{TiO}_2$  und den Metallen betrachtet werden, um Aussagen über den Einfluss der Austrittsarbeit auf die photokatalytischen Eigenschaften treffen zu können.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Untersuchung der photokatalytischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Metallen. Besonders der vermutete positive Effekt der Raumladungszone auf die Ladungsträgerseparation am Metall-Halbleiter-Kontakt soll hier eingehend untersucht werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Aspekte zu dieser Arbeit erläutert und zusammengefasst. Zunächst folgt eine Übersicht der Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  mit Fokus auf dessen photokatalytische Eigenschaften sowie eine kurze Beschreibung von Metall-Halbleiter-Kontakten. Abschließend werden die theoretischen Grundlagen zur Elektrochemie, insbesondere zur Bestimmung von dem Flachbandpotential ( $E_{fb}$ ) und der Donordichte ( $N_D$ ), eingegangen.

### 2.1 Photokatalyse an Titandioxid

$\text{TiO}_2$  ist ein sowohl thermisch als auch in Säuren und Laugen stabiler Halbleiter. Es kommt in drei Modifikationen vor. Die thermodynamisch stabilste ist das Rutil, gefolgt von Anatas und Brookit. Bedingt durch die verschiedenen Strukturen variiert ebenfalls die Bandlückenenergie ( $E_g$ ) der Modifikationen. Rutil besitzt von den drei  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen mit 3,02 eV die geringste Bandlücke, Brookit hat eine Bandlücke von 3,14 eV und Anatas von 3,23 eV.(13) Anatas weist im Vergleich zu den anderen Modifikationen häufig eine höhere photokatalytische Aktivität auf, was durch die für viele Reaktionen günstige Lage des Leitungsbandpotentials begründet wird.(3, 14) Allerdings zeigt eine Studie von Kandiel, dass die Bandlücke von Brookit-Nanostäbchen bei 3,31 eV und von Anatas Nanopartikeln bei 3,18 eV liegt.(15) Die kathodische Verschiebung des Potentials des Leitungsbandes von 130 meV wurde durch zwei verschiedene Methoden bestimmt. Somit könnte für Brookit ebenfalls eine höhere photokatalytische Aktivität erwartet werden.(16) Eine eindeutige Aussage zur photokatalytischen Aktivität der Modifikationen Anatas und Brookit ist somit nur bedingt möglich, da weitere Untersu-

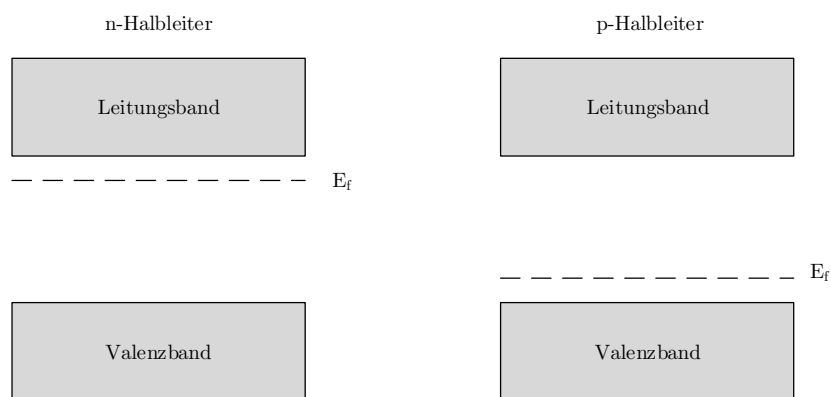


Abbildung 2.1: (a) Das Fermineiveau bei einem n-Halbleiter liegt direkt unterhalb der Leitungsbandkante. (b) zeigt einen p-Halbleiter, dessen Fermineiveaus direkt oberhalb der Valenzbandkante liegt.

chungen die genaue Höhe der Bandlücke erst noch verifizieren müssen. Zudem konnte keine Verschiebung der Leitungsbandkante festgestellt werden, wodurch die Abbaurrate für eine Vielzahl von organischen Schadstoffen nicht beeinträchtigt werden sollte.

TiO<sub>2</sub> ist ein n-Halbleiter, wobei die Dotierung in der Regel durch Sauerstofffehlstellen im Gitter erklärt wird. Ein n-Halbleiter weist eine hohe Donordichte (Donatoren=Elektronen) auf, wodurch das Fermineiveau angehoben wird und direkt unterhalb des Leitungsbandes liegt. Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung der Lage des Valenz- und Leitungsbandes sowie des Fermineiveaus für einen n-Halbleiter (a) und einen p-Halbleiter (b). Bei einem p-Halbleiter ist die Akzeptordichte erhöht, d.h. dass eine Majorität der Löcher besteht. Dies resultiert in der Lage des Fermineiveaus knapp oberhalb der Valenzbandkante.

Zudem hat TiO<sub>2</sub> aufgrund seiner hohen chemischen Beständigkeit und Ungiftigkeit ein breites Anwendungsspektrum. So wird es als Weißpigment in Wandfarben, Kunststoffen, Lebensmitteln und Kosmetika eingesetzt. In den letzten Jahrzehnten stieg das Interesse an den photokatalytischen Eigenschaften von TiO<sub>2</sub>. Anwendung findet die TiO<sub>2</sub>-Photokatalyse unter anderem in der Aufreinigung von Schadstoffen aus Abgasen und Abwässern, aber auch im Bereich der Wasserspaltung.(11, 17)

Die Photokatalyse an Halbleitern nutzt deren Eigenschaft, Photonen mit einer Energie  $h\nu \geq E_g$  zu absorbieren und dabei Elektron/Loch-Paare zu bilden. Die so generierten Ladungsträger können dann an die Oberfläche des Halbleiters migrieren und dort Redoxreaktionen eingehen. Durch die Bestrahlung von  $\text{TiO}_2$  mit UV-Licht wird ein Elektron vom Valenzband (VB) in das energetisch höher liegende Leitungsband (LB) angeregt. Dadurch bleibt im VB eine positiv geladene Elektronenfehlstelle zurück, welche auch als Loch ( $h^+$ ) bezeichnet wird.(18) Durch die Rekombination dieser Ladungsträger wird thermische Energie oder ein Photon emittiert. Wenn die Ladungsträger durch Diffusion an die Oberfläche des Halbleiters gelangen, können sie hier eine Reaktion mit adsorbierten Molekülen eingehen. Die  $e^-/h^+$  Paare sind in der Lage, die meisten organischen und anorganischen Verbindungen zu mineralisieren.(19) Photokatalytische Reaktionen sind eine ideale Lösung zur Mineralisierung von Schadstoffen, da sie eine umweltfreundliche Art der Katalyse unter Raumtemperatur und Sonnenlicht, bzw. künstlichem Licht, als einziger Energiequelle darstellen.(2)

In Abbildung 2.2 ist ein Halbleiter dargestellt, sowie die unter Belichtung ablaufenden Prozesse.

Halbleiter werden aufgrund ihrer Bandstruktur in zwei Gruppen eingeteilt, zum einen die direkten und zum anderen die indirekten Halbleiter. In Abbildung 2.3 sind die Bandstrukturen für einen direkten und einen indirekten Halbleiter schematisch dargestellt. Bei einem direkten Halbleiter liegen das Minimum der Leitungsbandkante  $E_{LB}$  und das Maximum der Valenzbandkante  $E_{VB}$  beim gleichen  $\vec{k}$ -Wert des reziproken Gittervektors. Ein direkter optischer Übergang ist somit möglich. Bei einer indirekten Bandkante liegen das Maximum der Valenzbandkante und das Minimum der Leitungsbandkante im reziproken  $k$ -Raum bei unterschiedlichen  $\vec{k}$ -Werten. Für die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband muss nicht nur ein Photon absorbiert werden sondern auch der Impuls des Elektrons geändert werden. Letzteres kann durch Gitterschwingungen (oder auch Phononen) erreicht werden. Bei der Rekombination der Ladungsträger gilt dasselbe Prinzip. Daher wird der direkte Übergang auch als strah-

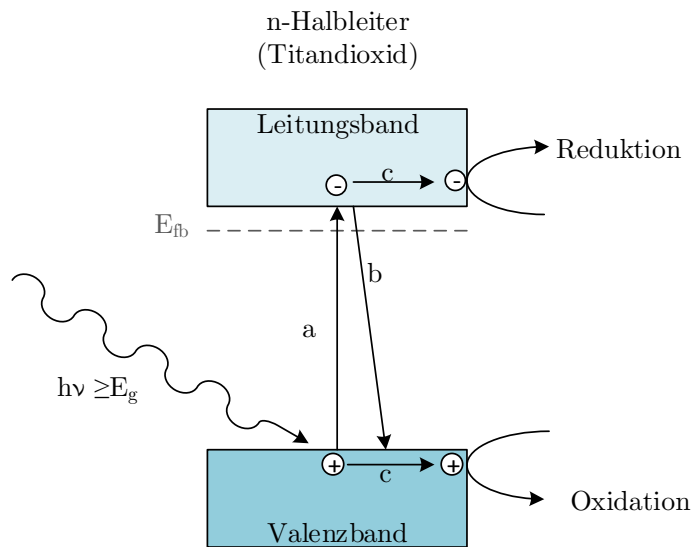


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der unter Belichtung ablaufenden Prozesse in einem Halbleiter.  $E_{fb}$  ist das Flachbandpotential, welches bei einem n-Halbleiter in der Nähe des Leitungsbandes liegt. Zunächst wird durch Lichtabsorption ein Elektron vom Valenzband (VB) ins Leitungsband (LB) angeregt (a). (b) zeigt die Rekombination der Ladungsträger und (c) deren mögliche Diffusion zur Oberfläche an der dann ein dort befindliches Molekül oxidiert bzw. reduziert werden kann.



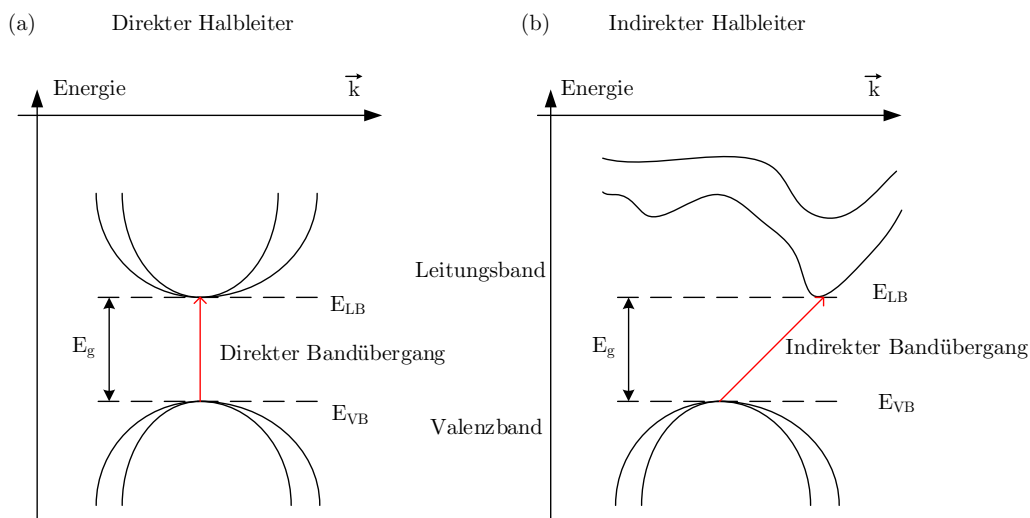


Abbildung 2.3: Darstellung der Bandstrukturen eines direkten (a) und indirekten (b) Halbleiters.  $E_g$  ist die Bandlückenenergie,  $E_{LB}$  ist die Leitungsbandkante und  $E_{VB}$  ist die Valenzbandkante. Der Vektor  $\vec{k}$  ist der Wellenvektor im reziproken Gitter.

lender und der indirekte Übergang als nicht-strahlender Übergang bezeichnet.

Für  $\text{TiO}_2$  ist die Oxidationsreaktion von hoher Bedeutung. Das lichtinduzierte Loch im Valenzband besitzt ein hohes Redoxpotential, etwa 3,0 eV vs. NHE, wodurch es die meisten organischen Verbindungen oxidieren kann.(20) Zudem kann das Loch an der Halbleiteroberfläche ebenfalls verschiedene aktive Sauerstoffspezies bilden, welche anschließend Redoxreaktionen mit den Schadstoffmolekülen eingehen. Hierbei handelt es sich z.B. um die Bildung von Hydroxylradikalen ( $\cdot\text{OH}$ ), Singulett-Sauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ) und Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). (21, 5, 22, 23, 24, 25) Das Redoxpotential der Leitungsbandelektronen liegt für Anatas bei etwa -0,3 V vs. NHE. Daher können diese nur als milde Reduktionsmittel betrachtet werden. Das bedeutet, dass die Photokatalyse an  $\text{TiO}_2$  in Bezug auf organische Verbindungen hauptsächlich oxidativ abläuft. In der Regel wird lediglich molekularer Sauerstoff reduziert, um die Elektroneutralität zu wahren.(20, 26) Die wichtigsten Redoxprozesse, welche bei der Photokatalyse stattfinden, werden im Folgenden dargestellt. Es ist allgemein anerkannt, dass das Hauptprodukt der Oxidati-

on Hydroxyradikale sind und bei der Reduktion hauptsächlich Superoxidradikale und Wasserstoffperoxid gebildet werden. Zunächst wird durch die Absorption des Halbleiters ein Elektron/Loch-Paar gebildet.(27)



Anschließend kann ein Akzeptor A, wie z.B. O<sub>2</sub>, reduziert werden und ein Elektronendonator D, wie z.B. H<sub>2</sub>O, oxidiert werden.



Außerdem sind die folgenden Rekombinationsreaktionen möglich:



Das gebildete Superoxidradikal kann weiterhin durch ein H<sup>+</sup> protoniert werden oder es bildet sich Singulett-Sauerstoff durch die Oxidation des O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Aus dem so gebildeten HO<sub>2</sub> kann Wasserstoffperoxid erhalten werden.



In dieser Arbeit werden drei photokatalytische Abbaureaktionen untersucht. Zum einen der Abbau von Acetaldehyd in der Gasphase und zum anderen werden in der wässrigen Phase Chloroform und Dichloressigsäure (DCA) abgebaut. Im Folgenden soll eine kurze Beschreibung der chemischen Reaktionen erfolgen.

Der genaue Mechanismus des Abbaus von Acetaldehyd ist noch nicht vollständig geklärt. Es wird angenommen, dass die Oxidation im ersten Schritt hauptsächlich durch  $\cdot\text{OH}$  Radikale erfolgt (siehe Gleichungen 2.12 und 2.13) aber auch Superoxidradikale oder Wasserstoffperoxid sind mögliche Reaktanden.(28)

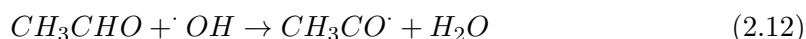


Abbildung 2.4 gibt eine Übersicht über den möglichen Mechanismus des Abbaus von Acetaldehyd. Muggli et al. und Ollis et al. postulieren in ihren Studien zunächst die Bildung von Essigsäure bzw. Formaldehyd, welche anschließend entweder zu Formaldehyd und dann zu  $\text{CO}_2$  oder direkt zu  $\text{CO}_2$  reagiert.(29, 30) Vorontsov et al. zeigte jedoch in seiner Studie, dass Acetaldehyd direkt zu  $\text{CO}_2$  reagiert.(31) Außerdem gehen Sopyan et al. im ersten Schritt von der Bildung von Essigsäure aus, welches dann im nächsten Schritt direkt zu  $\text{CO}_2$  oxidiert wird.(32) Es ist wahrscheinlich, dass die Oxidation von Acetaldehyd in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor, wie z.B. einem PFR (aus dem englischen Plug Flow Reactor), nicht komplett bis zum  $\text{CO}_2$  abläuft. Daher wird davon ausgegangen, dass sowohl Formaldehyd als auch Ameisensäure als Nebenprodukte während der Abbaureaktion entstehen.

Im Falle der beiden Abbautests in der flüssigen Phase wird jeweils nur ein  $\text{h}^+$  benötigt um den ersten Schritt der Oxidation zu induzieren. Die weiteren Schritte der Abbaureaktion erfolgen unabhängig von der Photokatalyse. Zudem wurde in mehreren Studien bereits gezeigt, dass die möglichen Zwischenprodukte eine sehr geringe Lebensdauer in der Lösung besitzen.(12, 33, 34, 35, 36, 37) Es wird daher davon ausgegangen, dass der Abbau von Chloroform und DCA vollständig erfolgt. Im folgenden wird der mögliche

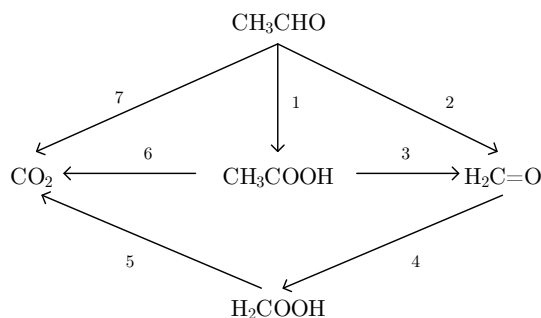
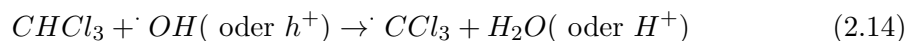
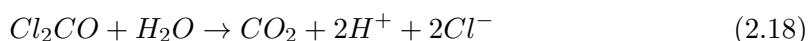
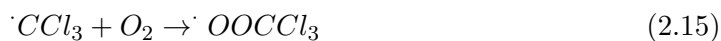


Abbildung 2.4: Darstellung der möglichen Mechanismen für den Abbau von Acetaldehyd. Es kann zunächst Essigsäure gebildet werden (1) welche dann entweder zu Formaldehyd (3) oder Kohlenstoffdioxid (6) weiterreagiert. Außerdem kann Acetaldehyd direkt zu  $\text{CO}_2$  (7) oder Formaldehyd (2) reagieren. Das Formaldehyd wird in einem weiteren Schritt in Ameisensäure (4) und dann zu  $\text{CO}_2$  umgewandelt (5).

Reaktionsweg zunächst von Chloroform und anschließend von DCA behandelt. Beim Abbau von Chloroform wird dieses zunächst durch ein Loch oder Hydroxidradikal oxidiert (siehe Gleichung 2.14).



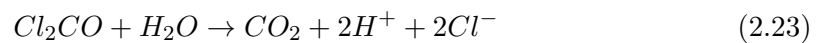
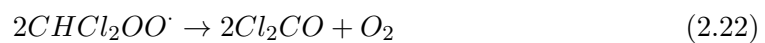
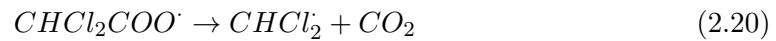
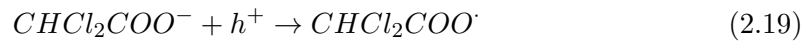
Das  $\cdot\text{CCl}_3$  Radikal wird im Weiteren mit gelöstem Sauerstoff und  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{Cl}^-$  und  $\text{CO}_2$  umgesetzt (siehe Gleichungen 2.15 bis 2.18).



Der Abbau von DCA wird im ersten Schritt ebenfalls hauptsächlich durch ein Loch

---

induziert.(36, 37) Das bei beiden Abbauprobungen in der wässrigen Phase als Intermediat gebildete Phosgen wird bekanntermaßen sehr schnell in Wasser zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCl}$  hydrolysiert.(35) Ein möglicher Reaktionsmechanismus ist in den Gleichungen 2.19 bis 2.23 zusammengefasst.(38)



Die Reaktionsrate des photokatalytischen Abbaus wird zum einen durch eine effektive Lichtabsorption des Halbleiters zur Bildung der Ladungsträger, sowie von der Rekombinationsrate dieser  $e^-/h^+$ -Paare bestimmt. Zum anderen beeinflusst die Diffusion und Adsorption der Schadstoffmoleküle ebenfalls die Effizienz des Abbaus, da nur die Moleküle reagieren können, die sich auch an der Oberfläche des Halbleiters befinden. Vor allem die Rekombination der lichtinduzierten Ladungsträger, dessen Anteil bei etwa 90% liegt, ist ein entscheidender Faktor. Durch einen Metall-Halbleiter-Kontakt kann die Lebensdauer der Ladungsträger erhöht werden, wodurch höhere Reaktionsraten erzielt werden können. Dieser Kontakt wird im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

## 2.2 Der Metall-Halbleiter-Kontakt

Bringt man einen Halbleiter mit einem Metall in Kontakt, muss sich das Fermienergielevel der beiden Komponenten im thermischen Gleichgewicht angleichen. In Abbildung 2.5 sind zwei mögliche Fälle von Metall-Halbleiter-Kontakten dargestellt, wobei hier nur auf den n-Halbleiter eingegangen wird. Im Halbleiter kommt es an der Grenzfläche zum Metall zu einer Bandverbiegung. Liegt das Fermienergielevel des Halbleiters oberhalb vom

Metall-Ferminiveau, kommt es zu einem geringen Elektronenfluss zum Metall hin. Dies ist in Teil (a) von Abbildung 2.5 schematisch dargestellt. In diesem Fall bildet sich eine positive Raumladungszone aus, welche auch als Verarmungszone bezeichnet wird. Abbildung 2.5 (b) zeigt einen Halbleiter, dessen Ferminiveau unterhalb vom Metall-Ferminiveau liegt, wodurch sich eine negative Raumladungszone bzw. eine sogenannte Akkumulationszone an der Grenzfläche zum Metall ausbildet. Hier fließen die Elektronen vom Metall in den Halbleiter.(39) Die Ausdehnung der Raumladungszone ( $d_{RLZ}$ ) ist vom Dotierungsgrad des Halbleiters und der Austrittsarbeit des Metalls abhängig. Eine starke Dotierung im Halbleiter führt zu einer schmalen Raumladungszone. Die Ausdehnung der Raumladungszone ist somit umgekehrt proportional zur Wurzel der Dotierungsdichte ( $N_d$  für die Elektronendichte bei einem n-Halbleiter) des Halbleiters, siehe Gleichung 2.24.(40)

$$d_{RLZ} \propto \frac{1}{\sqrt{N_d}} \quad (2.24)$$

Im Allgemeinen wird bei den Metall-Halbleiter-Kontakten zwischen einem Ohmschen-Kontakt und einem Schottky-Kontakt unterschieden. Bei einem Ohmschen-Kontakt bildet sich ein Metall-Halbleiter-Kontakt mit niedrigem elektrischen Widerstand aus, der sich von einem Schottky-Kontakt dahingehend unterscheidet, dass er keine gleichrichtende Wirkung im Bezug auf die Stromdurchflussrichtung hat. Daher wird dieser auch linearer Übergang genannt. Das heißt, dass ein ungehinderter Ladungsträgertransport sowohl vom Halbleiter ins Metall als auch vom Metall in den Halbleiter erfolgen kann. Die Bildung eines Ohmschen-Kontaktes ist abhängig von der Bandlücke  $E_g$  und dem Ferminiveau bzw. der Austrittsarbeit  $\Phi_m$  des Halbleiters und Metalls. Ist die Differenz zwischen den Ferminiveaus des Metalls und des Halbleiters sehr gering, kommt es zu einer ebenfalls geringen Bandverbiegung. In Abbildung 2.6 ist eine Strom-Spannungskennlinie eines Ohmschen-Kontaktes dargestellt. Bei einem Schottky-Kontakt kommt es zu einer stärkeren Ausdehnung der Raumladungszone durch eine höhere Differenz der Ferminiveaus als beim Ohmschen-Kontakt und dementsprechend zu einem höheren elektrischen Widerstand. Der Widerstand führt zu einer Potentialbarriere, wodurch

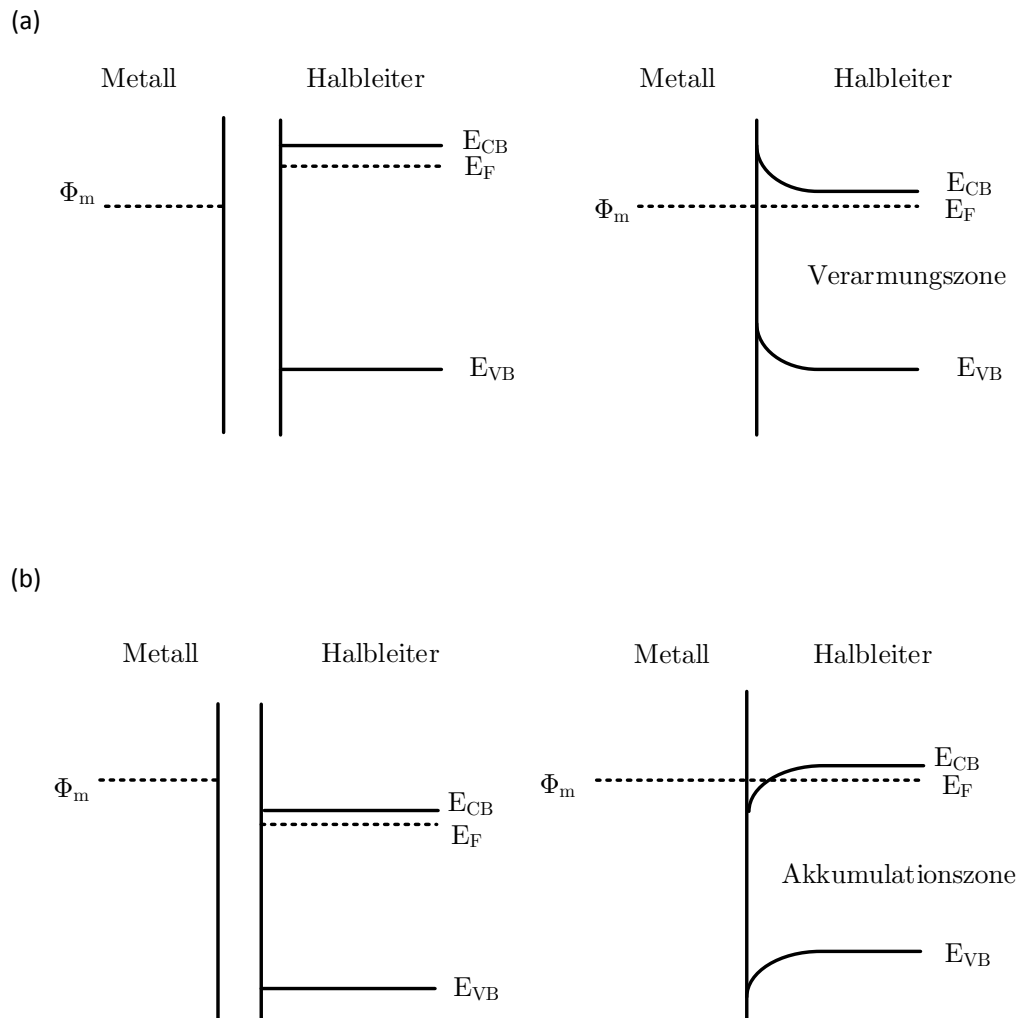


Abbildung 2.5: Darstellung von Metall-Halbleiter-Kontakten. Zunächst werden ein Metall und ein n-Halbleiter gezeigt bevor sie miteinander in Kontakt kommen. Hierbei handelt es sich um einen Idealfall, d.h. ohne Bandverbiegung. (a) zeigt einen Halbleiter, der ein höheres Fermi-niveau als das Metall besitzt. Im thermischen Gleichgewicht kommt es zur Ausbildung einer positiven Verarmungszone durch die Angleichung der Fermi-niveaus  $E_{fb}$  bzw. der Austrittsarbeit  $\Phi_m$ . (b) zeigt die Bildung einer Akkumulationszone unter der Bedingung, dass ein Halbleiter mit einem geringeren Fermi-niveau als das Metall mit letzterem in Kontakt gebracht wird.

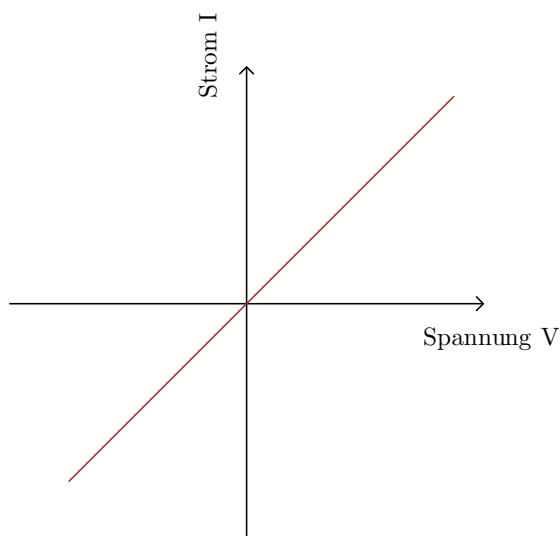


Abbildung 2.6: Darstellung von einer Strom-Spannungs-Kennlinie eines Ohmschen-Kontaktes.

ein Stromfluss nur noch in eine Richtung durch den Metall-Halbleiter-Kontakt möglich ist. Dies wird als gleichrichtende Wirkung bezeichnet. Abbildung 2.7 zeigt eine Strom-Spannungs-Kennlinie eines Schottky-Kontaktes. Anders als beim Ohmschen-Kontakt bedingt die Potentialbarriere eine Sperrschicht. In dieser findet kein Ladungsträgertransport statt. Wird eine höhere Spannung als die Potentialbarriere angelegt erfolgt ein Stromfluss. Dies wird durch die Durchtrittsbereiche dargestellt. Bei den in dieser Arbeit hergestellten Beschichtungen mit  $\text{TiO}_2$  ist davon auszugehen, dass sich an der Grenzfläche zu den hier verwendeten Metallen ein Schottky-Kontakt ausbildet. Die gebildete positive Raumladungszone führt zu einem Elektronentransport vom Halbleiter ins Metall (siehe Abbildung 2.8). Allerdings muss das System noch um eine weitere Grenzfläche vom Halbleiter zum Elektrolyt erweitert werden, um die photokatalytischen Prozesse vollständig beschreiben zu können. Abbildung 2.9 zeigt eine schematische Darstellung eines Metall-Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes unter Bestrahlung. Wie bereits beim Metall-Halbleiter-Kontakt gezeigt, müssen sich auch hier die Fermi-niveaus und das Redoxpotential  $E_{\text{redox}}$  der verschiedenen Materialien einander angleichen. Dies



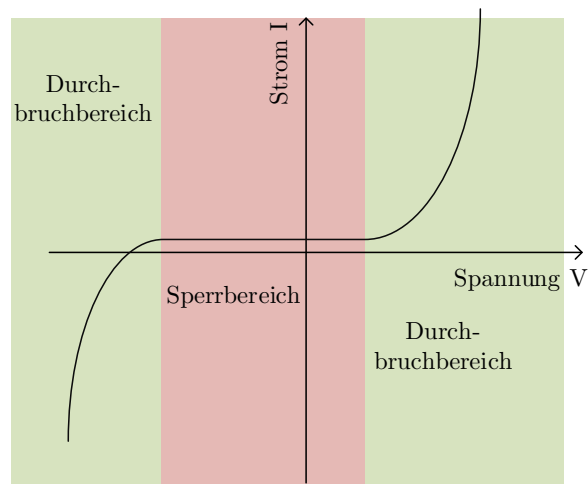


Abbildung 2.7: Schematische Abbildung einer Strom-Spannungs-Kennlinie eines Schottky-Kontaktes. Im Sperrbereich findet durch den Widerstand der Potentialbarriere kein Ladungsträgertransport zwischen dem Metall und Halbleiter statt (rot hinterlegt). Im Durchbruchbereich wird durch eine genügend hohe Spannung die Potentialbarriere überwunden und es findet ein Ladungsträgertransport statt (grün hinterlegt).

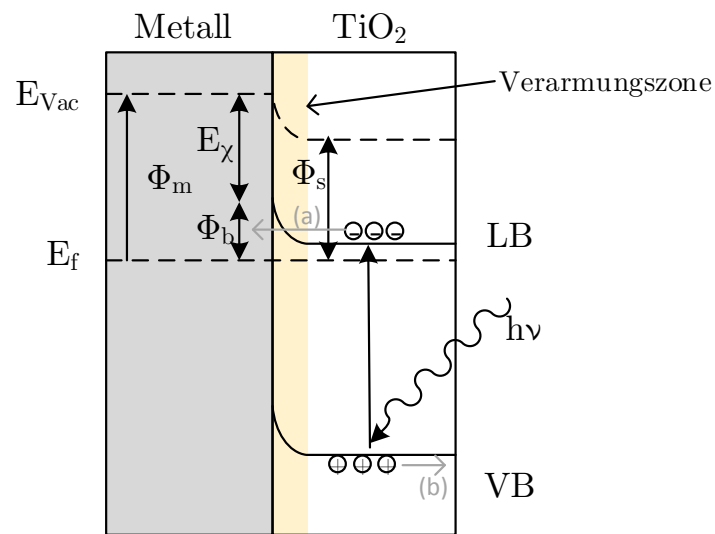


Abbildung 2.8: Darstellung eines Metall-TiO<sub>2</sub>-Kontaktes unter UV-Belichtung mit Ausbildung einer Verarmungszone. Durch den Schottky-Kontakt kommt es zu einem Elektronentransport vom Halbleiter zum Metall (a). Die Löcher diffundieren an die Halbleiteroberfläche (b) und können hier Reaktionen mit Schadstoffmolekülen oder z.B. Wasser eingehen.  $\phi_b$  ist die Potentialbarriere,  $\phi_s$  ist die Austrittsarbeit vom TiO<sub>2</sub>, VB ist das Valenzband und LB das Leitungsband.

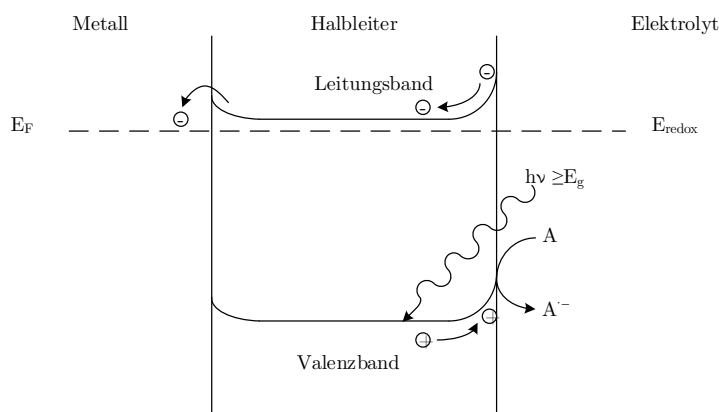


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines Metall-Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes unter Belichtung des Halbleiters. Der Kontakt zwischen den Unterschiedlichen Medien bedingt eine Angleichung der Fermi-niveaus von Metall und Halbleiter mit dem Redoxpotential des Elektrolyten  $E_{\text{redox}}$ . Hieraus resultieren die im Halbleiter gezeigten Bandverbiegungen an den Grenzflächen Metall-Halbleiter und Halbleiter-Elektrolyt. Die photogenerierten Löcher können an die Grenzfläche migrieren und dort einen Akzeptor oxidieren.

führt zu einer Bandverbiegung im Halbleiter an den Grenzflächen Metall-Halbleiter und Halbleiter-Elektrolyt. Entscheidend für die Ladungsträgerseparation sind die Potentialbarrieren an den Grenzflächen zwischen Metall-Halbleiter und Halbleiter-Elektrolyt. Die Höhe der Bandverbiegung an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche sollte geringer sein als an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche um einen effizienten Transport der Elektronen zum Metall zu gewährleisten. Durch die Separation der Ladungsträger wird deren Rekombinationsrate verringert und somit die photokatalytische Aktivität erhöht.

In der Literatur wurde der Metall-Halbleiter-Kontakt bereits häufig anhand von Halbleiterpartikeln untersucht, auf denen Metallinseln, in der Größenordnung von einigen wenigen Nanometern, abgeschieden wurden. Im Folgenden werden zwei Beispiele aus der Literatur für den positiven Einfluss eines Schottky-Kontaktes auf die photokatalytischen Eigenschaften kurz vorgestellt. Zhu et al. haben den Effekt von Palladium auf die Aktivität von  $\text{TiO}_2$ -Nanofasern ( $\text{TiO}_2\text{NF}$ ) untersucht. Für den photokatalytischen

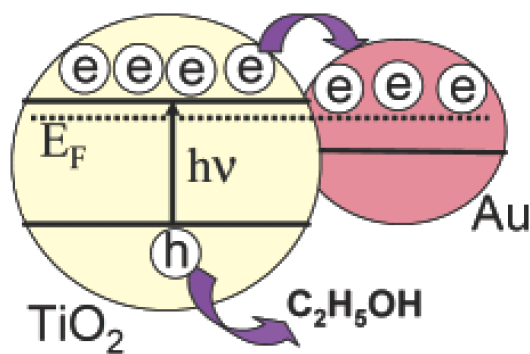


Abbildung 2.10: Ladungsträgerverteilung eines Metall-Halbleiter-Partikels mit einander angeglichenen Fermi-niveaus. Hier ist das Beispiel von Gold auf  $\text{TiO}_2$  gezeigt, wobei die Elektronen vom  $\text{TiO}_2$  zum Goldpartikel migrieren. An der Oberfläche des Halbleiterpartikels können die Löcher organische Verbindungen wie z.B. Ethanol oxidieren. (Copyright ACS Publications)(42)

Abbau von Methylorange wurden höhere Abbauraten erhalten wenn Palladium auf den Nanofasern abgeschieden war als für die reinen  $\text{TiO}_2/\text{NF}$ . Die  $\text{TiO}_2/\text{NF}$  wurden mit unterschiedlichen Pd-Konzentrationen hergestellt, wobei ein Optimum bei einer Beladung von 1,5 wt.% Palladium erhalten wurde. Der positive Effekt durch die Abscheidung von Pd auf den  $\text{TiO}_2$  Fasern resultierte aus einer Verringerung der Rekombination der photogenerierten  $e^-/h^+$ -Paare, da die Elektronen ins Palladium migrierten.(41) Jakob und Levanon haben den Einfluss von Gold auf  $\text{TiO}_2$  Nanopartikeln ( $\text{Au}/\text{TiO}_2$ ) auf die photokatalytische Reduktion von Fullerenen ( $\text{C}_{60}$ ) untersucht. Das Reduktionspotential von  $\text{C}_{60}$  liegt bei -0,25 V (gegen NHE) und somit positiver als die Leitungsbandkante von  $\text{TiO}_2$  (-0,5 V gegen NHE bei pH 7). In Abbildung 2.10 ist die Ladungsträgerverteilung eines  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  Partikels schematisch dargestellt. Die Elektronen migrieren zum Gold und die Löcher diffundieren an die Oberfläche des Halbleiters, an der dann z.B. die Oxidation von Ethanol stattfinden kann. Die Ladungsträgerseparation durch den Metall-Halbleiter-Kontakt resultiert in einer geringeren Rekombination der  $e^-/h^+$ -Paare und somit kann im Falle des Fullerenens  $\text{C}_{60}$  ebenfalls die photokatalytische Reduktion gesteigert werden.(42) Der positive Effekt des Schottky-Kontaktes wurde für viele wei-

tere Metall-Halbleiter Nanostrukturen nachgewiesen, wobei häufig Ag, Pd, Au und Pt auf den Halbleiterpartikeln abgeschieden wurden.(43, 44, 45, 46, 47, 48)

Entgegen der bisherigen Studien kamen Huang et al. zu der Schlussfolgerung, dass ein Ohmscher-Kontakt im Gegensatz zu einem Schottky-Kontakt zu einer Steigerung der Photoneneffizienz führt.(49) Hierbei wurden auf Zinkoxid (ZnO)-Einkristallen mit Hilfe von Magnetron-Sputtern Ag- oder Pt-Inseln aufgebracht. Die Kontakteigenschaften der Ag/ZnO und Pt/ZnO Kristalle wurden über Photostrommessungen und den photokatalytischen Abbau von Rhodamin B untersucht. Die Abbildung 2.11 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen sowie eine schematische Darstellung der Bandverbiegung an der Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Halbleiter. Bei der Photokatalyse von Rhodamin B zeigten die Ag/ZnO Kristalle, welche einen Ohmschen-Kontakt ausbilden, eine deutlich höhere Effizienz als die Schottky-kontaktierten Pt/ZnO Kristalle. Huang et al. erklären diesen Effekt durch ein intrinsisches elektrisches Feld  $E_b$  welches beim Ohmschen-Kontakt die Lebensdauer der Ladungsträger durch deren effiziente räumliche Trennung erhöht. Bei dem Schottky-Kontakt bedingt das elektrische Feld  $E_b$  jedoch eine erhöhte Rekombinationsrate, da das intrinsische elektrische Feld entgegengesetzt zum in-situ gebildetem elektrischen Polarisationsfeld  $E_p$  verläuft. In Abbildung 2.12 ist die Richtung des intrinsischen elektrischen Feldes zur Verdeutlichung dargestellt.

Neben dem Schottky-Kontakt und Ohmschen-Kontakt werden in der Literatur auch die Plasmonen-Wechselwirkungen von nanopartikulären Edelmetallen auf Halbleiterpartikeln untersucht.(50, 51) Durch die LSPR (aus dem englischen Localized Surface Plasmon Resonance) der Edelmetallpartikel auf Halbleiterpartikeln werden verschiedene positive Effekte erzielt. Erstens kann die Resonanzwellenlänge von Au und Ag Nanopartikeln zu einer Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts führen, abhängig von der Größe und Form sowie der Umgebung.(52) Zweitens kann die LSPR zu einer signifikanten Verbesserung der Absorption von sichtbarem Licht für Halbleiter mit geringer Bandlücke wie z.B. Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )(53) und UV Licht für Halbleiter mit großer

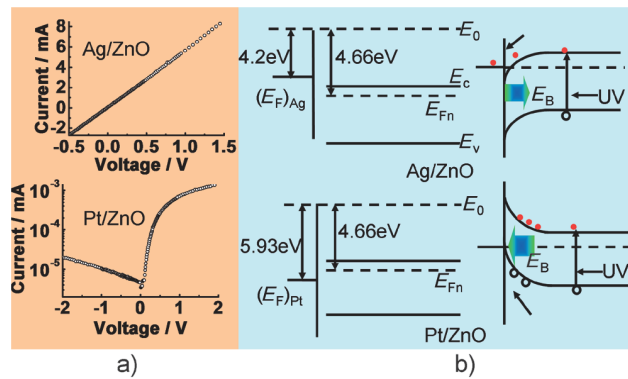


Abbildung 2.11: (a) zeigt die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien für den Ohmschen-Kontakt der Ag/ZnO Kristalle und den Schottky-Kontakt der Pt/ZnO Partikel. (b) Schematische Darstellung der entsprechenden Bandverbiegung entsprechend der beiden Materialien. Das Fermi-niveau des ZnO liegt unterhalb des Fermi-niveaus von Silber, wodurch eine Verbiegung der Bänder nach unten resultiert. Im Falle des Pt/ZnO liegt das Fermi-niveau von ZnO oberhalb des Fermi-niveaus von Platin, daraus ergibt sich die Verbiegung der Bänder nach oben. (Copyright John Wiley and Sons)(49)

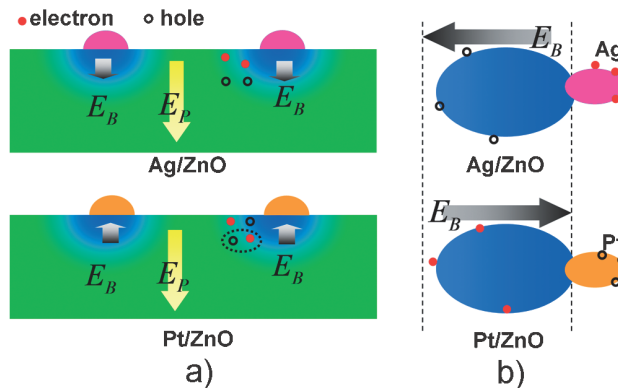


Abbildung 2.12: (a) Darstellung einer Elektronen-Injektion für die Metall-Halbleiter-Kontakte. Bei Ag/ZnO führt das intrinsische Feld  $E_B$  in den Halbleiter hinein und bei Pt/ZnO verläuft  $E_B$  in die Richtung des Metalls. (b) zeigt eine schematische Darstellung der nanopartikulären Materialien. Durch die geringe Größenordnung wird die Diffusion der photogenerierten Elektronen zur Oberfläche des Ag in Ag/ZnO und der photogenerierten Löcher zum Pt des Pt/ZnO Partikels erleichtert. (Copyright John Wiley and Sons)(49)

Bandlücke(54) wie z.B. ZnO führen. Dies ist vor allem für Halbleitermaterialien hilfreich, die eine schwache Absorption zeigen. Drittens wird durch die starke Absorption erreicht, dass das Licht einer wenige Nanometer dicken Schicht (etwa 10 nm) absorbiert wird. Dies begünstigt die erfolgreiche Diffusion der Ladungsträger an die Oberfläche des Halbleiterpartikels, wobei die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger z.B. eine Größenordnung von 10 nm aufweist.(55, 53, 56) Dieser Effekt ist vor allem für schlecht leitende Materialien von Bedeutung. Zuletzt induziert die LSPR ein starkes elektrisches Feld, welches die photokatalytischen Redox-Reaktionen auf unterschiedliche Weise beeinflusst. So wird z.B. die Bildungsrate von  $e^-/h^+$ -Paaren verbessert,(57, 58, 59, 60, 61) die Umgebung aufgeheizt um die Redox-Reaktionsrate und den Massentransport zu verbessern und es führt zu einer Polarisierung von nichtpolaren Molekülen,(62, 63) wodurch eine gesteigerte Adsorption erzielt wird.(63) Zang et al. untersuchten den Einfluss der LSPR von Ag/ZnO Partikeln unter Bestrahlung mit UV und sichtbarem Licht. Die Ag/ZnO Partikel wurden über die Nanosphären Lithographie Technik hergestellt, wobei sich die Ag Nanopartikel entweder auf der Oberfläche oder innerhalb der Sphären befanden. Das asymmetrische dielektrische Umfeld der Ag Nanopartikel führt in beiden Konfigurationen zu einem spezifischen Feld, welches zu einer besseren Ladungsträgerseparation und verbesserten Lichtabsorption führt. Die photokatalytischen Eigenschaften der Ag/ZnO Partikel wurden über den Plasmonen-unterstützten Abbau von Rhodamin 6G untersucht. Die Ag/ZnO Partikel zeigen hierbei gegenüber ZnO Partikeln ohne Metall, eine deutlich höhere Aktivität.(64) In Abbildung 2.13 ist ein möglicher Ladungsträgertransfer der Ag/ZnO Partikel dargestellt für den Fall der Bestrahlung mit UV (a) und sichtbarem (b) Licht. Unabhängig von der Konfiguration der Ag/ZnO Partikel wird angenommen, dass unter UV Bestrahlung Elektronen aus dem Valenzband des ZnO ins Leitungsband angehoben werden und dort durch das spezifische Feld zum Ag migrieren. Andererseits erfolgt unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht der Ladungsträgertransport vom Ag Nanopartikel zum ZnO hin.

Die Untersuchung von Metall-Halbleiter-Schichten ist somit von hohem wissenschaft-

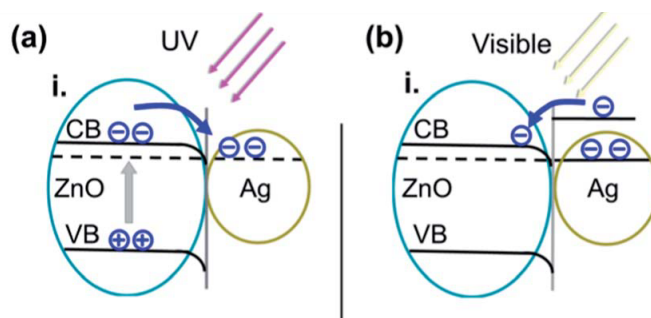


Abbildung 2.13: Elektronentransfer Modell der Ag/ZnO Partikel unter Bestrahlung mit UV (a) und sichtbarem (b) Licht. Die Bandverbiegung des Ohmschen Kontaktes zwischen den Ag und ZnO Partikeln ist ebenfalls dargestellt. Unter Bestrahlung mit UV Licht wird zunächst ein  $e^-/h^+$ -Paar gebildet. Das Elektron migriert anschließend durch das asymmetrische dielektrische Feld in den Ag Nanopartikel, was eine effiziente Ladungsträgerseparation ermöglicht. Unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht wird die LSPR der Ag Nanopartikel angeregt und ein Elektron in den Halbleiter übertragen. (Copyright Royal Society of Chemistry)(64)

lichen Interesse, um ein genaueres Bild von dem Einfluss des Metall-Rückkontaktes auf die photokatalytische Aktivität zu erhalten. Ein wichtiges Mittel hierfür ist die Elektrochemie, welche im folgenden Abschnitt genauer erläutert wird.

## 2.3 Elektrochemie

Der photoelektrische Effekt wurde erstmals 1839 von Becquerel beschrieben. Hierbei tauchte er zwei gleiche Elektroden aus Metallen wie Platin, Silber, Gold oder Bronze in eine saure, neutrale oder alkaline Lösung. Durch die Belichtung einer Elektrode mit Sonnenlicht beobachtete Becquerel einen Stromfluss. (65) Nachdem in den 1950er Jahren das Forschungsinteresse an neuen Halbleitermaterialien stieg, wurde ebenfalls das Feld der Elektrochemie und Photoelektrochemie wieder interessant. Fujishima und Honda untersuchten eine  $\text{TiO}_2$  Einkristallelektrode (Rutil) zur photokatalytischen Wasserspaltung. In Abbildung 2.14 sind die Prozesse dargestellt, welche unter Belichtung mit einer 500 W Xenonlampe und unter Anlegen einer externen Spannung von 0,5 V in der Zelle



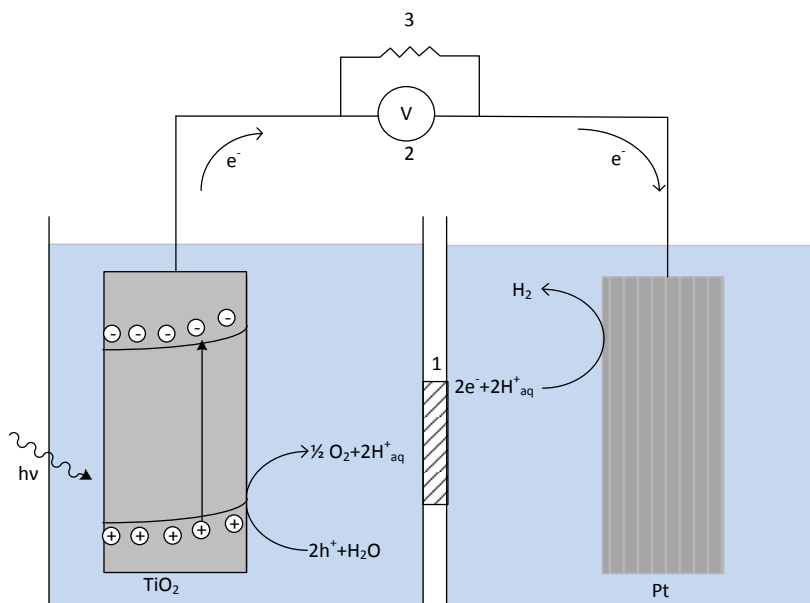


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der unter Beleuchtung ablaufenden Prozesse an der Oberfläche einer  $\text{TiO}_2$ - und einer Platinelektrode. Die lichtinduzierte Bildung eines Elektron/Loch-Paares ist gefolgt von der Oxidation von Wasser an der  $\text{TiO}_2$  Elektrode, während das Elektron zur Platinelektrode fließt und dort für die Reduktion zur Verfügung steht. (1) ist ein Diaphragma; (2) ist ein Voltmeter; (3) ist eine äußere Spannungsquelle. (Darstellung in Anlehnung übernommen aus (66))

ablaufen. Zunächst wird eine Elektron/Loch-Paar durch die Belichtung des Halbleiters erzeugt. Anschließend kann das Loch Wasser oxidieren und das Elektron fließt über den geschlossenen Stromkreislauf zur Platin-Gegenelektrode. Dort werden zwei Protonen zu elementarem Wasserstoff reduziert.(66)

Die Charakterisierung von Halbleitern ist besonders im Hinblick auf deren  $E_{fb}$  und  $N_D$  entscheidend, um dessen potentielle Eignung für photoelektrochemische Verfahren einschätzen zu können. Im Allgemeinen können diese Werte mittels Elektrochemischer Impedanz Spektroskopie (EIS) gewonnen werden. Das  $E_{fb}$  kann aber auch aus dem Onset-Potential des Photostroms abgeschätzt werden. Bei dieser Methode wird eine Strom-Spannungs-Kennlinie unter Bestrahlung mit UV-Licht mit einer ohne Bestrah-

lung verglichen. Aus der Differenz der Ströme kann der Photostrom errechnet werden. Der Punkt an dem der Photostrom einsetzt wird als Onset-Potential bezeichnet.

### 2.3.1 Impedanzspektroskopie

Bei der elektrischen Impedanzspektroskopie (EIS) wird eine harmonische AC Wechselspannung  $U(t)$  an die Halbleiterelektrode angelegt, welche zu einem ebenfalls harmonischen AC Wechselstrom  $J(t)$  führt. Die Stromantwort ist mit einer Phasenverschiebung  $\phi$  zu  $U(t)$  verschoben. Dies führt zu einer übereinstimmenden Modulation der Konzentration der Majoritätsladungsträger, dh. der Ladungsträger mit der höheren Konzentration im Halbleiter und bewirkt somit eine Modulation der Geschwindigkeit der elektrochemischen Prozesse. Diese spiegeln sich in der Stromantwort im externen Kreislauf wieder und ermöglichen folglich dessen einfache Messung. (67)

Bei Wechselstrom handelt es sich um eine sich ständig ändernde Polung des elektrischen Stroms, welche im zeitlichen Mittel null bleibt. Die Gleichungen 2.25 und 2.26 stellen den Zusammenhang zwischen dem AC Strom und den Parametern Amplitude  $\hat{U}$  bzw.  $\hat{J} > 0$ , Kreisfrequenz  $\omega >$  und Phasenwinkel  $\phi$  dar.

$$U(t) = \hat{U} \cdot \sin[\omega t + \phi] = \hat{U} e^{i\omega t} \quad (2.25)$$

$$I(t) = \hat{J} \cdot \sin(\omega t + \phi) = \hat{I} e^{i\omega t} \quad (2.26)$$

Hier ist im zweiten Teil dieser Gleichungen  $U(t)$  und  $I(t)$  in komplexen Zahlen angegeben. Die Impedanz ist demnach in Gleichung 2.27 definiert.

$$Z(\omega) = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} e^{(i\phi)} \quad (2.27)$$

Die Impedanz ist in der komplexen Ebene definiert als Summe eines realen ( $Z'$ ) und imaginären ( $Z''$ ) Teils (siehe Gleichung 2.28).

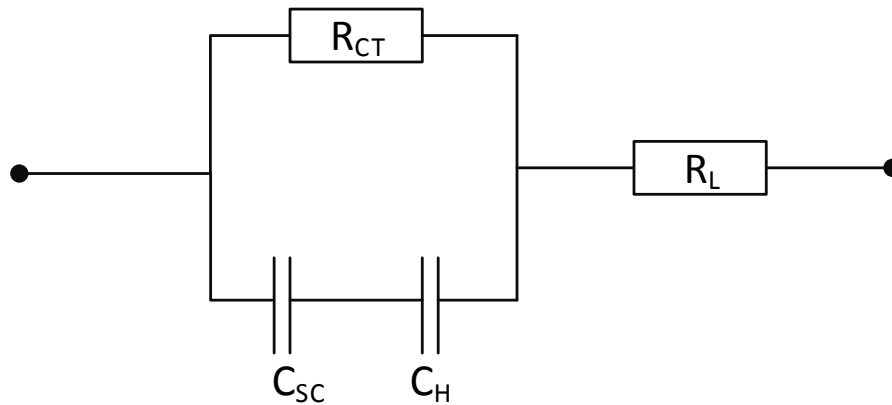


Abbildung 2.15: Angenommenes Ersatzschaltbild eines Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes.  $R_L$  ist der Widerstand der Lösung,  $R_{CT}$  der Charge-Transfer-Widerstand,  $C_H$  ist die Kapazität der Helmholtz-Schicht und  $C_{SC}$  ist die Kapazität der Raumladungszone im Halbleiter.

$$Z = Z' + iZ'' \quad (2.28)$$

Der Halbleiter/Elektrolyt Kontakt kann im Allgemeinen durch eine Parallelschaltung eines Charge-Transfer-Widerstandes  $R_{CT}$  mit einer Kapazität  $C$  sowie eines weiteren in Serie geschalteten Widerstandes  $R_L$  beschrieben werden. Die Kapazität  $C$  setzt sich aus einer Serienschaltung der Kapazität der Helmholtz-Schicht im Elektrolyten  $C_H$  und der Kapazität der Raumladungszone im Halbleiter  $C_{SC}$  zusammen. In Abbildung 2.15 ist das entsprechende Ersatzschaltbild dargestellt.

Die Kapazität  $C$  vereinfacht sich im Ersatzschaltbild zu  $C_{SC}$  unter der Annahme, dass bei einer genügend hohen Ionendichte die Helmholtz Kapazität  $C_H$  vernachlässigt werden kann, wenn  $C_{SC}$  sehr viel kleiner ist als  $C_H$ .

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{SC}} \approx \frac{1}{C_{SC}} \quad (2.29)$$

Häufig ist das einfache Ersatzschaltbild in Abbildung 2.15 jedoch nicht passend, da

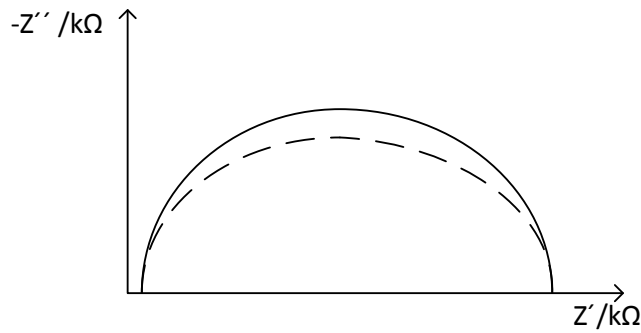


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung eines Nyquist-Plots. Die durchgezogene Linie zeigt ein ideales Verhalten eines RC Elements. Die gestrichelte Kurve zeigt das Verhalten entsprechend eines R-CPE Elements im Ersatzschaltbild.

Einflüsse der Elektrode wie deren Rauigkeit und Ladungsträgerinhomogenitäten zu einer Frequenzdispersion führen. Dieses Verhalten zeigt sich unter anderem in einer Deformation und Verbreiterung des charakteristischen Halbkreises im Nyquist-Plot, wie in Abbildung 2.16 exemplarisch dargestellt. Mathematisch kann das Verhalten durch eine Substitution vieler Kapazitäten beschrieben werden, des so genannten CPE (Constant Phase Element), wie in Gleichung 2.30:

$$Z(CPE) = Y_0^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (2.30)$$

hier gilt, dass  $0 < n \leq 1$  und  $n$  abhängig vom Phasenwinkel  $\phi$  über  $\phi = n\frac{\pi}{2}$  ist.  $Y$  ist die Scheinkapazität des CPE. Das angenommene Ersatzschaltbild eines CPE ist in Abbildung 2.17 dargestellt.

Zur Bestimmung des  $E_{fb}$  und der  $N_D$  ist die Mott-Schottky-Gleichung entscheidend. Diese wird über die Poisson und Boltzman Gleichung erhalten. (68) Für einen n-Halbleiter wird die folgende Gleichung erhalten:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left( \frac{2}{e \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot N_D} \right) \cdot \left( V - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2.31)$$

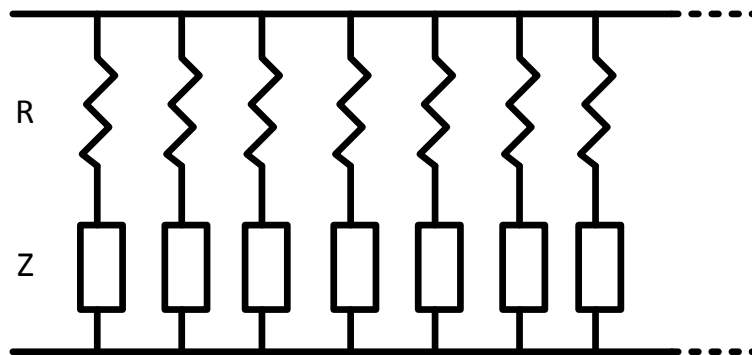


Abbildung 2.17: Angenommenes Ersatzschaltbild eines CPE. Dabei steht R für einen Widerstand und Z steht für eine Impedanz.

während Gleichung 2.32 für einen p-Halbleiter erhalten wird:(67)

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left( \frac{2}{e \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot N_D} \right) \cdot \left( V + E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2.32)$$

$N_A$  ist die Ladungsträgerdichte der Akzeptoren für einen p-Halbleiter,  $\epsilon_0$  ist die Permittivität des Vakuums,  $\epsilon$  ist die Permittivität der Halbleiter-Elektrode,  $e$  ist die Elementarladung,  $V$  ist das angelegte Potential,  $k_B$  ist die Boltzmann Konstante und  $T$  ist die Temperatur.

Im Allgemeinen wird eine lineare Beziehung über die Auftragung von  $\frac{1}{C_{SC}^2}$  als Funktion des Potentials  $V$  erhalten, bei dem die Steigung häufig einer Frequenzabhängigkeit unterliegt. Die Ladungsträgerdichte kann aus der Steigung der Kurve und das Flachbandpotential über den Schnittpunkt mit der Abszisse erhalten werden.

Durch die Frequenzdispersion kommt es zu einer Variation des Schnittpunktes mit der Abszisse. Daher wird im Ersatzschaltbild mit einem CPE gearbeitet. Der Parameter  $Y$  lässt sich über unterschiedliche Methoden bestimmen, wobei im Folgenden auf die beiden am Häufigsten verwendeten eingegangen wird. Hierbei handelt es sich um die Bestimmung der Impedanz  $Z$  und somit der Kapazität nach Brug sowie nach Hsu und Mansfeld.

### 2.3.2 Bestimmung nach Brug

Der Faktor  $n$  liegt im Falle von Passivierungsschichten häufig nahezu bei 1, wodurch  $Y$  oft als Kapazität angenommen wird. Zoltowski hat jedoch gezeigt, dass selbst kleine Abweichungen von  $n$  vom idealen kapazitiven Verhalten bereits einen sehr hohen Fehler hervorrufen.(69) Daher ist eine Bestimmung des Parameters  $Y$  entscheidend für die Berechnung des Flachbandpotentials und der Ladungsträgerdichte.

Die Bestimmung der Impedanz  $Z$  von einem CPE nach Brug basiert auf der Distributionsfunktion von Fuoss und Kirkwood.(70). Diese wurde, wie von Cole und Cole vorgeschlagen, auf das dielektrische Verhalten des CPE angewendet.(71) Die somit erhaltene Funktion ist in Gleichung 2.33 repräsentiert.

$$C = \left[ Y_0 \cdot \left( \frac{1}{R_L} + \frac{1}{R_{CT}} \right)^{n-1} \right]^{\frac{1}{n}} \quad (2.33)$$

Weiterhin gilt als Randbedingung, dass für die Zeitkonstante  $\tau$  der Frequenz  $\omega$   $\tau \leq 1$  ist. Außerdem ist der ohmsche Widerstand der Lösung von  $R_{CT}$  durch die Beziehung  $R_L < R_{CT}$  abhängig.

### 2.3.3 Bestimmung nach Hsu und Mansfeld

Bei einer kritischen Frequenz  $\omega_c$  zeigt der imaginäre Teil der Impedanz ( $Z''$ ) ein Maximum, wobei die Frequenz unabhängig von  $n$  ist. Eine effektive Kapazität wird bei der kritischen Frequenz erhalten, welche meistens im Bereich sehr kleiner Frequenzen liegt. Die daraus erhaltene Funktion ist in Gleichung 2.34 gezeigt.

$$C = Y_0 \cdot \omega_c^{n-1} \quad (2.34)$$

Die kritische Frequenz wird nach Gleichung 2.35 berechnet.

$$\omega_c = \left( \frac{1}{R_{CT} \cdot Y_0} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (2.35)$$

Diese Gleichungen zeigen keine Abhängigkeit von  $R_L$  gegenüber  $R_{CT}$  und haben zudem

den Vorteil, dass die Gleichung 2.35 für jede einzelne RC-Parallelschaltung gilt, unabhängig von der Anzahl der Schaltelemente.(72)

## 3 Experimenteller Teil und Methoden

### 3.1 Herstellung der TiO<sub>2</sub> Schichten

Die TiO<sub>2</sub> Schichten wurden über Tauchbeschichtung von Metallplatten aus Titan, Aluminium, Stahl oder Kupfer, hergestellt. Hierzu wurden 50 ml einer Beschichtungssuspension die 0,5 M TiO<sub>2</sub> Pulver (AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P25 von Evonik oder Hombikat UV100 von Sachtleben Chemie) enthielt, mit 10-15 ml Levasil 200/30% unter Rühren gemischt und anschließend mit einem Gemisch aus Methanol und Ethanol (Verhältnis 3:1) auf 250 ml Gesamtvolumen aufgefüllt. Daraufhin wurde die Suspension für 30 Min. im Ultraschallbad behandelt.

Die Metallplatten wurden vor der Tauchbeschichtung mit Aceton und destilliertem Wasser gereinigt. Anschließend wurde jede Platte 5-10 mal in die Suspension eingetaucht. Durch einen Stepping-Motor (Nanotec GmbH) wurde eine konstante Tauch- und Ziehgeschwindigkeit von jeweils 5 mm/s und 3 mm/s ermöglicht. Nach dem Eintauchen wurden die Metallplatten für 5 s in der Lösung gehalten. Die Wartezeit zwischen den einzelnen Beschichtungsvorgängen betrug ebenfalls 5 s, damit die Schicht antrocknen konnte. Nach der Tauchbeschichtung wurden die Substrate in einem Ofen (Nabertherm LH 30/12 mit einem Program Controller C30) kalziniert, wobei über zwei Stunden (Std.) bei einer Aufheizrate von 1,88 °C/Min. die Temperatur auf 250 °C eingestellt wurde. Anschließend wurde diese Temperatur 21 Std. gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur konnten die Schichten verwendet werden.



## 3.2 Charakterisierung der Schichten

### 3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Um Aussagen über die Oberflächenstruktur und Morphologie der dargestellten Schichten und Pulver treffen zu können, wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet. Zudem wurden einige Proben im Querschnitt gemessen, um die Schichtdicke bestimmen zu können. Die REM-Bilder wurden mit einem JSM-6700F (JEOL, Japan) aufgenommen. Eine Kaltkathoden-Elektronenkanone zur Erzeugung des Elektronenstrahls und ein Secondary Electron Image (SEI) sowie ein Lower Secondary Electron Image (LEI) Detektor wurden verwendet, wobei letzterer für hochauflösende Bilder benötigt wird. Die Pulver wurden auf einen Graphitträger aufgebracht. Die dünnen Halbleiter Schichten wurden auf einem Metallträger fixiert und für eine bessere Leitfähigkeit mit Silberleitlack (Acheson Silber DAG 1415) kontaktiert. Alle REM-Bilder wurden bei einer Spannung von 2 kV und einem Arbeitsabstand von 3 bzw. 8 mm, für den LEI bzw. den SEI Detektor, erhalten.

### 3.2.2 Bestimmung der Schichtdicken

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte hauptsächlich mittels Gravimetrie. Bei einigen Proben wurde zudem mit Hilfe von REM-Querschnittsmessungen die Schichtdicke bestimmt, um die über Gravimetrie ermittelten Werte bestätigen zu können. Die Proben wurden vor und nach dem Beschichtungsvorgang gewogen. Aus der Differenz der Masse  $\Delta m$ , der Fläche ( $A$ ) und der Dichte ( $\rho$ ) des entsprechenden  $\text{TiO}_2$  Pulvers wird dann über Gleichung 3.1 die jeweilige Schichtdicke ( $d$ ) bestimmt.

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \quad (3.1)$$

Die Dichten  $\rho$  der beiden verwendeten Pulver betragen laut Hersteller für P25  $\rho=3.88 \text{ g/cm}^3$  und für UV100  $\rho=3.9 \text{ g/cm}^3$ .

### 3.2.3 UV/VIS-Spektroskopie

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke wurden Messungen in diffuser Reflexion mit Hilfe einer Ulbrichtkugel vorgenommen. Um die Transmission bestimmen zu können mussten Beschichtungen auf Glas hergestellt werden. Hierfür wurden jeweils TiO<sub>2</sub> Schichten der Pulver P25 und UV100 auf Glas mit 5 und 10 Beschichtungsvorgängen hergestellt und deren Transmission gemessen. Als Referenzwert wurde das verwendete unbeschichtete Glas vermessen.

Die bei der diffusen Reflexion verwendete Ulbrichtkugel ist von innen mit Bariumsulfat beschichtet. Die Probe muss für die Messung ausreichend dick sein, um das Gesamte einfallende Licht entweder zu absorbieren, diffus zu streuen oder zu reflektieren, bevor dieses den Probenhalter oder den Metallrückkontakt erreicht. Der Zusammenhang zwischen den Absorption- und den Streu- bzw. Reflexionseigenschaften wird durch die von Kubelka und Munk entwickelte Gleichung 3.2 gegeben:(73, 74)

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

Diese sogenannte Kubelka-Munk-Funktion beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Reflexionsvermögen ( $R_{\infty}$ ), dem Absorptionskoeffizient ( $K$ ) und dem Streukoeffizient ( $S$ ). Die Funktion ist bei starker Streuung, diffus einfallendem Licht oder optisch rauen Oberflächen gültig.(75) Aus einem Reflexionsspektrum kann mit Hilfe des in Gleichung 3.3 gegebenen Zusammenhangs aus  $R_{\infty}$  in der Nähe der Bandkante die Bandlückenenergie  $E_g$  bestimmt werden.

$$(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^n \propto (h\nu \cdot E_g) \quad (3.3)$$

Ob ein indirekter oder direkter Elektronenübergang stattfindet, wird durch  $n$  angegeben, wobei  $n=2$  für einen direkten und  $n=\frac{1}{2}$  für einen indirekten Übergang steht. Ein so genannter Tauc-Plot wird durch die Auftragung von  $(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^n$  als Funktion von  $h\nu$  erhalten. Durch lineare Regression kann über den Schnittpunkt mit der Abszisse die Bandlückenenergie  $E_g$  erhalten werden.

### 3.3 Photokatalytischer Abbau von Schadstoffen

Der photokatalytische Abbau von organischen Schadstoffen erfolgte sowohl in wässriger Phase als auch in der Gasphase. Für den Acetaldehyd-Abbau in der Gasphase wurde als Referenzmaterial das jeweilige  $\text{TiO}_2$  Pulver per Hand in eine Form, mit einer Fläche von  $3,86 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ , gepresst. Zunächst wurden die Pulver für zwei Stunden bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet, um leicht verdampfbare Verschmutzungen aus dem Pulver zu entfernen. Als Referenz für die wässrigen Abbauversuche, Chloroform- und DCA-Abbau, wurden Suspensionen mit den jeweiligen Photokatalysatoren hergestellt.

#### 3.3.1 Acetaldehyd-Abbau

Der photokatalytische Abbau von Acetaldehyd wurde wie in ISO 22197-2 beschrieben durchgeführt und die Änderungen der Acetaldehydkonzentration über die gesamte Versuchsdauer überwacht. Die Methode wurde entwickelt zur Evaluierung der luftreinigenden Eigenschaften von Photokatalysatoren unter Bestrahlung mit UV-Licht. Acetaldehyd wurde hierfür als typischer leicht flüchtiger organischer Schadstoff (VOC= volatile organic compound) gewählt.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Schichten wurden ebenfalls Messungen an den jeweils eingesetzten Photokatalysatoren in Pulverform durchgeführt. Hierfür wurden diese für zwei Stunden bei  $110^\circ \text{ C}$  getrocknet und anschließend per Hand in eine Form aus Polymethylmethacrylat (PMMA) gepresst (Probengröße  $3,86 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ). Der verwendete Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die Änderungen der Acetaldehydkonzentration wurde mit Hilfe von Gaschromatographie (GC), welche mit einem Photo Ionization Detector (PID)-Analysator ausgestattet ist, gemessen. Das Testgas, welches durch den Reaktor geleitet wurde, wurde in einem Probensammler akkumuliert und alle fünf Minuten vermessen. Alle Pulver und Schichten wurden zunächst für mindestens 16 Std. durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht

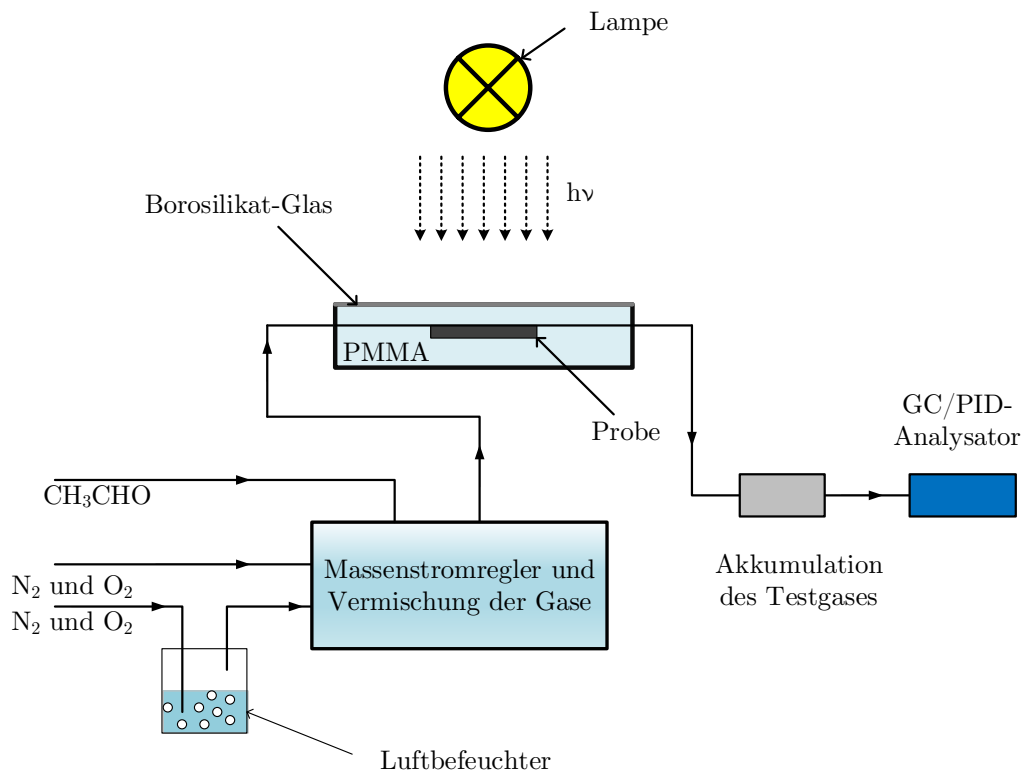


Abbildung 3.1: Schema des verwendeten Versuchsaufbaus für den Acetaldehyd-Abbau in der Gasphase. Der Aufbau besteht aus einem Luftbefeuchter, einem Massenstromregler, einem PMMA-Reaktor mit einer transparenten Abdeckplatte aus Borosilikatglas, einer Bestrahlungseinheit, einem Proben-sammler und einer GC, welche mit einem PID-Analysator ausgestattet ist.

(10 W/m<sup>2</sup>, 365 nm, Philips CLEO 100W-R) vorbehandelt, um die Oberfläche von organischen Verunreinigungen zu säubern. Der Reaktor bestand aus PMMA Glas mit einer transparenten Abdeckplatte aus Borosilikatglas. Der Abstand zwischen der Probe und der Glasplatte betrug 5 mm ± 0,5 mm. Die Konzentration des Acetaldehyds (Linde Group 99,9%, 200 parts per million (ppm)) wurde, wie in der ISO Norm beschrieben, auf 5 ppm mit einer relativen Feuchte von 50 % eingestellt und mittels GC/PID (SYNTECH Spectras GC 955) verfolgt, bis sich im Dunkeln ein Gleichgewicht über mindestens eine Std. eingestellt hatte. Anschließend wurde die Probe für mindestens drei Std. bestrahlt, wobei die Lichtintensität 10 W/m<sup>2</sup> unter UV-Beleuchtung (Philips CLEO 15W,  $\lambda_{max}$ =365 nm) betrug, bis sich erneut ein Gleichgewicht einstellte. Dann wurde das System wieder im Dunkeln gelassen, bis die Ausgangsbedingungen (5 ppm Acetaldehydkonzentration) erneut erreicht wurden.

#### 3.3.2 Chloroform-Abbau

Der Abbau von Chloroform erfolgte in wässriger Phase, wobei die Suspensionen der verwendeten TiO<sub>2</sub> Pulver als Referenzen vermessen wurden. Für den photokatalytischen Abbau wurde eine Probelösung bestehend aus 1 mM CHCl<sub>3</sub> mit einer wässrigen 10 mM Kaliumnitrat (KNO<sub>3</sub>)-Lösung auf ein Gesamtvolumen von 250 ml gebracht. Die KNO<sub>3</sub>-Lösung diente hierbei dazu, die Ionenstärke während der gesamten Messung konstant zu halten. Der Reaktor bestand aus Borosilikatglas, ausgestattet mit einem Kühlmantel. Eine pH-Elektrode kombiniert mit einer Silber/Silberchlorid (Ag/AgCl) Referenzelektrode (Mettler Toledo InLab Expert) wurde verwendet um den pH Wert der, während der ganzen Messzeit stark gerührten, Lösung zu bestimmen. Mittels der sogenannten pH-Stat Methode wurde die Abbaugeschwindigkeit verfolgt. Hierbei wird der pH-Wert durch eine automatische Titration (Basic Titrino 794, Metrohm) mit 100 mM Natriumhydroxid (NaOH) Lösung konstant gehalten.<sup>(33)</sup> Zusätzlich wurden in bestimmten Zeitintervallen während der Messung (0, 15, 30, 45, 60, 90 Minuten (Min.)) definierte Volumina von 5 ml entnommen, um im Anschluss mittels High Performance Ion Chromatography (HPIC) (DIONEX ICS-1000) die Konzentration an entstandenen Chlorid-

nen ( $\text{Cl}^-$ ) zu bestimmen. Hierfür wurde eine Ion Pac AS9-HC ( $2 \times 250$  mm) Säule mit einer Ion Pac AG9-HC Vorsäule (beide von DIONEX) verwendet. Als Eluent wurde eine Mischung aus 8 mM Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und 1,5 mM Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) in Wasser verwendet.

Die Probelösung wurde von einem anfänglichen pH-Wert von etwa 5,5 durch Zugabe von 0,1 M NaOH auf pH 8 gebracht und die  $\text{TiO}_2$ -Metallprobe in einer Aufhängung aus Glas in die Lösung getaucht. Nachdem das Adsorptionsgleichgewicht im Dunkeln erreicht war und sich der pH-Wert nicht mehr änderte, wurde mit der Messung unter Bestrahlung begonnen. Hierfür wurde eine Xenon-Bogenlampe (450 W) verwendet, ausgestattet mit einem Lampengehäuse (LAX 1450) und einem Netzteil (SVX 1450, alles von Müller Elektronik-Optik) sowie einem Wasserfilter zur Elimination des IR-Anteils der Lampe. Die UVA-Lichtintensität wurde mittels eines UV-Meters (Lutron UVA-365) bestimmt. Die Temperatur der Lösung wurde während der gesamten Messdauer durch ein thermostatisches Wasserbad (Julabo Company) konstant auf  $25^\circ\text{C}$  gehalten.

Der Aufbau für den  $\text{CHCl}_3$  Abbau ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.

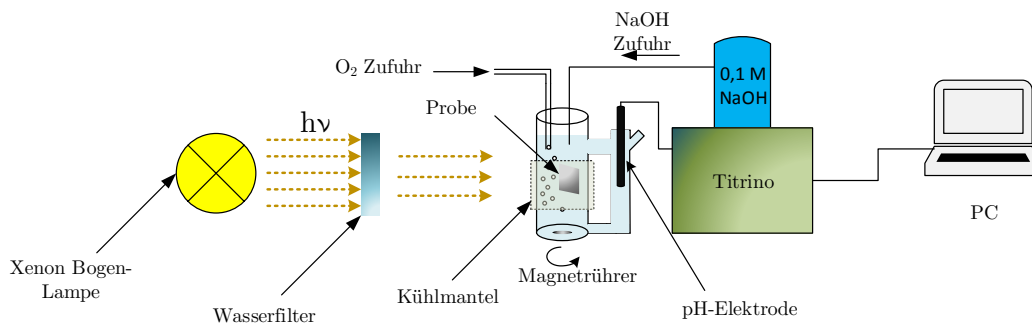


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des für den  $\text{CHCl}_3$  und DCA Abbau verwendeten Versuchsaufbaus. Optional konnte beim DCA die Probelösung mit  $\text{O}_2$  gespült werden. Der Aufbau besteht aus einer Lampe, einem Lampenfilter und einem Glasreaktor ausgestattet mit einem Kühlmantel und verbunden mit der Titriereinheit. Beim photoelektrokatalytischen Abbau von DCA wurden zusätzlich ein Potentiostat (Zahner IM6), eine Platin-Gegenelektrode und eine  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektrode verwendet.

### 3.3.3 DCA-Abbau

Der photokatalytische Abbau von DCA erfolgte mit dem in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Versuchsaufbau. Es wurde eine Probelösung bestehend aus 1 mM DCA in 10 mM  $\text{KNO}_3$  hergestellt. Der verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt und besteht aus einem Glasreaktor (Borosilikatglas), ausgestattet mit einer pH-Elektrode, kombiniert mit einer Ag/AgCl Referenzelektrode (Mettler Toledo In-Lab Expert), einer Sauerstoff- und Natronlaugezufuhr. Als Bestrahlungseinheit wurde eine Xenon-Bogen-Lampe (450 W, Müller Elektronik-Optik), ausgestattet mit einem Lampengehäuse und einem Netzteil (alles von Müller Elektronik-Optik) sowie einem vorgesetzten Wasserfilter verwendet. Für die pH-Stat Methode wurde, um den pH-Wert während der Messung konstant zu halten, eine automatische Titration mittels des Titrino (Basic Titrino 794, Metrohm) durch Zugabe von 0,1 M NaOH durchgeführt. Zusätzlich wurden in bestimmten Zeitintervallen (0, 15, 30, 45, 60, 90 Min.) Volumina von 5 ml entnommen und anschließend mittels HPIC die Konzentration an DCA-Anionen bestimmt. Vor der Messung wurde der pH-Wert der Probelösung, der am Anfang bei  $\sim 2,7\text{-}3$  lag, bestimmt und anschließend auf 6-7 eingestellt, bevor die  $\text{TiO}_2$  Schicht in den Reaktor gehängt wurde. Dies war erforderlich, da die auf Kupfer und Aluminium beschichteten Proben im sauren Medium nicht stabil sind und somit eine Messung nicht möglich gewesen wäre. Anschließend wurde der pH-Wert der Lösung auf pH 8 eingestellt. Um die erhaltenen Abbauraten besser mit Werten aus der Literatur vergleichen zu können, wurden zusätzlich Messungen an  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Titan und Stahl bei pH 3 durchgeführt.

### 3.3.4 Photoelektrokatalytischer DCA-Abbau

Der photokatalytische Abbau von DCA wurde wie oben beschrieben durchgeführt (siehe Abschnitt 3.3.3), wobei zusätzlich an die  $\text{TiO}_2$ -Metall-Proben eine Spannung angelegt wurde. Hierfür wurden aus den Beschichtungen zunächst Elektroden hergestellt. Bei der Messung wurde zusätzlich über einen Potentiostaten (Zahner, IM6) eine Spannung von 0,57 V gegen NHE angelegt. Als Gegenelektrode diente ein dünnes Platinblech.

### Darstellung der Elektroden für die photoelektrokatalytischen Versuche

Die unterschiedlichen Metallsubstrate wurden wie oben beschrieben mit  $\text{TiO}_2$  beschichtet. Anschließend wurde auf der unbeschichteten Rückseite des Metallplättchens ein Draht mittels Silberleitlack kontaktiert und dann mit leitendem Epoxidharz verklebt. Zuletzt wurde die unbeschichtete Seite mit Epoxidharz versiegelt, so dass nur die  $\text{TiO}_2$  Schicht mit dem Lösungsmittel in Kontakt treten konnte.

## 3.4 Elektrochemische Untersuchungen

Elektrochemische Untersuchungen an  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Metallen wurden in einer Zelle bestehend aus Polychlortrifluorethylen (PCTFE) in einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Die Probe wurde als Arbeitselektrode (WE) (aus dem engl. Working Electrode) und ein aufgewickelter Platindraht als Gegenelektrode (CE) (aus dem engl. Counter Electrode) verwendet. Als Referenzelektrode (RE) (aus dem engl. Reference Electrode) wurde eine Ag/AgCl Elektrode in gesättigter Kaliumchlorid (KCl)-Lösung genutzt (Potential vs. Normal Hydrogen Electrode (NHE) +197 mV). In Abbildung 3.3 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

### 3.4.1 Photostrommessungen

Für die Messung des Photostroms wurde zunächst die Strom-Spannungs-Kennlinie im Dunkeln aufgenommen und somit die Grenzen des Potentialbereichs für die weiteren Messungen ermittelt. Anschließend wurde die Messzelle, welche mit einem Quarz-Glas Fenster ausgestattet war, mittels einer LED ( $\lambda=365$  nm,  $I=10$  W/m<sup>2</sup>) bestrahlt und die Messung wiederholt. Aus der Differenz der Ströme im Dunkeln und unter Belichtung konnte anschließend der Photostrom bestimmt werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden im Folgenden die Photoströme immer bei einer Spannung von 0V vs. Ag/AgCl angegeben. Über das sogenannte Onset-Potential, also das Potential bei dem der Photostrom einsetzt, kann die ungefähre Lage des Leitungsbandes bestimmt werden. Als Elektrolyt wurde eine 3 M KCl Lösung verwendet.



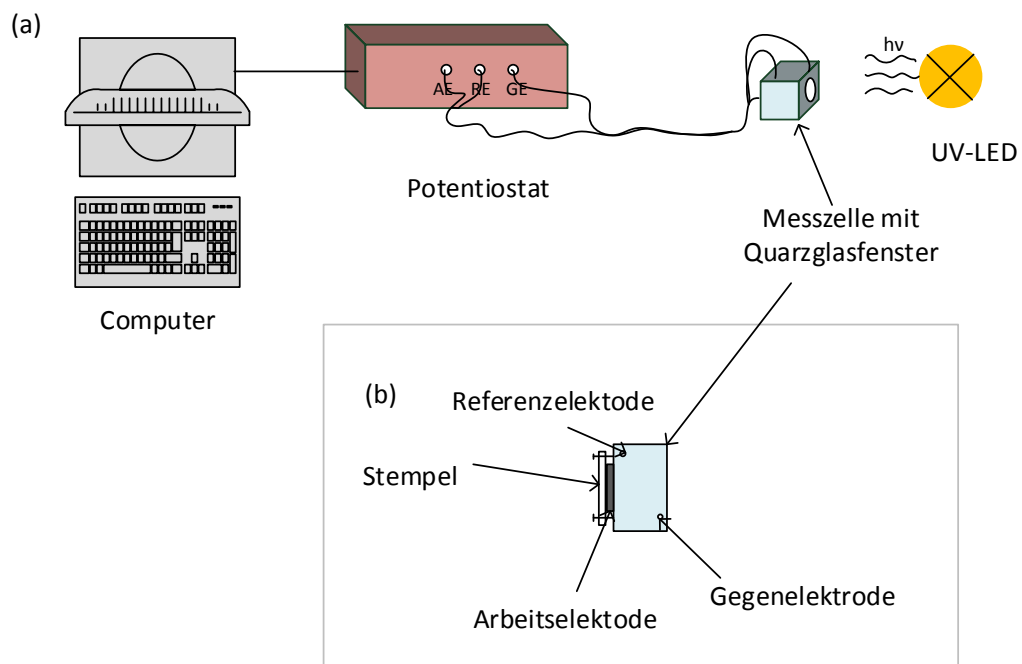


Abbildung 3.3: (a) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die elektrochemischen Untersuchungen. Die LED-Lampe wurde nur für die Photostrommessungen verwendet. (b) Ansicht der Messzelle von oben.

### 3.4.2 Mott-Schottky-Analyse

Für die Bestimmung des Flachbandpotentials und der Donordichte wurden elektrochemische Impedanzmessungen in einem Potentialbereich von -0,43 V bis 0,87 V vs. NHE mit einer Schrittweite von 0,05 V durchgeführt. Als Elektrolyt wurde eine 3 M KCl-Lösung verwendet (pH~ 6,3). Bei den auf Stahl hergestellten Proben änderte sich dieser Potentialbereich, auf Grund der vorher bestimmten Potentialgrenzen aus den Photostrommessungen, auf 0,22 V bis 0,57 V vs. NHE. Die Frequenz der AC-Spannung lag in einem Intervall von 100 mHz bis 1 MHz und hatte eine Amplitude von 20 mV.

## 4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeit aufgeführt. Es wird zunächst auf die Charakterisierung der verwendeten  $\text{TiO}_2$  Pulver und Schichten eingegangen. Dann werden die photokatalytischen Eigenschaften der Filme im Vergleich zu den Pulvern, Suspensionen der Pulver oder Beschichtungen auf Glas gezeigt. Anschließend werden noch die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen aufgeführt.

### 4.1 Charakterisierung der $\text{TiO}_2$ Schichten und Pulver

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse zur Charakterisierung der Schichten aufgeführt.

#### 4.1.1 Charakterisierung der Schichten mittels Rasterelektronenmikroskopie

Die  $\text{TiO}_2$  Schichten wurden mittels REM charakterisiert. In Abbildung 4.1 ist ein typisches Bild einer homogenen Schichtverteilung dargestellt.

Die zwischen 70 und 190 nm dicken Schichten sind optisch weitestgehend transparent mit einer leicht milchigen Färbung und, wie im Folgenden gezeigt wird, photokatalytisch hochaktiv. Abbildung 4.2 (a) zeigt ein hochauflösendes REM-Bild von P25 Partikeln. Im Vergleich zu 4.2 (b), in dem ein hochauflösendes Bild der oben gezeigten P25 Schicht dargestellt ist, lässt sich erkennen, dass die Partikelgröße durch die Tauchbeschichtung nicht verändert wird. Die Primärpartikelgröße des P25 Pulvers und der Schicht bleibt bei ungefähr 20-30 nm.

Mittels REM-Messungen im Querschnitt wurde zudem die Schichtdicke bestimmt. Da die Messung auf den Metallsubstraten hierfür nicht geeignet war, wurden hierfür P25

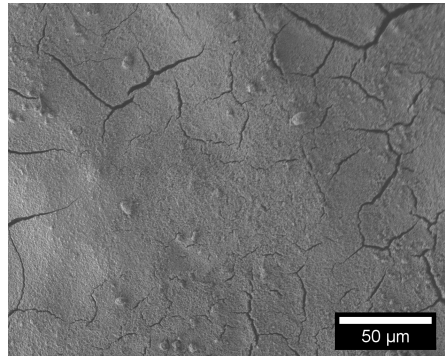


Abbildung 4.1: REM Aufnahme einer  $\text{TiO}_2$  Schicht auf Titan (Ti(P25)), Schichtdicke 180 nm). Eine gleichmäßige Verteilung der Partikel, welche die Schicht bilden, ist erkennbar.

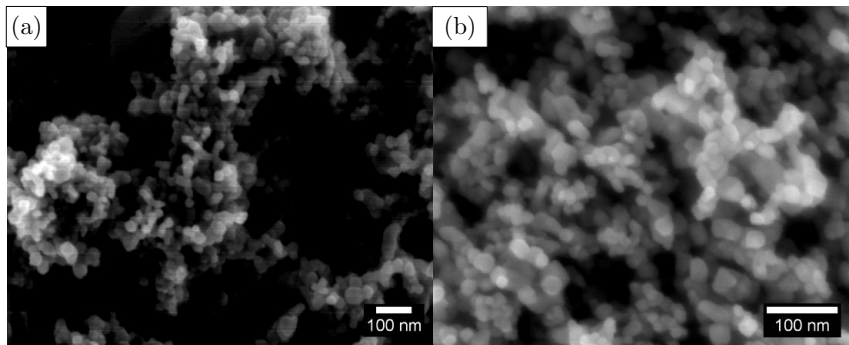


Abbildung 4.2: Hochauflösende REM Aufnahmen von (a) den P25 Partikeln und (b) einer  $\text{TiO}_2$  Schicht hergestellt aus P25 auf Titan (Ti(P25)). Die Schichtdicke der Ti(P25) Schicht beträgt etwa 180 nm.

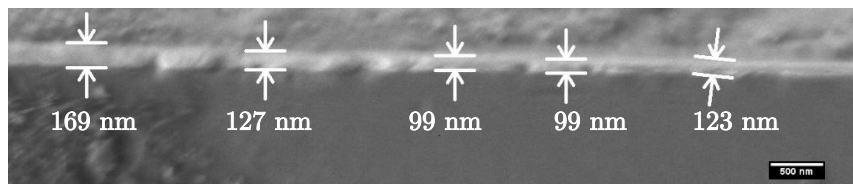


Abbildung 4.3: Typische REM Aufnahme einer P25 Schicht auf ITO zur Bestimmung der Schichtdicke. Die Schichtdicke wurde an mehreren Stellen vermessen und später mit den Ergebnissen der gravimetrischen Schichtdickenbestimmung verglichen.

und UV100 Schichten auf Indiumdotiertem Zinnoxid (ITO)-Glas hergestellt und vermessen. Die Metallplatten besitzen eine hohe Rauigkeit der Oberfläche, welche dazu führt, dass die  $\text{TiO}_2$  Beschichtungen zum Teil ebenfalls auf den Seiten vorhanden war. Ein nachträgliche Behandlung, z.B. durch Polieren oder Abfräsen, führte zu keiner signifikanten Verbesserung. Daher wurde ITO-Glas als Substrat verwendet, welches den Vorteil besitzt, dass es nach der Beschichtung zugeschnitten werden kann. Dadurch ergeben sich klare Schnittkanten zwischen der Beschichtung und dem ITO-Glas. Die ITO-Gläser wurden wie die Metallsubstrate mit den jeweiligen Suspensionen beschichtet und im Anschluss an die Kalzination an definierten Stellen gebrochen bzw. geschnitten. Typische REM Querschnitts-Aufnahmen zur Bestimmung der Schichtdicke sind in Abbildung 4.3 für eine P25 Schicht und in Abbildung 4.4 für eine UV100 Schicht dargestellt.

Zur Bestimmung der Schichtdicke auf den Metallsubstraten wurde die gravimetrische Schichtdickenbestimmung verwendet. Um sicherzustellen, dass diese auch mit der tatsächlichen Schichtdicke übereinstimmt, ist in Tabelle 4.1 der Vergleich zwischen der durch REM-Querschnittsmessungen und den gravimetrisch bestimmten Werten für die  $\text{TiO}_2$  Filme auf ITO exemplarisch aufgeführt. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Messmethoden. Daher kann im Folgenden die Schichtdicke der  $\text{TiO}_2$  Beschichtungen auf den Metallsubstraten über Gravimetrie erfolgen.

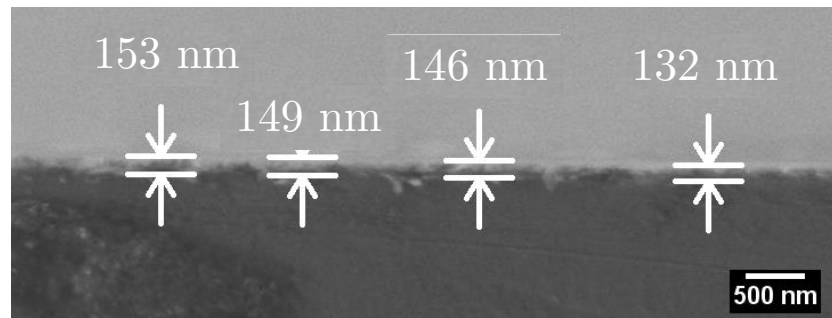


Abbildung 4.4: Typische REM Aufnahme einer UV100 Schicht auf ITO zur Bestimmung der Schichtdicke. Die Schichtdicke wurde an mehreren Stellen vermessen und später mit den Ergebnissen der gravimetrischen Schichtdickenbestimmung verglichen.

Tabelle 4.1: Exemplarische Auflistung der Schichtdicke, ermittelt über REM Querschnittsmessungen im Vergleich zur gravimetrischen Bestimmung eines P25 (P25-ITO) und UV100 Films auf ITO (UV100-ITO).

Probe	Schichtdicke aus Querschnittsmessungen (nm)	Schichtdicke aus gravimetrischen Messungen (nm)
P25-ITO	$123 \pm 28$	$128 \pm 7$
UV100-ITO	$145 \pm 9$	$141 \pm 3$

#### 4.1.2 Optische Eigenschaften der Schichten

Die Transmission von  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Glas wurde mittels UV/VIS-Spektrometrie gemessen. Hierfür wurden Objektträger (Menzel-Gläser) je fünf- bzw. zehnmal in eine P25 oder UV100 Suspension getaucht und anschließend kalziniert. In Tabelle 4.2 sind für die einzelnen Schichten die Transmission bei  $\lambda=365$  nm und deren Schichtdicke, welche mittels Gravimetrie bestimmt wurde, angegeben.

Die einzelnen Transmissionsspektren sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Bei einer Wellenlänge von  $\lambda=365$  nm wird bei allen Schichten fast das gesamte eingestrahlte Licht absorbiert. Bei den zehnmal getauchten Schichten lag die Transmission bei  $\sim 1\%$  bei einer Schichtdicke von 120-190 nm für UV100 und P25.

Tabelle 4.2: Schichtdicke und Transmission von auf Glas hergestellten  $\text{TiO}_2$  Schichten der Pulver P25 und UV100, sowie eines unbeschichteten Objektträgers. Die Gläser wurden entweder fünf- (P25-5; UV100-5) oder zehnmals (P25-10; UV100-10) in die jeweilige Suspension getaucht. Die Bestimmung der Schichtdicke und Transmission erfolgte jeweils dreimal für jede Probe.

Probenname	Schichtdicke (nm)	Transmission (%)
P25-5	$84 \pm 1$	$3,794 \pm 0,002$
P25-10	$188 \pm 9$	$0,239 \pm 0,001$
UV100-5	$67 \pm 7$	$5,807 \pm 0,064$
UV100-10	$121 \pm 1$	$1,258 \pm 0,008$
Glas		$99,888 \pm 0,090$

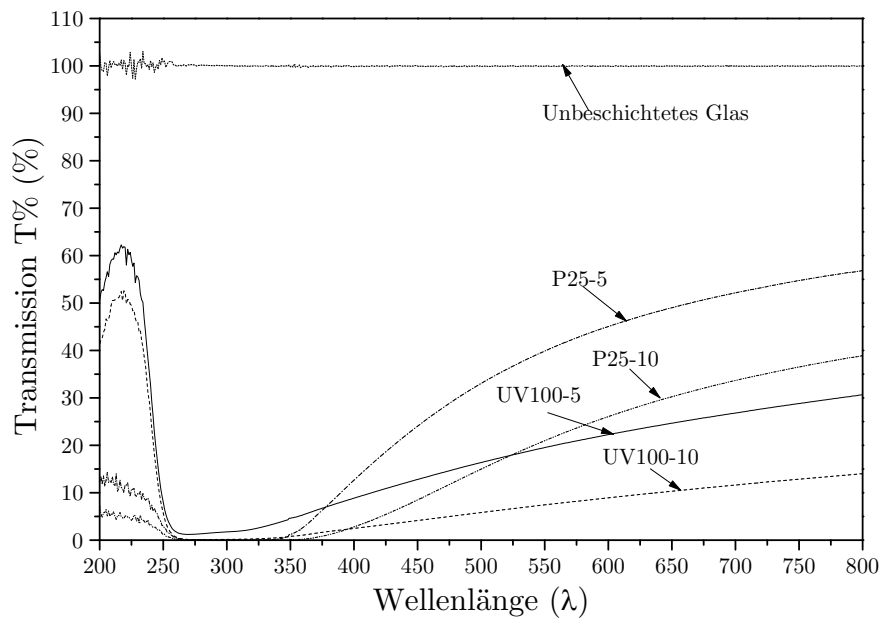


Abbildung 4.5: Transmissionsspektren von P25 und UV100 Schichten auf Glas und einem unbeschichteten Objektträgers. P25-5 und P25-10 zeigen je die Spektren von P25 Schichten mit fünf und zehn Tauchvorgängen. UV100-5 und UV100-10 zeigen die jeweiligen Spektren von UV100 Schichten mit fünf bzw. zehn Tauchvorgängen. Das unbeschichtete Glas wurde als Referenz gemessen ( $\cdots$ ).

Durch Messung der diffusen Reflexion wurde über die Kubelka-Munk-Funktion die Bandlücke der  $\text{TiO}_2$  Schichten auf den unterschiedlichen Metallsubstraten ermittelt, wobei die auf Kupfer hergestellten Schichten stark abweichende Bandlücken aufweisen. Dies

kann durch die häufig auftretende bläuliche Verfärbung des Kupfersubstrats während der Kalzination erklärt werden. Die Ergebnisse für TiO<sub>2</sub> Schichten auf den unterschiedlichen Substraten sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.3: Ermittelte Bandlücken  $E_g$  von M(P25) und M(UV100) Schichten auf den unterschiedlichen Substraten. Die Messungen wurden fünfmal wiederholt, um die Standardabweichung zu bestimmen. Zusätzlich sind die ermittelten Bandlücken der Pulver P25 und UV100 angegeben. Diese Proben wurden nur einmal gemessen, daher kann hier keine Standardabweichung angegeben werden.

Probe	Bandlücke $E_g$ [eV]	Absorption [nm]
P25	3,20	388
Ti(P25)	$3,21 \pm 0,24$	$386,6 \pm 7,5$
Al(P25)	$2,94 \pm 0,13$	$421,3 \pm 1,6$
V2A(P25)	$3,34 \pm 0,01$	$370,9 \pm 0,5$
Cu(P25)	$1,40 \pm 0,66$	$892,6 \pm 86,4$
UV100	3,16	392
Ti(UV100)	$3,02 \pm 0,001$	$410,1 \pm 0,1$
Al(UV100)	$3,15 \pm 0,001$	$393,7 \pm 0,1$
V2A(UV100)	$3,14 \pm 0,001$	$394,4 \pm 0,1$
Cu(UV100)	$2,89 \pm 0,001$	$429,8 \pm 0,2$

In Abbildung 4.6 sind die  $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$ -Werte als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  von M(UV100) Schichten dargestellt. Die Bandlücke wurde über den Schnittpunkt der einzelnen Regressionsgeraden mit der Abszisse bestimmt.

## 4.2 Photokatalyse

### 4.2.1 Gasphasen-Reaktionen

Die Untersuchung des Einflusses des Metallsubstrats auf die photokatalytische Aktivität der TiO<sub>2</sub> Schichten erfolgte in der Gasphase über den Abbau von Acetaldehyd. Zur Bestimmung der Effizienz des photokatalytischen Abbaus von Acetaldehyd wurde die Photoneneffizienz  $\xi$  berechnet. Hierfür wurde unter konstanten Reaktionsbedingungen, wie Lichtintensität, Reaktionstemperatur und Eingangskonzentration die Photoneneffizienz bestimmt, welche als das Verhältnis der Reaktionsrate zum eingestrahlt Photo-



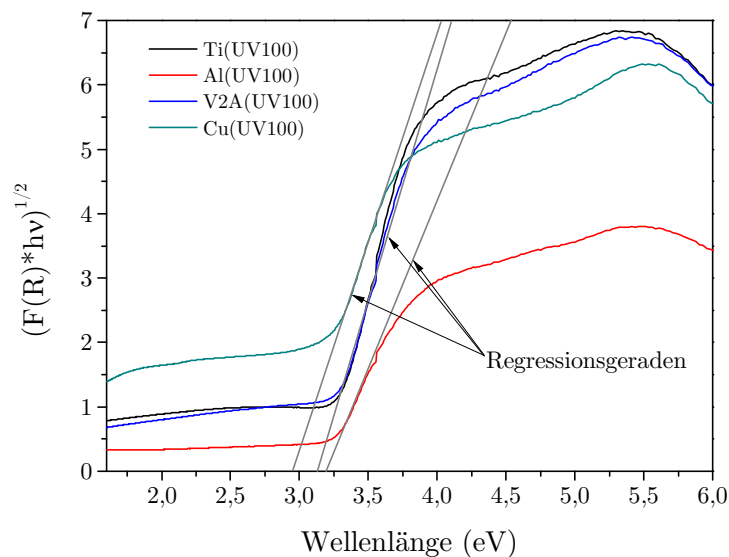


Abbildung 4.6: Auftragung von  $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$  als Funktion der Wellenlänge von M(UV100) Schichten. Die Bandlücke wurde mit Hilfe der jeweiligen Regressionsgeraden (grau) bestimmt. Die Bandlücke wurde für die UV100 Beschichtungen auf den Metallen Titan (Ti, schwarze Kurve), Aluminium (Al, rote Kurve), Stahl (V2A, blaue Kurve) und Kupfer (Cu, cyanfarbene Kurve) bestimmt.

nenfluss definiert ist. Die  $\xi$ -Werte geben hierbei eine minimale Quanteneffizienz unter Vernachlässigung von Lichtstreuung an. Die Änderung der Konzentration während der Reaktion wurde als Differenz der Quasi-Gleichgewichtskonzentration im Dunkeln  $c_d$  und der unter Bestrahlung bestimmten Konzentration  $c_l$  erhalten.  $\xi$  wird aus der Konzentrationsänderung ( $c_d - c_l$ ), dem laminaren Volumenstrom  $\dot{V}$  ( $1,675 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ), dem idealen Gasgesetz und dem Photonfluss nach folgender Gleichung erhalten: (76, 77, 78)

$$\xi = \frac{\dot{V} \cdot (c_d - c_l) \cdot p \cdot N_A \cdot h \cdot c}{I \cdot \lambda \cdot A \cdot R \cdot T} \quad (4.1)$$

$p$  [Pa] ist der Druck,  $N_A$  ist die Avogadro-Konstante ( $6,022 \times 10^{23} \text{ 1/mol}$ ),  $h$  ist das Plancksche Wirkungsquantum ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ ),  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit ( $2,99 \times 10^8 \text{ m/s}$ ),  $A$  ist die bestrahlte Fläche [ $\text{m}^2$ ],  $R$  ist die Gaskonstante ( $8,314 \text{ J/Kmol}$ ),

$I$  ist die Intensität des eingestrahlt Lichts [ $\text{W}/\text{m}^2$ ] und  $T$  die Temperatur [K].

Ein typischer Messverlauf ist in Abbildung 4.7 für die Messung einer P25 Referenzprobe dargestellt. Die Konzentrationen wurden bei Gleichgewichtsbedingungen im Dunkeln und unter Bestrahlung über einen Zeitraum von mindestens einer Stunde gemittelt, um  $c_d$  und  $c_l$  zu erhalten.

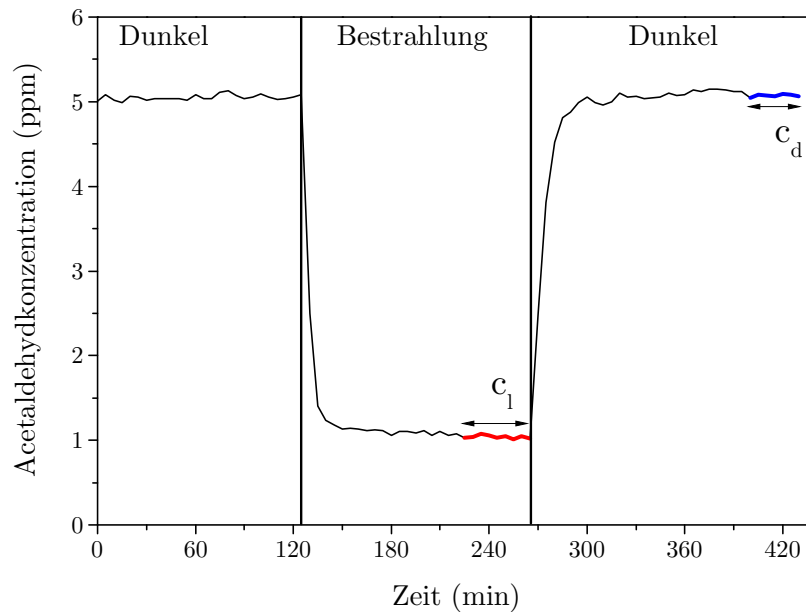


Abbildung 4.7: Auftragung der Acetaldehydkonzentration über die Versuchsdauer am Beispiel einer Messung von P25. Nach Erreichen des Gleichgewichts im Dunkeln wurde die Probe mit UV-Licht bestrahlt, wobei dies so lange erfolgte, bis auch hier ein Gleichgewicht eingestellt war. Anschließend wurde das System wieder im Dunkeln gelassen, bis die Ausgangsbedingungen erneut erreicht wurden.  $c_d$  wurde unter Gleichgewichtsbedingungen aus den in blau dargestellten Werten erhalten.  $c_l$  wurde ebenfalls unter Gleichgewichtsbedingungen aus den in rot dargestellten Werten erhalten.

Aus der Abbildung 4.7 ergibt sich für die Konzentration von Acetaldehyd im Dunkeln  $c_d = 5,07 \pm 0,01$  ppm und für die Acetaldehydkonzentration unter Bestrahlung  $c_l = 1,06 \pm 0,02$  ppm. Aus der Differenz ( $c_d - c_l$ ) ergibt sich unter Anwendung von Gleichung 4.1 somit eine Photoneneffizienz von  $\xi = 2,82 \pm 0,04$  %.

Die reinen Pulverproben zeigen im Gegensatz zu den Beschichtungen höhere Aktivi-

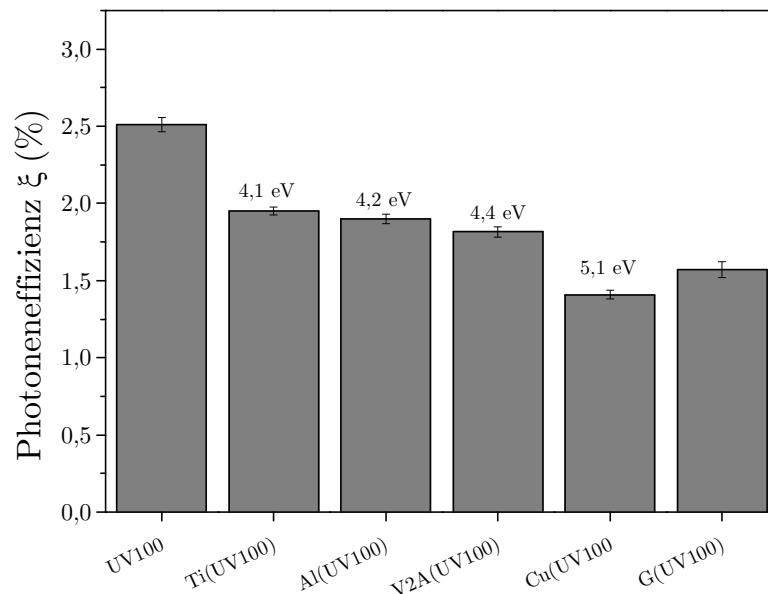


Abbildung 4.8: Photoneneffizienzen  $\xi$  des Abbaus von Acetaldehyd (5 ppm Acetaldehyd, 10 W/m<sup>2</sup> Lichtintensität) der UV100 Schichten auf den unterschiedlichen Substraten im Vergleich zu der Pulverprobe. Als Substrate wurden Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A), Kupfer (Cu) und Glas (G) verwendet. Die Austrittsarbeit der Metalle  $\phi_m$  ist oberhalb der jeweiligen Balken angegeben.

täten. Für die UV100-Filme sind die Photoneneffizienzen in Abbildung 4.8 dargestellt. Es zeigt sich eine abfallende Aktivität in Abhängigkeit von der  $\Phi_m$  des Metallsubstrats. Die Referenzschicht auf Glas zeigt eine geringfügig höhere Effizienz als die entsprechende Schicht auf Kupfer.

Die Photoneneffizienzen von P25 und den entsprechenden P25-Filmen sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Auch hier zeigt sich wieder, dass das P25 Pulver eine höhere Effizienz als die Schichten aufweist. Zudem sind die Beschichtungen auf Glas und Titan etwa gleichwertig in ihrer Aktivität. Das P25 Pulver zeigt im Vergleich zu UV100 eine leicht höhere Aktivität. Trotz der Tatsache, dass die UV100 Schichten eine geringere Schichtdicke aufweisen, sind diese im Vergleich zu den P25 Filmen effizienter für den Abbau von Acetaldehyd.

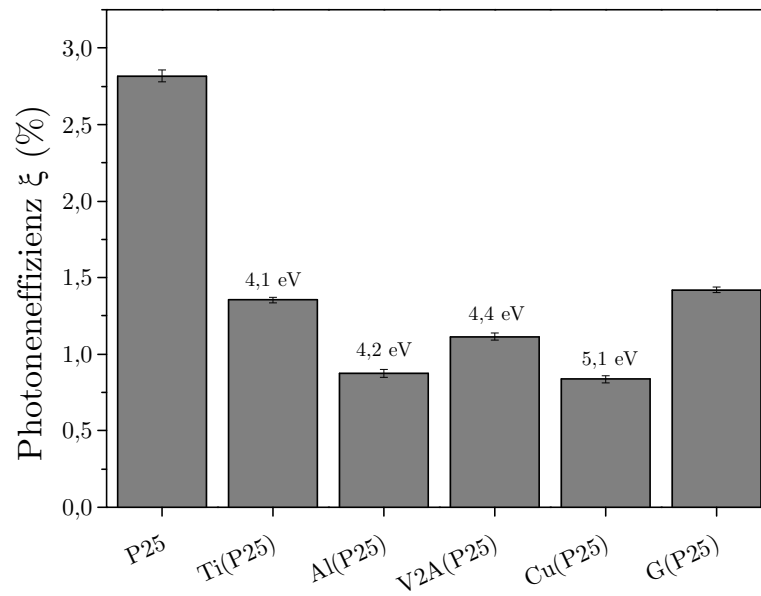


Abbildung 4.9: Photoneneffizienzen  $\xi$  des Abbaus von Acetaldehyd (5 ppm Acetaldehyd, 10 W/m<sup>2</sup> Lichtintensität) der P25 Schichten auf den unterschiedlichen Substraten im Vergleich zu der Pulverprobe. Als Substrate wurden Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A), Kupfer (Cu) und Glas (G) verwendet. Die Austrittsarbeit der Metalle  $\phi_m$  ist oberhalb der jeweiligen Balken angegeben.

### 4.2.2 Flüssigphasen-Reaktionen

Die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität der in dieser Arbeit dargestellten Schichten erfolgte zusätzlich zu der Gasphasen-Reaktion auch im wässrigen Medium. Hierbei wurde unter Bestrahlung mit UV-Licht der Abbau zweier Modell-Schadstoffe untersucht. In diesem Fall wurden die Stoffe DCA und  $\text{CHCl}_3$  ausgewählt, da diese zur wichtigen Klasse der halogenierten Kohlenwasserstoffe gehören. Häufig sind diese Substanzen in der Natur lange stabil und sorgen somit für eine erhebliche Verschmutzung der Umwelt. Die aus diesen Versuchen erhaltenen Photoneneffizienzen  $\xi$  dienen zur Quantifizierung der photokatalytischen Eigenschaften der  $\text{TiO}_2$  Schichten auf den unterschiedlichen Metallsubstraten.

#### Chloroform-Abbau

Der Abbau von  $\text{CHCl}_3$  aus einer verdünnten wässrigen Kaliumnitrat-haltigen Lösung erfolgte bei pH 8. Dieser pH-Wert wurde mit Sorgfalt ausgewählt, da hier keinerlei unerwünschte Nebenreaktionen der Metallsubstrate mit dem Medium zu erwarten waren. Aluminium bildet allerdings in einem stark sauren oder basischen Medium keine stabile Passivierungsschicht aus, daraus resultiert eine stetige Korrosion des Metalls unter Bildung von Wasserstoff.(79)



Darüber hinaus zeigen bisherige Studien eine steigende photokatalytischen Abbaurate mit steigendem pH-wert. Kormann et al. zeigten in ihrer Studie, dass ein Maximum der Abbaurate von Chloroform bei einem pH-Wert von 8-11 aufzufinden ist.(33) Lindner zeigt allerdings, dass bei pH 11 ein Maximum zu erwarten ist.(80) Dieser pH-Wert konnte in dieser Arbeit jedoch nicht verwendet werden, da sich bei diesem pH-Wert die Schichten auf Aluminium ablösen.

Die Konzentrationsveränderungen während der Messung wurden über zwei Methoden bestimmt, zum einen mittels der pH-Stat Methode, zum anderen über HPIC-Analyse.

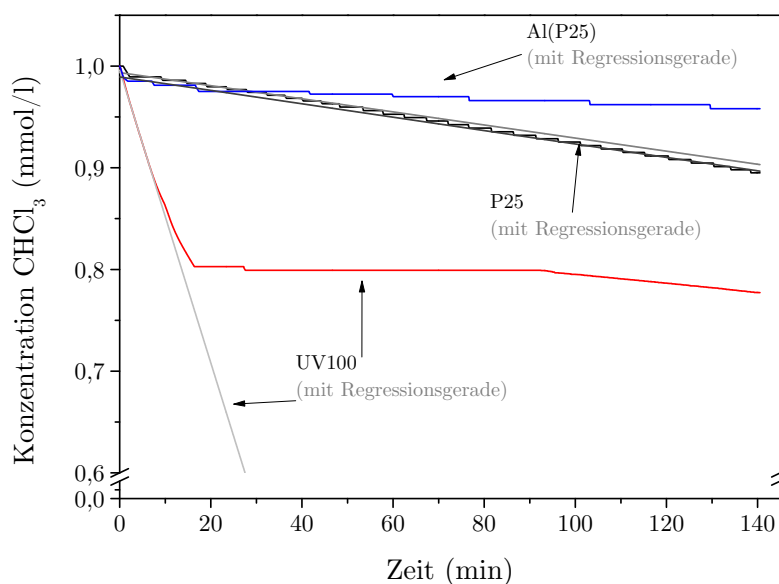


Abbildung 4.10: Auftragung der  $\text{CHCl}_3$ -Konzentration (1 mM  $\text{CHCl}_3$ , pH 8, 0,25 l Volumen) als Funktion der Belichtungszeit einer  $\text{TiO}_2$  Schicht auf Aluminium (Al(P25)) sowie von P25 und UV100 in Suspension. Die  $\text{CHCl}_3$ -Konzentration wurde mit Hilfe der pH-Stat Methode bestimmt. Über die Anfangssteigung der Ausgleichsgeraden (graue Linie) wurde die Abbaurrate  $\frac{dc}{dt}$  bestimmt.

Bei ersterer Methode wird der aufgrund der  $\text{HCl}$ -Bildung während des photokatalytischen  $\text{CHCl}_3$ -Abbaus sinkende pH-Wert während der Messung durch Zugabe von  $\text{NaOH}$  konstant gehalten. Durch die Messung des Volumens an Lauge, welche über einen Dosimetern automatisch dazu titriert wird, kann somit unmittelbar die abgebaute  $\text{CHCl}_3$  Konzentration bestimmt werden. Abbildung 4.10 zeigt einen typischen Verlauf einer Messung mit sinkender  $\text{CHCl}_3$  Konzentration, ermittelt aus den zutitrierten  $\text{OH}^-$  Ionen, als Funktion der Reaktionszeit. Die typische Stufenform der Messkurve kann zum einen durch die relativ hohe Konzentration der eingesetzten Natronlauge von 100 mM im Vergleich zur Konzentration des Schadstoffes aber auch durch ein minimales Dosiervolumen der Titriereinheit erklärt werden. Zusätzlich wird die Konzentration an  $\text{Cl}^-$ -Ionen in der Lösung über die Ionenchromatografie bestimmt. Aus dieser Messung können ebenfalls Rückschlüsse auf die Konzentration des abgebauten  $\text{CHCl}_3$  gezogen werden. In beiden

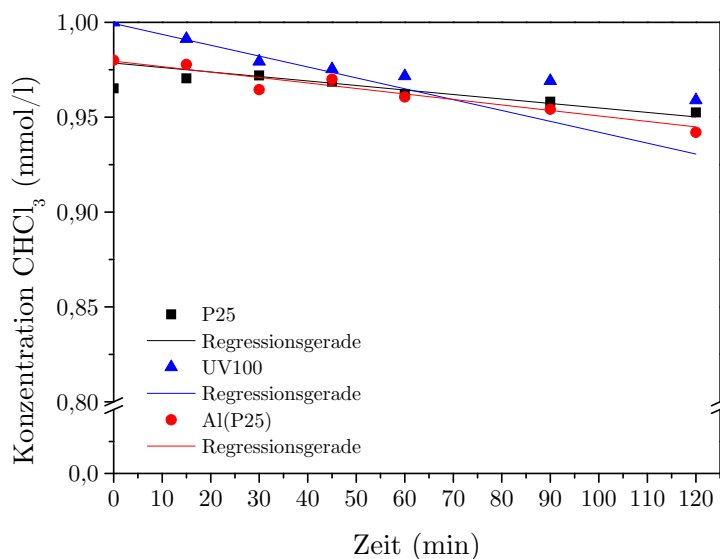
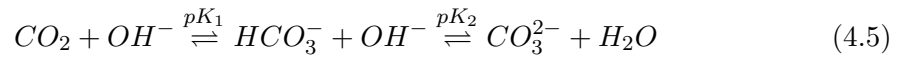
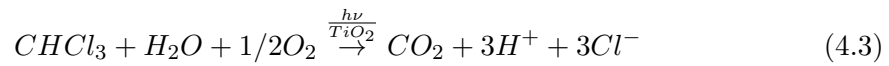


Abbildung 4.11: Auftragung der  $\text{CHCl}_3$ -Konzentration (1 mM  $\text{CHCl}_3$ , pH 8, 0,25 l Volumen) als Funktion der Belichtungszeit einer  $\text{TiO}_2$  Schicht auf Aluminium (Al(P25), rote Punkte) sowie von P25 (schwarze Quadrate) und UV100 (blaue Dreiecke) in Suspension. Die  $\text{CHCl}_3$ -Konzentration wurde mit Hilfe der HPIC Analyse bestimmt. Über die Anfangssteigung der Ausgleichsgeraden (durchgezogene Kurven) wurde die Abbaurrate  $\frac{dc}{dt}$  bestimmt.

Fällen muss die Stöchiometrie des photokatalytischen Abbaus beachtet werden. Die aus der  $\text{Cl}^-$  Konzentration bestimmte  $\text{CHCl}_3$  Konzentration, welche über die HPIC bestimmt wurde, ist in Abbildung 4.11 als Funktion der Belichtungszeit aufgetragen. Auch hier ist eine sinkende Konzentration als Funktion der Bestrahlungszeit zu erkennen. In beiden Fällen wurde, um die Abbaurrate besser bestimmen zu können, eine Ausgleichsgerade berechnet und deren Steigung bestimmt. Die pH-Stat Methode wird verwendet, um die  $\text{CHCl}_3$  Konzentrationsänderungen kontinuierlich zu bestimmen. Hierfür wird der pH-Wert konstant gehalten und aus dem Volumen der dazu titrierten Lauge (NaOH) wird die Konzentration produzierter Protonen ( $\text{H}^+$ ) bestimmt. Die Abbaureaktion von  $\text{CHCl}_3$  ist in Gleichung 4.3 angegeben:



Das so gebildete Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) liegt in wässriger Lösung bei  $6.3 < \text{pH} < 10.3$  hauptsächlich als Hydrogencarbonat-Anion ( $\text{HCO}_3^-$ ) vor (Gleichung 4.5). Dies führt zu einem zusätzlichen Korrekturterm zur Berechnung der  $\text{CHCl}_3$ -Konzentration (siehe Gleichungen 4.6 und 4.7) über die pH-Stat Methode. (81, 33)

$$n(\text{pH}) = 3 + \frac{1}{1 + 10^{6.3 - \text{pH}}} + \frac{1}{1 + 10^{10.3 - \text{pH}}} \quad (4.6)$$

$$-\frac{d[\text{CHCl}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt \cdot n(\text{pH})} \quad (4.7)$$

Unter der Annahme konstanter Reaktionsbedingungen, wie Belichtungsintensität und Temperatur, repräsentiert die Photoneneffizienz die minimale Quanteneffizienz, wenn die Streuung der Photonen ausgeschlossen wird. Die Photoneneffizienz  $\xi$  ist das Verhältnis zwischen der Abbaurate  $\frac{dc}{dt}$ , bestimmt aus der Steigung der Ausgleichsgeraden, und dem eingestrahnten Photonenfluss. Dieser Zusammenhang wird durch Gleichung 4.8 gegeben.

$$\xi = \frac{V \cdot N_A \cdot h \cdot c}{I \cdot \lambda \cdot A} \cdot \frac{dc}{dt} \quad (4.8)$$

V ist hierbei das Volumen der Lösung [ $\text{m}^3$ ],  $N_A$  ist die Avogadro-Konstante ( $6,022 \times 10^{23}$  1/mol),  $h$  ist das Plancksche Wirkungsquantum ( $6,626 \times 10^{-34}$  Js),  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit ( $2,99 \times 10^8$  m/s),  $A$  ist die bestrahlte Fläche [ $\text{m}^2$ ],  $I$  ist die Lichtintensität des eingestrahnten Lichts [ $\text{W}/\text{m}^2$ ] und  $\lambda$  ist die eingestrahlte Wellenlänge [ $10^{-9}$  m]. Aus Abbildung 4.10 ergibt sich eine Abbaurate für die Al(P25) Schicht ermittelt über die



pH-Stat Methode von  $1,09 \times 10^{-8}$  mol/sm<sup>3</sup>. Daraus wird unter Anwendung der Gleichungen 4.8 und 4.7 eine Photoneneffizienz von  $\xi=0,74\%$  ermittelt. Andererseits wird über die HPIC Analyse eine Abbaurrate für CHCl<sub>3</sub> von  $5,11 \times 10^{-9}$  mol/sm<sup>3</sup> ermittelt, wie aus Abbildung 4.11 entnommen werden kann. Hieraus wird eine Photoneneffizienz von  $\xi=1,26\%$  berechnet. In Abbildung 4.12 sind die aus der pH-Stat Methode und mittels HPIC Analyse ermittelten Photoneneffizienzen  $\xi$  des CHCl<sub>3</sub>-Abbaus von UV100 im Vergleich zu UV100 Schichten auf den verschiedenen Metallsubstraten und auf Glas dargestellt.

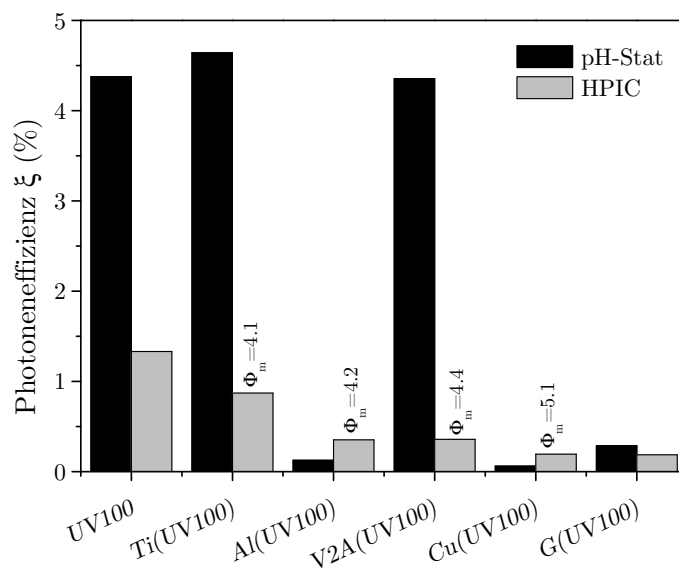


Abbildung 4.12: Photoneneffizienzen des CHCl<sub>3</sub>-Abbaus (1 mM CHCl<sub>3</sub>, pH 8, 0,25 l Volumen) der mit UV100 auf unterschiedlichen Substraten hergestellten Schichten unter Bestrahlung mit UV-Licht. Die Photoneneffizienz wurde anhand der pH-Stat Methode (schwarze Balken) und HPIC Analyse (graue Balken) bestimmt. Als Substrate wurden Titan(Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A), Kupfer (Cu) und Glas (G) verwendet, wobei die Austrittsarbeit der Metall-Rückkontakte ebenfalls angegeben ist. UV100 wurde als Referenz in Suspension gemessen.

Der Vergleich der über die pH-Stat Methode ermittelten Photoneneffizienzen zeigt, dass die UV100 Schichten hergestellt auf Titan und Stahl ähnliche Effizienzen wie die UV100 Suspension haben. Jedoch zeigen die Beschichtungen auf Aluminium, Kupfer

und Glas sehr viel geringere Aktivitäten. Wie in Abbildung 4.12 zu erkennen ist, zeigt die Berechnung der Photoneneffizienz über die HPIC Analyse einen vollkommen unterschiedlichen Trend. Hier ist die UV100 Suspension aktiver als die Beschichtungen und zwischen diesen besteht nur ein geringer Unterschied in Bezug auf das verwendete Substrat. Der Vergleich der über die beiden Methoden ermittelten Photoneneffizienzen der M(UV100) Schichten und der UV100 Suspension zeigt eine deutliche Abweichung der Werte voneinander. Für UV100 und die M(UV100) Schichten werden über die pH-Stat Methode etwa vier- bis fünfmal höhere Photoneneffizienzen ermittelt als dies bei der HPIC Analyse der Fall ist. In der Literatur wird für UV100 über die pH-Stat Methode eine Photoneneffizienz von etwa 1%(80) erhalten welche stark von der hier erhaltenen Effizienz von  $\xi=4,37\%$  abweicht. Allerdings zeigt sich beim Vergleich der aus der HPIC ermittelten Effizienzen mit der Literatur eine bessere Übereinstimmung. Lindner ermittelte für UV100 eine Effizienz von etwa  $\xi=1,5\%$ (80) und in dieser Arbeit wurde eine ähnliche Effizienz von  $\xi=1,28\%$  ermittelt.

In Abbildung 4.13 sind die über die pH-Stat Methode und HPIC Analyse ermittelten Photoneneffizienzen der P25 Beschichtungen auf den verschiedenen Substraten im Vergleich zu einer P25 Suspension dargestellt. In diesem Fall zeigen die Filme auf den Stahl- und Glas-Substraten über die pH-Stat Methode geringere Aktivitäten als auf Titan, Aluminium und Kupfer. Letztere weisen eine ähnliche Effizienz auf wie die P25 Suspension. Aus den über die HPIC Analyse ermittelten Photoneneffizienzen zeigt sich, wie in Abbildung 4.13 dargestellt, dass die Beschichtungen auf den Metallen höhere Aktivitäten aufweisen als die P25 Suspension und der Film auf Glas. Der Vergleich der über beide Methoden bestimmten Effizienzen zeigt somit erneut starke Abweichungen. Allerdings ist hier durchgehend die anhand der HPIC Analyse ermittelte Aktivität der M(P25) Schichten höher als die über die pH-Stat Methode ermittelten Effizienzen. Entgegen dem Verhalten von UV100 werden für die P25 Suspension über beide Methoden übereinstimmende Aktivitäten von  $\xi(\text{pH-Stat})=0,67\%$  bzw.  $\xi(\text{HPIC})=0,61\%$  erhalten. In einer Studie von Kormann et al. wurde bei pH 8 eine Photoneneffizienz von etwa

$\xi(\text{pH-Stat})=0,8\%$  erhalten, welche eine gute Übereinstimmung mit der hier erhaltenen Effizienz zeigt.(33) Die auf Glas hergestellten  $\text{TiO}_2$  Schichten zeigen sowohl für UV100 als auch für P25 ebenfalls gute Übereinstimmungen der über die pH-Stat und HPIC Analyse ermittelten Effizienzen, wie in den Abbildungen 4.12 und 4.13 dargestellt ist.

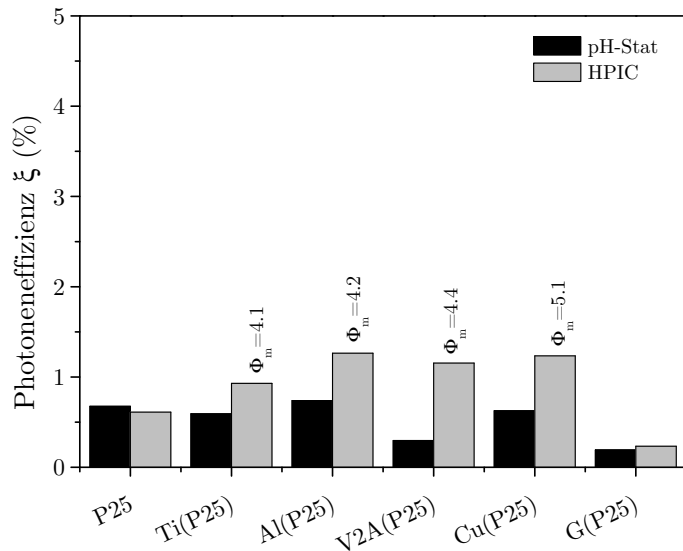


Abbildung 4.13: Photoneneffizienzen des Abbaus von  $\text{CHCl}_3$  (1 mM  $\text{CHCl}_3$ , pH 8, 0,25 l Volumen) der mit P25 hergestellten Schichten auf den unterschiedlichen Substraten unter Bestrahlung mit UV-Licht. Die Abbaurate wurde sowohl aus der pH-Stat Methode (schwarze Balken), als auch aus der HPIC Analyse (graue Balken) ermittelt. Als Substrate wurden Titan(Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A), Kupfer (Cu) und Glas (G) verwendet und die entsprechenden Austrittsarbeiten der Metalle sind oberhalb der Balken dargestellt. P25 wurde als Referenz in Suspension gemessen.

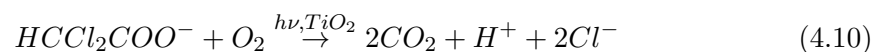
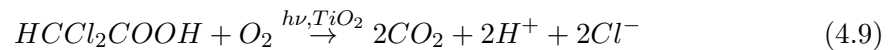
### DCA-Abbau

Der Abbau von DCA wurde zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der über Tauchbeschichtungen hergestellten Schichten verwendet. In einer Studie von Lindner et al. wurde ein pH-Wert Optimum bei pH 3 gefunden.(82) Allerdings war die Messung bei diesem pH-Wert für die Beschichtungen auf Aluminium und Kupfer nicht möglich, da

sich die Beschichtungen ablösten und für die Metalle unerwünschte Nebenreaktionen mit dem Medium zu erwarten waren. Daher wurden die Abbautests bei pH 8 durchgeführt, bei dem sowohl die Beschichtungen als auch die Metallsubstrate stabil waren. Allerdings sind die TiO<sub>2</sub> Suspensionen bei diesem pH-Wert nicht stabil, da sich während der Zeit, die für die Einstellung des Absorptionsgleichgewichts benötigt wurde, Agglomerate in der Lösung bildeten. Daher konnten die Abbauraten der Pulver nur bei pH 3 gemessen werden und werden im Folgenden mit den Abbaueversuchen von den Ti(TiO<sub>2</sub>) Schichten verglichen, welche auch bei einem sauren pH-Wert möglich waren.

Ein typischer Verlauf der DCA<sup>-</sup>-Konzentration, berechnet aus der pH-Stat Methode, als Funktion der Belichtungszeit ist in Abbildung 4.14 (a) gezeigt. Die typische Stufenform der Messkurve kann zum einen durch ein minimales Dosiervolumen der Titrier Einheit aber auch durch die im Bezug auf die DCA-Konzentration relativ hohe Konzentration der eingesetzten Natronlauge erklärt werden. Die Anfangssteigung wurde zur Bestimmung der Abbaurates  $\frac{dc}{dt}$  verwendet. Mittels HPIC wurde zusätzlich zur pH-Stat Methode die Konzentration an DCA<sup>-</sup>-Anionen bestimmt. Abbildung 4.14 (b) zeigt den Verlauf dieser Konzentration über die Zeit. Auch in diesem Fall wurde die Abbaurates über lineare Regression bestimmt.

In Abbildung 4.15 sind zudem die ermittelten DCA<sup>-</sup> Konzentrationen als Funktion der Belichtungszeit von den UV100- und P25-Suspensionen bei pH 3 dargestellt, wobei (a) die über die pH-Stat Methode und (b) die über die HPIC Analyse ermittelten Verläufe zeigt. Die Photoneneffizienzen der Pulver und Schichten wurden anhand von Gleichung 4.8 unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der Abbaureaktion bestimmt. Die Abbaureaktion von DCA und dessen Anion ist in den Gleichungen 4.9 und 4.10 angegeben:



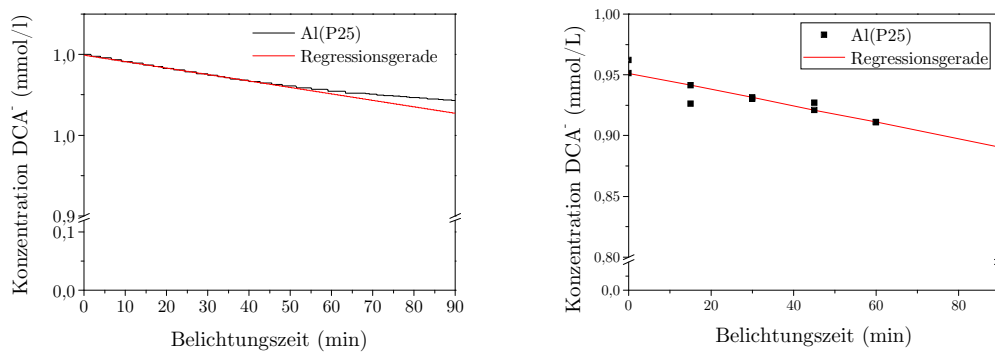


Abbildung 4.14: Typischer Verlauf der  $\text{DCA}^-$ -Konzentration als Funktion der Belichtungszeit einer  $\text{TiO}_2$  Schicht auf Aluminium (Al(P25)). Die Konzentration der  $\text{DCA}^-$ -Ionen am Anfang der Messung betrug 1 mM. (a) zeigt den über die pH-Stat Methode ermittelten Verlauf der  $\text{DCA}^-$ -Konzentration (schwarze Kurve). Über die Anfangssteigung der Ausgleichsgeraden (rote Linie) wurde die Abbaurate  $\frac{dc}{dt}$  bestimmt. (b) stellt den über die HPIC Analyse ermittelten Verlauf der  $\text{DCA}^-$ -Konzentration als Funktion der Belichtungszeit (schwarze Quadrate) dar. Über die Steigung der Regressionsgeraden (rote Linie) wurde die Abbaurate  $\frac{dc}{dt}$  bestimmt.

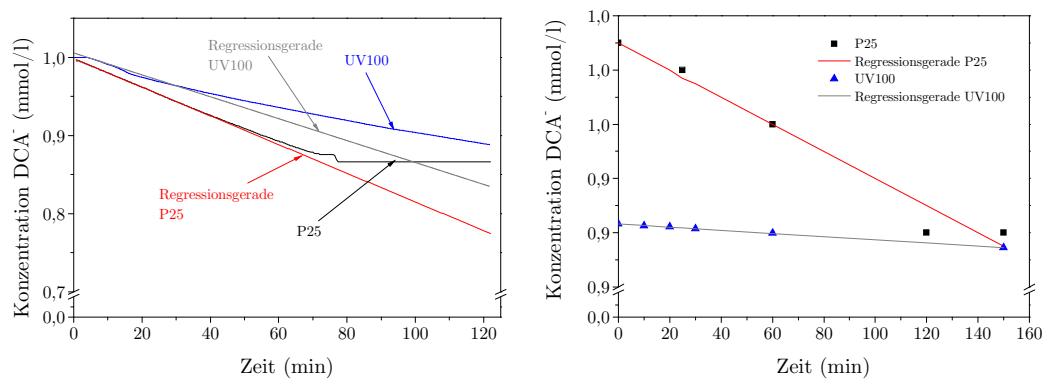


Abbildung 4.15: Auftragung der  $\text{DCA}^-$ -Konzentration als Funktion der Belichtungszeit. Der Abbau von DCA (Ausgangskonzentration 1 mM) erfolgte bei pH 3. (a) Der Verlauf der über die pH-Stat Methode ermittelten Konzentration ist für die UV100 Suspension in blau und für die P25 Suspension in schwarz dargestellt. Die Abbauraten wurden in beiden Fällen über die Steigung der Regressionsgeraden bestimmt. (b) Zusätzlich wurde die  $\text{DCA}^-$ -Konzentration mit Hilfe der HPIC Analyse bestimmt, wobei die ermittelten Werte der P25 Suspension (schwarze Quadrate) und der UV100 Suspension (blaue Dreiecke) dargestellt sind. Über die Anfangssteigung der Regressionsgeraden (rote Linie für P25 und graue Linie für UV100) wurden die jeweiligen Abbauraten  $\frac{dc}{dt}$  bestimmt.

Die Konzentration an  $H^+$  steigt mit der Belichtungszeit und somit auch die Menge an dazugegebener NaOH. Mit Hilfe der pH-Stat Methode kann somit die Abbaurate von  $DCA^-$  bestimmt werden, welche für die Al(P25) Schicht  $6,66 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^3\text{s}$  betrug. Die über die HPIC bestimmte Abbaurate der Al(P25) Schicht betrug  $9,13 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^3\text{s}$ , somit können unter Anwendung von Gleichung 4.8 die Photoneneffizienz  $\xi(\text{pH-Stat})=0,41\%$  bzw.  $\xi(\text{HPIC})=1,12\%$  bestimmt werden. In Abbildung 4.16 sind die aus der pH-Stat Methode und HPIC Analyse erhaltenen Photoneneffizienzen der UV100 Schichten auf den unterschiedlichen Substraten bei pH 8 dargestellt.

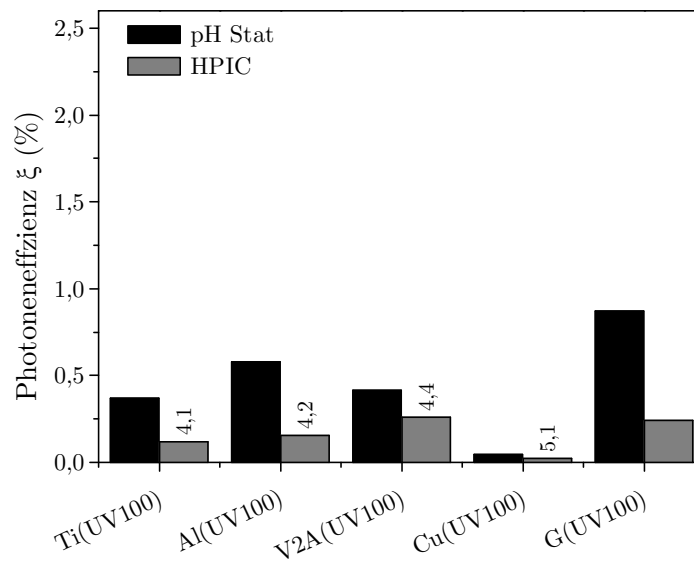


Abbildung 4.16: Auftragung der Photoneneffizienzen des DCA-Abbaus (1 mM DCA, pH 8, 250 ml Gesamtvolumen) der einzelnen UV100 Beschichtungen. Die Schichten wurden mittels UV100 auf den folgenden Substraten hergestellt: Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A), Kupfer (Cu) und Glas (G). Dargestellt sind die aus der pH-Stat Methode (schwarze Balken) und HPIC Analyse (graue Balken) erhaltenen Photoneneffizienzen. Des weiteren ist die Austrittsarbeit der Metalle angegeben.

In Abbildung 4.17 sind die aus der pH-Stat Methode und HPIC Analyse erhaltenen Photoneneffizienzen der P25 Schichten auf den unterschiedlichen Substraten bei pH 8 dargestellt.

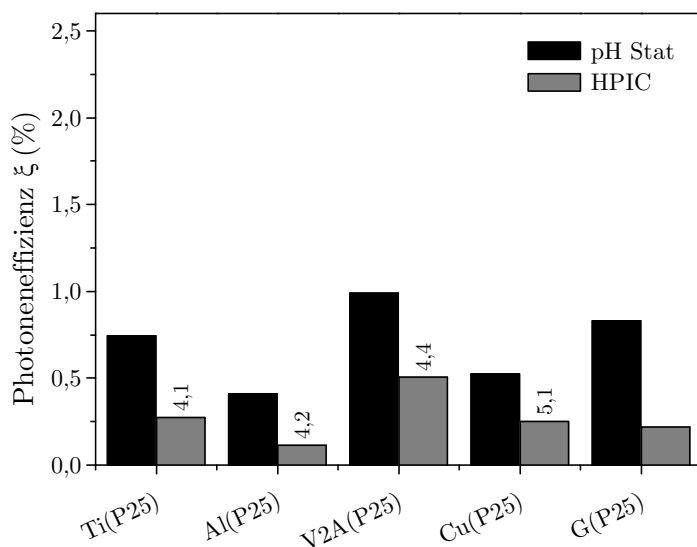


Abbildung 4.17: Auftragung der Photoneneffizienzen des DCA-Abbaus (1 mM DCA, pH 8, 250 ml Gesamtvolumen) der einzelnen P25 Beschichtungen. Die Schichten wurden mittels P25 auf den folgenden Substraten hergestellt: Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A), Kupfer (Cu) und Glas (G). Dargestellt sind die aus der pH-Stat Methode (schwarze Balken) und HPIC Analyse (graue Balken) erhaltenen Photoneneffizienzen. Außerdem ist die Austrittsarbeit der Metalle angegeben.

Die M(UV100) Schichten zeigen im Vergleich zu den M(P25) Schichten deutlich geringere Photoneneffizienzen. Im Bezug auf den Einfluss des Metall-Rückkontaktes auf die Aktivität kann kein eindeutiger Trend wie beim Abbau von Acetaldehyd festgestellt werden. Der Vergleich der aus der pH-Stat Methode und aus der HPIC Analyse berechneten Photoneneffizienzen zeigt, wie schon beim Abbau von  $\text{CHCl}_3$ , stark abweichende Aktivitäten für die einzelnen Schichten. Die aus der pH-Stat Methode berechneten Effizienzen der UV100 Schichten sind doppelt bis viermal höher als die aus der HPIC Analyse ermittelten Aktivitäten. Ein ähnlicher Unterschied von doppelt bis viermal so hohen Effizienzen wird auch für die P25 Schichten erhalten. Die  $\text{TiO}_2$  Beschichtungen auf Glas zeigen eine ähnliche Aktivität wie die M( $\text{TiO}_2$ ) Schichten.



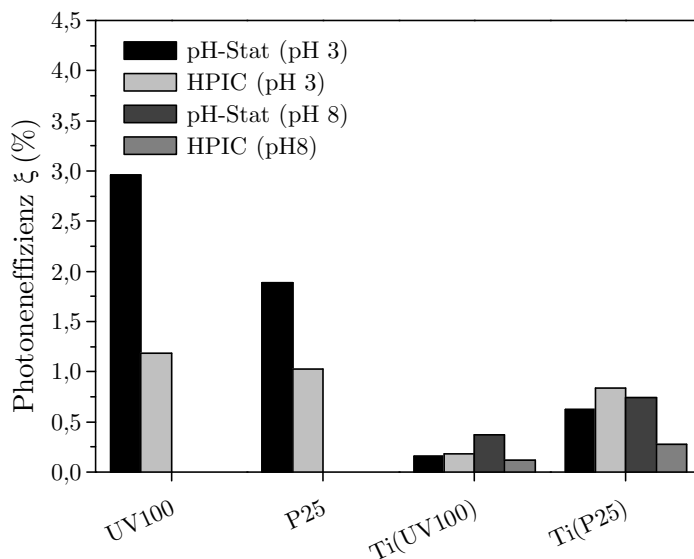


Abbildung 4.18: Gegenüberstellung der Photoneneffizienzen des DCA-Abbaus (1 mM DCA, 250 ml Gesamtvolumen) von P25 und UV100 Schichten auf Titansubstraten bei unterschiedlichen pH-Werten sowie der P25 und UV100 Suspensionen bei pH 3. Die aus der pH-Stat Methode berechneten Effizienzen sind bei pH 3 in Schwarz und bei pH 8 in dunkelgrau dargestellt. Die aus der HPIC Analyse berechneten Photoneneffizienzen sind bei pH 3 in hellgrau und bei pH 8 in grau dargestellt.

Der pH-Wert beeinflusst die photokatalytische Aktivität auf Grund der sich ändernden Adsorptionsfähigkeit der  $\text{DCA}^-$ -Ionen an der  $\text{TiO}_2$  Oberfläche. Bei pH 3 sind laut bisheriger Studien die höchsten Abbauraten zu erwarten. Die Messung bei pH 3 ist jedoch bei den Beschichtungen auf Kupfer und Aluminium nicht möglich, da sich diese unter sauren Bedingungen teilweise schon während der ersten Messung ablösen. Dies machte die Messung der Abbaurate von DCA bei pH 8 nötig, bei dem alle Schichten stabil auf den Substraten haften. Um den Vergleich zu Literaturwerten herstellen zu können, wurden einige Messungen auf Titansubstraten bei pH 3 wiederholt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Zudem war die Messung von Suspensionen bei pH 8 in diesem System nicht möglich, da die  $\text{TiO}_2$  Partikel agglomerierten und somit die Photoneneffizienz nicht bestimmt werden konnte.

Die Photoneneffizienzen der P25 und UV100 Suspension wurden in der Literatur bereits häufig bestimmt, wobei die hier ermittelten Werte jedoch deutlich niedriger sind. Für P25 wird eine Effizienz von 4% bei pH 3 angegeben, während für UV100 eine Effizienz von 15%<sup>1</sup> bei dem gleichen pH-Wert angegeben wird.(80) Die hier gemessenen Aktivitäten liegen bei pH 3 bei  $\xi(\text{pH-Stat})=1,89\%$  für P25 und  $\xi(\text{pH-Stat})=2,96\%$  für UV100. Bei einem neutralen pH-Wert wurde für beide TiO<sub>2</sub> Pulver eine Photoneneffizienz von etwa 0,5% angegeben.(80) In einer weiteren Studie wurde zudem die Photoneneffizienz von P25 bzw. UV100 Schichten auf Glas bei pH 3 untersucht. Hierbei wurden über die pH-Stat Methode Photoneneffizienzen von 0,5-0,6% für die P25 und UV100 Schichten auf Glas erhalten.(83) Im Vergleich dazu zeigen die Schichten auf Titan bei pH 3 Effizienzen  $\xi(\text{pH-Stat})$  von 0,62% für Ti(P25) und für Ti(UV100) von 0,16%. Die Ti(P25) Schicht erzielt somit eine ähnliche Effizienz wie die P25 Schicht auf Glas aus der Studie von Tschirch. Allerdings erzielt die Ti(UV100) Schicht eine geringere Effizienz als die UV100 Schicht auf Glas. Die über die pH-Stat Methode bestimmte Effizienz der in dieser Arbeit hergestellten G(TiO<sub>2</sub>) Schichten liegt bei etwa 0,8-0,9%, wobei diese Effizienz bei pH 8 bestimmt wurde. Allerdings zeigt sich auch hier im Vergleich zu den Literaturwerten, dass bei pH 8 eine geringfügig höhere Effizienz erzielt wurde als bei pH 3 erzielt werden konnte.

#### **Photoelektrokatalytischer DCA-Abbau an Titandioxidelektroden**

Unter atmosphärischen Bedingungen besitzen die Metallsubstrate eine Oxidschicht. Diese ist nur wenige Nanometer dick, jedoch kann sie bereits einen Einfluss auf den Metall-Halbleiter-Kontakt aufweisen. Speziell Aluminiumoxid kann hierbei als Sperrschicht fungieren. Um einen Effekt dieser Schicht auf die photokatalytischen Eigenschaften der TiO<sub>2</sub> Filme zu evaluieren wurde der DCA-Abbau unter Anlegen einer geringen Hilfsspannung wiederholt. Die Spannung diente der Überbrückung von eventuell vorhandenen Schwellspannungen durch die Metalloxidschichten. In Abbildung 4.19 sind die ermittelten Photoneneffizienzen  $\xi$  von P25-Filmen auf den unterschiedlichen Metallsubstraten für den

---

<sup>1</sup>alle hier angegebenen Literaturwerte wurden über die pH-Stat Methode bestimmt

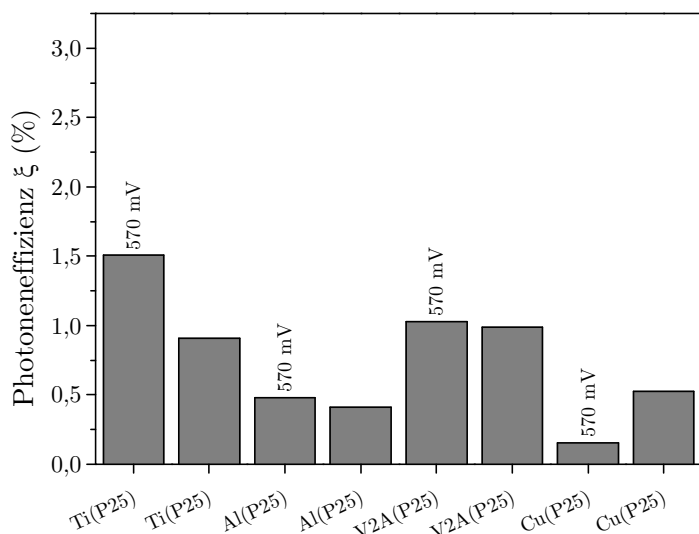


Abbildung 4.19: Auftragung der Photoneneffizienz des photoelektrokatalytischen DCA-Abbaus (1 mM DCA, pH 8) von P25 Filmen auf unterschiedlichen Substraten. Im Vergleich sind jeweils die Werte unter Anlegen einer Hilfsspannung (570 mV vs. NHE) und ohne angegeben. Die Photoneneffizienz wurde über die pH-Stat Methode ermittelt für  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A) und Kupfer (Cu).

DCA-Abbau über die pH-Stat Methode dargestellt. Die aus der HPIC Analyse berechneten Photoneneffizienzen der M(P25) Schichten sind in Abbildung 4.20 dargestellt, wobei die Messungen unter Anlegen einer Spannung mit denen ohne Spannung vergleichend dargestellt sind.

Der Vergleich der Photoneneffizienzen mit und ohne Anlegen einer Spannung zeigt, dass es in fast allen Fällen zu einer Steigerung der Effizienz gekommen ist. Allerdings zeigt die Cu(P25) Probe eine geringere Aktivität im Gegensatz zur Messung ohne externe Spannung. Für die P25 Schichten ergibt sich somit eine absteigende Effizienz von Titan > Stahl > Aluminium > Kupfer.

In Abbildung 4.21 ist der Vergleich der über die pH-Stat Methode bestimmten Photoneneffizienzen der UV100-Filme unter Anlegen einer Hilfsspannung (570 mV vs. NHE) gegenüber der Messung ohne externe Spannungsquelle dargestellt. Wie erwartet steigert

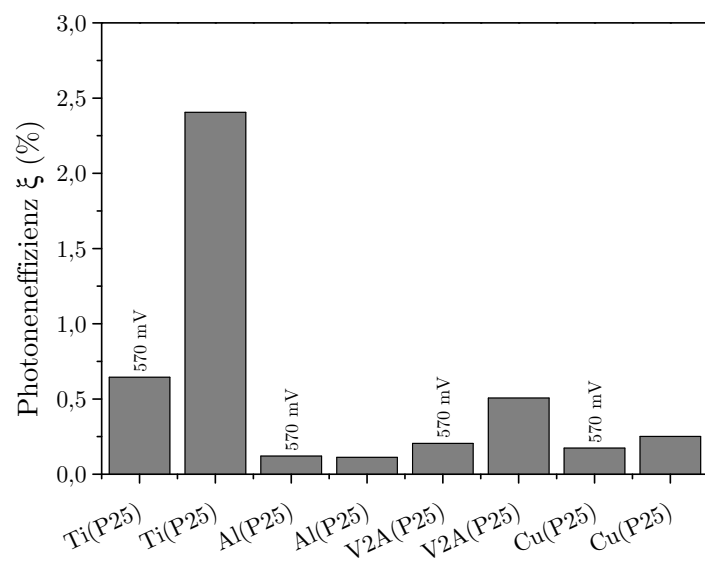
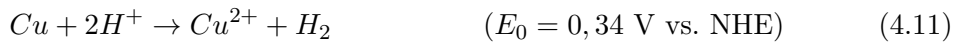


Abbildung 4.20: Auftragung der Photoneneffizienz des photoelektrokatalytischen DCA-Abbaus (1 mM DCA, pH 8) von P25 Filmen auf unterschiedlichen Substraten. Im Vergleich sind jeweils die Werte unter Anlegen einer Hilfsspannung (570 mV vs. NHE) und ohne angegeben. Die Photoneneffizienz wurde über die HPIC Analyse ermittelt für  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A) und Kupfer (Cu).

auch hier die Hilfsspannung die Aktivität der Filme. Im Gegensatz zu Cu(P25) zeigt Cu(UV100) eine stark gesteigerte Effizienz unter Anlegen von 570 mV vs. NHE. Es ergibt sich somit der folgende Trend in absteigender Effizienz: Kupfer > Titan > Aluminium > Stahl. Allerdings könnte die hohe Photoneneffizienz der Cu(UV100) Schicht ebenfalls durch eine Auflösung des Metalls zustande kommen:(79)



Dies würde ebenfalls die  $\text{H}^+$ -Ionen Konzentration beeinflussen und könnte zu einer Missinterpretation der Ergebnisse führen. Die aus der HPIC Analyse berechneten Photoneneffizienzen der M(UV100) Schichten sind in Abbildung 4.22 dargestellt, wobei die Messungen unter Anlegen einer Spannung mit denen ohne Spannung vergleichend dargestellt sind.

Beim photoelektrokatalytischen Abbau von DCA zeigt sich, wie schon beim photokatalytischen Abbau (ohne Spannung), ein signifikanter Unterschied zwischen den aus der pH-Stat und HPIC Methode bestimmten Effizienzen. Die für die M(P25) Schichten berechneten Aktivitäten aus der pH-Stat Methode sind bis zu fünfmal so hoch wie die aus der HPIC Analyse berechneten Aktivitäten. Allerdings stimmen die Effizienzen bei der Cu(P25) Schicht mit  $\xi(\text{pH-Stat})=0,15\%$  bzw.  $\xi(\text{HPIC})=0,17\%$  gut überein. Der Unterschied zwischen den Messmethoden ist bei den M(UV100) Schichten signifikant. Für die Al(UV100) Schicht zeigt sich z.B. ein Verhältnis von  $\xi(\text{pH-Stat})$  zu  $\xi(\text{HPIC})$  von 15:1. Die aus der pH-Stat Methode bestimmte Effizienz der Cu(UV100) Schicht ist sogar 56mal so hoch wie die aus der HPIC Analyse bestimmten Effizienz. Dies kann allerdings, wie oben bereits beschrieben, auf die Zersetzung des Kupfersubstrats zurückgeführt werden.

## 4.3 Elektrochemische Untersuchung

### 4.3.1 Bestimmung der Photostromdichte und Photoneneffizienz

Zur Bestimmung der Photostromdichte und der Photoneneffizienz, welche die Effektivität der Umwandlung von eingestrahltten Photonen in Ladungsträgern beschreibt, wurden

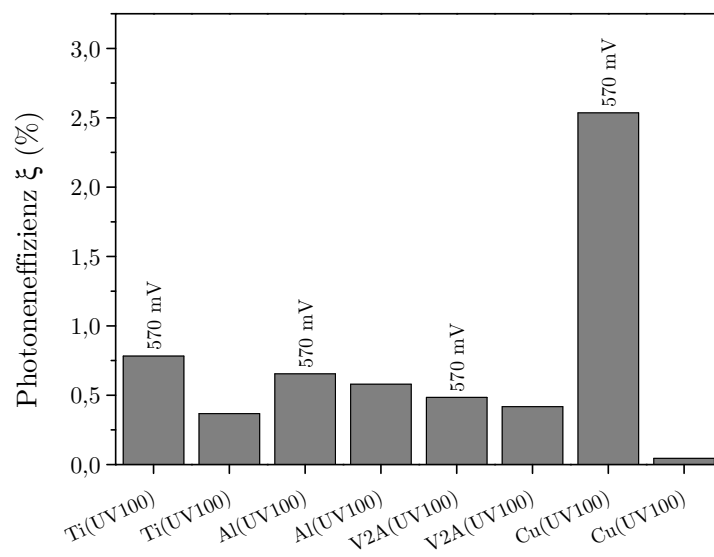


Abbildung 4.21: Auftragung der Photoneneffizienz des photoelektrokatalytischen DCA-Abbaus (1 mM DCA, pH 8) von UV100 Filmen auf unterschiedlichen Substraten. Im Vergleich sind jeweils die Werte unter Anlegen einer Hilfsspannung (570 mV vs. NHE) und ohne angegeben. Die Photoneneffizienz wurde über die pH-Stat Methode ermittelt für  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A) und Kupfer (Cu).

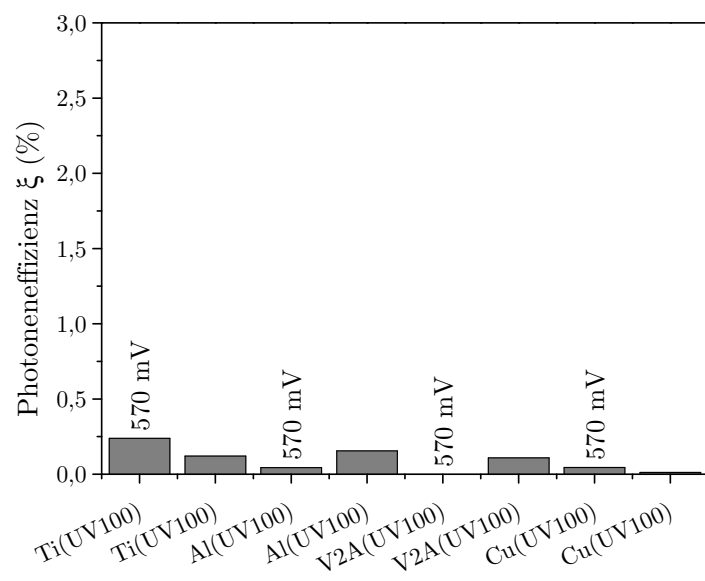


Abbildung 4.22: Auftragung der Photoneneffizienz des photoelektrokatalytischen DCA-Abbaus (1 mM DCA, pH 8) von UV100 Filmen auf unterschiedlichen Substraten. Im Vergleich sind jeweils die Werte unter Anlegen einer Hilfsspannung (570 mV vs. NHE) und ohne angegeben. Die Photoneneffizienz wurde über die HPIC Analyse ermittelt für  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A) und Kupfer (Cu).

Cyclovoltammogramme aufgezeichnet. Die Messung der Cyclovoltammetrie wurde fünfmal wiederholt und anschließend der Mittelwert der Messwerte berechnet. Dann wurde aus der Differenz von dem Strom unter Bestrahlung ( $i_{\text{Bestrahlung}}$ ) und dem Strom im Dunkeln ( $i_{\text{Dunkel}}$ ) und unter Normierung auf die Fläche der Elektrode die Photostromdichte ( $j_{\text{Photo}}$ ) bestimmt. Die Elektrodenfläche wurde durch die verwendete Messzelle vorgegeben. Diese hatte eine kreisförmige Öffnung zur Messkammer mit einem Durchmesser von 1,8 cm, woraus sich eine Fläche von  $2,54 \text{ cm}^2$  ergibt.

Ein typischer Verlauf einer Cyclovoltammetrie-Messung ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Bei dieser Probe wurden keine Signale erhalten, welche auf ein Redox-Reaktion deuten. Dies wird im Folgenden als schwaches Redox-Verhalten bezeichnet. Wie in Abbildung 4.24 ersichtlich ist, kam es jedoch bei einer zweiten Probengruppe zu Redox-Reaktionen, welche einen Peak bei etwa  $-0,15 \text{ V}$  zeigen und im Folgenden als starkes Redox-Verhalten bezeichnet werden. Ein Zusammenhang zwischen eventuellen Vorbehandlungen der Metallbleche oder der Belichtung der Proben konnte hierbei nicht hergestellt werden.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Photostromdichten werden im Folgenden die Werte immer bei  $0 \text{ V}$  vs. NHE angegeben. Dies ist ebenfalls für die Berechnung der Photoneneffizienz der Umsetzung von Licht in Ladungsträger der Fall. Die Photoneneffizienz  $\xi_{\text{Photo}}$  (siehe Gleichung 4.12) ist das Verhältnis der Photostromdichte  $j_{\text{Photo}}$  multipliziert mit der angelegten Spannung  $V_{\text{Applied}}$  abzüglich dem Elektrolysepotential der Redoxreaktion der Wasserspaltung  $V[\text{H}_2 | \text{H}_2\text{O} | \text{O}_2]$  zur eingestrahlten Lichtintensität  $I$ .(84)

$$\xi_{\text{Photo}} = \frac{(V[\text{H}_2 | \text{H}_2\text{O} | \text{O}_2] - V_{\text{applied}})j_{\text{Photo}}}{I} \quad (4.12)$$

In Abbildung 4.25 ist ein typischer Verlauf einer Cyclovoltammetrie-Messung im Dunkeln und unter Bestrahlung mit UV-Licht ( $365 \text{ nm LED}$ ,  $I=10 \text{ W m}^{-2}$ ) dargestellt. Aus der Photostromdichte wurde die Photoneneffizienz bestimmt und die Ergebnisse für  $\text{TiO}_2$  Beschichtungen auf Titan-, Stahl- und FTO-Glas wurden in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die Filme auf Kupfer und Aluminium konnten hier nicht untersucht werden, da diese sich während der Messung ablösten. Bei den Messungen der  $\text{Cu}(\text{TiO}_2)$  Proben wur-



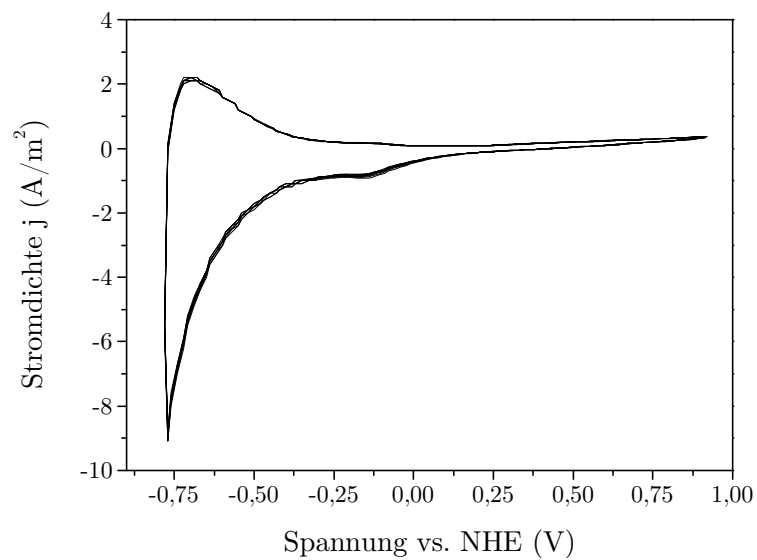


Abbildung 4.23: Typischer Verlauf eines Cyclovoltammogramms (3 M KCl, Ag/AgCl Referenzelektrode, 50 mV/s Vorschubgeschwindigkeit, pH 6,3) ohne Redox-Reaktionen. Gezeigt ist das Cyclovoltammogramm von einer Ti(P25) Schicht unter UV Bestrahlung mit  $10 \text{ W/m}^2$ , bei welcher vor dem Beschichtungsvorgang das Titanblech bei +2,1 V vs. NHE oxidiert wurde.

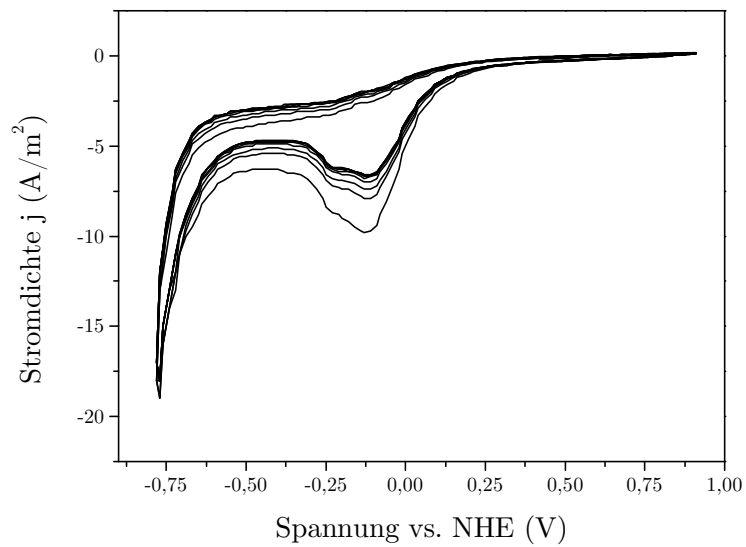


Abbildung 4.24: Typischer Verlauf einer Cyclovoltammetrie-Messung (3 M KCl, Ag/AgCl Referenzelektrode, 50 mV/s Vorschubgeschwindigkeit) mit einem Redox-Peak bei etwa -0,15 V vs. NHE. Die M(P25) Probe wurde unter UV Bestrahlung mit 10 W/m<sup>2</sup> vermessen. Vor der Beschichtung mit P25 wurde das Titanblech bei -1,9 V vs. NHE reduziert.

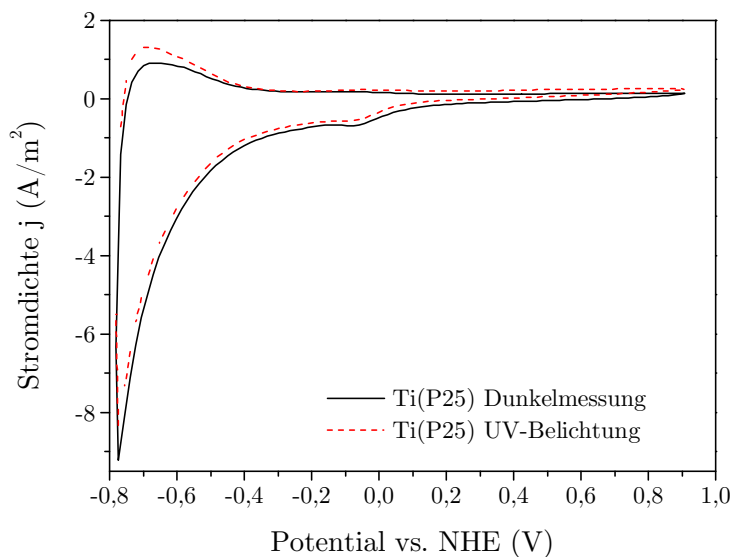


Abbildung 4.25: Darstellung einer typischen Cyclovoltammetrie-Messung (3 M KCl, Ag/AgCl Referenzelektrode, 50 mV/s Vorschubgeschwindigkeit) einer P25 Beschichtung auf Titan. Die gestrichelte rote Linie gibt die Kurve unter Bestrahlung (UV, 365 nm LED,  $10 \text{ Wm}^{-2}$ ) an und die schwarze Linie zeigt das Verhalten im Dunkeln.

den zudem nur die im Elektrolyten ablaufenden Redox-Reaktionen des Metallsubstrats beobachtet.

Ein besonderes Augenmerk bei den elektrochemischen Untersuchungen wurde auf die Ti( $\text{TiO}_2$ ) Filme gelegt, da diese im Vergleich zu den anderen Proben eine hohe Stabilität aufwiesen und zudem ein relativ einfaches System darstellen. Besonders die ebenfalls gemessenen Proben auf Stahl können schwer charakterisiert werden. Die auf der Oberfläche befindliche Metalloxidschicht aus den unterschiedlichen im Stahl enthaltenen Metallen stellt ein kompliziertes System dar. In Tabelle 4.5 sind die Photostromdichte und Photoneneffizienz von zusätzlichen P25 Schichten auf Titansubstraten aufgelistet, die Schichten wurden unter verschiedenen Bedingungen hergestellt. Hierbei sollte untersucht werden, ob die Verwendung von Wasser in der Beschichtungssuspension (A: ohne Wasser, B: mit Wasser), die Anzahl der Tauchvorgänge (fünf- oder zehnmal) während der Beschichtung oder eine vorangestellte elektrochemische Reduktion (r) oder Oxidati-

Tabelle 4.4: Auflistung der Photostromdichten  $j_{\text{Photo}}$  und der Photoneneffizienzen  $\xi_{\text{Photo}}$  von  $\text{TiO}_2$  Filmen auf Titan (Ti), Stahl (V2A) und auf FTO. Die Werte sind bei einer Vergleichsspannung von 0V vs. NHE angegeben.

Probe	Photostromdichte $j_{\text{Photo}}$ ( $\text{A}/\text{m}^2$ )	Photoneneffizienz $\xi_{\text{Photo}}$ (%)
Ti(P25)	$3,97 \cdot 10^{-2}$	0,48
Ti(UV100)	$3,73 \cdot 10^{-2}$	0,19
V2A(P25)	$-1,79 \cdot 10^{-2}$	-0,08
V2A(UV100)	$1,55 \cdot 10^{-2}$	0,06
FTO(P25)	$0,83 \cdot 10^{-2}$	0,03

on (o) der Titanbleche einen Einfluss auf die Filme haben. Auffallend ist, dass teilweise negative Photostromdichten und somit auch Photoneneffizienzen erhalten wurden. Es lässt sich jedoch, ähnlich wie schon oben beschrieben im Falle des Redox-Verhaltens, kein Zusammenhang zwischen der Beschichtungsart, den Metallsubstraten und den negativen Photostromdichten feststellen. Einige Schichten zeigten unter Bestrahlung mit UV-Licht einen geringeren Strom als im Dunkeln was durch eventuell ablaufende Prozesse an der Elektrode erklärt werden kann. Die photogenerierten Ladungsträger können an der Oberfläche der Elektrode Redox-Reaktionen eingehen und somit die Stromdichte verringern. Dies ist eine mögliche Erklärung der negativen Photostromdichten und somit auch Effizienzen für die Umsetzung von Photonen in Ladungsträger. In einigen Fällen war nach der Messung eine deutliche Veränderung der Oberfläche der Elektroden zu erkennen. So zeigte die Oberfläche der Schicht, welche dem Elektrolyten und somit der Bestrahlung mit UV-Licht ausgesetzt war, häufig eine deutlich dunklere Verfärbung als die restliche Beschichtung. Dies kann ein Indiz für die Redox-Reaktionen und damit einhergehenden Veränderungen der Oberfläche der Elektroden sein.

### **Einfluss der Belichtungsdauer auf die Photostromdichte**

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Photostromdichte von der Bestrahlungszeit der  $\text{Ti}(\text{TiO}_2)$  Schichten wurden Cyclovoltammogramme über einen Zeitraum von 60 min unter Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm, LED,  $10 \text{ Wm}^{-2}$ ) aufgezeichnet. Hierbei wurde in definierten Zeitintervallen ein Cyclovoltammogramm aufgezeichnet und die Photostromdichte und die Photoneneffizienz der Photonenumwandlung in Ladungsträger wie oben

Tabelle 4.5: Auftragung der ermittelten Photostromdichten  $j_{\text{Photo}}$  und Effizienzen für die Umsetzung von Photonen in Ladungsträger  $\xi_{\text{Photo}}$  von  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Titan bei einer Vergleichsspannung von 0V vs. NHE. Die Beschichtungen wurden unter verschiedenen Bedingungen auf Titan hergestellt, wobei zwei Beschichtungssuspensionen verwendet wurden (A: ohne Wasser, B: mit Wasser). Zudem wurde ein Teil der Titansubstrate vor der Beschichtung elektrochemisch Reduziert (r) oder Oxidiert (o). Die Anzahl der Tauchvorgänge, welche für die Beschichtung durchgeführt wurden, betrug fünf- bzw. zehnmal.

Probe	Photostromdichte $j_{\text{Photo}}$ ( $\text{A}/\text{m}^2$ )	Photoneneffizienz $\xi_{\text{Photo}}$ (%)
Ti A5	0,04	0,53
Ti A10	0,01	0,08
Ti A5r	0,07	0,80
Ti A10r	0,24	2,87
Ti B5-1	-0,30	-3,65
Ti B5-2	0,38	4,59
Ti B10-1	0,33	4,05
Ti B10-2	-0,34	-4,15
Ti B5o	0,01	0,06
Ti B10o	-0,16	-1,90
Titanblech	0,01	0,14

im Bezug auf eine Messung im Dunkeln bestimmt (siehe Gleichung 4.12). Anschließend wurde erneut eine Messung im Dunkeln (D2) durchgeführt. Die Ergebnisse von zwei exemplarischen Messungen sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Bei der TiB5o Schicht zeigt sich zunächst ein leichter Anstieg der Photostromdichte von  $0,3 \text{ A}/\text{m}^2$  auf  $0,49 \text{ A}/\text{m}^2$  nach 75 Minuten. Allerdings zeigt die zweite Messung im Dunkeln eine ähnlich hohe Photostromdichte von  $0,45 \text{ A}/\text{m}^2$  wie die Messung bei 75 Min.. Die TiB10o Schicht zeigt nach 60 Min. sogar eine negative Photostromdichte  $-0,23 \text{ A}/\text{m}^2$  und bei D2 eine positive Photostromdichte von  $0,19 \text{ A}/\text{m}^2$ . Die Photostromdichte zum Zeitpunkt D2 ist zudem höher als die unter Bestrahlung erhaltenen Photostromdichten. Dies kann, wie bereits oben beschrieben, durch an der Elektrode ablaufende Redox-Reaktionen erklärt werden. Durch die Redox-Reaktionen kann nach der Bestrahlung eine veränderten Oberfläche der Elektrode vorliegen, wodurch sich ebenfalls die Stromantwort des Systems ändert.

Tabelle 4.6: Ergebnisse zur Bestimmung der Abhängigkeit der Photostromdichte von der Bestrahlungszeit von Ti(P25) Schichten. Aufgeführt sind die Photostromdichte  $j_{Photo}$  und die Photoneneffizienz  $\xi_{Photo}$  der Umsetzung von Photonen in Ladungsträger nach definierten Zeitintervallen sowie die Werte der anschließenden Messung im Dunkeln (D2). Alle Werte werden bei einer Vergleichsspannung von 0 V vs. NHE angegeben.

Bezeichnung	Belichtungszeit (min)	Photostromdichte $j_{Photo}$ (A/m <sup>2</sup> )	Photoneneffizienz $\xi_{Photo}$ (%)
Ti B5o	0	0,30	3,6
Ti B5o	15	0,40	4,8
Ti B5o	60	0,46	5,7
Ti B5o	75	0,49	6,0
Ti B5o	D2	0,45	5,5
Ti B10o	0	0,12	1,47
Ti B10o	15	0,16	1,91
Ti B10o	60	-0,23	-2,76
Ti B10o	D2	0,19	2,26

### Einfluss der Lichtintensität auf die Photostromdichte

Der Einfluss der Lichtintensität während der Cyclovoltammetrie-Messungen wurde in weiteren Messungen bestimmt. Hierfür wurde der Photostrom bei steigender Lichtintensität gemessen. In Tabelle 4.7 sind die Photostromdichte  $j_{Photo}$  und die Photoneneffizienz  $\xi_{Photo}$  bei verschiedenen Lichtintensitäten  $I$  aufgeführt. Hieraus ist ersichtlich, dass mit sinkender Intensität des eingestrahlten UV-Lichtes die Photoneneffizienz steigt.

Die TiB5 Schicht zeigt keine Steigerung der Photostromdichte mit steigender Lichtintensität. Dies führt zu der Annahme, dass bereits bei einer Lichtintensität von 0,5 W/m<sup>2</sup> mehr Photonen eingestrahlt werden, als von der Schicht absorbiert und somit in Ladungsträger umgewandelt werden können. Die TiB10 Schicht zeigt jedoch leicht sinkende Photostromdichten von 0,2 A/m<sup>2</sup> bei 0,5 W/m<sup>2</sup> bis 0,14 A/m<sup>2</sup> bei 2,3 W/m<sup>2</sup>. Die Differenz von 0,06 A/m<sup>2</sup> kann durch Redox-Reaktionen an der Elektrodenoberfläche erklärt werden, die z.B. zu einem Abbau der TiO<sub>2</sub> Schicht führen können.

Tabelle 4.7: Ergebnisse zur Bestimmung des Einflusses der Lichtintensität  $I$  auf die Photostromdichte  $j_{Photo}$  und die Photoneneffizienz  $\xi_{Photo}$ . Dargestellt sind exemplarisch eine P25 Beschichtung auf Titan mit fünf (TiB5) und zehn (TiB10) Tauchvorgängen. Alle aufgeführten Werte sind bei einer Vergleichsspannung von 0 V vs. NHE angegeben.

Probe	Lichtintensität $I$ (W/m <sup>2</sup> )	Photostromdichte $j_{Photo}$ (A/m <sup>2</sup> )	Photoneneffizienz $\xi_{Photo}$ (%)
Ti B5	0,5	0,34	8,32
	1,0	0,27	3,33
	1,5	0,29	2,39
	2,3	0,30	1,59
Ti B10	0,5	0,20	4,81
	1,0	0,13	1,61
	1,5	0,17	1,39
	2,0	0,16	0,96
	2,3	0,14	0,73

### 4.3.2 Bestimmung des Flachbandpotentials und der Ladungsträgerdichte

Die Bestimmung des Flachbandpotentials  $E_{fb}$  und der Ladungsträgerdichte  $N_D$  erfolgte mittels Impedanzspektroskopie. Die Impedanz wurde in einem Frequenzbereich von 100 mHz bis 1 MHz unter Anlegen unterschiedlicher Spannungen bestimmt. Der Spannungsbereich ist abhängig von den Metallsubstraten und wurde mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Ein typisches Bode-Diagramm der erhaltenen Impedanz und des Phasenwinkels ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Auffällig ist hierbei, dass in einem Frequenzbereich von  $10^5$  bis  $10^6$  Hz ein ansteigender Phasenwinkel und eine ebenfalls ansteigende Impedanz beobachtet wird. Dies kann zum einen durch eine Induktivität der Probe erklärt werden, da dies ein typisches Verhalten für Spulen mit den somit vorhandenen Induktivitäten ist. Auf Grund dessen wurde im Ersatzschaltbild zusätzlich zu einem RC-Element, bestehend aus dem Widerstand der Lösung, dem Charge-Transfer Widerstand und der Kapazität der Raumladungszone, eine Spule verwendet (siehe Abbildung 4.28 (a)). Eine Induktivität zeichnet sich durch eine Aufladung der Elektrode aus, wodurch der Phasenwinkel bei Frequenzen über  $10^5$  Hz steigt. Andererseits kann der ansteigende Phasenwinkel in diesem Bereich ebenfalls durch eine so genannte Warburg Impedanz erklärt werden. Wird die Impedanz bei unterschiedlichen Spannungen untersucht, muss

die Konzentration der reduzierten und oxidierten Spezies für die gesamte Impedanz betrachtet werden. Die Konzentration dieser Spezies kann an der Grenzfläche Elektrolyt-Elektrode geringer sein als im Volumen des Elektrolyten und ist somit von der Diffusion abhängig. Die Warburg Impedanz  $Z_W$  ergibt sich aus Gleichung 4.13:(85)

$$Z_W = \sigma_0 \cdot \frac{\tanh \delta_N \sqrt{\frac{i\omega}{D}}}{\sqrt{i\omega}} \quad (4.13)$$

mit:

$$\delta_N = 1,6 \cdot D^{1/3} \nu^{1/6} \omega_r^{-1/2} \quad (4.14)$$

$\sigma_0$  ist die Funktion der Reaktionsrate des Redoxprozesses,  $D$  ist die Diffusionskonstante,  $\nu$  ist die Viskosität der Lösung,  $\omega_r$  ist die Winkelgeschwindigkeit der Elektrode für den Fall einer rotierenden Scheibenelektrode.

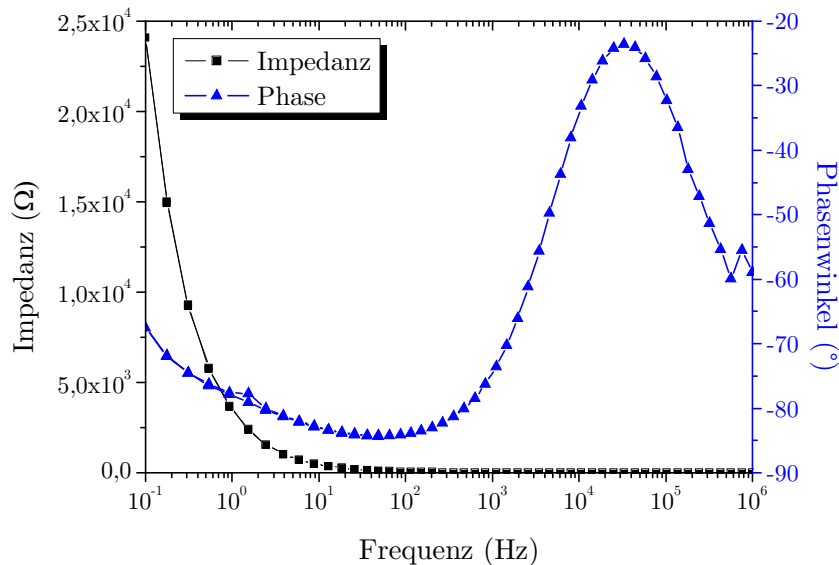


Abbildung 4.26: Bode Diagramm einer P25 Probe auf Titan bei -17 mV vs. NHE (3 M KCl, 25°C, pH 6,3). Die Impedanz (schwarze Rechtecke) und die Phase (blaue Dreiecke) sind als Funktion der Frequenz aufgetragen.

In Abbildung 4.27 ist die Abhängigkeit des Phasenwinkels von der Frequenz bei unter-



schiedlichen angelegten Spannungen dargestellt. Es ist deutlich, dass bei einer konstanten Frequenz mit steigender Spannung der Phasenwinkel abnimmt. Bei einer Frequenz über  $10^5$  Hz zeigt sich auch hier das induktive Verhalten, welches entweder durch eine Spule oder Warburg Impedanz erklärt werden kann. Außerdem lässt sich erkennen, dass nur ein Maxima der Kurve und somit nur ein Widerstand vorhanden ist. Dies ist in Übereinstimmung mit dem in Abbildung 4.28 gezeigten Ersatzschaltbild. Eine Metalloxidschicht auf dem Metallsubstrat würde zu einem weiteren Widerstand in dieser Region führen und somit zu einem zweiten Maxima der Kurve.

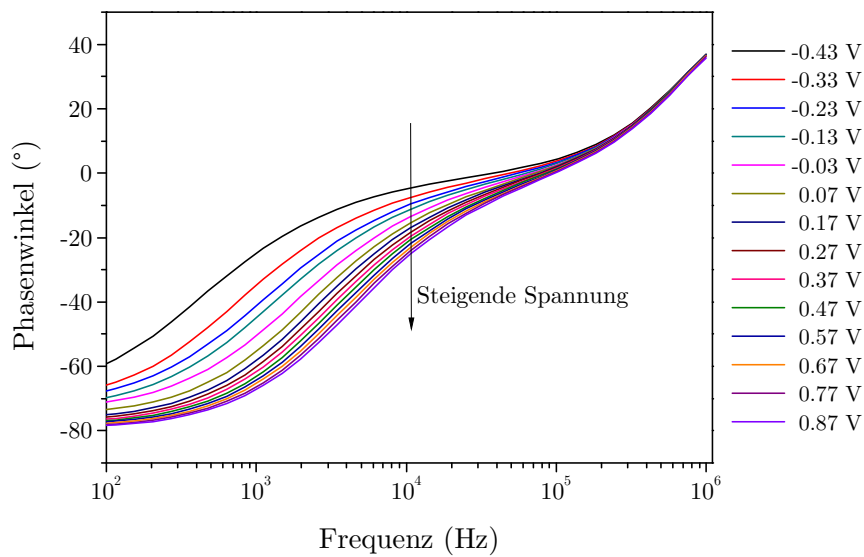


Abbildung 4.27: Auftragung des Phasenwinkels als Funktion der Frequenz in Abhängigkeit von der angelegten Spannung (alle angegeben gegen NHE). Gezeigt wird eine Ti(P25) Schicht in 3 M KCl (pH 6,3) bei Raumtemperatur.

Im Bereich zwischen  $10^3 \text{ Hz} \leq f < 10^5 \text{ Hz}$  erfolgt die Verschiebung des Phasenwinkels durch den Widerstand  $R_L$ . Das Ersatzschaltbild aus Abschnitt 2.3.1 wurde (a) durch eine Warburg Impedanz und (b) durch eine Spule (L) erweitert und ist in Abbildung 4.28 dargestellt. Da beide Elemente nur bei hohen Frequenzen von über  $10^5$  Hz auftreten erfolgt im Folgenden die mathematische Anpassung der Impedanzmessungen an ein Ersatzschaltbild nur bis zu einer Frequenz von  $10^5$  Hz. Für die mathematische Anpassung

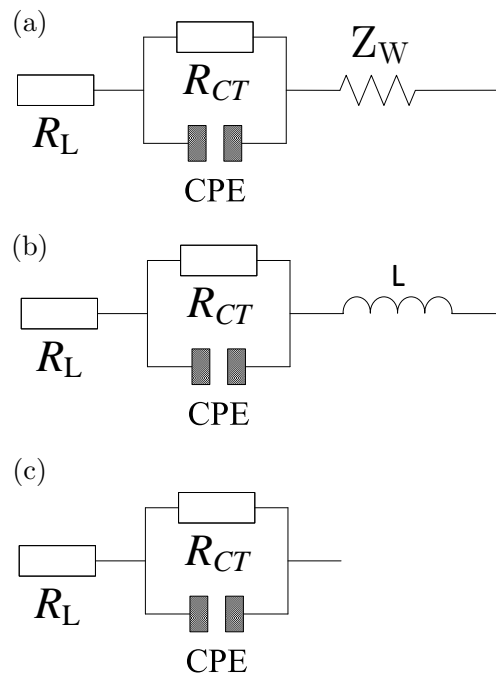


Abbildung 4.28: Angenommenes Ersatzschaltbild für die  $\text{TiO}_2$ -Metall Proben. Zusätzlich zu dem Lösungsmittelwiderstand  $R_L$  seriell zu einer Parallelschaltung des Ladungstransfer-Widerstandes  $R_{CT}$  und einer CPE wurde eine serielle Anordnung (a) einer Warburg Impedanz  $Z_W$  bzw. (b) einer Spule ( $L$ ) angenommen. (c) zeigt das angenommene Ersatzschaltbild, welches für die mathematische Angleichung der Impedanz in einem Frequenzbereich von 0,1 bis  $10^5$  Hz verwendet wurde.

sung der Daten wird das im Abschnitt 2.3.1 beschriebene Ersatzschaltbild verwendet, wobei statt einer Kapazität ein CPE verwendet wird (siehe Abbildung 4.28 (c)). Ab einer Frequenz von  $10^5$  Hz wird angenommen, dass die Phasenwinkelverschiebung durch die Warburg Impedanz beschrieben werden kann, da diese die physikalisch ablaufenden Prozesse näher beschreiben kann als eine Spule.(67)

Da die  $\text{TiO}_2$  Filme eine sehr raue Oberflächen besitzen kann für das Ersatzschaltbild keine ideale Kapazität angenommen werden. Die Kapazität ist von der Frequenz der Spannung abhängig, dies wird auch als Frequenzdispersion bezeichnet. Für die Bestimmung des Flachbandpotentials und der Donordichte wurde daher statt einer Kapazität ein CPE-Element angenommen. Wie schon in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, entspricht

die Kapazität nicht dem Parameter  $Y_0$  des CPE und kann anhand der Gleichungen 2.33 bzw. 2.34 aus der Impedanz des CPE berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen folgen in den nächsten beiden Abschnitten. Zunächst wird im Folgenden auf die Signifikanz der verwendeten Schaltelemente  $R_L$ ,  $R_{CT}$  und CPE eingegangen. Die Signifikanz der Schaltelemente wurde mathematisch über die Anpassung der Messdaten an das Ersatzschaltbild erhalten. Dabei ist zu bedenken, dass die Signifikanz nur eine quantitative Aussage über den Stellenwert und die Gewichtung der Elemente eines Ersatzschaltbildes gibt. Die Anpassung erfolgt anhand der vorgegebenen Elemente, welche eventuell nicht alle an der Elektrode ablaufenden physikalischen Prozesse darstellen. In Abbildung 4.29 ist die Signifikanz der einzelnen Schaltelemente in Abhängigkeit von der Spannung angegeben. Für den Lösungsmittelwiderstand ist ersichtlich, dass er gut geeignet ist.  $R_L$  besitzt über den gesamten Spannungsraum eine Signifikanz von mindestens 99%, wobei sich der Widerstand konstant auf  $< 1 \Omega$  beläuft. Die Signifikanz des CPE steigt mit der Spannung von etwa 80 % auf ungefähr 95%, wohingegen der Widerstand  $R_{CT}$  mit steigender Spannung in seiner Signifikanz von etwa 60% auf unter 20% sinkt. Die könnte an einem verbesserten Ladungsträgertransfer vom Elektrolyten zum Halbleiter erklärt werden. Dadurch sinkt der entsprechende Widerstand  $R_{CT}$ , was zu einer geringeren Signifikanz dieses Elements im Ersatzschaltbild führen kann.

### Bestimmung nach Brug

In Tabelle 4.8 sind die nach Gleichung 2.33 ermittelten Flachbandpotentiale  $E_{fb}$  und Ladungsträgerdichten  $N_D$  von P25 Filmen auf Titan und Stahl sowie von einer UV100 Schicht auf Titan aufgeführt.

Tabelle 4.8: Auflistung des nach Brug ermittelten Flachbandpotentials  $E_{fb}$  und der Ladungsträgerdichte  $N_D$  von  $\text{TiO}_2$  Filmen auf Titan (Ti) und Stahl (V2A).

Probe	Flachbandpotential $E_{FB}$ vs. NHE (V)	Ladungsträgerdichte $N_D$ ( $1/\text{m}^3$ )
Ti(P25)	-0,17	$5,87 \cdot 10^{16}$
Ti(UV100)	-0,08	$1,52 \cdot 10^{15}$
V2A(P25)	-0,55	$3,38 \cdot 10^{17}$

In Tabelle 4.9 sind die analog ermittelten Werte für das Flachbandpotential  $E_{fb}$  und die

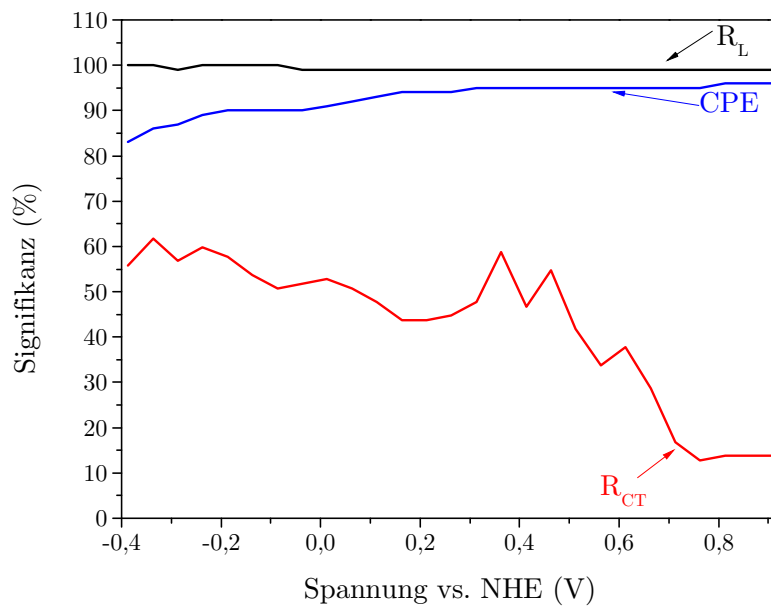


Abbildung 4.29: Verlauf der Signifikanz von  $R_L$  (schwarz),  $R_{CT}$  (rot), und CPE (blau) einer P25 Probe auf Titan in Abhängigkeit zur angelegten Spannung gegen NHE (3M KCl, 25°C, pH 6,3).

Ladungsträgerdichte  $N_D$  verschiedener  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Titan aufgeführt. Wie schon bei den Photostrommessungen beschrieben wurden diese Filme unterschiedlich hergestellt (vgl. siehe Abschnitt 4.3.1). Für die Beschichtungen wurden zwei Beschichtungs-lösungen verwendet, welche entweder (A) mit Wasser oder (B) ohne Wasser hergestellt wurden. Außerdem wurden die Titanbleche z.T. vor dem Beschichtungsvorgang elektrochemisch reduziert (r) oder oxidiert (o). Der Tauchvorgang wurde fünf- bzw. zehnmal wiederholt. Der Vergleich zeigt, wie schon bei den Photostromdichten, dass eine elektrochemische Vorbehandlung der Titansubstrate, wie auch bei der Schichtdicke, keinen Einfluss auf die Lage von  $E_{fb}$  hat. Auch bei der Ladungsträgerdichte ist kein Trend zu erkennen. Die nach Gleichung 2.33 berechneten Flachbandpotentiale und Ladungsträgerdichten sind von der Frequenz unabhängig.

Tabelle 4.9: Auftragung der nach Brug ermittelten Flachbandpotentiale  $E_{fb}$  und der Ladungsträgerdichten  $N_D$  von  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Titan. Die Beschichtungen wurden unter verschiedenen Bedingungen auf Titan hergestellt, wobei zwei Beschichtungssuspensionen verwendet wurden (A: ohne Wasser, B: mit Wasser). Zudem wurde ein Teil der Titansubstrate vor der Beschichtung elektrochemisch reduziert (r) oder oxidiert (o). Die Anzahl der Tauchvorgänge, welche für die Beschichtung durchgeführt wurden, betrug fünf- bzw. zehnmal.

Probe	Flachbandpotential $E_{FB}$ vs. NHE (V)	Ladungsträgerdichte $N_D$ ( $1/\text{m}^3$ )
Ti A5	-0,41	$2,03 \cdot 10^{28}$
Ti A10	-0,03	$1,42 \cdot 10^{29}$
Ti A5r	-0,13	$6,22 \cdot 10^{28}$
Ti A10r	-0,51	$1,62 \cdot 10^{29}$
Ti B5-1	-0,17	$4,87 \cdot 10^{28}$
Ti B5-2	-0,04	$2,13 \cdot 10^{29}$
Ti B10-1	-0,32	$2,57 \cdot 10^{28}$
Ti B10-2	-0,23	$3,61 \cdot 10^{28}$
Ti B5o	-0,02	$3,45 \cdot 10^{29}$
Ti B10o	-0,18	$4,55 \cdot 10^{28}$
Titanblech	-0,57	$1,46 \cdot 10^{28}$

### Bestimmung nach Hsu und Mansfeld

In Tabelle 4.10 sind die Flachbandpotentiale  $E_{fb}$  und die Ladungsträgerdichten  $N_D$  von  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Titan und Stahl aufgelistet, welche wie in Abschnitt 3.1 beschrieben hergestellt wurden. Es wird deutlich, dass der UV100 Film auf Titan ein höheres  $E_{fb}$  hat als die beiden anderen mit P25 hergestellten Schichten. Wie schon bei der Bestimmung nach Brug beobachtet, unterscheiden sich hier die Ladungsträgerdichten um mehrere Zehnerpotenzen. Die Ladungsträgerdichten liegen in einer Größenordnung von  $10^9$   $1/\text{m}^3$  für die Ti(UV100) und V2A(P25) Schichten bzw. für die Ti(P25) Schicht bei  $5,05 \cdot 10^{18}$   $1/\text{m}^3$ . Für einen  $\text{TiO}_2$  Einkristall ist in der Literatur eine Ladungsträgerdichte von  $10^{24}$ - $10^{25}$   $1/\text{cm}^3$  angegeben.(86) Die von den M(P25) und der Ti(UV100) Schicht ermittelten Ladungsträgerdichten liegen somit deutlich unterhalb der aus der Literatur bekannten Ladungsträgerdichten, wobei in der Literatur ein Einkristall betrachtet wird und hier Schichten von nanopartikulärem  $\text{TiO}_2$ .

Im Gegensatz zu diesen Proben zeigen die P25 Filme auf Titan mit unterschiedlicher

Tabelle 4.10: Auflistung der nach Hsu und Mansfeld ermittelten Flachbandpotentiale  $E_{fb}$  und der Ladungsträgerdichten  $N_D$  von  $\text{TiO}_2$  Filmen auf Titan (Ti) und Stahl (V2A). Zum Vergleich der Werte sind diese exemplarisch bei 1100 Hz angegeben.

Probe	Flachbandpotential $E_{FB}$ vs. NHE (V)	Ladungsträgerdichte $N_D$ ( $1/\text{m}^3$ )
Ti(P25)	-0,25	$5,05 \cdot 10^{18}$
Ti(UV100)	-0,45	$1,18 \cdot 10^{14}$
V2A(P25)	-0,59	$6,26 \cdot 10^{15}$

Vorbehandlung der Substrate und Schichtdicke viel höhere Ladungsträgerdichten. Die Flachbandpotentiale (bestimmt bei 1100 Hz) liegen bis auf TiB10-1 in einem physikalisch sinnvollen Bereich. In Tabelle 4.11 sind die Flachbandpotentiale  $E_{fb}$  und die Ladungsträgerdichten  $N_D$  für die P25 Filme auf unterschiedlich vorbehandelten Titansubstraten und Schichtdicken im Vergleich aufgelistet.

Tabelle 4.11: Auftragung der nach Hsu und Mansfeld ermittelten Flachbandpotentiale  $E_{fb}$  und der Ladungsträgerdichten  $N_D$  von  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Titan (Ti). Die Beschichtungen wurden unter verschiedenen Bedingungen hergestellt. Zum besseren Vergleich der Werte sind diese exemplarisch bei 100 mHz und 1100 Hz angegeben.

Probe	Flachbandpotential $E_{FB}$ vs. NHE (V)		Ladungsträgerdichte $N_D$ ( $1/\text{m}^3$ )	
	100 mHz	1100 Hz	100 mHz	1100 Hz
Ti A5	-0,60	-0,46	$7,45 \cdot 10^{21}$	$5,19 \cdot 10^{27}$
Ti A10	-0,01	-0,26	$1,22 \cdot 10^{20}$	$4,26 \cdot 10^{27}$
Ti A5r	-0,06	-0,40	$1,69 \cdot 10^{20}$	$4,57 \cdot 10^{27}$
Ti A10r	-0,02	-0,30	$9,33 \cdot 10^{19}$	$3,85 \cdot 10^{27}$
Ti B5-1	-0,46	-0,57	$1,32 \cdot 10^{22}$	$5,67 \cdot 10^{27}$
Ti B5-2	-0,24	-0,58	$3,47 \cdot 10^{21}$	$6,79 \cdot 10^{27}$
Ti B10-1	-0,23	-0,48	$2,75 \cdot 10^{21}$	$4,71 \cdot 10^{27}$
Ti B10-2	-0,03	-0,43	$3,75 \cdot 10^{20}$	$6,40 \cdot 10^{27}$
Ti B5o	-0,11	-0,28	$7,43 \cdot 10^{20}$	$4,44 \cdot 10^{27}$
Ti B10o	-0,13	-0,25	$6,56 \cdot 10^{20}$	$4,50 \cdot 10^{27}$
Titanblech	-0,45	-0,62	$3,84 \cdot 10^{20}$	$5,63 \cdot 10^{27}$

Im Vergleich der beiden Methoden zur Bestimmung von  $E_{fb}$  und  $N_D$  fällt auf, dass bei der Bestimmung nach Hsu und Mansfeld geringere Ladungsträgerdichten in der Größenordnung von  $10^{27} 1/\text{m}^3$  erhalten werden als bei der Bestimmung nach Brug mit  $10^{28}$ .

$10^{29} \text{ 1/m}^3$ . Außerdem ist nach Hsu und Mansfeld weiterhin eine Frequenzdispersion zu erkennen, welche nach Brug wegfällt, da hier die ermittelte Kapazität unabhängig von der Frequenz ist.

## 5 Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten diskutiert und interpretiert. Hierfür wird zunächst auf die photokatalytischen Eigenschaften der Filme im Vergleich zu den Pulvern bzw. zu Beschichtungen auf Glas eingegangen und anschließend auf deren Charakterisierung mittels elektrochemischer Methoden.

### 5.1 Photokatalytische Eigenschaften der TiO<sub>2</sub> Schichten und Pulver

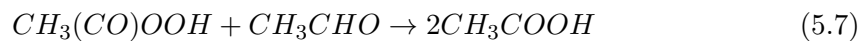
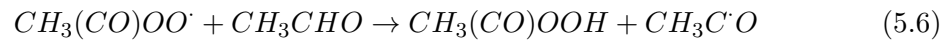
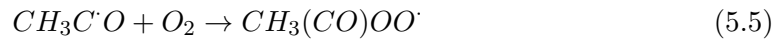
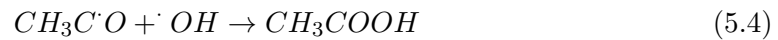
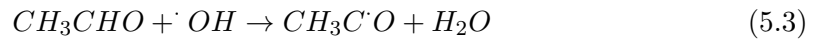
In diesem Abschnitt erfolgt die Diskussion der Ergebnisse der experimentellen Arbeiten zu den photokatalytischen Eigenschaften der TiO<sub>2</sub> Beschichtungen im Vergleich zu den Pulvern und Referenzschichten auf Glas. Zudem wird ebenfalls ein Bezug zwischen den Eigenschaften der Filme wie z.B. deren Schichtdicke oder Transmission und deren Einfluss auf die Effizienz hergestellt und diskutiert. Zunächst wird auf die Ergebnisse des photokatalytischen Abbaus von Acetaldehyd eingegangen, gefolgt von den Abbaureaktionen in der Flüssigphase, d.h. dem Abbau von CHCl<sub>3</sub> und DCA.

#### 5.1.1 Photokatalytischer Abbau von Acetaldehyd aus der Gasphase

Bevor auf die photokatalytischen Eigenschaften der M(TiO<sub>2</sub>) Schichten eingegangen wird, werden die Effizienzen der Pulverproben P25 und UV100 sowie der Referenzbeschichtungen auf Glas kurz diskutiert. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, generiert TiO<sub>2</sub> unter Bestrahlung mit UV-Licht ein e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>-Paar (siehe Gleichung 2.1). Die photogene-



rierten Löcher können anschließend mit  $\text{OH}^-$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  Molekülen unter Bildung hochreaktiver  $\cdot\text{OH}$  Radikale reagieren. Diese Reaktion wird auch als Schlüsselschritt für die weitere Oxidation von Acetaldehyd angesehen. (15, 5, 32, 87, 88) Im nächsten Schritt reagieren die  $\cdot\text{OH}$  Radikale mit Acetaldehyd, wobei die Bildung von Essigsäure angenommen wird. Die Essigsäure wird anschließend in einer radikalischen Kettenreaktion über mehrere Schritte zu Kohlenstoffdioxid abgebaut. (32, 87) Die photogenerierten Elektronen reduzieren Sauerstoff unter Bildung von Superoxidradikalen bzw. Wasserstoffperoxid (siehe Abschnitt 2.1 Gleichungen 2.3, 2.9 und 2.11). Die so gebildeten  $\text{O}_2^-$  Radikale bzw.  $\text{H}_2\text{O}_2$  können wiederum ebenfalls an der Oxidation von Acetaldehyd beteiligt sein. (15) Im Folgenden sind einige Möglichkeiten zur Bildung von Essigsäure zusammengefasst (Gleichungen 5.1 bis 5.7).



Um die in dieser Arbeit berechneten Photoneneffizienzen einschätzen zu können werden diese mit Werten aus der Literatur und mit der maximal erreichbaren Photoneneffizienz verglichen. Die maximal erreichbare Photoneneffizienz für den Abbau von Acetaldehyd ist abhängig von der bestrahlten Fläche der Probe [ $\text{m}^2$ ] und wird ermittelt bei einem angenommenen totalen Umsatz von Acetaldehyd (100%,  $(c_d - c_l) = 5$  ppm) unter Verwendung von Gleichung 4.1 (siehe Abschnitt 4.2.1). Für die Pulverproben mit einer Fläche von  $3,86 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  kann eine maximale Photoneneffizienz von 2,89% erreicht werden.

Für die Pulver P25 und UV100 wurde eine Photoneneffizienz von  $2,82 \pm 0,04\%$  bzw.  $2,51 \pm 0,08\%$  berechnet (vergleiche Abbildungen 4.8 und 4.9). Das P25 Pulver erreicht somit fast die maximale Photoneneffizienz und hat eine geringfügig höhere Aktivität als UV100. Die Photoneneffizienzen von P25 und UV100 wurden ebenfalls in einer Studie von Bloh bestimmt und betragen  $1,47\%$  bzw.  $1,53\%$ .<sup>(27)</sup> Allerdings wurde hier eine geringere Acetaldehydkonzentration (1 ppm) und Lichtintensität ( $3,758 \text{ W/m}^2$ ) eingesetzt, wodurch die maximale Photoneneffizienz dieses Systems lediglich  $1,56\%$  beträgt. Beide Photokatalysatoren erreichen somit auch hier Effizienzen in der Nähe der maximalen Photoneneffizienz. Unter diesem Aspekt erzielen die Pulver P25 und UV100 sowohl in dieser Arbeit als auch in der Literatur vergleichbare Effizienzen im Bereich der maximal erreichbaren Photoneneffizienz.

In einer Studie von Kandiel wurde für eine P25 Schicht auf Glas eine Photoneneffizienz von  $0,61\%$  ermittelt. Die maximal erreichbare Photoneneffizienz betrug hierbei  $0,77\%$  (Fläche:  $3 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , 1 ppm Acetaldehyd,  $10 \text{ W/m}^2$  Lichtintensität). Die G(P25) bzw. G(UV100) Schicht erzielte bei einer Anfangskonzentration von 5 ppm Acetaldehyd (Fläche:  $4,7 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ,  $10 \text{ W/m}^2$  Lichtintensität) eine Photoneneffizienz von  $1,42 \pm 0,02\%$  bzw.  $1,57 \pm 0,05\%$ . Die unter diesen Bedingungen maximal erreichbare Photoneneffizienz beträgt  $2,37\%$ . Die von Kandiel hergestellte P25 Schicht auf Glas scheint somit deutlich effizienter zu sein, als die hier hergestellten Schichten. Allerdings kann die Anfangskonzentration einen großen Einfluss auf die Effizienz der Photokatalysatoren haben. Photokatalytisch hochaktive Materialien erzielen bei einer Acetaldehyd-Anfangskonzentration von 1 ppm häufig Effizienzen im Bereich der unter den Bedingungen maximal erreichbaren Photoneneffizienz. Allerdings können diese Effizienzen im Bereich der maximal erreichbaren Photoneneffizienz für das gleiche Material bei höheren Konzentrationen von z.B. 5 ppm nicht immer verifiziert werden. Bei geringen Konzentrationen kann die Abbaurate diffusionslimitiert sein. D.h., dass alle Acetaldehyd-Moleküle die die Oberfläche des Photokatalysators erreichen, dort sofort oxidiert werden. Wird die Acetaldehyd-Konzentration jedoch erhöht, erreichen mehr Moleküle die Oberfläche des Katalysators, so dass diese als gesättigt angenommen werden kann. Die Abbaurate ist nun nicht mehr

durch die Diffusion der Moleküle an die Oberfläche limitiert, sondern von der licht-induzierten Generierung von  $e^-/h^+$ -Paaren abhängig. Somit können unterschiedliche Acetaldehyd-Konzentrationen zu unterschiedlichen Schlussfolgerungen führen.

In Abbildung 5.1 ist die Photoneneffizienz  $\xi$  der M(P25) und M(UV100) (M steht für Titan, Aluminium, Stahl oder Kupfer) Filme als Funktion der Austrittsarbeit  $\Phi_M$  des Metallrückkontaktes für den photokatalytischen Acetaldehyd-Abbau dargestellt. Mit steigender Austrittsarbeit  $\Phi_M$  der Metalle nimmt die Photoneneffizienz in der Reihenfolge Titan > Aluminium > Stahl > Kupfer ab. In einer Studie zur photokatalytischen Wasserstoffproduktion an  $M(\text{TiO}_2)/\text{Pt}$  (M= Al, Fe, Ti oder ein anderes Metall) Proben haben Anpo et al. ebenfalls diesen Trend festgestellt.(89)

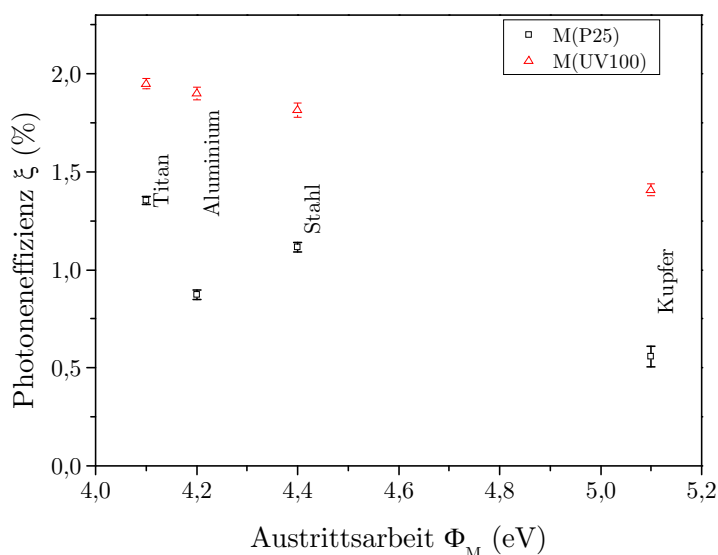


Abbildung 5.1: Auftragung der Photoneneffizienzen von M(P25) (schwarze Rechtecke) und M(UV100) (rote Dreiecke) Filmen als Funktion der Austrittsarbeit  $\Phi_M$  der Metallsubstrate. M steht für Titan, Aluminium, Stahl oder Kupfer.

Wie in Abschnitt 4.2.1 gezeigt, erzielt das P25 Pulver gegenüber dem UV100 Pulver eine geringfügig höhere Effizienz für den Abbau von Acetaldehyd. Die M(UV100) Schich-

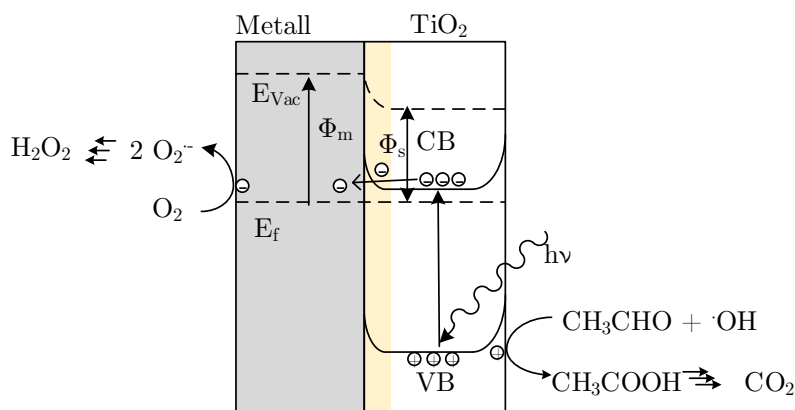


Abbildung 5.2: Darstellung eines Metall-TiO<sub>2</sub>-Kontaktes unter UV-Belichtung und der angenommenen Bandverbiegungen an den Grenzflächen Metall-Halbleiter sowie Halbleiter-Umgebung. Wie in Abschnitt 2.2 gezeigt kommt es durch den Schottky-Kontakt zu einem Elektronentransport vom Halbleiter zum Metall. Die Löcher diffundieren an die Halbleiteroberfläche und können hier Acetaldehyd, Hydroxidionen oder Wasser oxidieren um in den anschließenden Reaktionsschritten Kohlenstoffdioxid zu bilden. Die Elektronen können an der Metalloberfläche Sauerstoff unter Bildung eines Superoxidradikals oder eines peroxidmoleküls reduzieren.

ten sind allerdings aktiver als die M(P25) Schichten. Allerdings besitzen die M(UV100) Filme gegenüber den M(P25) Filmen eine geringere Schichtdicke, wie in den Tabellen 4.1 und 4.2 gezeigt wird. Beide Beschichtungen zeigen zudem im UV-Bereich eine geringe Transmission ( $T(\text{P25})=0,24\%$ ,  $T(\text{UV100})=1,26\%$ , vergleiche Abschnitt 4.1.2). Durch die geringere Schichtdicke der M(UV100) Filme gegenüber den M(P25) Schichten ist davon auszugehen, dass ein höherer Anteil der photogenerierten  $e^-/h^+$ -Paare innerhalb der Raumladungszone gebildet werden. In der Raumladungszone erfolgt eine Separation der Ladungsträger. Die Elektronen migrieren in das Metall, während die Löcher im Halbleiter bleiben und an dessen Oberfläche diffundieren können. Abbildung 5.2 zeigt die möglichen ablaufenden Redox-Reaktionen am Metall und TiO<sub>2</sub>.

Der Metall-Rückkontakt hat auf Grund des Versuchsaufbaus (vergleiche Abschnitt 3.3.1) keinen direkten Kontakt zur Gasphase. Die TiO<sub>2</sub> Schicht ist allerdings porös,

wodurch die beschichtete Seite des Metalls ebenfalls der Gasphase exponiert wird und somit die Reduktion von Sauerstoff hier ablaufen kann. In Abbildung 5.1 zeigt sich, dass die M(UV100) Filme auf allen Substraten höhere Effizienzen als die M(P25) Schichten erzielen. Dies kann an der geringeren Schichtdicke der M(UV100) gegenüber der M(P25) Filme liegen, da dies in einer effektiveren Ladungsträgertrennung resultieren kann.

Die Photoneneffizienz der M(TiO<sub>2</sub>) Filme im Vergleich zu den verwendeten Pulvern ist, wie erwartet, geringer (siehe Abbildung 4.8 und 4.9). Dies liegt an der höheren Oberfläche der Pulverproben im Gegensatz zu den Schichten. Zudem ist die Menge an eingesetztem Katalysatormaterial für die Messungen der Pulver bedeutend höher als für die Beschichtungen verwendete Katalysatormenge. Daher wurden zusätzliche Analysen an TiO<sub>2</sub> Filmen auf Glas durchgeführt. Hierbei zeigt sich, dass die Cu(UV100) Schicht eine geringere Aktivität aufweist als die G(UV100) Referenz. Im Falle der M(P25) Schichten ist Ti(P25) in etwa so effektiv wie G(P25), allerdings liegen die Abbaueffizienzen der Beschichtungen auf den anderen Metallsubstraten alle darunter.

Die M(UV100) Filme haben eine Bandlücke  $E_g$  von 2,89-3,15 eV, wobei UV100 eine Bandlücke von 3,16 eV besitzt. Die Bandlücke der M(P25) Beschichtungen und von P25 liegt zwischen 2,9 eV und 3,3 eV bzw. bei 3,2 eV. Die Bandlücken der M(TiO<sub>2</sub>) Schichten werden somit nur geringfügig von den Metallsubstraten beeinflusst, einzig die Schichten auf Kupfer zeigen eine starke Abweichung. Die Cu(TiO<sub>2</sub>) Schichten wurden beim Kalzinieren teilweise dunkelblau bis fast schwarz. Dies liegt an einer Oxidation des Kupferbleches zu Kupferoxid, welches eine Bandlücke von 1,4-1,5 eV besitzt.<sup>(90)</sup> Die Bestimmung der Bandlücke  $E_g$  mittels Messung der diffusen Reflexion und der Anwendung der Kubelka-Munk-Funktion ergab für die Cu(TiO<sub>2</sub>) Filme eine geringere Bandlücke als für die Beschichtungen auf den anderen Substraten (siehe Tabelle 4.3). Bei einigen Cu(TiO<sub>2</sub>) Schichten konnte sogar eine Bandlücke  $E_g$  von  $1,70 \pm 0,66$  eV (dies entspricht etwa 887 nm) bestimmt werden. Der Vergleich zu Literaturwerten zeigt, dass dies der Bandlücke von CuO entspricht.<sup>(90)</sup> Daher wird davon ausgegangen, dass an der Oberfläche der Kupferbleche hauptsächlich CuO während der Kalzination gebildet wird. Dieses

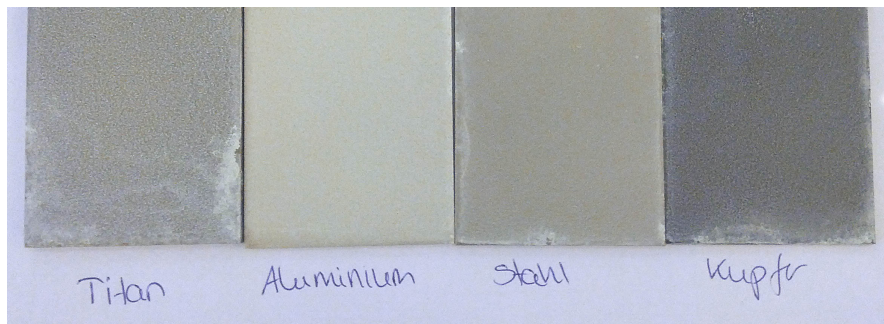


Abbildung 5.3: Eine photographische Aufnahme der M(P25) Schichten, welche für den Abbau von Acetaldehyd verwendet wurden. Die P25 Schichten wurden auf Titan, Aluminium, Stahl und Kupfer hergestellt.

beeinflusst durch seine bläuliche Farbe stark die optischen Eigenschaften der  $\text{Cu}(\text{TiO}_2)$  Filme. In Abbildung 5.3 sind die M(P25) Schichten auf den unterschiedlichen Metallen abgebildet.

Außerdem könnte das so gebildete Kupferoxid ein Rekombinationszentrum sein und somit die Rekombinationsrate der  $e^-/h^+$ -Paare erhöhen. Dieser Effekt wurde bereits häufig im Zusammenhang mit Doping von Halbleitern diskutiert.(91, 92, 93) Das Dopingniveau eines Halbleiters beeinflusst dessen Aktivität und führt zu der Annahme eines optimalen Dopingniveaus. Bei diesem optimalen Dopingniveaus sind genügend Dopingatome im Halbleiter enthalten um die Ladungsträgerseparation zu verbessern. Allerdings können die Dopingatome ebenfalls als Rekombinationszentren der photogenerierten Ladungsträger dienen, wenn zu viele Fremdatome vorhanden sind und somit die Möglichkeit einer Rekombination erhöht wird.(94) Das an der Oberfläche des Kupferbleches vorhandene Kupferoxid kann somit zu einer Erhöhung von Rekombinationszentren für die photoneninduzierten  $e^-/h^+$ -Paare führen. Folglich lassen sich die geringen Photoneneffizienzen durch die Ausbildung von  $\text{CuO}$  an der Oberfläche erklären. Da die hier hergestellten Beschichtungen porös sind, bildet sich das  $\text{CuO}$  auf dem gesamten Substrat und steht im direkten Kontakt zu dem  $\text{TiO}_2$  und der Gasphase.

Die Al(P25) Schicht erzielt beim Abbau von Acetaldehyd eine geringere Effizienz als erwartet, wie in Abbildung 5.1 dargestellt ist. Auf Grund der Abhängigkeit der Schottky-Barriere (vergleiche Abschnitt 2.2) und der damit verbundenen Abhängigkeit der Photo-

Tabelle 5.1: Dicke der Metalloxidschicht auf den unterschiedlichen Metallblechen. Das an der Oberfläche dominierende Metalloxid ist jeweils hinter der Schichtdicke aufgeführt. Bei der Kupferoxidschicht wird angenommen, dass zunächst CuO und dann Cu<sub>2</sub>O an der Luft gebildet wird. Die Schichtdicken dieser beiden Kupferoxide ist in Klammern angegeben.

Metall	Dicke der Metalloxidschicht [nm]	
Titan	1,5-10 (95)	TiO <sub>2</sub>
Aluminium	1,5-5(97)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Stahl	3-5(96)	-
Kupfer	3,3(98)	CuO (1,3 nm) sowie Cu <sub>2</sub> O (2 nm)

neneffizienz von der Austrittsarbeit der Metalle, sollte die Effizienz der Al(P25) Schicht zwischen der von Ti(P25) und V2A(P25) liegen. Ein Grund für die geringere Effizienz als erwartet könnte in der natürlich vorkommenden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schicht auf dem Aluminiumblech liegen. Alle hier verwendeten Metallbleche besitzen an ihrer Oberfläche eine Metalloxidschicht, welche sich an der Luft bildet. Die Metalloxidschicht besitzt für die unterschiedlichen Substrate eine Dicke von 1,5 bis 10 nm und ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst<sup>1</sup>.(95, 96, 97, 98) Unter der Annahme, dass die Metalloxidschicht einen Einfluss auf die photokatalytischen Eigenschaften der Beschichtung hat, muss der bisher angenommene Schottky-Kontakt durch einen Metall-Metalloxid-Halbleiter Kontakt (M-MeO-HL) ersetzt werden. Die Metalloxidschicht kann hierbei die Höhe der Schottky-Barriere beeinflussen, da wie beim Metall-Halbleiter-Kontakt hier ebenfalls eine Angleichung der Austrittsarbeiten der einzelnen Komponenten erfolgt (siehe auch Abschnitt 2.2). Die Metalloxidschicht der Titanbleche ließ sich durch eine elektrochemische Vorbehandlung bei -1,12 V vs. NHE in 1 M Essigsäure/Acetatpuffer Lösung reduzieren, bildet sich allerdings innerhalb kürzester Zeit ( $1-3 \times 10^{-4}$  s) wieder.(99) Die Zeitspanne, die für den Beschichtungsvorgang benötigt wird, ist länger als der Aufbau der Metalloxidschicht an der Atmosphäre dauert (etwa 15 Min.). Gleichwohl, diese Metalloxidschicht ist nur einige wenige nm dick (siehe Tabelle 5.1) und könnte dennoch zu einer Beeinflussung der Ausbildung und Tiefe der Raumladungszone führen. Bei den Aluminiumsubstraten

<sup>1</sup>Die Metalloxidschicht von Stahl ist abhängig von der Zusammensetzung des Stahls und kann stark variieren

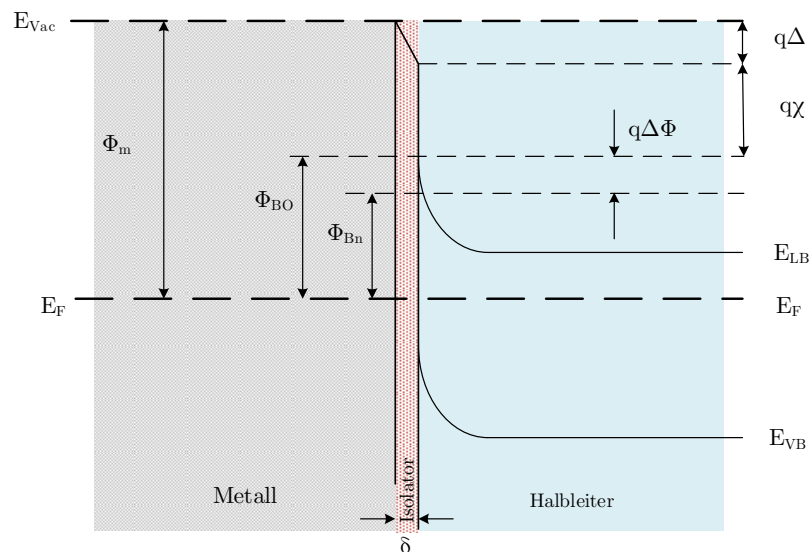


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Bandstruktur eines Metall-Isolator-Halbleiter Systems.

kann das Aluminiumoxid auf der Oberfläche eine elektrisch isolierende Wirkung haben. In Abbildung 5.4 ist ein Metall-Isolator-Halbleiter-Kontakt (MIS; aus dem englischen metal-insulator-semiconductor) dargestellt. Die Isolatorschicht führt zu einer höheren Schottky-Barriere als bei einem reinen Metall-Halbleiter-Kontakt. Die Höhe der Metall-Halbleiter-Barriere  $\Phi_{Bn}$  kann aus Gleichung 5.8 berechnet werden.(100)

$$\Phi_{Bn} = \Phi_m - (\chi + \Delta + \Delta\Phi) \quad (5.8)$$

$\Phi_m$  ist die Austrittsarbeit des Metalls,  $\chi$  ist die Elektronenaffinität des Halbleiters,  $\Delta$  ist das über den Übergang verlaufende Potential und  $\Delta\Phi$  ist der Betrag um den das Kraftfeld durch den MIS gesenkt wird. Durch die Isolationsschicht kann der Ladungsträgertransfer zwischen dem Metall und Halbleiter gehindert werden. Allerdings können die Ladungsträger weiterhin durch Tunneln oder thermische Elektronenemission in das Metall migrieren, wenn die Schichtdicke der Isolatorschicht  $\delta \leq 10$  nm ist und somit der Diffusionslänge der Ladungsträger in  $TiO_2$  entspricht.(101, 50) Die  $Al_2O_3$



Schicht hat eine Schichtdicke von etwa 3,3 nm, somit kann kein negativer Effekt durch die MIS-Struktur erwartet werden. Da alle Metalloxidschichten in einer Größenordnung von  $\delta \leq 10$  nm liegen, wird angenommen, dass die Metalloxidschicht auf den Substraten keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf die Schottky-Barriere hat.

Ein weiterer Hinweis auf den geringen Einfluss der Metalloxidschicht auf den Schottky-Kontakt ist in einer Studie zu  $\text{TiO}_2$  Schichten auf Metallen gegeben, welche über ein anderes Verfahren hergestellt wurden.(76) Die Beschichtung erfolgte mittels Kaltgas-spritzen, indem auf Grund der hohen verwendeten Drücke während des Spritzvorgangs die Metalloxidschicht durch das Trägergas ( $\text{N}_2$ ) abgetragen wird bevor es zum Beschuss mit den  $\text{TiO}_2$  Partikeln kommt. Daher kann hier ein direkter Metall-Halbleiter Kontakt sichergestellt werden. Die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität dieser Schichten beim Abbau von Acetaldehyd zeigt einen ähnlichen Trend wie bei den hier hergestellten Schichten.(76) Unter Bestrahlung mit UV-Licht werden steigende Effizienzen mit sinkender Austrittsarbeit beobachtet, wobei die kaltgasgespritzte Schicht auf Aluminium die geringste Aktivität aufweist. Dies wurde mit den hier hergestellten Schichten ebenfalls für die M(P25) Filme beobachtet. Daher wird angenommen, dass der Effekt einer Metalloxid-Schicht nicht oder nur sehr geringfügig für die teilweise unerwartet geringeren Effektivitäten der M( $\text{TiO}_2$ ) Schichten verantwortlich ist.

Folglich ist davon auszugehen, dass die geringe Aktivität der Al(P25) Schicht für den Abbau von Acetaldehyd nicht auf dessen Metalloxidschicht zurückgeführt werden kann. In allen drei hier untersuchten Abbauversuchen zeigt die Al( $\text{TiO}_2$ ) Schicht eine Abweichung von dem erwarteten Verhalten (vergleiche Abschnitte 4.2.2 und 4.2.2 sowie Abbildungen 5.6 und 5.7). Dai et al. untersuchten den Elektronentransfer von  $\text{TiO}_2$  Schichten auf leitende Substrate wie Aluminium und ITO.(102) Die über Tauchbeschichtungen aus einem Sol hergestellten Beschichtungen hatten eine Schichtdicke von  $300 \pm 20$  nm. Die Austrittsarbeit der Substrate und der  $\text{TiO}_2$  Filme wurde mittels UPS (aus dem englischen: ultraviolet photoelectron spectroscopy) bestimmt. Die  $\text{TiO}_2$  Schicht auf Aluminium zeigten dabei einen geringeren Unterschied zwischen der Austrittsarbeit des Metalls zur Elektronenaffinität des Halbleiters. Dies resultiert in der Bildung eines

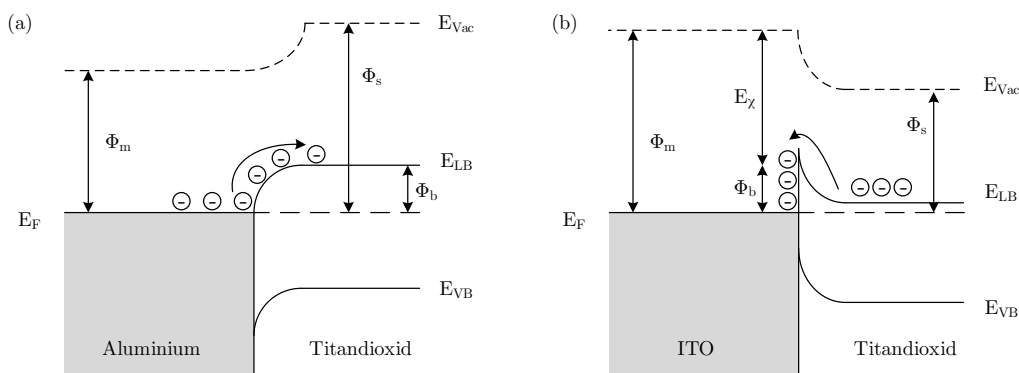


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Banddiagramme der TiO<sub>2</sub>-Al und TiO<sub>2</sub>-ITO Schichten. (a) zeigt die Bildung eines Ohmschen-Kontaktes der TiO<sub>2</sub>-Al Schicht sowie die Elektronenübertragung vom Aluminium ins Titandioxid. (b) zeigt die Bildung eines Schottky-Kontaktes an der Grenzfläche der TiO<sub>2</sub>-ITO Schicht und die Elektronenmigration vom Titandioxid zum ITO. (Darstellungen in Anlehnung an (102))

Ohmschen Kontaktes, welcher durch photoelektrochemische Untersuchungen bestätigt werden konnte. Die TiO<sub>2</sub> Schicht auf ITO bildete hingegen einen Schottky-Kontakt an der Grenzfläche TiO<sub>2</sub>-ITO aus. In Abbildung 5.5 sind die Banddiagramme des Ohmschen TiO<sub>2</sub>-Al (a) und des Schottky TiO<sub>2</sub>-ITO (b) Kontaktes schematisch dargestellt. Die Untersuchung der photokatalytischen Eigenschaften der TiO<sub>2</sub>-Al und TiO<sub>2</sub>-ITO Schichten erfolgte durch den Abbau von Ölsäure und Ethen. Die TiO<sub>2</sub>-Al Schicht erzielte bei beiden Abbaubersuchen geringere Aktivitäten als die TiO<sub>2</sub>-ITO Schicht. Dies wird auf die unterschiedlichen Metall-Halbleiter-Kontakte, also Ohmscher und Schottky-Kontakt, zurückgeführt. Dai et al. nehmen an, dass Aluminium als Elektronendonator agiert und somit zu einer erhöhten Rekombination der photogenerierten Ladungsträger beiträgt. Dahingegen führt der Schottky-Kontakt der TiO<sub>2</sub>-ITO Schicht zu einer Ladungsträgerseparation und somit, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, zu einer Erhöhung der Photoneneffizienz.(102)

Die bei den drei Abbaubersuchen (Acetaldehyd, CHCl<sub>3</sub> und DCA) erzielten abweichenden Aktivitäten der Al(TiO<sub>2</sub>) Schichten können somit durch die Bildung eines Ohmschen

Kontaktes und das als Elektronendonator agierende Aluminiumsubstrat erklärt werden. Wie oben bereits beschrieben, zeigte eine Al-TiO<sub>2</sub> Schicht in einer vorangegangenen Studie zu kaltgasgespritzten TiO<sub>2</sub> Schichten auf Metallsubstraten ebenfalls eine geringere Aktivität als erwartet.(76) Da hier keine Metalloxidschicht zwischen dem Aluminium und Titandioxid vorhanden ist, kann somit nur der beschriebene Ohmsche-Kontakt die geringe Aktivität der Al-TiO<sub>2</sub> Schicht erklären.

### 5.1.2 Photokatalytischer Abbau von CHCl<sub>3</sub> und DCA aus der flüssigen Phase

Die Photoneneffizienz der Flüssigphasen-Reaktionen wurde über zwei Methoden bestimmt, die pH-Stat Methode und die HPIC Analyse. Auffällig sind hierbei die starken Abweichungen der Messwerte der Produktbildung bei einer Reaktion, d.h., z.B. H<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> beim CHCl<sub>3</sub>-Abbau (Vergleich Abschnitt 4.2.2). Da bei den Testmethoden zum Abbau von CHCl<sub>3</sub> und DCA unterschiedliche Ionen über die HPIC Analyse detektiert wurden, erfolgt auch die Interpretation dieser Ergebnisse getrennt voneinander. Zunächst wird auf den photokatalytischen Abbau von CHCl<sub>3</sub> eingegangen, bei dem die Konzentration von Cl<sup>-</sup>-Ionen aus der HPIC Analyse erhalten wurde. Im Anschluss wird auf den photokatalytischen Abbau von DCA eingegangen. Aus der HPIC Analyse wurde hierbei die Konzentration an DCA-Anionen bestimmt. Bei beiden Abbauversuchen lassen sich zunächst die aus der HPIC Analyse ermittelten geringeren Abbauraten durch die Messmethode selbst erklären. Wie bereits in einer Studie von Ivanova et al. beschrieben, wird durch die pH-Stat Methode die Konzentrationsänderung aller gelösten und adsorbiert vorliegenden H<sup>+</sup> und OH<sup>-</sup> Ionen erfasst.(103) Andererseits wird bei der HPIC nur die Konzentration an gelösten DCA<sup>-</sup>- bzw. Cl<sup>-</sup>-Ionen erhalten. Die Konzentration an gelöstem Cl<sup>-</sup> wird zusätzlich durch dessen mögliche Oxidation an der TiO<sub>2</sub> Oberfläche, durch die Reaktion mit den photoneninduzierten Löchern, unter Bildung von Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> verringert.(104) Dementsprechend zeigt die HPIC Analyse geringere Konzentrationsänderungen, da ein Teil der gebildeten Ionen, Cl<sup>-</sup> und DCA<sup>-</sup> für den

Abbau von  $\text{CHCl}_3$  bzw. DCA, an der Katalysatoroberfläche adsorbiert vorliegt wodurch sie nicht mehr erfasst werden kann.

Die M(UV100) Schichten zeigen anhand der Berechnungen für den Abbau von  $\text{CHCl}_3$  nach der pH-Stat Methode eine höhere Aktivität als aus der HPIC Analyse hervorgeht. Andererseits zeigen die M(P25) Schichten ein entgegengesetztes Verhalten. Hier ist die ermittelte Effizienz nach der pH-Stat Methode geringer als nach der HPIC Analyse. Dies macht einen systematischen Fehler bei der Bestimmung der Photoneneffizienzen nach der pH-Stat bzw. HPIC Analyse unwahrscheinlich. Ein möglicher Grund könnte allerdings durch die Materialien selbst gegeben sein, da P25 durch dessen Herstellungsprozess eine bereits mit Chlorid gesättigte Oberfläche besitzt. Dies könnte zum einen dazu führen, dass Chlorid von der P25 Oberfläche in die Lösung abgegeben wird und zum anderen, dass nur ein geringer Anteil des während des Abbaus gebildeten Chlorids adsorbiert wird. In den Abbildungen 4.10 und 4.11 ist die berechnete  $\text{CHCl}_3$  Konzentration als Funktion der Belichtungszeit aufgetragen, welche aus der pH-Stat und HPIC Analyse erhalten wurde. Es zeigt sich hierbei, dass die Anfangskonzentration von  $\text{CHCl}_3$  der P25 und UV100 Suspensionen bei der pH-Stat Methode bei 1 mM lag und nach der HPIC Analyse bei 0,96 mM bzw. 1 mM. Somit ist am Anfang der Belichtungszeit bei den Abbauversuchen mit den P25 Schichten und der P25 Suspension bereits eine geringe  $\text{Cl}^-$ -Konzentration in der Lösung vorhanden. Dies führt zu der Annahme, dass die P25 Schichten während der Belichtungszeit zusätzlich  $\text{Cl}^-$  freisetzen, während die UV100 Schichten dazu neigen,  $\text{Cl}^-$  zu adsorbieren. Des Weiteren kann eine mögliche Interaktion der in Lösung befindlichen Ionen mit der Metalloberfläche nicht ausgeschlossen werden. Dies würde das unterschiedliche Verhältnis zwischen der pH-Stat Methode zur HPIC Analyse auf den verschiedenen Metallen erklären. Der Unterschied der über die pH-Stat Methode und HPIC Analyse bestimmten Photoneneffizienz einer Probe kann somit durch die unterschiedliche Adsorption von Chlorid an den M(UV100) und M(P25) Schichten sowie durch einen möglichen Einfluss des Metallsubstrates auf die Adsorption von Chlorid erklärt werden.

Die für die P25 Suspension ermittelten Photoneneffizienzen des Abbaus von  $\text{CHCl}_3$  nach der pH-Stat Methode und HPIC Analyse sind etwa gleich groß und liegen bei  $\xi(\text{pH-Stat})=0,67\%$  bzw.  $\xi(\text{HPIC})=0,61\%$ . Zudem sind die hier berechneten Effizienzen in einem ähnlichen Bereich wie die aus der Literatur bekannte Effizienz von etwa  $0,8\%$  (bestimmt über die pH-Stat Methode), wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben wurde. (33) Bei der UV100 Suspension ist dies nicht der Fall, hier findet sich eine gute Übereinstimmung der über die HPIC Analyse ermittelten Effizienz mit dem Literaturwert ( $\xi(\text{HPIC})=1,28\%$  gegenüber  $1,58\%$  ermittelt durch Lindner(80)). Allerdings ist die aus der pH-Stat Methode bestimmte Effizienz viel höher ( $\xi(\text{pH-Stat})=4,37\%$  gegenüber etwa  $1\%$  ermittelt durch Lindner(80)). Die UV100 Suspension ist im Vergleich zur P25 Suspension aktiver für den Abbau von  $\text{CHCl}_3$ . Dies gilt nur z.T. für die M(UV100) Schichten im Vergleich zu den M(P25) Schichten. Die Al(UV100) und Cu(UV100) Schichten zeigen eine deutlich geringere Effizienz als die UV100 Schichten auf Titan und Stahl (vergleiche Abbildung 4.12, 4.13 und 5.6). Wie bereits im Abschnitt 5.1.1 beschrieben, kann für die Al( $\text{TiO}_2$ ) Schicht ein Ohmscher Kontakt zwischen dem Metall und Titandioxid angenommen werden. Das Aluminium agiert hierbei als Elektronendonator. Die beim Schottky-Kontakt angenommene Ladungsträgerseparation wird somit nicht erzielt, da bei den Al( $\text{TiO}_2$ ) Schichten Elektronen in den Halbleiter migrieren anstatt in das Metall. Die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination der Ladungsträger wird dementsprechend bei den Al( $\text{TiO}_2$ ) Schichten erhöht. Dies resultiert in einer geringeren Aktivität der Al( $\text{TiO}_2$ ) Schichten für den Abbau von allen drei Modellstoffen. Die Al(P25) Schicht erzielt sowohl nach der pH-Stat Methode als auch über die HPIC Analyse ähnliche Effizienzen wie die M(P25) Schichten auf den anderen hier verwendeten Metallsubstraten für den Abbau von  $\text{CHCl}_3$ . Allerdings ist die Schichtdicke der Al(P25) Beschichtung mit  $263 \pm 14$  nm fast doppelt so dick wie die Schichtdicke der Al(UV100) Beschichtung mit  $139 \pm 13$  nm. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, hängt der Einfluss des Metall-Halbleiter-Kontaktes auf die photokatalytischen Eigenschaften der Beschichtung von der Schichtdicke ab. Die Schichtdicke des Al(P25) Films ist fast

Tabelle 5.2: Vergleich des Verhältnisses der über die pH-Stat Methode ( $\xi(\text{pH-Stat})$ ) und aus der HPIC Analyse ( $\xi(\text{HPIC})$ ) berechneten Photoneneffizienzen des Abbaus von DCA der M( $\text{TiO}_2$ ) Schichten. Zudem wird das Verhältnis  $\xi(\text{pH-Stat}):\xi(\text{HPIC})$  zwischen den M(P25) und M(UV100) Schichten im Bezug auf deren Substrate verglichen.

Substrat	$\xi(\text{pH-Stat}):\xi(\text{HPIC})$	$\xi(\text{pH-Stat}):\xi(\text{HPIC})$
	P25 Schichten	UV100 Schichten
Titan (pH 8)	3:1	3:1
Titan (pH 3)	1:1,3	1:1,2
Aluminium	4:1	4:1
Stahl	2:1	2:1
Kupfer	2:1	2:1
Glas	4:1	4:1

doppelt so groß wie bei der Al(UV100) Schicht, daher kann hier ein geringerer Einfluss des Metall-Halbleiter-Kontaktes auf die Aktivität des Halbleiters angenommen werden. Der Cu(UV100) Film zeigt sowohl für den Abbau von  $\text{CHCl}_3$  ( $\xi(\text{pH-Stat})=0,06\%$ ) als auch für den Abbau von DCA ( $\xi(\text{pH-Stat})=0,05\%$ ) sehr geringe Aktivitäten, wie in den Abbildungen 4.12 und 4.16 dargestellt ist. Die Cu(UV100) Schicht wurde während der Kalzination bei  $250^\circ\text{C}$  dunkelblau bis schwarz. Dies deutet erneut auf die Gegenwart von CuO hin, wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben wurde. Die geringe Aktivität der Cu(UV100) Schicht lässt sich folglich analog zum obigen Abschnitt durch das gebildete CuO, welches ein Rekombinationszentrum für die photogenerierten Ladungsträger darstellt, erklären.

Beim Abbau von DCA zeigt sich sowohl für die P25 als auch für die UV100 Schichten, dass die aus der HPIC Analyse ermittelten Photoneneffizienzen geringer sind als die nach der pH-Stat Methode berechneten Effizienzen. Das Verhältnis zwischen den aus der pH-Stat und HPIC Methode bestimmten Photoneneffizienzen ist in Tabelle 5.2 für die einzelnen M( $\text{TiO}_2$ ) Schichten aufgeführt.

Es zeigt sich, dass je nach der Art des Substrats für beide Beschichtungen das gleiche Verhältnis beobachtet wird. Dies resultiert in der Annahme, dass das Substrat die DCA-Anionen Konzentration beeinflusst. Denkbar ist hier, dass die Metalle  $\text{DCA}^-$

unterschiedlich stark adsorbieren, wodurch die metallspezifischen Verhältnisse  $\xi(\text{pH-Stat}):\xi(\text{HPIC})$  erklärt werden können. Zudem kann angenommen werden, dass das Verhältnis  $\xi(\text{pH-Stat}):\xi(\text{HPIC})$  pH-Abhängig ist, wie es am Beispiel der Ti(P25) und Ti(UV100) Schichten in Tabelle 5.2 zu erkennen ist.

Es konnten mit einigen der  $\text{M}(\text{TiO}_2)$  Beschichtungen ähnliche Effizienzen wie mit den Pulvern in Suspension erhalten werden, was für die hohe Aktivität der Beschichtungen spricht. In den Suspensionen wurde eine Beladung von 2 g/l verwendet, während die Beschichtungen nur einige wenige Milligramm <sup>2</sup> aufweisen.

Anders als beim photokatalytischen Abbau von Acetaldehyd in der Gasphase, zeigen die Abbauversuche von DCA und  $\text{CHCl}_3$  keinen eindeutigen Trend bzw. Einfluss des Metall-Rückkontaktes auf die Effizienz der eingesetzten  $\text{M}(\text{TiO}_2)$  Beschichtungen. Da sich über beide Methoden zur Bestimmung der Photoneneffizienz ein ähnliches Verhältnis der Beschichtungen untereinander ergibt werden im Folgenden die Ergebnisse der pH-Stat Methode dargestellt. In Abbildung 5.6 ist die nach der pH-Stat Methode bestimmte Photoneneffizienz  $\xi$  des  $\text{CHCl}_3$  Abbaus als Funktion der Austrittsarbeit der Substrate aufgetragen. Die M(P25) Filme zeigen eine sehr viel geringere Effizienz als die M(UV100)-Filme. Eine Abhängigkeit der Photoneneffizienz von der Austrittsarbeit der Metalle ist nicht zu erkennen.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Auftragung der nach der pH-Stat Methode ermittelten Photoneneffizienzen des DCA Abbaus ohne und mit Anlegen einer externen Spannung als Funktion der Austrittsarbeit, siehe Abbildung 5.7. Auffällig ist auch, dass entgegen der anderen Messverfahren beim Abbau von DCA die M(P25) Schichten aktiver sind als die M(UV100) Filme. Die Photoneneffizienz der P25 und UV100 Suspensionen liegt laut einer Untersuchung von Tschirch bei etwa 0,5% ( $\sim\text{pH } 7$ , pH-Stat Methode).(83) Allerdings ist die UV100 Suspension bei pH 3 laut Lindner deutlich aktiver als die P25 Suspension, wobei die Photoneneffizienzen 15% bzw. 4% betragen.(80) Dies wurde in dieser Arbeit bestätigt, wie in Abbildung 4.18 dargestellt ist. Bei einem neutralen

---

<sup>2</sup>Mittels Gravimetrie wurde eine Beladung von 115-163 mg bei bei einer Fläche von  $16 \times 10^{-4} \text{ m}^2$  ermittelt

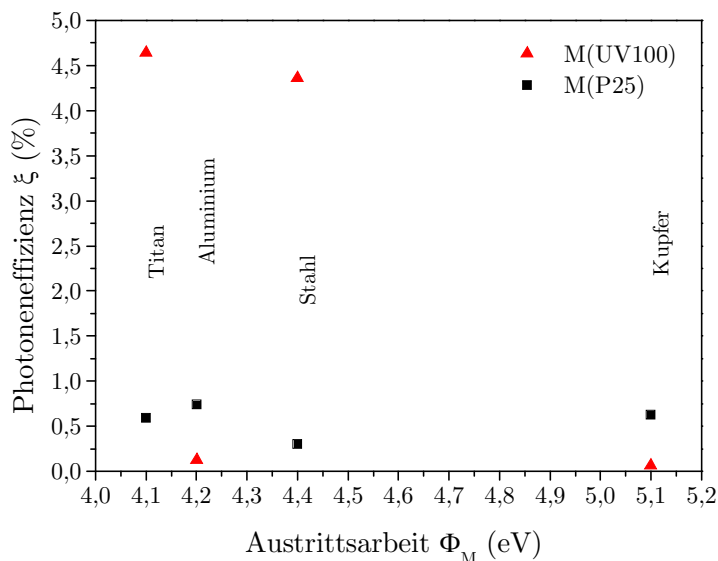


Abbildung 5.6: Auftragung der Photoneneffizienzen  $\xi$  für den photokatalytischen  $\text{CHCl}_3$  Abbau der M(P25) (schwarze Rechtecke) und M(UV100) (rote Dreiecke) Schichten als Funktion der Austrittsarbeit der Metallsubstrate  $\Phi_M$ . M steht für Titan, Aluminium, Stahl oder Kupfer.

bis leicht basischen pH-Wert sollte jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen den M(P25) und M(UV100) Schichten bestehen. Die Effizienz der Ti(P25) Schicht liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie eine von Tschirch untersuchte P25 Schicht auf Glas bei pH 3 (vergleiche Abschnitt 4.2.2).

Die photokatalytischen Abbauverfahren in der flüssigen Phase zeigen keine eindeutigen Einflüsse des Metallrückkontaktes auf die  $\text{TiO}_2$  Schichten. Dies ist anders als beim Abbau in der Gasphase, in dem ein klarer Trend zu erkennen ist. Es wird vermutet, dass dies an den unterschiedlichen Reaktionswegen liegt. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, hängt die Aktivität eines Photokatalysators von verschiedenen Faktoren ab. Dies sind (I) eine effektive Lichtabsorption des Halbleiters zur Bildung der  $e^-/h^+$ -Paare, (II) die Rekombinationsrate der Ladungsträger, welche einen signifikanten Anteil an der Aktivität hat, da etwa 90% der Ladungsträger rekombinieren, (III) die Diffusion und Adsorption der Schadstoffmoleküle und anderer aktiver Spezies, wie z.B. Sauerstoff oder Hydroxid-



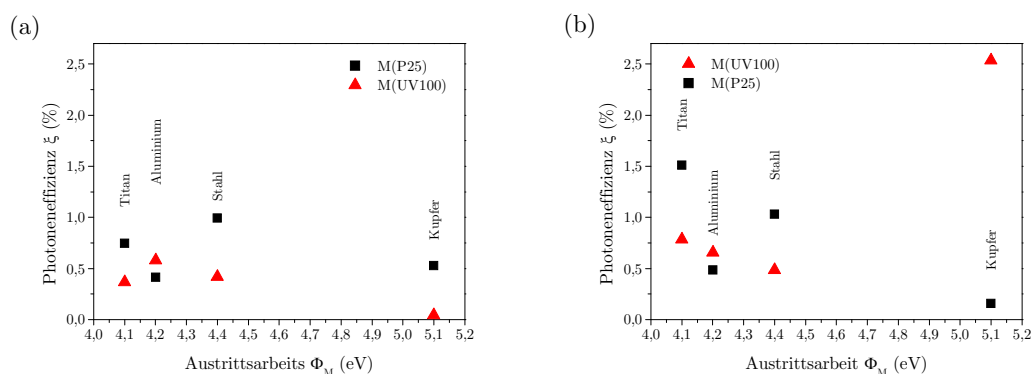


Abbildung 5.7: Auftragung der Photoneneffizienzen  $\xi$  der M(P25) (schwarze Rechtecke) und M(UV100) (rote Dreiecke) Schichten als Funktion der Austrittsarbeit der Metallsubstrate  $\Phi_M$ . M steht für Titan, Aluminium, Stahl oder Kupfer. (a) zeigt die Ergebnisse des photokatalytischen DCA Abbaus und (b) den photoelektrokatalytischen DCA Abbau unter Anlegen einer Spannung von 570 mV.

radikalanionen, an der Oberfläche des Photokatalysators.

Für einen erkennbaren Einfluss des Metallrückkontaktes auf die  $\text{TiO}_2$  Schichten muss der photokatalytische Abbau von den ersten beiden Faktoren abhängen, sollte aber nicht diffusionslimitiert sein. Bei einer Diffusionslimitierung ist der Transport der Moleküle langsamer als die Generierung von Ladungsträgern, so dass jedes Molekül, das an die Oberfläche des Katalysators gelangt, dort sofort umgesetzt wird. Da mehr Ladungsträger für die Reaktion zur Verfügung stehen als durch die Oxidation oder Reduktion verbraucht werden, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion und Adsorption der Moleküle an der Katalysatoroberfläche.

Der photokatalytische Abbau von  $\text{CHCl}_3$  und DCA scheint nicht vom Metallrückkontakt beeinflusst zu werden, es kann also angenommen werden, dass der Abbau der Schadstoffe diffusionslimitiert ist. Die Bildung der  $e^-/h^+$  Paare, sowie deren Rekombination haben kaum Einfluss auf die Abbaurrate. Daher kann hier der positive Effekt durch Ausbildung einer Raumladungszone am Rückkontakt nicht beobachtet werden. Deutlich wird dies vor allem im Vergleich der M( $\text{TiO}_2$ ) Schichten mit denen auf Glas, welche ähnliche bis zum Teil höhere Effizienzen als die M( $\text{TiO}_2$ ) Filme erzielen. Daher kommt es

hauptsächlich auf die photokatalytisch aktive Fläche der Proben an und nicht auf deren Rückkontakt. Ein anderes Bild zeigen die photoelektrokatalytischen DCA Tests. Hier wird durch das Anlegen einer geringen positiven Spannung zum einen die Rekombinationsrate der photogenerierten  $e^-/h^+$ -Paare verringert und dementsprechend die Reaktionsrate der photokatalytischen Reaktion erhöht.(105) Zum anderen dient die geringe Spannung der Überbrückung einer Potentialbarriere, die durch eine Metalloxidschicht oder durch den Schottky-Kontakt erklärt werden kann (vergleiche Abschnitt 2.2). Das angelegte Potential während des Abbauversuchs dient dem Elektronentransport aus der  $M(\text{TiO}_2)$  Schicht zur Gegenelektrode, wie in Abbildung 5.8 dargestellt.(106) Der Strom fließt von der Pt-Elektrode zur  $M(\text{TiO}_2)$ -Elektrode, dies resultiert in eine dazu entgegengesetzte Fließrichtung der Elektronen.(107) Da der photoelektrokatalytische Abbau von DCA in einer kontinuierlich mit Sauerstoff gespülten Lösung erfolgt, kann diese als mit Sauerstoff gesättigt angesehen werden. Folglich kann angenommen werden, dass an der Pt-Elektrode Sauerstoff zum Superoxidradikal reduziert wird (vergleiche Abschnitt 2.1, Gleichung 2.3). An der  $M(\text{TiO}_2)$ -Elektrode wird  $\text{DCA}^-$  wie bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben oxidiert.

Auffällig ist die im Vergleich zu den anderen  $M(\text{TiO}_2)$  Schichten hohe Effizienz der  $\text{Cu}(\text{UV100})$  Schicht. Diese kann durch eine Auflösung des Metallblechs erklärt werden, welche ebenfalls die  $\text{H}^+$ -Ionen Konzentration beeinflusst (vergleiche Abschnitt 4.2.2 sowie Gleichung 4.11). Die  $M(\text{UV100})$  Schichten zeigen ansonsten steigende Photoneneffizienzen mit abnehmender Austrittsarbeit des Metallsubstrates in der Reihenfolge Stahl < Aluminium < Titan. Bei den  $M(\text{P25})$  Beschichtungen fällt erneut die geringe Effizienz der  $\text{Al}(\text{P25})$  Schicht auf. Wie schon bei den anderen photokatalytischen Abbauversuchen zu Acetaldehyd,  $\text{CHCl}_3$  und DCA kann diese geringe Aktivität durch die Ausbildung eines Ohmschen Kontaktes am Rückkontakt erklärt werden kann. Die  $M(\text{P25})$  Filme zeigen eine steigende Effizienz vom Kupfer < Stahl < Titan.

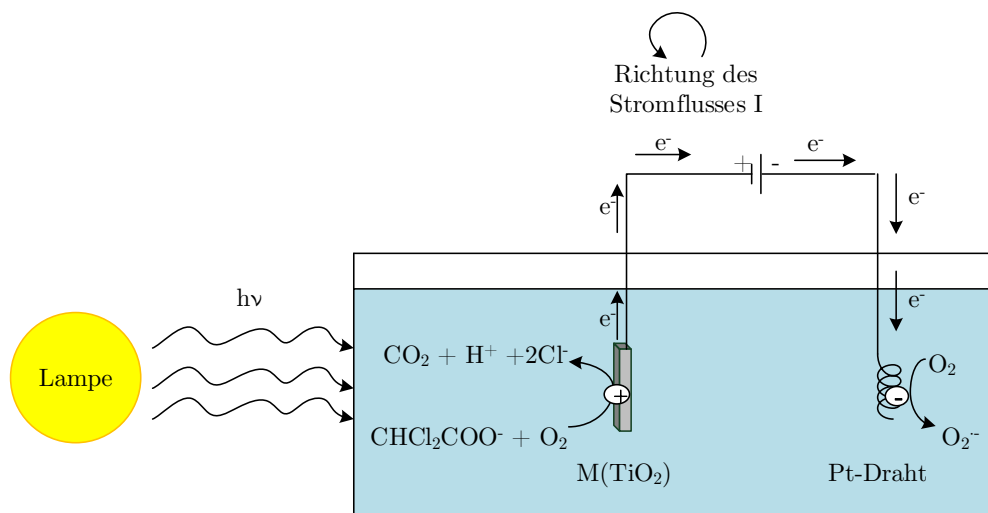


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der während des photoelektrokatalytischen Abbaus von DCA ablaufenden Prozesse. Der Strom fließt von der Pt-Elektrode zur  $M(\text{TiO}_2)$ -Elektrode und die Elektronen fließen in die entgegengesetzte Richtung, d.h. zum Pt-Draht.

## 5.2 Charakterisierung der TiO<sub>2</sub> Schichten mittels Elektrochemie

Zur genaueren Evaluierung des Metall-Halbleiter-Kontaktes und eines Einflusses von  $\Phi_M$  auf die photokatalytischen Eigenschaften der TiO<sub>2</sub> Schichten wurden elektrochemische Untersuchungen vorgenommen. In einem ersten Schritt wurde mittels Cyclovoltammetrie die Photostromdichte  $j_{\text{Photo}}$  und die Photoneneffizienz der Umwandlung von Licht in Ladungsträger  $\xi_{\text{Photo}}$  der Beschichtungen bestimmt.

### 5.2.1 Photostromdichten der M(TiO<sub>2</sub>) Schichten

Bei einem n-Halbleiter existiert an der Elektrolyt-Halbleiter-Grenzfläche eine Verarmungszone (vergleiche Abbildung 2.9). Das heißt, dass der Ladungsträgertransport durch die Majoritätsladungsträger (Elektronen) nicht möglich ist und der Ladungstransport durch die Minoritätsladungsträger (Löcher) so gering ist, dass fast kein Strom gemessen werden kann. Werden durch die Bestrahlung mit Licht im Halbleiter  $e^-/h^+$ -Paare gebildet, wird durch diese ein Stromfluss ermöglicht, welcher auch als Photostrom bezeichnet wird. Da sich der Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt wie eine Diode verhält, setzt der Photostrom erst bei dem Potential ein, welches dem Flachbandpotential des Halbleiters entspricht. Dieses Potential wird auch als Onset-Potential bezeichnet. Allerdings kann die Lage des Flachbandpotentials und Fermi-niveaus unter Belichtung geringfügig von der Lage im Dunkeln abweichen.<sup>(16)</sup> Der Vergleich des Onset-Potentials mit den nach Brug bzw. Hsu und Mansfeld ermittelten Flachbandpotentialen zeigt eine deutliche Abweichung, welche auf die Bestrahlung der Probe zur Bestimmung des Onset-Potentials zurückgeführt wird. Das Flachbandpotential und das Onset-Potential ist am Beispiel zweier Ti(P25) Beschichtungen in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Proben TiA5r und TiB5o wurden wie bereits beschrieben (vergleiche Abschnitt 4.3.1) mit einer P25-Suspension (A) mit Wasser bzw. (B) ohne Wasser beschichtet. Die Titanbleche wurden vor der Beschichtung elektrochemisch (o) oxidiert oder (r) reduziert.

Das Einsetzen des Onset-Potentials war bei der Mehrzahl der Proben nicht klar er-

Tabelle 5.3: Vergleich des Onset-Potentials mit den ermittelten  $E_{fb}$ -Werten nach Brug sowie Hsu und Mansfeld am Beispiel von zwei P25 Schichten auf Titan. Alle Potentiale werden gegen NHE angegeben.

Probe	Onset-Potential (V)	Flachbandpotential $E_{fb}$ bestimmt nach Brug (V)	Flachbandpotential $E_{fb}$ bestimmt nach Hsu und Mansfeld (V)
TiA5r	-0,26	-0,13	-0,40
TiB5o	0,1	-0,02	-0,28

kennbar. Dies liegt zum einen an den teilweise sehr geringen gemessenen Photoströmen aber auch daran, dass zum Teil wie in Abbildung 4.25 zwei mögliche Potentiale für das Einsetzen des Photostroms beobachtet wurden. Dies kann mit einem sehr kleinen Sperrbereich der wie eine Diode wirkenden Verarmungszone des Elektrolyt-Halbleiter-Kontaktes erklärt werden. Ein Vergleich des Onset-Potentials zu den ermittelten Flachbandpotentialen  $E_{fb}$  ist somit nur bedingt möglich.

Ein Vergleich zwischen den Schichten auf Titan und Stahl zeigt, dass bei den ersteren höhere Photostromdichten und somit auch Photoneneffizienzen für die Generierung eines Photostroms erhalten werden (Vergleich Abschnitt 4.3.1, Tabelle 4.4). Die Beschichtungen auf FTO zeigen Effizienzen in der selben Größenordnung wie die  $\text{TiO}_2$  Filme auf Stahl. Auf Grund der metallischen Eigenschaften des FTO bildet sich an der Grenzfläche FTO- $\text{TiO}_2$  ebenfalls eine Raumladungszone wie bei einem Schottky-Kontakt aus. Wie bereits bei den Abbauersuchen von Acetaldehyd,  $\text{CHCl}_3$  und DCA beschrieben haben Anpo et al. in einer Studie zur photokatalytischen Wasserspaltung an  $\text{M}(\text{TiO}_2)/\text{Pt}$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti}$  oder ein anderes Metall) gezeigt, dass mit steigender Austrittsarbeit des Metallsubstrats  $\Phi_M$  die Photoneneffizienz sinkt.(89) Titan besitzt, mit  $\Phi_M = 4,1$  eV, eine geringere Austrittsarbeit als Stahl, mit  $\Phi_M = 4,4$  eV. Dies würde die geringere Aktivität der beschichteten Stahlproben im Vergleich zu den Titanproben erklären. Die FTO(P25) Schicht zeigt eine ähnliche Photostromdichte wie die V2A(P25) Schicht. Die Austrittsarbeit von FTO liegt bei 4,4 eV und stimmt somit mit der Austrittsarbeit von V2A-Stahl überein.(108) Der Einfluss der Raumladungszone am Rückkontakt sollte für beide Beschichtungen, d.h. für die V2A( $\text{TiO}_2$ ) und die FTO( $\text{TiO}_2$ ) Schicht, in der gleichen

Größenordnung liegen. Die Photostromdichte der beiden Schichten sollte dementsprechend ebenfalls in der gleichen Größenordnung liegen, was hier auch beobachtet werden konnte (vergleiche Tabelle 4.4). Die elektrochemische Reduktion bzw. Oxidation der Titanbleche vor der Beschichtung mit  $\text{TiO}_2$  zeigt keinen Effekt auf die Photostromdichte  $j_{Photo}$  oder die Photoneneffizienz  $\xi_{Photo}$  (Vergleich Abschnitt 4.3.1 Tabelle 4.5). Es ist zu erwarten, dass sich die Metalloxidschicht nach der elektrochemischen Reduktion der Titanbleche innerhalb von  $1-3 \times 10^{-4}$  s zurückbildet, also bevor der Beschichtungsvorgang abgeschlossen war (siehe Abschnitt 5.1.1).(99) Die elektrochemische Oxidation des Titanblechs führt zur Bildung von Titandioxid auf dessen Oberfläche. Dieses sollte die Bindung von P25 bzw. UV100 aus den entsprechenden Beschichtungssuspensionen verbessern. Es konnte jedoch kein Unterschied in der Stabilität der Beschichtungen gegenüber denen auf unbehandelten oder zuvor reduzierten Titanblechen festgestellt werden. Wie in Tabelle 4.5 dargestellt, zeigen sowohl die  $\text{TiO}_2$  Filme auf den vor der Beschichtung oxidierten wie auf unbehandelten Titansubstraten negative Photostromdichten. Diese können durch eine Redox-Reaktion der Beschichtung oder des Substrats erklärt werden, welche die Stromdichte verringern (vergleiche Abschnitt 4.3.1). Abbildung 4.24 zeigt ein Cyclovoltammogramm einer Probe mit einem Peak bei etwa -0,15 V gegen NHE. Es wird deutlich, dass es sich um einen nicht-reversiblen Prozess handelt, da zum einen kein entsprechender Redox-Peak gemessen wurde. Andererseits müsste der Abstand zwischen dem Oxidations- und Reduktions-Peak etwa 59 mV betragen, damit der Redox-Prozess reversibel verläuft. Zudem sollte sich die Form und Intensität des Reduktionspeaks nicht mit der Anzahl der aufgenommenen Cyclovoltammogramme verändern, wie es hier der Fall ist.

Die Messung der Photostromdichte an blanken Titanblechen zeigt eine nur sehr geringe Photostromdichte von  $0,01 \text{ A/m}^2$ , welche auf die Anwesenheit der natürlichen Passivierungsschicht zurückgeführt werden kann. Die Austrittsarbeit von Titan liegt bei 4,1 eV, was einer Wellenlänge von 302 nm entspricht.(109) Somit reicht die Energie des im Experiments eingestrahnten Lichts nicht aus, um Elektronen aus dem Titanblech

zu entfernen. Abbildung 5.9 zeigt die Cyclovoltammogramme eines unbeschichteten Titanblechs und einer Ti(P25) Schicht im Dunkeln. Das unbeschichtete Titanblech zeigt im Vergleich zur Ti(P25) Schicht nur eine sehr geringe Stromdichte über den gesamten Potentialbereich. Vor allem im Bereich zwischen 0 V bis -0,8 V weichen die Cyclovoltammogramme stark voneinander ab. Dies wird auf eine Reduktion an der TiO<sub>2</sub> Schicht zurückgeführt, welche in diesem Potentialbereich beginnt. Der Vergleich der ermittelten Photostromdichten des unbeschichteten Titanblechs mit den Ti(P25) Schichten ergibt für die Beschichtungen z.T. ähnlich geringe Photostromdichten wie für das Titanblech (vergleiche Tabelle 4.5). Allerdings erzielten einige Proben ebenfalls Photostromdichten zwischen 0,24 bis 0,38 A/m<sup>2</sup>. Diese Photostromdichten scheinen jedoch recht gering, insbesondere im Bezug auf eine mögliche Anwendung der Elektroden für die photokatalytische Wasserspaltung. Laut Vayssieres sollten für die effektive Wasserspaltung Photostromdichten von etwa 100 A/m<sup>2</sup> bei einer Intensität des eingestrahlt Lichtes von 1000 W/m<sup>2</sup> erzielt werden.<sup>(110)</sup> Bei einer Spannung von 0 V vs. NHE entspricht dies einer Photoneneffizienz für die Umwandlung von Licht in Ladungsträger von 0,12%. In dieser Arbeit wurden mit einer sehr viel geringeren eingestrahlt Lichtintensität der LED-Lampe (I=10 W/m<sup>2</sup>) Photoneneffizienzen von bis zu 4,59% erzielt. Daher ist davon auszugehen, dass die Proben für die photokatalytische Wasserspaltung geeignet sind, wenn mit steigender Lichtintensität ebenfalls die Photostromdichte zunimmt.

### 5.2.2 Flachbandpotential und Ladungsträgerdichte von Ti(TiO<sub>2</sub>) Schichten

Um die energetische Lage des Flachbandpotentials und die Ladungsträgerdichte der M(TiO<sub>2</sub>) Schichten bestimmen zu können wurden über die Impedanzspektroskopie der Doppelschichtwiderstand und die Kapazität ermittelt. Die im System vorhandenen Widerstände, Kapazitäten und Spulen werden aus der Impedanz und dem Phasenwinkel mathematisch anhand eines Ersatzschaltbildes angepasst. Das Ersatzschaltbild sollte hierbei die physikalischen Prozesse, wie z.B. den Ladungstransport durch die Doppelschicht an der Grenzfläche Elektrolyt-Halbleiter, möglichst genau beschreiben (vergleiche

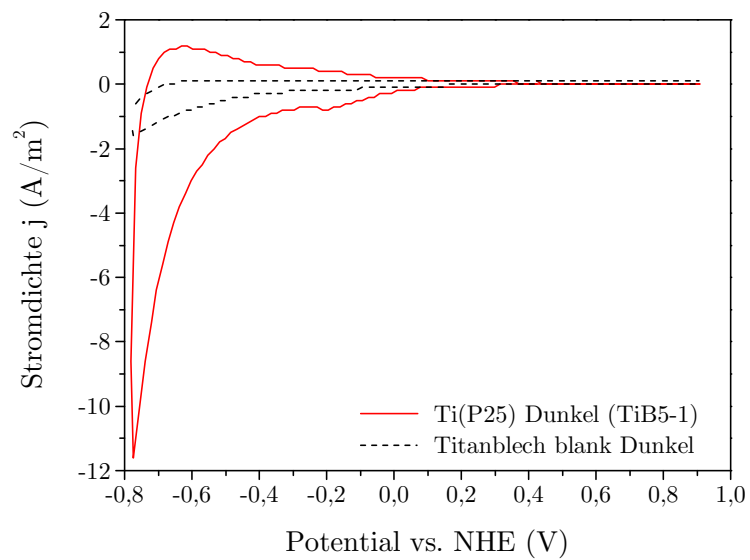


Abbildung 5.9: Vergleich der Cyclovoltammogramme von einem unbeschichteten Titanblech (schwarze gestrichelte Kurve) und einer P25/Titan Beschichtung, hier exemplarisch TiB5-1, (rote durchgezogene Kurve) beide unter Ausschluss von Bestrahlung gemessen.



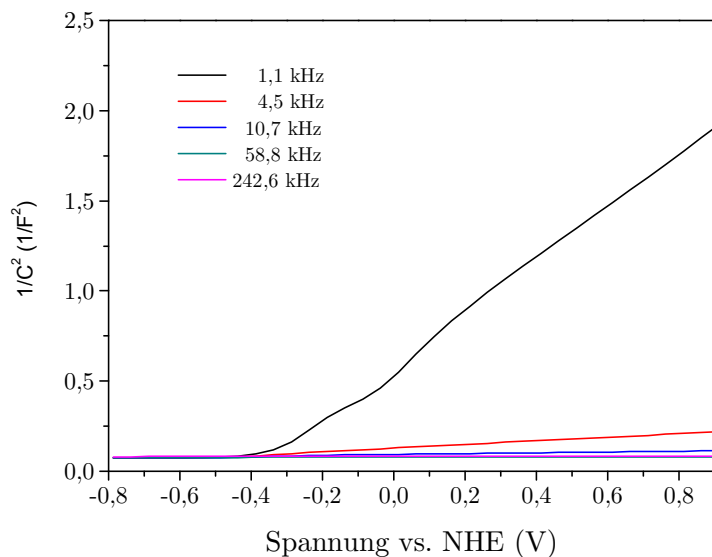


Abbildung 5.10: Auftragung von  $1/C^2$  als Funktion der Spannung (vs. NHE) einer P25 Schicht auf Titan (TiB5o) bei unterschiedlichen Frequenzen. Die Frequenzdispersion ist durch die unterschiedlichen Steigungen der Kurven erkennbar.

Abschnitt 2.3.1). Für das hier verwendete Ersatzschaltbild wurden möglichst wenig Elemente verwendet um die physikalischen Prozesse beschreiben zu können. Auf Grund der Porosität der Schichten und der Mikrorauigkeit der Oberfläche der Elektroden kann kein ideales kapazitives Verhalten der Beschichtungen angenommen und beobachtet werden. Die Kapazität ist stark von der Frequenz abhängig, was auch als Frequenzdispersion bezeichnet wird. Daher wurde, wie bereits im Abschnitt 2.3.1 beschrieben, in dem Ersatzschaltbild statt einer Kapazität ein CPE verwendet. In Abbildung 5.10 ist ein Mott-Schottky-Plot für die Probe TiB5o dargestellt der die typische Frequenzdispersion der Kapazität bei fünf unterschiedlichen Frequenzen zeigt.

In Abbildung 5.11 ist ein Nyquist-Diagramm bei 0,13 V gegen NHE einer Ti(P25) Probe dargestellt. Das Nyquist-Diagramm zeigt einen beginnenden Halbkreis, welcher einem RC-Element zugeordnet werden kann. Zudem zeigt sich im Bode-Diagramm einer Ti(P25) Messung (vergleiche Abbildung 4.26) im Bereich von  $10^3$  bis  $10^5$  Hz ebenfalls

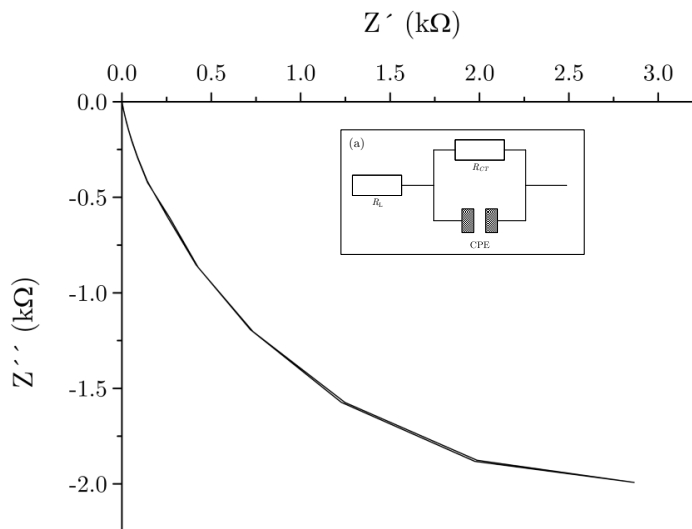


Abbildung 5.11: Auftragung des Realteils der Impedanz ( $Z'$ ) als Funktion des Imaginärteils der Impedanz ( $Z''$ ). Das Nyquist-Diagramm der Probe TiB5o zeigt einen beginnenden Halbkreis. Bei der TiB5o Probe handelt es sich um eine P25 Beschichtung auf Titan mit der Beschichtungssuspension B (ohne Wasser). Das Titanblech wurde vor der Beschichtung elektrochemisch oxidiert (o). Die Messung erfolgte bei 0,13 V gegen NHE, in einem Frequenzbereich zwischen 0,5 bis 1 MHz (3 M KCl, Ag/AgCl Referenzelektrode, 25°C). (a) zeigt das in Abschnitt 4.3.2 beschriebene Ersatzschaltbild.

nur ein Peak, welcher auf ein RC-Element deutet wie im Ersatzschaltbild in Abbildung 5.11 (a) dargestellt. Eine Metalloxidschicht auf den Metallsubstraten könnte zu einem weiteren RC-Element im Ersatzschaltbild führen, da die Metalloxidschicht einen Einfluss auf den Ladungstransport zwischen dem Metall und dem Halbleiter haben kann. Die Metalloxidschicht könnte zu einem weiteren Ladungstransport-Widerstand und einer entsprechenden Kapazität führen. Dies würde durch einen weiteren Halbkreis im Nyquist-Diagramm bzw. einen Peak im Bode-Diagramm zwischen  $10^3$ - $10^6$  Hz dargestellt werden. In beiden Diagrammen kann jedoch nur ein RC-Element beobachtet werden. Daher muss das angenommene Ersatzschaltbild nicht durch ein weiteres RC-Element erweitert werden. Bei der Betrachtung der CPE, zeigt sich, dass  $1 > n > 0,7$  ist und somit vom idealen Verhalten einer Kapazität abweicht. Wenn der Faktor  $n$  der Impedanz  $Z$  des CPE einer idealen Kapazität entspricht ( $n=1$ ), verschiebt sich der Phasenwinkel um  $+90^\circ$ . Entspricht  $n=0$  handelt es sich um einen Widerstand und bei  $n=-1$  um die Induktivität einer Spule ( $-90^\circ$  Phasenverschiebung der Impedanz). Gründe für das abweichende Verhalten der CPE von einer idealen Kapazität sind bereits oben beschrieben worden (siehe auch Abschnitt 2.3.1). Im Folgenden wird kurz auf die mathematisch bestimmte Signifikanz der einzelnen Elemente im Ersatzschaltbild eingegangen. Wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, wird die Signifikanz mathematisch über die Anpassung der Impedanz und des Phasenwinkels an ein Ersatzschaltbild erhalten. Im Bereich zwischen  $-0,4$  bis  $0,3$  V vs. NHE steigt die Signifikanz des CPE von 83% an bis auf 95-96% (siehe Abbildung 4.29). Die Signifikanz des Widerstands  $R_{CT}$  nimmt mit steigender Spannung von 56% auf 14% ab. In Abbildung 5.12 ist der Verlauf der Parameter als Funktion der angelegten Spannung dargestellt. Der Verlauf der ermittelten Parameter wurde über die mathematische Anpassung der Impedanz an ein Ersatzschaltbild bei unterschiedlichen Spannungen erhalten. Mit steigender Spannung nimmt die Kapazität ab und der Ladungsträgerwiderstand zu. Je höher die Kapazität des CPE desto größer ist die Ladungsmenge, die das CPE aufnehmen kann. Zwischen  $-0,4$  bis  $0,3$  V vs. NHE liegt der aus dem Schottky-Kontakt resultierende Sperrbereich, wodurch hier die Kapazität des CPE höher ist als im Durchbruchsbereich (vergleiche Abschnitt 2.2). Der Ladungstransport-

Widerstand nimmt mit steigender Spannung zu und somit dessen Signifikanz ab, da  $R_{CT}$  reziprok in die Berechnung der Impedanz eingeht.

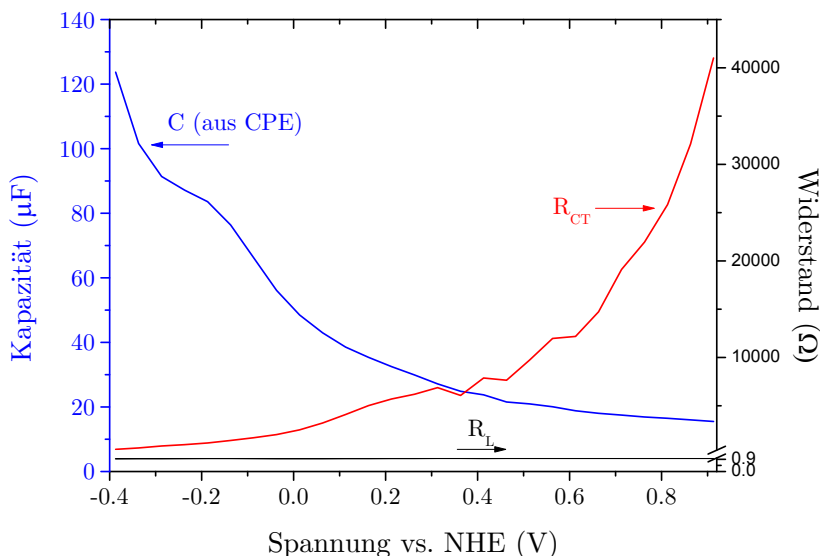


Abbildung 5.12: Verlauf der über die mathematische Anpassung des Ersatzschaltbildes an die Impedanz erhaltenen Parameter  $C$  (aus CPE),  $R_L$  und  $R_{CT}$  als Funktion der angelegten Spannung. Die Kapazität nimmt mit steigender Spannung ab (blaue Kurve) während  $R_L$  (schwarze Kurve) gleichbleibend bei etwa  $1 \Omega$  bleibt und  $R_{CT}$  (rote Kurve) mit der Spannung steigt.

Bei der Betrachtung der Kapazität und Ladungsträgerdichten, welche nach Hsu und Mansfeld ermittelt wurden, fällt die weiterhin vorhandene Frequenzdispersion auf. Die Werte bei  $0,1 \text{ Hz}$  und  $1100 \text{ Hz}$  weichen stark voneinander ab. Dies wird besonders deutlich wenn die Ladungsträgerdichte  $N_D$  betrachtet wird, welche sich abhängig von der Frequenz um mehrere Zehnerpotenzen unterscheidet (vergleiche Abbildung 5.10 und Abschnitt 4.3.2). Da die Kapazität von der Frequenz abhängig ist, kann dies zu zwei unterschiedlichen Verhalten führen. Einerseits zeigt sich die Frequenzdispersion in einer variierenden Steigung der Mott-Schottky-Funktion, wobei der Schnittpunkt mit der Abszisse von der Frequenz unabhängig sein kann. Andererseits kann auch die Steigung der Funktion über die Frequenz konstant bleiben und der Schnittpunkt mit der

Abszisse variiert. Daher ist für eine bessere Vergleichbarkeit der Flachbandpotentiale und Ladungsträgerdichten der Vergleich bei einer Frequenz notwendig. In der Literatur wird häufig nur bei einer einzigen Frequenz die Mott-Schottky-Funktion ermittelt, dies geschieht in der Regel bei 1000 Hz. Daher wird im Folgenden besonders auf die ermittelten Flachbandpotentiale  $E_{fb}$  und Ladungsträgerdichten  $N_D$  bei 1100 Hz, wobei die Frequenz durch den Messintervall vorgegeben wurde, eingegangen.(111)

Zunächst wird die maximal mögliche Ladungsträgerdichte ermittelt, bevor auf die in dieser Arbeit berechneten Werte für  $N_D$  eingegangen wird. Der maximal mögliche Wert der Ladungsträgerdichte ergibt sich unter der Annahme, dass jedes Atom des Festkörpers einen freien Ladungsträger aufweist. Im Fall von  $TiO_2$  ist somit jedes  $TiO_2$ -Molekül mit einem zusätzlichen Elektron beladen. In einem mol des Festkörpers sind  $6,022 \times 10^{23}$  Moleküle enthalten. Daraus ergibt sich mit Hilfe der Molaren Masse von  $TiO_2$  die molekulare Masse  $m_{mol}$ , aus welcher anschließend die maximale Ladungsträgerdichte bestimmt werden kann:

$$N_{D(max)} = \frac{\rho(TiO_2)}{m_{mol}(TiO_2)} = \frac{3,88 \cdot 10^6}{1,33 \cdot 10^{-22}} = 2,93 \cdot 10^{28} \quad (5.9)$$

Die maximale Ladungsträgerdichte beträgt  $2,93 \times 10^{28} \text{ 1/m}^3$  für  $TiO_2$  und liegt für das Titanblech bei  $5,66 \times 10^{28} \text{ 1/m}^3$ . Für einen  $TiO_2$  Einkristall wird in der Literatur eine Ladungsträgerdichte im Bereich von  $10^{24}$  bis  $10^{25} \text{ 1/m}^3$  angegeben.(86) Die Ladungsträgerdichten der in dieser Arbeit hergestellten Schichten sollten demnach im Bereich zwischen  $10^{24}$  bis maximal  $10^{28} \text{ 1/m}^3$  liegen.

Die Ladungsträgerdichte der  $M(TiO_2)$  ( $M=$  Titan oder Stahl) Beschichtungen ist in den Tabellen 4.8 und 4.10 für die Berechnungen über die Methoden von Brug sowie von Hsu und Mansfeld aufgeführt. Die so erhaltenen Werte für  $N_D$  liegen in einem Bereich von  $10^{15}$  bis  $10^{18} \text{ 1/m}^3$  und somit unterhalb der erwarteten Ladungsträgerdichte. Die Ladungsträgerdichten der TiA und TiB Beschichtungen (vergleiche Abschnitt 4.3.1) liegen in einem Bereich von  $10^{27}$  bis  $10^{29} \text{ 1/m}^3$  und demnach in der gleichen Größenordnung wie die maximal zu erwartende Ladungsträgerdichte. Die Ladungsträgerdichte

des unbeschichteten Titanblechs liegt bei beiden Bestimmungsverfahren in der gleichen Größenordnung wie die  $\text{TiO}_2$  Beschichtungen auf Titan. Wie oben gezeigt liegt somit die Ladungsträgerdichte des Titanblechs ebenfalls in dem Bereich der maximal möglichen Ladungsträgerdichte. Auffällig ist, dass über die Methode von Brug im Vergleich zu den Werten berechnet nach der Methode von Hsu und Mansfeld höhere Ladungsträgerdichten erhalten werden (vergleiche Tabelle 4.9 und 4.11). Außerdem ist das berechnete Flachbandpotential nach der Methode von Brug höher als die entsprechenden Werte berechnet nach der Methode von Hsu und Mansfeld.

In Abbildung 5.13 ist ein Mott-Schottky-Diagramm dargestellt. Die Kapazität wurde über die Methode von Brug bestimmt und anschließend  $C^{-2}$  als Funktion der Spannung aufgetragen. Dabei zeigt sich ein Maximum der Kurve um 0 V vs. NHE, welches wie von Kaneko et al. beschrieben auf Oberflächenzustände zurückgeführt wird.(112) Es handelt sich dabei um an der Oberfläche der Probe gebundene Elektronen und Oberflächen-Fehlstellen.(113) Dieses Maximum zeigt sich bei allen Proben und ist ein Hinweis darauf, dass die Probenbeschaffenheit an der Oberfläche einen starken Einfluss auf das Verhalten in den elektrochemischen Impedanz-Messungen hat. Der ansonsten lineare Verlauf der Mott-Schottky-Kurve zeigt, dass es sich bei dem Metall-Halbleiter-Kontakt um einen Schottky-Kontakt handelt.(112) Durch dieses Maximum bei etwa 0 V gegen NHE, können die sehr hohen Ladungsträgerdichten erklärt werden. Die an der Oberfläche gebundenen Elektronen und Oberflächen-Fehlstellen führen zu einer höheren Ladungsträgerdichte als erwartet. Die nach beiden Bestimmungsmethoden berechneten Werte für die Ladungsträgerdichten sind demnach durch die Oberflächenbeschaffenheit der Beschichtungen bestimmt und entsprechen nicht der erwarteten Ladungsträgerdichte.

In der Literatur werden für die Lage von  $E_{fb}$  Werte zwischen -0,5 V(114) über -0,32 V(115) hin zu -0,24 V(116) (alle Werte vs. NHE) angegeben. Die in dieser Arbeit erhaltenen Daten zeigen ein  $E_{fb}$ , bestimmt über die Methode von Brug, zwischen -0,02 bis -0,57 V, bzw. bei der Bestimmung über die Methode von Hsu und Mansfeld zwischen

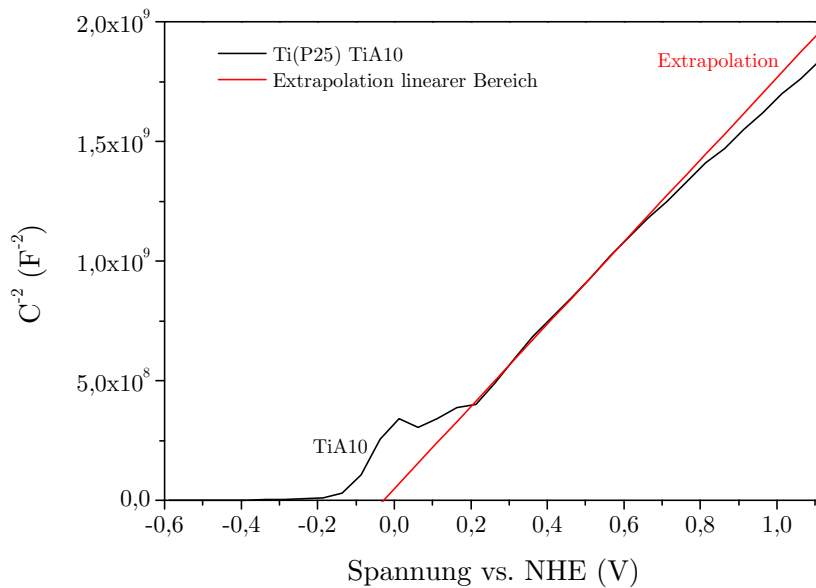


Abbildung 5.13: Mott-Schottky-Plot einer P25/Titan Probe (hier exemplarisch TiA10, schwarze Linie).  $C^{-2}$  ist als Funktion der Spannung aufgetragen. Für die Bestimmung des Flachbandpotentials  $E_{fb}$  und der Ladungsträgerdichte  $N_D$  wurde der lineare Bereich der Kurve extrapoliert (rote Linie) und der Schnittpunkt mit der x-Achse sowie die Steigung bestimmt.

$-0,25$  bis  $-0,62$  V. Die hier ermittelten Werte liegen somit in der gleichen Region wie die Literaturwerte.

Harrington und Devine beobachteten in ihrer Studie zu Chrom und einer Cr-Legierung, dass das Flachbandpotential bestimmt nach Brug niedriger liegt als nach entsprechender Bestimmung durch die Methode von Hsu und Mansfeld. Außerdem zeigten sie in ihrer Studie, dass die ermittelten Werte nach der Methode von Brug näher am Einsetzen des Korrosionsstromes liegen als die nach Hsu und Mansfeld erhaltenen Werte. Dementsprechend zeigt sich hier eine höhere Übereinstimmung mit den physikalischen Prozessen bei der Berechnung des Flachbandpotentials und der Ladungsträgerdichte nach der Methode von Brug im Vergleich zur Methode von Hsu und Mansfeld.(111) Eine mögliche Begründung hierfür kann durch eine Abhängigkeit der Frequenzdispersion der Kapazität von dem Lösungsmittelwiderstand ( $R_L$ ) gegeben sein.(117) Bei der Methode von Brug wird in Gleichung 2.33 der Lösungsmittelwiderstand zur Bestimmung der Kapazität

einbezogen. Dies resultiert in einer frequenzunabhängigen Kapazität. Andererseits wird bei der Methode von Hsu und Mansfeld (siehe Gleichungen 2.34 und 2.35) die Kapazität unabhängig von  $R_L$  berechnet, wodurch weiterhin einer Frequenzdispersion auftritt.

Cui et al. zeigten ebenfalls in ihrer Studie, dass bei einer starken Frequenzdispersion der Kapazität die Berechnung des Flachbandpotentials und der Ladungsträgerdichte anhand der Methode von Brug besser mit den erwarteten Werten übereinstimmt als es bei der Berechnung nach der Methode von Hsu und Mansfeld der Fall ist.(118)

Wie oben bereits beschrieben, wird entgegen dem in der Literatur bekannten Verhalten über die Methode von Brug ein höheres Flachbandpotential berechnet als dies über die Methode von Hsu und Mansfeld der Fall ist. Dies kann durch die an der Oberfläche gebundenen Elektronen und Oberflächen-Fehlstellen erklärt werden, welche die Ladungsträgerdichte und somit die Steigung der Mott-Schottky-Funktion beeinflussen. Durch diesen Effekt könnte ebenfalls der Schnittpunkt mit der Abszisse verschoben werden und somit die Lage des Flachbandpotentials. Bei der Bestimmung des Flachbandpotentials über die Methode von Brug wurden z.T. Werte oberhalb von -0,2 V vs. NHE berechnet. Dies lässt darauf schließen, dass sich das Flachbandpotential innerhalb des Leitungsbandes befindet, welches ein typisches metallisches Verhalten darstellt. Dies resultiert in der Schlussfolgerung, dass diese Beschichtungen sehr porös sind, wodurch die elektrochemischen Eigenschaften stark durch den Metallrückkontakt dominiert werden. Ein weiterer Faktor könnte die geringe Schichtdicke von teilweise unter 100 nm für die TiA und TiB Beschichtungen sein. Zusammenfassend zeigt sich jedoch eine gute Übereinstimmung der hier bestimmten Flachbandpotentiale mit den aus der Literatur bekannten Werten.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und anschließend ein Ausblick auf künftige Fragestellungen gegeben.

Thema dieser Arbeit war die Herstellung hocheffizienter  $\text{TiO}_2$  Beschichtungen auf verschiedenen Metallen. Zudem sollte der Einfluss des Schottky-Rückkontaktes auf die photokatalytischen Eigenschaften der Filme untersucht werden. Dazu wurden Suspensionen von kommerziell erhältlichen  $\text{TiO}_2$  Nanopartikeln hergestellt und mittels Tauchbeschichtung auf verschiedene Metallsubstrate aufgebracht. Anschließend wurden die optischen, photokatalytischen und elektrischen Eigenschaften dieser Beschichtungen untersucht. Als Photokatalysatoren dienten die Pulver AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P25 von Evonik sowie Hombikat UV100 von Sachtleben Chemie, welche für die Beschichtungen, aber auch als Referenzen in Pulverform verwendet wurden.

Mittels Tauchbeschichtungen aus pH-neutralen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen konnten dünne Schichten von etwa 200 nm Dicke (nach zehn Beschichtungsvorgängen), bzw. von bis zu etwa 100 nm für Beschichtungen mit fünf Wiederholungen, auf den Metallen hergestellt werden. REM-Untersuchungen zeigen eine homogene Verteilung der  $\text{TiO}_2$  Partikel innerhalb der optisch leicht milchigen Beschichtungen. Die optischen Eigenschaften zeigen eine fast komplette Absorption im UV-Bereich. Da die Beschichtungen eine milchige Trübung aufweisen, zeigen diese im sichtbaren Bereich eine verminderte Transparenz. Durch Messung der Absorption in diffuser Reflexion wurden über die Kubelka-Munk-Funktion die Bandlückenenergien  $E_g$  der Beschichtungen bestimmt, welche zwischen 2,9

und 3,3 eV liegen. Die  $E_g$ -Werte werden durch den Metall-Rückkontakt nicht beeinflusst, außer im Falle einiger  $\text{Cu}(\text{TiO}_2)$ -Filme, bei denen sich während der Kalzination Kupferoxide als Zwischenschicht bildeten. Die Kupferoxide haben eine geringere Bandlückenenergie  $E_g$  als  $\text{TiO}_2$ , was jedoch nicht zu einer Aktivierbarkeit durch sichtbares Licht führte. Vielmehr zeigen diese Filme unter UV-Bestrahlung gegenüber den anderen Beschichtungen geringe Photoneneffizienzen  $\xi$ . Dies wird durch eine Zunahme an Rekombinationszentren durch das gebildete Kupferoxid erklärt.

Die photokatalytischen Eigenschaften der  $\text{M}(\text{TiO}_2)$  Beschichtungen wurden über den Abbau von drei Modellmolekülen untersucht: Acetaldehyd, Chloroform und Dichloressigsäure. Beim photokatalytischen Abbau von Acetaldehyd aus der Gasphase erzielten die Pulver als Referenzmessungen die höchsten Aktivitäten, welche auf deren höhere katalytisch aktive Oberflächen zurückgeführt werden. Allerdings erzielten die in dieser Arbeit hergestellten Beschichtungen mindestens 50% der Effektivität der Pulver für den Abbau von Acetaldehyd. Das beste Ergebnis wird mit einer  $\text{Ti}(\text{UV100})$  Schicht erzielt, welche immerhin noch etwa 80% der Aktivität des reinen UV100 Pulvers erreicht. Durch die geringere Schichtdicke der  $\text{M}(\text{UV100})$  Filme ist hier der Effekt der Raumladungszone auf die photokatalytische Aktivität stärker ausgeprägt als bei den  $\text{M}(\text{P25})$  Beschichtungen. Dies resultiert in einer höheren Aktivität der  $\text{M}(\text{UV100})$  Schichten im Gegensatz zu den  $\text{M}(\text{P25})$  Filmen.

Der Metall-Rückkontakt der  $\text{M}(\text{TiO}_2)$  Schichten führt zu einer sinkenden Photoneneffizienz mit steigender Austrittsarbeit des Metalls. Durch den Schottky-Kontakt wird die Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger durch eine effiziente Ladungsseparation gesteigert. Dies führt zu hochaktiven  $\text{TiO}_2$  Beschichtungen auf den Metallsubstraten. Allerdings weichen die  $\text{Al}(\text{TiO}_2)$  Beschichtungen in allen drei in dieser Arbeit durchgeführten photokatalytischen Abbauversuchen von diesem Trend ab. Die  $\text{Al}(\text{TiO}_2)$  Filme erzielten z.T. sehr viel geringere Effizienzen als anhand der Austrittsarbeit des Aluminiums zu erwarten wäre. Dies wird durch die Bildung eines Ohmschen-Kontaktes an diesem Metall-Halbleiter-Übergang erklärt, bei dem zum einen keine Ladungsträgerseparation

stattfindet und zum anderen das Aluminium Elektronen in den Halbleiter transferiert. Diese beiden Effekte resultieren in einer erhöhten Rekombination der photogenerierten Ladungsträger am Metall-Halbleiter-Kontakt und somit in einer geringeren Effizienz der Al(TiO<sub>2</sub>) Filme.

Auffällig ist bei allen drei photokatalytischen Abbauversuchen, dass die Cu(TiO<sub>2</sub>) Schichten sehr geringe Aktivitäten erzielen, welche z.T. in der gleichen Größenordnung wie die Aktivität von Referenzbeschichtungen auf Glas liegen. Während der Kalzination der Beschichtungen bildeten sich auf dem Kupfersubstrat teilweise Kupferoxide. Diese resultieren in einer dunkelblauen bis schwarzen Verfärbung des Kupfersubstrats. Die so gebildeten Kupferoxide können für die photogenerierten Ladungsträger ebenfalls als Rekombinationszentren wirken und somit die Aktivität der TiO<sub>2</sub> Beschichtungen verringern.

Die photokatalytischen Abbauversuche in der flüssigen Phase (CHCl<sub>3</sub> und DCA) zeigten, dass die M(TiO<sub>2</sub>) Schichten hochaktiv sind, da teilweise Effizienzen in derselben Größenordnung erzielt worden sind, wie sie bei den Pulvern in Suspension beobachtet wurden. Die Abbauraten von CHCl<sub>3</sub> und DCA wurden jeweils über zwei Methoden bestimmt, die jedoch zu unterschiedlichen Abbauraten und somit unterschiedlichen Effizienzen führten. Dieser Unterschied kann zum einen durch die Methoden an sich erklärt werden, aber auch durch die unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften der Ionen an der Oberfläche der M(TiO<sub>2</sub>) Schichten. Für den CHCl<sub>3</sub> Abbau zeigt sich eine Abhängigkeit der ermittelten Edukt- und Produkt-Konzentrationen von den für die Beschichtungen eingesetzten TiO<sub>2</sub> Pulvern. Das Verhältnis der Effizienz bestimmt über die pH-Stat Methode bzw. über die HPIC Analyse zeigt für den Abbau von DCA eine Abhängigkeit vom Metallsubstrat aber auch vom pH-Wert der Lösung. Aus der Analyse beider Methoden wird für den Abbau von CHCl<sub>3</sub> und DCA ein ähnliches Verhältnis der eingesetzten M(TiO<sub>2</sub>) Beschichtungen untereinander erhalten. Bei den Abbauversuchen in der flüssigen Phase kann keine Abhängigkeit der Aktivität der TiO<sub>2</sub> Schichten von deren Metall-Rückkontakt beobachtet werden. Dies wird durch eine Diffusionslimitierung

erklärt, bei welcher der Transport der Schadstoffmoleküle an die Katalysatoroberfläche langsamer ist als deren Oxidation durch photogenerierte Löcher bzw. daraus resultierenden Oxidationsspezies. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist folglich nicht von der Generierung von Ladungsträgern und somit von der Oxidation des Schadstoffmoleküls an der Katalysatoroberfläche abhängig, sondern von dem durch die Diffusion limitierten Transport der Moleküle an die Oberfläche.

Um den Einfluss des Schottky-Kontaktes untersuchen zu können, wurde der photokatalytische Abbau von DCA unter Anlegen einer elektrischen Spannung durchgeführt. Hierbei wurde für die  $M(\text{TiO}_2)$  Elektroden eine steigende Aktivität mit sinkender Austrittsarbeit des Metall-Rückkontaktes beobachtet. Allerdings führte die angelegte Spannung bei der  $\text{Cu}(\text{UV100})$  Schicht zu einer Zersetzung des Kupfersubstrates, wodurch sich die Beschichtung löste. Durch das Anlegen einer Spannung kann der Einfluss des Schottky-Kontaktes auf die photokatalytische Aktivität der  $M(\text{TiO}_2)$  Filme beobachtet werden.

Zusätzlich zu den photokatalytischen Abbautests wurde in dieser Arbeit der Einfluss des Schottky-Kontaktes auf die Halbleiterschicht mit Hilfe der Elektrochemie untersucht. Hierfür wurden zunächst die Photostromdichte und die Photoneneffizienz der Umwandlung von Licht in Ladungsträger mit Hilfe der Cyclovoltammetrie bestimmt. Die Lage des Onset-Potentials, d.h dem Potential bei dem der Photostrom einsetzte, zeigte im Vergleich zu den hier bestimmten Flachbandpotentials eine deutliche Abweichung der Werte. Das Onset-Potential der  $\text{TiB50}$ -Probe war im Vergleich zu den nach beiden Methoden zur Bestimmung des Flachbandpotentials bestimmten  $E_{fb}$ -Werten bei einem positiveren Potential. Die Abweichungen des Onset-Potentials gegenüber den Flachbandpotentials resultiert aus der Bestrahlung der Probe zur Bestimmung des Flachbandpotentials. Außerdem war die Bestimmung nur bei einigen Proben möglich, da teilweise aufgrund sehr geringer Photoströme die genaue Position nur schwer zu ermitteln war. Außerdem konnten bei einigen Proben zwei mögliche Potentiale für das Einsetzen des Photostroms bestimmt werden. Dies resultiert aus einem sehr geringen Sperrbereich des Schottky-Kontaktes.

Die Photostromdichten und Photoneneffizienzen der Umwandlung von Licht in Ladungsträger der V2A(P25) und der FTO(P25) Schicht liegen in derselben Größenordnung. Dies kann durch die Austrittsarbeit der beiden Substrate erklärt werden. Diese liegt in beiden Fällen bei 4,4 eV, wodurch der Einfluss des Schottky-Kontaktes auf die P25 Schicht für beide Proben ebenfalls in derselben Größenordnung liegen sollte. Die Ti(TiO<sub>2</sub>) Beschichtungen zeigen, wie schon in den photokatalytischen Tests, die höchsten Photostromdichten im Vergleich zu den Beschichtungen auf Stahl und den Referenzbeschichtungen auf FTO. Eine elektrochemische Reduktion oder Oxidation der Titansubstrate vor der Beschichtung hat keinen Effekt auf die Eigenschaften der TiO<sub>2</sub>-Filme. Dies liegt unter anderem an der sich nach der Reduktion schnell wieder aufbauenden Metalloxidschicht, wobei das Zeitfenster für den Wiederaufbau geringer ist als die für die Tauchvorgänge benötigte Zeit. Andererseits konnte auch kein Effekt durch eine vorherige Oxidation des Substrats auf die Photostromdichte bzw. auf die Impedanz beobachtet werden.

Mit den sogenannten TiA und TiB Beschichtungen<sup>2</sup> konnten Photostromdichten von 0,24 bis 0,38 A/m<sup>2</sup> erzielt werden. Für die Anwendung von Elektroden für die photokatalytische Wasserspaltung sollte eine Photostromdichte von 100 A/m<sup>2</sup> erzielt werden, wobei hier von einer höheren Lichtintensität des eingestrahlt Lichtes von 1000 W/m<sup>2</sup> (Gesamtleistung des eingestrahlt Lichtes, davon etwa 5% UV-Anteil) ausgegangen wird. Für die Bestimmung der Photostromdichte wurde in dieser Arbeit eine Lichtintensität des eingestrahlt Lichtes von 1 W/m<sup>2</sup> (UV-LED,  $\lambda=365$  nm) verwendet. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die hergestellten Ti(TiO<sub>2</sub>) Schichten für eine effektive Wasserspaltung geeignet sind.

Für die Bestimmung des Flachbandpotentials und der Ladungsträgerdichte der M(TiO<sub>2</sub>) Schichten wurde die Impedanz mathematisch an ein Ersatzschaltbild angepasst, um die Kapazitäten und die Widerstände der Schichten bestimmen zu können<sup>3</sup>.

---

<sup>2</sup>Die TiA Beschichtungen wurde aus einer Suspension beschichtet, welche Wasser enthielt, während die TiB Filme aus einer Suspension ohne Wasser beschichtet wurden. Bei beiden Probenreihen wurden einige Titansubstrate vor der Beschichtung elektrochemisch oxidiert oder reduziert.

<sup>3</sup>Die mathematische Anpassung der Impedanz erfolgte bis zu einer Frequenz von 10<sup>5</sup> Hz.

Das Ersatzschaltbild setzte sich aus einem Lösungsmittelwiderstand ( $R_L$ ) sowie dem Ladungstransfer-Widerstand ( $R_{CT}$ ) und der Kapazität der Raumladungszone ( $C_{SC}$ ) im Halbleiter zusammen. Eine Parallelschaltung von einem Widerstand mit einer Kapazität wird als RC-Element beschrieben. In den Bode und Nyquist-Diagrammen der  $M(\text{TiO}_2)$  Schichten zeigte sich nur ein RC-Element. Daher kann kein Einfluss der dünnen Metalloxidschicht auf den Metall-Halbleiter-Kontakt bestimmt werden. Die Metalloxidschicht, welche unter atmosphärischen Bedingungen auf den Metallsubstraten vorhanden ist, könnte ein weiteres RC-Element ausbilden und somit im Nyquist-Diagramm zu einem weiteren Halbkreis führen. Auf Grund der hohen Rauigkeit und Porosität der  $\text{TiO}_2$  Schichten wurde im Ersatzschaltbild statt einer Kapazität ein CPE (Constant Phase Element) verwendet. Die Impedanz der Kapazität wird bei dem CPE durch eine Substitution vieler Kapazitäten beschrieben. Die Impedanz  $Z(\text{CPE})$  des CPE wurde über zwei unterschiedliche Methoden in die Kapazität umgerechnet, um anschließend mit Hilfe der Mott-Schottky-Funktion  $E_{fb}$  und  $N_D$  zu ermitteln. Die Bestimmung der Kapazität über die Methode von Hsu und Mansfeld zeigte weiterhin eine Frequenzdispersion der Kapazität. Diese konnte über die Methode von Brug ausgeschlossen werden, da hier der Lösungsmittelwiderstand für die Berechnung der Kapazität aus der Impedanz des CPE verwendet wurde. Im Vergleich der beiden Methoden werden durch die Anwendung der Methode von Brug höhere Flachbandpotentiale und Ladungsträgerdichten erzielt als über die Methode von Hsu und Mansfeld. Außerdem werden Ladungsträgerdichten in derselben Größenordnung wie die maximal zu erwartende Ladungsträgerdichte erhalten. Die Mott-Schottky-Funktionen zeigen ein Maximum bei etwa 0 V vs. NHE, welches auf an der Oberfläche der Elektrode gebundene Elektronen und Oberflächenfehlerstellen zurückgeführt wird. Dadurch wird auch die Ladungsträgerdichte stark beeinflusst, was in einer höheren Ladungsträgerdichte als erwartet resultiert. In der Literatur wurde beschrieben, dass über die Methode von Brug geringere Flachbandpotentiale erhalten werden als über die Methode von Hsu und Mansfeld. Dies konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. In den Mott-Schottky-Funktionen wurde bei einer Spannung von etwa 0 V gegen NHE ein Maximum beobachtet, welches durch die an der Oberfläche gebun-

denen Elektronen und Oberflächenfehlstellen erklärt wird. Es wird angenommen, dass durch die Probenbeschaffenheit der TiO<sub>2</sub>-Filme die Mott-Schottky-Funktion und somit auch die Lage des Flachbandpotentials und die Ladungsträgerdichte beeinflusst wurde. Die an der Oberfläche gebundenen Elektronen und Oberflächenfehlstellen erhöhen die Ladungsträgerdichte.

Die in dieser Arbeit bestimmten Flachbandpotentiale für die M(TiO<sub>2</sub>) Schichten stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten überein.

Zusammenfassend wurden in dieser Arbeit hochaktive TiO<sub>2</sub> Schichten auf Metallen hergestellt. Der Metallrückkontakt beeinflusst die Effektivität dieser Filme in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit  $\Phi_m$  des Metallsubstrates, d.h., dass mit steigender  $\Phi_m$  die photokatalytische Effizienz der M(TiO<sub>2</sub>) Proben sinkt. Um die Aktivität zu maximieren sollte dementsprechend ein Metallsubstrat mit möglichst geringer Austrittsarbeit gewählt werden. Allerdings sollte zusätzlich eine zu hohe Schottky-Barriere vermieden werden, da diese ansonsten den Ladungsträgertransport zwischen dem Metall und Halbleiter verhindern könnte.

Um den Einfluss des Metall-Rückkontaktes auf den photokatalytischen Abbau von Schadstoffen in der wässrigen Phase untersuchen zu können, könnte ein weiteres System zum Abbau einer Modellsubstanz untersucht werden, welches die beobachtete Diffusionslimitierung der Abbaurate nicht aufweist. Andererseits könnte die Diffusionslimitierung für den Abbau von DCA oder CHCl<sub>3</sub> vermieden werden, wenn z.B. eine geringere Lichtintensität und somit ein geringerer Photonenfluss für den Abbaueversuch verwendet würde. Dies resultiert darin, dass dann nicht mehr alle Schadstoffmoleküle, die an die Oberfläche gelangen sofort abgebaut würden. Außerdem kann die Schadstoffkonzentration erhöht werden, um die statistische Anzahl der Moleküle, die an die Oberfläche diffundieren um dort oxidiert zu werden, zu erhöhen. Hierfür würde sich z.B. eine geringere Lichtintensität und somit ein geringerer Photonenfluss eignen, da dann nicht mehr alle Schadstoffmoleküle, die an die Oberfläche gelangen sofort abgebaut würden. Die in dieser Arbeit erhaltenen Photostromdichten sind sehr gering. Eine effektive photokata-

lytische Wasserspaltung an den Elektroden ist unter Bestrahlung mit UV-Licht einer höheren Lichtintensität als der in dieser Arbeit verwendeten Lichtquellen möglich. Durch die Verwendung weiterer Metallsubstrate mit z.B. niedrigeren Austrittsarbeiten könnte die Effizienz der Filme noch weiter gesteigert werden. Zudem sollte eine Möglichkeit gefunden werden, die Metalloxidschicht der Rückkontakte vor dem Beschichtungsverfahren effektiv zu entfernen. Dies könnte z.B. durch eine Schutzgasatmosphäre während der Vorbehandlung der Substrate und der anschließenden Beschichtung erfolgen. Die so hergestellten Beschichtungen sollten erneut untersucht und mit den in dieser Arbeit dargestellten verglichen werden. Somit könnte ein Einfluss der Metalloxidschicht auf die Raumladungszone weiter ausgeschlossen werden.



## Literaturverzeichnis

- [1] KUDO, A. ; MISEKI, Y.: Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. In: *Chemical Society reviews* 38 (2009), Januar, Nr. 1, S. 253–78. <http://dx.doi.org/10.1039/b800489g>. – DOI 10.1039/b800489g. – ISSN 0306–0012
- [2] ANPO, M.: Photocatalysis on titanium oxide catalysts: Approaches in achieving highly efficient reactions and realizing the use of visible light. In: *Catalysis Surveys from Asia* 1 (1997), September, Nr. 2, S. 169–179. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1019024913274>. – DOI 10.1023/A:1019024913274. – ISSN 1574–9266
- [3] FUJISHIMA, A. ; ZHANG, X. ; TRYK, D. A.: Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007), September, Nr. 14, S. 2664–2672. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.009>. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2006.09.009. – ISSN 03603199
- [4] NOGUCHI, T. ; FUJISHIMA, A.: Photocatalytic Degradation of Gaseous Formaldehyde Using TiO<sub>2</sub> Film. In: *Environmental science & technology* 32 (1998), Nr. 23, S. 3831–3833. <http://dx.doi.org/10.1021/ES980299>. – DOI 10.1021/ES980299
- [5] HOFFMANN, M. R. ; MARTIN, S. T. ; CHOI, W. ; BAHNEMANN, D. W.: Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. In: *Chemical Reviews* 95 (1995), Januar, Nr. 1, S. 69–96. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00033a004>. – DOI 10.1021/cr00033a004. – ISSN 0009–2665
- [6] KAMAT, P. V.: Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. In: *Chem. Rev.* 93 (1993), S. 267–300

- [7] SHAN, A. Y. ; GHAZI, T. I. M. ; RASHID, S. A.: Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. In: *Applied Catalysis A: General* 389 (2010), September, Nr. 1-2, S. 1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.053>. – DOI 10.1016/j.apcata.2010.08.053. – ISSN 0926860X
- [8] HAMANN, C. H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. 4. Wiley-VCH, Weinheim, 2005. – ISBN 978-3-527-31068-5
- [9] INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDIZATION: *Fine ceramics ( advanced ceramics , advanced technical ceramics ) — Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials — Part 2 : Removal of acetaldehyde*. 2011
- [10] BAHNEMANN, D. W. ; CUNNINGHAM, J. ; FOX, M. A. ; PELIZETTI, E. ; PICHAT, P. ; SERPONE, N.: Aquatic and Surface Photochemistry. In: *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society*. First Edit. CRC Press Inc, 1994. – ISBN 0873718712, Kapitel Chapter 21, S. 261–316
- [11] BAHNEMANN, D.W.: Solare Abwasserentgiftung. In: *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 42 (1994), Nr. 4, S. 378–388
- [12] LI, J. ; WU, F. ; MAILHOT, G. ; DENG, N.: Photodegradation of chloroform in aqueous solution: impact of montmorillonite KSF particles. In: *Journal of hazardous materials* 174 (2010), Februar, Nr. 1-3, S. 368–74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.061>. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2009.09.061. – ISSN 1873-3336
- [13] GRÄTZEL, M. ; ROTZINGER, F. P.: The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV). In: *Chemical Physics Letters* 118 (1985), August, Nr. 5, S. 474–477. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85335-5](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(85)85335-5). – DOI 10.1016/0009-2614(85)85335-5. – ISSN 00092614

- [14] SCLAFANI, A. ; HERRMANN, J. M.: Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), Nr. 32, S. 13655–13661. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9533584>. – DOI 10.1021/jp9533584. – ISSN 0022–3654
- [15] KANDIEL, T. A. A.: *Synthesis and Characterization of Titanium Dioxide Nanomaterials for Photocatalytic Hydrogen Production*, Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2010
- [16] KANDIEL, T. A. ; FELDHOFF, A. ; ROBBEN, L. ; DILLERT, R. ; BAHNEMANN, D. W.: Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. In: *Chemistry of Materials* 22 (2010), März, Nr. 6, 2050–2060. <http://dx.doi.org/10.1021/cm903472p>. – DOI 10.1021/cm903472p. – ISSN 0897–4756
- [17] DILLERT, R. ; CASSANO, A.E. ; GOSLICH, R. ; BAHNEMANN, D. W.: Large Scale Studies in Solar Catalytic Wastewater Treatment. In: *Catalysis Today* 54 (1999), S. 267–282
- [18] FUJISHIMA, A. ; ZHANG, X. ; TRYK, D.: TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena. In: *Surface Science Reports* 63 (2008), Dezember, Nr. 12, S. 515–582. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>. – DOI 10.1016/j.surfrep.2008.10.001. – ISSN 01675729
- [19] BAHNEMANN, D. W.: Photocatalytic water treatment: solar energy applications. In: *Solar Energy* 77 (2004), November, Nr. 5, S. 445–459. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.031>. – DOI 10.1016/j.solener.2004.03.031. – ISSN 0038092X
- [20] MILLS, A. ; LE HUNTE, S.: An overview of semiconductor photocatalysis. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997), Juli, Nr.

- 1, S. 1–35. [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4). – DOI 10.1016/S1010-6030(97)00118-4. – ISSN 10106030
- [21] SCHLOTT, F.: *Untersuchungen und Optimierungen zur photokatalytischen Wirksamkeit von immobilisiertem Titandioxid im sichtbaren Spektralbereich*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Dissertation, 1983
- [22] FUJISHIMA, A. ; RAO, T. N. ; TRYK, D. A.: Titanium dioxide photocatalysis. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000), Juni, Nr. 1, S. 1–21. [http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2). – DOI 10.1016/S1389-5567(00)00002-2. – ISSN 13895567
- [23] FRIEDMANN, D. ; MENDIVE, C. ; BAHNEMANN, D. W.: TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010), September, Nr. 3-4, S. 398–406. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.014>. – DOI 10.1016/j.apcatb.2010.05.014. – ISSN 09263373
- [24] NOSAKA, Y. ; DAIMON, T. ; NOSAKA, A. Y. ; MURAKAMI, Y.: Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO<sub>2</sub> aqueous suspension. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (2004), Mai, Nr. 11, S. 2917. <http://dx.doi.org/10.1039/b405084c>. – DOI 10.1039/b405084c. – ISSN 1463-9076
- [25] FOX, M. A. ; DULAY, M. T.: Heterogeneous photocatalysis. In: *Chemical Reviews* 93 (1993), Januar, Nr. 1, S. 341–357. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00017a016>. – DOI 10.1021/cr00017a016. – ISSN 0009-2665
- [26] NAKATA, K. ; FUJISHIMA, A.: TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012), September, Nr. 3, S. 169–189. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>. – DOI 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001. – ISSN 13895567
- [27] BLOH, J. Z.: *Entwicklung von Zinkoxid-Photokatalysatoren für den Abbau von*

- Luftschadstoffen*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2012
- [28] HAUCHECORNE, B. ; TERRENS, D. ; VERBRUGGEN, S. ; MARTENS, J. A. ; VAN LANGENHOVE, H. ; DEMEESTERE, K. ; LENAERTS, S.: Elucidating the photocatalytic degradation pathway of acetaldehyde: An FTIR in situ study under atmospheric conditions. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011), August, Nr. 3-4, 630–638. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.026>. – DOI 10.1016/j.apcatb.2011.06.026. – ISSN 09263373
- [29] MUGGLI, D.: Mechanism of the Photocatalytic Oxidation of Ethanol on TiO<sub>2</sub>. In: *Journal of Catalysis* 173 (1998), Januar, Nr. 2, 470–483. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1997.1946>. – DOI 10.1006/jcat.1997.1946. – ISSN 00219517
- [30] SAUER, M. ; OLLIS, D. F.: Photocatalyzed Oxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Humidified Air. In: *Journal of Catalysis* 158 (1996), Februar, Nr. 2, S. 570–582. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1996.0055>. – DOI 10.1006/jcat.1996.0055. – ISSN 00219517
- [31] VORONTSOV, A. V. ; SAVINOV, E. N. ; BARANNIK, G. B. ; TROITSKY, V. N. ; PARMON, V. N.: Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO<sub>2</sub>. In: *Catalysis Today* 39 (1997), November, Nr. 3, S. 207–218. [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00102-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00102-8). – DOI 10.1016/S0920-5861(97)00102-8. – ISSN 09205861
- [32] SOPYAN, I. ; WATANABE, M. ; MURASAWA, S. ; HASHIMOTO, K. ; FUJISHIMA, A.: An efficient TiO<sub>2</sub> thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 98 (1996), August, Nr. 1-2, 79–86. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(96\)04328-6](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(96)04328-6). – DOI 10.1016/1010-6030(96)04328-6. – ISSN 10106030
- [33] KORMANN, C. ; BAHNEMANN, D. W. ; HOFFMANN, M.R.: Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions. In: *Environmental*

- Science & Technology* 25 (1991), Nr. 3, S. 494–500. <http://dx.doi.org/10.1021/es00015a018>. – DOI 10.1021/es00015a018
- [34] CHOI, W. ; HOFFMANN, M. R.: Novel Photocatalytic Mechanisms for  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBr}_3$ , and  $\text{CCl}_3\text{CO}_2$  - Degradation and the Fate of Photogenerated Trihalomethyl Radicals on  $\text{TiO}_2$ . In: *Environmental Science & Technology* 31 (1997), Januar, Nr. 1, S. 89–95. <http://dx.doi.org/10.1021/es960157k>. – DOI 10.1021/es960157k. – ISSN 0013–936X
- [35] PRUDEN, A. L. ; OLLIS, D. F.: Degradation of Chloroform by Photoassisted Heterogeneous Catalysis in Dilute Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. In: *Environ. Sci. Technol.* 17 (1983), Nr. 10, S. 628–631. <http://dx.doi.org/10.1021/es00116a013>. – DOI 10.1021/es00116a013. ISBN 6862468707
- [36] BAHNEMANN, D. W. ; HILGENDORFF, M.: Charge Carrier Dynamics at  $\text{TiO}_2$  Particles : Reactivity of Free and Trapped Holes. In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), S. 4265–4275
- [37] BAHNEMANN, D. W.: Environmental Photochemistry. Version: 1999. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-69044-3>. In: *The Handbook of Environmental Chemistry* Bd. 2 / 2L. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1999. – DOI 10.1007/978-3-540-69044-3. – ISBN 978-3-662-14735-1, Kapitel 11, S. 286–351
- [38] ZALAZAR, C. S. ; ROMERO, R. L. ; MARTÍN, C. A. ; CASSANO, A. E.: Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid. In: *Chemical Engineering Science* 60 (2005), September, Nr. 19, 5240–5254. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.050>. – DOI 10.1016/j.ces.2005.04.050. – ISSN 00092509
- [39] SZE, S. M. ; KWOK, K. N.: *Physics of Semiconductor Devices*. third Edit. New York : Wiley, 1981. – ISBN 0471056618
- [40] MULLER, R. S. ; KAMINS, T. I. ; CHAN, M.: *Device Electronics for Integrated*

- Circuits*. 3rd Editio. New York : John Wiley & Sons, 2003. – ISBN 978-0-471-59398-0
- [41] ZHU, B. ; LI, K. ; ZHOU, J. ; WANG, S. ; ZHANG, S. ; WU, S. ; HUANG, W.: The preparation of palladium-modified TiO<sub>2</sub> nanofibers and their photocatalytic performance. In: *Catalysis Communications* 9 (2008), August, Nr. 14, S. 2323–2326. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2008.05.019>. – DOI 10.1016/j.catcom.2008.05.019. – ISSN 15667367
- [42] JAKOB, M. ; LEVANON, H. ; KAMAT, P. V.: Charge Distribution between UV-Irradiated TiO<sub>2</sub> and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level. In: *Nano Letters* 3 (2003), März, Nr. 3, S. 353–358. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0340071>. – DOI 10.1021/nl0340071. – ISSN 1530-6984
- [43] LU, W. ; GAO, S. ; WANG, J.: One-Pot Synthesis of Ag/ZnO Self-Assembled 3D Hollow Microspheres with Enhanced Photocatalytic Performance. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Oktober, Nr. 43, S. 16792–16800. <http://dx.doi.org/10.1021/jp803654k>. – DOI 10.1021/jp803654k. – ISSN 1932-7447
- [44] LIN, D. ; WU, H. ; ZHANG, R. ; PAN, W.: Enhanced Photocatalysis of Electrospun Ag-ZnO Heterostructured Nanofibers. In: *Chemistry of Materials* 21 (2009), August, Nr. 15, S. 3479–3484. <http://dx.doi.org/10.1021/cm900225p>. – DOI 10.1021/cm900225p. – ISSN 0897-4756
- [45] SUBRAMANIAN, V. ; WOLF, E. ; KAMAT, P. V.: Semiconductor-Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Films? In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), November, Nr. 46, S. 11439–11446. <http://dx.doi.org/10.1021/jp011118k>. – DOI 10.1021/jp011118k. – ISSN 1520-6106
- [46] WOOD, A. ; GIERSIG, M. ; MULVANEY, P.: Fermi Level Equilibration in Quantum Dot-Metal Nanojunctions. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001),

- September, Nr. 37, S. 8810–8815. <http://dx.doi.org/10.1021/jp011576t>. – DOI 10.1021/jp011576t. – ISSN 1520–6106
- [47] SARKAR, J. ; JOHN, V. T. ; HE, J. ; BROOKS, C. ; GANDHI, D. ; NUNES, A. ; RAMANATH, G. ; BOSE, A.: Surfactant-Templated Synthesis and Catalytic Properties of Patterned Nanoporous Titania Supports Loaded with Platinum Nanoparticles. In: *Chemistry of Materials* 20 (2008), August, Nr. 16, S. 5301–5306. <http://dx.doi.org/10.1021/cm8014034>. – DOI 10.1021/cm8014034. – ISSN 0897–4756
- [48] SÁ, J. ; ARTEAGA, G. D. ; DALEY, R. A. ; BERNARDI, J. ; ANDERSON, J. A.: Factors influencing hydride formation in a Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst. In: *The journal of physical chemistry. B* 110 (2006), August, Nr. 34, S. 17090–5. <http://dx.doi.org/10.1021/jp062205l>. – DOI 10.1021/jp062205l. – ISSN 1520–6106
- [49] YAN, F. ; WANG, Y. ; ZHANG, J. ; LIN, Z. ; ZHENG, J. ; HUANG, F.: Schottky or Ohmic metal-semiconductor contact: influence on photocatalytic efficiency of Ag/ZnO and Pt/ZnO model systems. In: *ChemSusChem* 7 (2014), Januar, Nr. 1, S. 101–4. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201300818>. – DOI 10.1002/cssc.201300818. – ISSN 1864–564X
- [50] ZHANG, X. ; CHEN, Y. L. ; LIU, R.-S. ; TSAI, D. P.: Plasmonic photocatalysis. In: *Reports on progress in physics. Physical Society (Great Britain)* 76 (2013), April, Nr. 4, S. 046401. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/76/4/046401>. – DOI 10.1088/0034-4885/76/4/046401. – ISSN 1361–6633
- [51] SCHAADT, D. M. ; FENG, B. ; YU, E. T.: Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), Februar, Nr. 6, S. 063106. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1855423>. – DOI 10.1063/1.1855423. – ISSN 00036951
- [52] KELLY, K. L. ; CORONADO, E. ; ZHAO, L. ; SCHATZ, G. C.: The Optical Properties of Metal Nanoparticles - The Influence of Size, Shape, and Dielectric Envi-



- ronment. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), Januar, Nr. 3, S. 668–677. <http://dx.doi.org/10.1021/jp026731y>. – DOI 10.1021/jp026731y. – ISSN 1520–6106
- [53] THOMANN, I. ; PINAUD, B. A. ; CHEN, Z. ; CLEMENS, B. M. ; JARAMILLO, T. F. ; BRONGERSMA, M. L.: Plasmon enhanced solar-to-fuel energy conversion. In: *Nano letters* 11 (2011), August, Nr. 8, 3440–6. <http://dx.doi.org/10.1021/nl201908s>. – DOI 10.1021/nl201908s. – ISSN 1530–6992
- [54] AWAZU, K. ; FUJIMAKI, M. ; ROCKSTUHL, C. ; TOMINAGA, J. ; MURAKAMI, H. ; OHKI, Y. ; YOSHIDA, N. ; WATANABE, T.: A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), März, Nr. 5, 1676–80. <http://dx.doi.org/10.1021/ja076503n>. – DOI 10.1021/ja076503n. – ISSN 1520–5126
- [55] LINIC, S. ; CHRISTOPHER, P. ; INGRAM, D. B.: Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. In: *Nature materials* 10 (2011), Dezember, Nr. 12, 911–21. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3151>. – DOI 10.1038/nmat3151. – ISSN 1476–1122
- [56] MUBEEN, S. ; HERNANDEZ-SOSA, G. ; MOSES, D. ; LEE, J. ; MOSKOVITS, M.: Plasmonic photosensitization of a wide band gap semiconductor: converting plasmons to charge carriers. In: *Nano letters* 11 (2011), Dezember, Nr. 12, 5548–52. <http://dx.doi.org/10.1021/nl203457v>. – DOI 10.1021/nl203457v. – ISSN 1530–6992
- [57] ZHDANOV, V. P. ; HÄGGLUND, C. ; KASEMO, B.: Relaxation of plasmons in nm-sized metal particles located on or embedded in an amorphous semiconductor. In: *Surface Science* 599 (2005), Dezember, Nr. 1-3, L372–L375. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2005.10.001>. – DOI 10.1016/j.susc.2005.10.001. – ISSN 00396028

- [58] BOHREN, C. F. ; HUFFMAN, D. R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York : Wiley, 1998
- [59] KREIBIG, U. ; VOLLMER, M.: *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin : Springer, 1995
- [60] LANGHAMMER, C. ; YUAN, Z. ; ZORIĆ, I. ; KASEMO, B.: Plasmonic properties of supported Pt and Pd nanostructures. In: *Nano letters* 6 (2006), April, Nr. 4, 833–8. <http://dx.doi.org/10.1021/nl060219x>. – DOI 10.1021/nl060219x. – ISSN 1530–6984
- [61] TORIMOTO, T. ; HORIBE, H. ; KAMEYAMA, T. ; OKAZAKI, K. ; IKEDA, S. ; MATSUMURA, M. ; ISHIKAWA, A. ; ISHIHARA, H.: Plasmon-Enhanced Photocatalytic Activity of Cadmium Sulfide Nanoparticle Immobilized on Silica-Coated Gold Particles. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2 (2011), August, Nr. 16, 2057–2062. <http://dx.doi.org/10.1021/jz2009049>. – DOI 10.1021/jz2009049. – ISSN 1948–7185
- [62] WU, Z. ; ZHANG, Y. ; TAO, T. ; ZHANG, Li. ; FONG, H.: Silver nanoparticles on amidoxime fibers for photo-catalytic degradation of organic dyes in waste water. In: *Applied Surface Science* 257 (2010), November, Nr. 3, 1092–1097. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.022>. – DOI 10.1016/j.apsusc.2010.08.022. – ISSN 01694332
- [63] SUN, S. ; WANG, W. ; ZHANG, L. ; SHANG, M. ; WANG, L.: Ag@C core/shell nanocomposite as a highly efficient plasmonic photocatalyst. In: *Catalysis Communications* 11 (2009), Dezember, Nr. 4, 290–293. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2009.09.026>. – DOI 10.1016/j.catcom.2009.09.026. – ISSN 15667367
- [64] ZANG, Y. ; YIN, J. ; HE, X. ; YUE, C. ; WU, Z. ; LI, J. ; KANG, J.: Plasmonic-enhanced self-cleaning activity on asymmetric Ag/ZnO surface-enhanced Raman scattering substrates under UV and visible light irradiation. In: *Journal of Ma-*

- terials Chemistry A* 2 (2014), Mai, Nr. 21, 7747. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ta00824c>. – DOI 10.1039/c4ta00824c. – ISSN 2050–7488
- [65] BECQUEREL, E.: Mémoires Sur les Effets Électriques Produits sous L Influence des Rayons Solaires. In: *Comptes Rendus Chimie* 9 (1839), S. 561–567
- [66] FUJISHIMA, A. ; HONDA, K.: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. In: *Nature* 238 (1972), S. 37–38
- [67] MEMMING, R.: *Semiconductor Electrochemistry*. 1st Reprin. Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2002. – 22–75 S.
- [68] GOMES, W. P. ; VANMAEKELBERGH, D.: Impedance Spectroscopy at Semiconductor Electrodes: Review and Recent Developments. In: *Electrochimica Acta* 41 (1996), Nr. 7/8, S. 967–973
- [69] ZOLTOWSKI, P.: On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 443 (1998), Februar, Nr. 1, 149–154. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00490-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00490-7). – DOI 10.1016/S0022-0728(97)00490-7. – ISSN 15726657
- [70] FUOSS, M. R. ; KIRKWOOD, J. G.: Electrical Properties of Solids. VIII. Dipole Moments in Polyvinyl Chloride-Diphenyl Systems. In: *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941), Nr. 1, S. 385–394
- [71] COLE, K. S. ; COLE, R. H.: Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. In: *The Journal of Chemical Physics* 9 (1941), Nr. 4, S. 341–351. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1750906>. – DOI 10.1063/1.1750906. – ISSN 00219606
- [72] HSU, C. H. ; MANSFELD, F.: Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter  $Y_0$  into a Capacitance. In: *Corrosion* 57 (2001), September, Nr. 9, S. 747–748. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3280607>. – DOI 10.5006/1.3280607. – ISSN 0010–9312

- [73] MURPHY, A. B.: Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007), September, Nr. 14, S. 1326–1337. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.005>. – DOI 10.1016/j.solmat.2007.05.005. – ISSN 09270248
- [74] LIN, H. ; HUANG, C. ; LI, W. ; NI, C. ; SHAH, S. ; TSENG, Y.: Size dependency of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 68 (2006), Oktober, Nr. 1-2, S. 1–11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.018>. – DOI 10.1016/j.apcatb.2006.07.018. – ISSN 09263373
- [75] MURPHY, A. B.: Modified Kubelka–Munk Model for Calculation of the Reflectance of Coatings with Optically-Rough Surfaces. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006), August, Nr. 16, S. 3571–3581. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/39/16/008>. – DOI 10.1088/0022-3727/39/16/008. – ISSN 0022-3727
- [76] FREITAG, J. ; BAHNEMANN, D. W.: Evaluation of the Photocatalytic (Visible-Light) Activity of Cold Gas Sprayed TiO<sub>2</sub> Layers on Metal Sheets. In: *Physica Status Solidi Rapid Research Letters* 8 (2014), Nr. 6, S. 596–599. <http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201409098>. – DOI 10.1002/pssr.201409098. ISBN 5117625560
- [77] ISMAIL, A. A. ; BAHNEMANN, D. W.: Pt colloidal accommodated into mesoporous TiO<sub>2</sub> films for photooxidation of acetaldehyde in gas phase. In: *Chemical Engineering Journal* 203 (2012), September, S. 174–181. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.022>. – DOI 10.1016/j.cej.2012.07.022. – ISSN 13858947
- [78] PATROCINIO, A. O. T. ; PAULA, L. F. ; PANIAGO, R. M. ; FREITAG, J. ; BAHNEMANN, D. W.: Layer-by-Layer TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Thin Films As Efficient Photocatalytic Self-Cleaning Surfaces. In: *ACS applied materials & interfaces* 6 (2014), Oktober, Nr. 19, 16859–66. <http://dx.doi.org/10.1021/am504269a>. – DOI 10.1021/am504269a. – ISSN 1944-8252

- [79] HOLLEMANN, A. F. ; WIBERG, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Aufla. Walter de Gruyter, Berlin - New York, 1995. – ISBN 3110126419
- [80] LINDNER, M.: *Optimierung der photokatalytischen Wasserreinigung mit Titandioxid: Festkörper- und Oberflächenstruktur des Photokatalysators*, Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 1997
- [81] BAHNEMANN, D. W. ; BOCKELMANN, D. ; GOSLICH, R.: Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO<sub>2</sub> Suspensions. In: *Solar Energy Materials* 24 (1991), Nr. 1, S. 564–583
- [82] BAHNEMANN, D.W. ; BOCKELMANN, D. ; GOSLICH, R. ; HILGENDORFF, M.: Photocatalytic Detoxification of Polluted Aquifers: Novel Catalysts and Solar Applications. In: HELZ, George R. (Hrsg.): *Aquatic And Surface Photochemistry*. CRC Press Inc, 1994. – ISBN 0873718712, Kapitel 23, S. 349–367
- [83] TSCHIRCH, J.: *Entwicklung optimierter photokatalytisch aktiver Schichten und verbesserter Photokatalysatoren*, Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2009
- [84] KHAN, S. U. M. ; AL-SHAHRY, M. ; INGLER, W. B. J.: Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO<sub>2</sub>. In: *Advancement Of Science* 297 (2011), Nr. 5590, S. 2243–2245
- [85] GABRIELLI, C.: Identificatin of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis / Universite P et M Curie Paris. Paris : Solartron Analytical, 1998 (004/83). – Forschungsbericht. – 1–130 S.
- [86] HARRINGTON, S. P. ; DEVINE, T. M.: Analysis of Electrodes Displaying Frequency Dispersion in Mott-Schottky Tests. In: *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008), Nr. 8, S. C381. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2929819>. – DOI 10.1149/1.2929819. – ISSN 00134651
- [87] OHKO, Y. ; TRYK, D. A. ; HASHIMOTO, K. ; FUJISHIMA, A.: Autoxidation of Acetaldehyde Initiated by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis under Weak UV Illumination. In:

- Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), Nr. 15, 2699–2704. <http://dx.doi.org/10.1021/JP9732524>. – DOI 10.1021/JP9732524
- [88] KIM, H. ; CHOI, W.: Effects of surface fluorination of TiO<sub>2</sub> on photocatalytic oxidation of gaseous acetaldehyde. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2007), Januar, Nr. 3-4, 127–132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.011>. – DOI 10.1016/j.apcatb.2006.06.011. – ISSN 09263373
- [89] KITANO, M. ; TSUJIMARU, K. ; ANPO, M.: Decomposition of Water in the Separate Evolution of Hydrogen and Oxygen Using Visible Light-Responsive TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalysts: Effect of the Work Function of the Substrates on the Yield of the Reaction. In: *Applied Catalysis A: General* 314 (2006), November, Nr. 2, S. 179–183. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.017>. – DOI 10.1016/j.apcata.2006.08.017. – ISSN 0926860X
- [90] IZAKI, M. ; YAMANE, Y. ; SASANO, J. ; SHINAGAWA, T. ; INOUE, M.: Direct Preparation of 1.35-eV-Bandgap CuO:S Film by Chemical Bath Deposition. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 14 (2011), Nr. 3, S. D30. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3530187>. – DOI 10.1149/1.3530187. – ISSN 10990062
- [91] YIN, S. ; YAMAKI, H. ; KOMATSU, M. ; ZHANG, Q. ; WANG, J. ; TANG, Q. ; SAITO, F. ; SATO, T.: Synthesis of visible-light reactive TiO<sub>2</sub>-xN<sub>y</sub> photocatalyst by mechanochemical doping. In: *Solid State Sciences* 7 (2005), Dezember, Nr. 12, 1479–1485. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.07.004>. – DOI 10.1016/j.solidstatesciences.2005.07.004. – ISBN 8122217559
- [92] IRIE, H. ; WATANABE, Y. ; HASHIMOTO, K.: Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>-xN<sub>x</sub> Powders. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), Juni, Nr. 23, 5483–5486. <http://dx.doi.org/10.1021/jp030133h>. – DOI 10.1021/jp030133h. – ISSN 1520–6106
- [93] YANG, K. ; DAI, Y. ; HUANG, B.: Study of the Nitrogen Concentration Influence on N-Doped TiO<sub>2</sub> Anatase from First-Principles Calculations. In: *J. Phys. Chem.*

- C 111 (2007), S. 12086–12090. <http://dx.doi.org/10.1021/jp067491f>. – DOI 10.1021/jp067491f
- [94] BLOH, J. Z. ; DILLERT, R. ; BAHNEMANN, D. W.: Zinc Oxide Photocatalysis: Influence of Iron and Titanium Doping and Origin of the Optimal Doping Ratio. In: *ChemCatChem* 5 (2013), März, Nr. 3, 774–778. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201200558>. – DOI 10.1002/cctc.201200558. – ISSN 18673880
- [95] SUL, Y.-T. ; JOHANSSON, C. B. ; JEONG, Y. ; ALBREKTSSON, T.: The Electrochemical Oxide Growth Behaviour on Titanium in Acid and Alkaline Electrolytes. In: *Medical Engineering & Physics* 23 (2001), Juni, Nr. 5, S. 329–346. [http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4533\(01\)00050-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4533(01)00050-9). – DOI 10.1016/S1350-4533(01)00050-9. – ISSN 13504533
- [96] DIAMANTI, M.V. ; PEDEFERRI, M. P.: Effect of Anodic Oxidation Parameters on the Titanium Oxides Formation. In: *Corrosion Science* 49 (2007), Februar, Nr. 2, S. 939–948. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.002>. – DOI 10.1016/j.corsci.2006.04.002. – ISSN 0010938X
- [97] SAIF, M.T.A. ; ZHANG, S. ; HAQUE, A. ; HSIA, K.J.: Effect of native Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the elastic response of nanoscale Al films. In: *Acta Materialia* 50 (2002), Juni, Nr. 11, 2779–2786. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00089-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00089-7). – DOI 10.1016/S1359-6454(02)00089-7. – ISSN 13596454
- [98] KEIL, P. ; LÜTZENKIRCHEN-HECHT, D. ; FRAHM, R.: Investigation of Room Temperature Oxidation of Cu in Air by Yoneda-XAFS. In: *X-Ray Absorption Fine Structure - XAFS13: 13th International Conference*. California : American Institute of Physics, 2007, S. 490–492
- [99] PETERS, M. ; BREME, J.: *Titan und Titanlegierungen*. Weinheim : Wiley-VCH, 2002. – ISBN 978-3-527-30539-1
- [100] LEE, H. C. ; SU, Y. K. ; LIN, J. C. ; CHENG, Y. C. ; WU, S. L. ; JHOU, Y. D.: AlInGaN Metal-Insulator-Semiconductor Photodetectors at UV-C 280 nm. In:

- Electrochemical and Solid-State Letters* 12 (2009), Nr. 10, H357–H360. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3182808>. – DOI 10.1149/1.3182808. – ISSN 10990062
- [101] JIAN-JUN, Z. ; BO, W. ; RUO-LIAN, J. ; CHENG-XIANG, Li. ; XIAO-LI, J. ; ZI-LI, Xi. ; DUN-JUN, C. ; PING, H. ; RONG, Z. ; YOU-DOU, Z.: Photoresponse of the In 0.3 Ga 0.7 N metal–insulator–semiconductor photodetectors. In: *Chinese Physics* 16 (2007), Juli, Nr. 7, 2120–2122. <http://dx.doi.org/10.1088/1009-1963/16/7/054>. – DOI 10.1088/1009-1963/16/7/054. – ISSN 1009-1963
- [102] DAI, W. ; WANG, X. ; LIU, P. ; XU, Y. ; LI, G. ; FU, X.: Effects of electron transfer between TiO<sub>2</sub> films and conducting substrates on the photocatalytic oxidation of organic pollutants. In: *The journal of physical chemistry. B* 110 (2006), Juli, Nr. 27, S. 13470–6. <http://dx.doi.org/10.1021/jp061483h>. – DOI 10.1021/jp061483h. – ISSN 1520-6106
- [103] IVANOVA, I. ; SCHNEIDER, J. ; GUTZMANN, H. ; KLIEMANN, J.-O. ; GÄRTNER, F. ; KLASSEN, T. ; BAHNEMANN, D. W. ; MENDIVE, C. B.: Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO<sub>2</sub> coated metal substrates. In: *Catalysis Today* 209 (2013), S. 84–90
- [104] LINDNER, M. ; BAHNEMANN, D. W. ; HIRTHE, B. ; GRIEBLER, W.-D.: Solar Water Detoxification: Novel TiO<sub>2</sub> Powders as Highly Active Photocatalysts. In: *Journal of Solar Energy Engineering* 119 (1997), S. 120–125
- [105] JIANG, D. ; ZHANG, S. ; ZHAO, H.: Photocatalytic Degradation Characteristics of Different Organic Compounds at TiO<sub>2</sub> Nanoporous Film Electrodes with Mixed Anatase/Rutile Phases. In: *Environmental Science & Technology* 41 (2007), Januar, Nr. 1, S. 303–308. <http://dx.doi.org/10.1021/es061509i>. – DOI 10.1021/es061509i. – ISSN 0013-936X
- [106] JIANG, D. ; ZHAO, H. ; ZHANG, S. ; JOHN, R.: Characterization of Photoelectrocatalytic Processes at Nanoporous TiO<sub>2</sub> Film Electrodes: Photocatalytic Oxidation of Glucose. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), Novem-



- ber, Nr. 46, S. 12774–12780. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0307349>. – DOI 10.1021/jp0307349. – ISSN 1520–6106
- [107] HAGMANN, G.: *Grundlagen der Elektrotechnik*. 10. Auflag. Wiebelsheim : AULA-Verlag GmbH, 2003. – ISBN 3–89104–677–4
- [108] HELANDER, M. G. ; GREINER, M. T. ; WANG, Z. B. ; TANG, W. M. ; LU, Z. H.: Work function of fluorine doped tin oxide. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 29 (2011), Januar, Nr. 1, 011019. <http://dx.doi.org/10.1116/1.3525641>. – DOI 10.1116/1.3525641. – ISSN 07342101
- [109] LIDE, D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 79. CRC Press, 1998. – ISBN 0849304792
- [110] VAYSSIERES, L.: *On Solar Hydrogen & Nanotechnology*. Asia : Wiley Online Library, 2010. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470823996>. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470823996>. – ISBN 9780470823996
- [111] HARRINGTON, S. P. ; DEVINE, T. M.: Relation Between the Semiconducting Properties of a Passive Film and Reduction Reaction Rates. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009), April, Nr. 4, S. C154. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3077576>. – DOI 10.1149/1.3077576. – ISSN 00134651
- [112] KANEKO, M. ; UENO, H. ; NEMOTO, J.: Schottky junction/ohmic contact behavior of a nanoporous TiO(2) thin film photoanode in contact with redox electrolyte solutions. In: *Beilstein journal of nanotechnology* 2 (2011), Januar, Nr. 1, S. 127–34. <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.2.15>. – DOI 10.3762/bjnano.2.15. – ISSN 2190–4286
- [113] STALLINGA, P.: *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*. 1st Editio. John Wiley & Sons, 2009. – 316 S. – ISBN 978–0–470–75009–4

- [114] GE, H. ; TIAN, H. ; ZHOU, Y. ; WU, S. ; LIU, D. ; FU, X. ; SONG, X. ; SHI, X. ; WANG, X. ; LI, N.: Influence of Surface States on the Evaluation of the Flat Band Potential of TiO<sub>2</sub>. In: *Applied Materials & Interfaces* 6 (2014), S. 2401–2406
- [115] SABOROWSKI, S.: *Photokatalytische Wasserstoffgewinnung an SOLECTRO® - Titandioxidschichten : Entwicklung und Charakterisierung eines geeigneten Katalysators*, Friedrich Schiller Universität Jena, Dissertation, 2010
- [116] PAGEL, R.: *Laserpulsinduzierte Deaggregation von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in wäßriger Suspension . Untersuchungen zur Wasseroxidation und Adsorption von Halogenid-Ionen mittels optoakustischer Kalorimetrie*, Freie Universität Berlin, Dissertation, 2005
- [117] SCHEIDER, W.: Theory of the Frequency Dispersion of Electrode Polarization. Topology of Networks with Fractional Power Frequency Dependence. In: *Journal of Physical Chemistry* 79 (1975), Nr. 2, S. 127–136. <http://dx.doi.org/10.1021/j100569a008>. – DOI 10.1021/j100569a008
- [118] CUI, F. ; PRESUEL-MORENO, F. J. ; KELLY, R. G.: Computational modeling of cathodic limitations on localized corrosion of wetted SS 316L at room temperature. In: *Corrosion Science* 47 (2005), Dezember, Nr. 12, 2987–3005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.051>. – DOI 10.1016/j.corsci.2005.05.051. – ISSN 0010938X

## 7 Anhang

### 7.1 Reinheit der verwendeten Chemikalien

Tabelle 7.1: Tabelle der verwendeten Chemikalien, deren Reinheitsgrad und Bezugsquelle.

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
Acetaldehyd (~200ppm)	$\geq 99\%$	Linde Group
Aceton		Sigma Aldrich
Bariumsulfat	99%	Sigma Aldrich
Chloroform	$\geq 99\%$	Sigma Aldrich
Dichloressigsäure	$\geq 99\%$	Fluka
Ethanol	$\geq 99,8\%$	Sigma Aldrich
Kaliumnitrat	99.9%	Sigma Aldrich
Kaliumchlorid	$\geq 99\%$	Fluka
Levasil 200/30%		Obermeier
Methanol	$\geq 99,8\%$	Sigma Aldrich
NaOH	98%	Sigma Aldrich
NaHCO <sub>3</sub>	$\geq 99,8\%$	Carl Roth
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\geq 99,5\%$	Fluka Ultra

## Cyclovoltammogramme

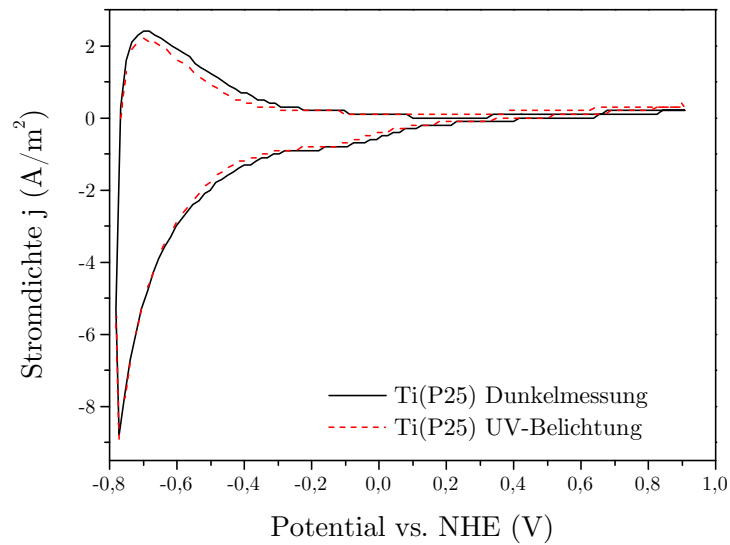


Abbildung 7.1: Auftragung der Stromdichte als Funktion der Spannung einer P25/Titan Probe (TiB5o). Die gestrichelte rote Linie zeigt die gemessene Stromdichte unter Beleuchtung (UV, 365 nm LED, 10 Wm<sup>-2</sup>) und die schwarze Kurve zeigt das Verhalten im Dunkeln.

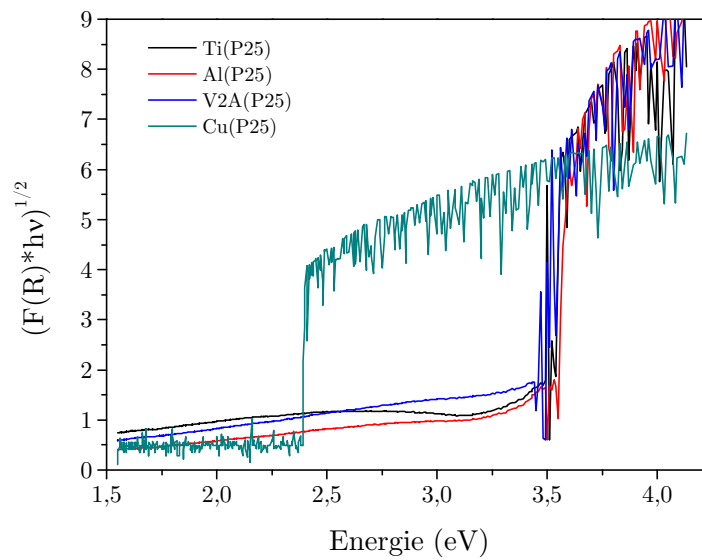


Abbildung 7.2: Auftragung von  $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$  als Funktion der Wellenlänge von M(P25) Schichten. Die Bandlücke wurde für die P25 Beschichtungen auf den Metallen Titan (Ti, schwarze Kurve), Aluminium (Al, rote Kurve), Stahl (V2A, blaue Kurve) und Kupfer (Cu, cyanfarbene Kurve) bestimmt.

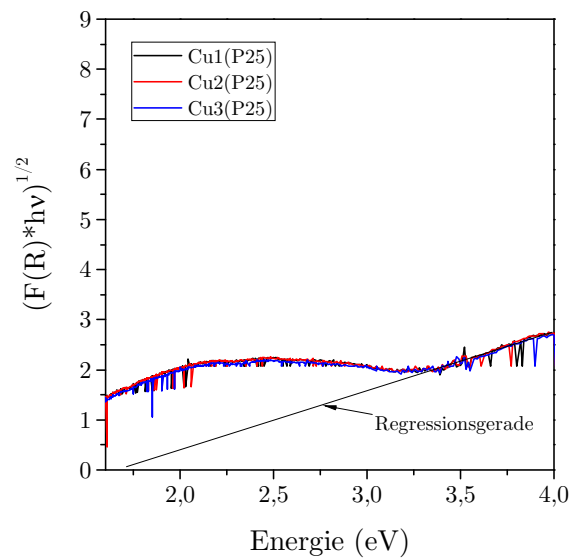


Abbildung 7.3: Auftragung von  $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$  als Funktion der Wellenlänge von Cu(P25) Schichten. Die Bandlücke wurde mit Hilfe der jeweiligen Regressionsgeraden (grau) bestimmt. Die Bandlücke wurde für drei P25 Beschichtungen auf den Kupfer bestimmt, welche alle zehnfach mit der P25-Beschichtungssuspension beschichtet waren.

## Abbildungsverzeichnis

2.1	(a) Das Fermi-niveau bei einem n-Halbleiter liegt direkt unterhalb der Leitungsbandkante. (b) zeigt einen p-Halbleiter, dessen Fermi-niveaus direkt oberhalb der Valenzbandkante liegt. . . . .	5
2.2	Schematische Darstellung der unter Belichtung ablaufenden Prozesse in einem Halbleiter. $E_{fb}$ ist das Flachbandpotential, welches bei einem n-Halbleiter in der Nähe des Leitungsbandes liegt. Zunächst wird durch Lichtabsorption ein Elektron vom Valenzband (VB) ins Leitungsband (LB) angeregt (a). (b) zeigt die Rekombination der Ladungsträger und (c) deren mögliche Diffusion zur Oberfläche an der dann ein dort befindliches Molekül oxidiert bzw. reduziert werden kann. . . . .	7
2.3	Darstellung der Bandstrukturen eines direkten (a) und indirekten (b) Halbleiters. $E_g$ ist die Bandlückenenergie, $E_{LB}$ ist die Leitungsbandkante und $E_{VB}$ ist die Valenzbandkante. Der Vektor $\vec{k}$ ist der Wellenvektor im reziproken Gitter. . . . .	8
2.4	Darstellung der möglichen Mechanismen für den Abbau von Acetaldehyd. Es kann zunächst Essigsäure gebildet werden (1) welche dann entweder zu Formaldehyd (3) oder Kohlenstoffdioxid (6) weiterreagiert. Außerdem kann Acetaldehyd direkt zu $\text{CO}_2$ (7) oder Formaldehyd (2) reagieren. Das Formaldehyd wird in einem weiteren Schritt in Ameisensäure (4) und dann zu $\text{CO}_2$ umgewandelt (5). . . . .	11

2.5	Darstellung von Metall-Halbleiter-Kontakten. Zunächst werden ein Metall und ein n-Halbleiter gezeigt bevor sie miteinander in Kontakt kommen. Hierbei handelt es sich um einen Idealfall, d.h. ohne Bandverbiegung. (a) zeigt einen Halbleiter, der ein höheres Fermi-niveau als das Metall besitzt. Im thermischen Gleichgewicht kommt es zur Ausbildung einer positiven Verarmungszone durch die Angleichung der Fermi-niveaus $E_{fb}$ bzw. der Austrittsarbeit $\Phi_m$ . (b) zeigt die Bildung einer Akkumulationszone unter der Bedingung, dass ein Halbleiter mit einem geringeren Fermi-niveau als das Metall mit letzterem in Kontakt gebracht wird. . . . .	14
2.6	Darstellung von einer Strom-Spannungs-Kennlinie eines Ohmschen-Kontaktes. . . . .	15
2.7	Schematische Abbildung einer Strom-Spannungs-Kennlinie eines Schottky-Kontaktes. Im Sperrbereich findet durch den Widerstand der Potentialbarriere kein Ladungsträgertransport zwischen dem Metall und Halbleiter statt (rot hinterlegt). Im Durchbruchbereich wird durch eine genügend hohe Spannung die Potentialbarriere überwunden und es findet ein Ladungsträgertransport statt (grün hinterlegt). . . . .	16
2.8	Darstellung eines Metall-TiO <sub>2</sub> -Kontaktes unter UV-Belichtung mit Ausbildung einer Verarmungszone. Durch den Schottky-Kontakt kommt es zu einem Elektronentransport vom Halbleiter zum Metall (a). Die Löcher diffundieren an die Halbleiteroberfläche (b) und können hier Reaktionen mit Schadstoffmolekülen oder z.B. Wasser eingehen. $\phi_b$ ist die Potentialbarriere, $\phi_s$ ist die Austrittsarbeit vom TiO <sub>2</sub> , VB ist das Valenzband und LB das Leitungsband. . . . .	17



- 2.9 Schematische Darstellung eines Metall-Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes unter Belichtung des Halbleiters. Der Kontakt zwischen den Unterschiedlichen Medien bedingt eine Angleichung der Fermienergie von Metall und Halbleiter mit dem Redoxpotential des Elektrolyten  $E_{\text{redox}}$ . Hieraus resultieren die im Halbleiter gezeigten Bandverbiegungen an den Grenzflächen Metall-Halbleiter und Halbleiter-Elektrolyt. Die photogenerierten Löcher können an die Grenzfläche migrieren und dort einen Akzeptor oxidieren. . . . . 18
- 2.10 Ladungsträgerverteilung eines Metall-Halbleiter-Partikels mit einander angeglichenen Fermienergien. Hier ist das Beispiel von Gold auf  $\text{TiO}_2$  gezeigt, wobei die Elektronen vom  $\text{TiO}_2$  zum Goldpartikel migrieren. An der Oberfläche des Halbleiterpartikels können die Löcher organische Verbindungen wie z.B. Ethanol oxidieren.(Copyright ACS Publications)(42) . . . . . 19
- 2.11 (a) zeigt die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien für den Ohmschen Kontakt der Ag/ZnO Kristalle und den Schottky-Kontakt der Pt/ZnO Partikel. (b) Schematische Darstellung der entsprechenden Bandverbiegung entsprechend der beiden Materialien. Das Fermienergie des ZnO liegt unterhalb des Fermienergie von Silber, wodurch eine Verbiegung der Bänder nach unten resultiert. Im Falle des Pt/ZnO liegt das Fermienergie von ZnO oberhalb des Fermienergie von Platin, daraus ergibt sich die Verbiegung der Bänder nach oben.(Copyright John Wiley and Sons)(49) . . . . . 21
- 2.12 (a) Darstellung einer Elektronen-Injektion für die Metall-Halbleiter-Kontakte. Bei Ag/ZnO führt das intrinsische Feld  $E_B$  in den Halbleiter hinein und bei Pt/ZnO verläuft  $E_B$  in die Richtung des Metalls. (b) zeigt eine schematische Darstellung der nanopartikulären Materialien. Durch die geringe Größenordnung wird die Diffusion der photogenerierten Elektronen zur Oberfläche des Ag in Ag/ZnO und der photogenerierten Löcher zum Pt des Pt/ZnO Partikels erleichtert.(Copyright John Wiley and Sons)(49) . . . . . 21

2.13	Elektronentransfer Modell der Ag/ZnO Partikel unter Bestrahlung mit UV (a) und sichtbarem (b) Licht. Die Bandverbiegung des Ohmschen-Kontaktes zwischen den Ag und ZnO Partikeln ist ebenfalls dargestellt. Unter Bestrahlung mit UV Licht wird zunächst ein $e^-/h^+$ -Paar gebildet. Das Elektron migriert anschließend durch das asymmetrische dielektrische Feld in den Ag Nanopartikel, was eine effiziente Ladungsträgerseparation ermöglicht. Unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht wird die LSPR der Ag Nanopartikel angeregt und ein Elektron in den Halbleiter übertragen. (Copyright Royal Society of Chemistry)(64) . . . . .	23
2.14	Schematische Darstellung der unter Beleuchtung ablaufenden Prozesse an der Oberfläche einer $TiO_2$ - und einer Platinelektrode. Die lichtinduzierte Bildung eines Elektron/Loch-Paares ist gefolgt von der Oxidation von Wasser an der $TiO_2$ Elektrode, während das Elektron zur Platinelektrode fließt und dort für die Reduktion zur Verfügung steht. (1) ist ein Diaphragma; (2) ist ein Voltmeter; (3) ist eine äußere Spannungsquelle. (Darstellung in Anlehnung übernommen aus (66)) . . . . .	24
2.15	Angenommenes Ersatzschaltbild eines Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes. $R_L$ ist der Widerstand der Lösung, $R_{CT}$ der Charge-Transfer-Widerstand, $C_H$ ist die Kapazität der Helmholtz-Schicht und $C_{SC}$ ist die Kapazität der Raumladungszone im Halbleiter. . . . .	26
2.16	Schematische Darstellung eines Nyquist-Plots. Die durchgezogene Linie zeigt ein ideales Verhalten eines RC Elements. Die gestrichelte Kurve zeigt das Verhalten entsprechend eines R-CPE Elements im Ersatzschaltbild. . . . .	27
2.17	Angenommenes Ersatzschaltbild eines CPE. Dabei steht R für einen Widerstand und Z steht für eine Impedanz. . . . .	28

3.1	Schema des verwendeten Versuchsaufbaus für den Acetaldehyd-Abbau in der Gasphase. Der Aufbau besteht aus einem Luftbefeuchter, einem Massenstromregler, einem PMMA-Reaktor mit einer transparenten Abdeckplatte aus Borosilikatglas, einer Bestrahlungseinheit, einem Probensammler und einer GC, welche mit einem PID-Analysator ausgestattet ist. . . .	35
3.2	Schematische Darstellung des für den $\text{CHCl}_3$ und DCA Abbau verwendeten Versuchsaufbaus. Optional konnte beim DCA die Probelösung mit $\text{O}_2$ gespült werden. Der Aufbau besteht aus einer Lampe, einem Lampenfilter und einem Glasreaktor ausgestattet mit einem Kühlmantel und verbunden mit der Titriereinheit. Beim photoelektrokatalytischen Abbau von DCA wurden zusätzlich ein Potentiostat (Zahner IM6), eine Platin-Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode verwendet. . . . .	37
3.3	(a) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die elektrochemischen Untersuchungen. Die LED-Lampe wurde nur für die Photostrommessungen verwendet. (b) Ansicht der Messzelle von oben. . . . .	40
4.1	REM Aufnahme einer $\text{TiO}_2$ Schicht auf Titan (Ti(P25), Schichtdicke 180 nm). Eine gleichmäßige Verteilung der Partikel, welche die Schicht bilden, ist erkennbar. . . . .	43
4.2	Hochauflösende REM Aufnahmen von (a) den P25 Partikeln und (b) einer $\text{TiO}_2$ Schicht hergestellt aus P25 auf Titan (Ti(P25)). Die Schichtdicke der Ti(P25) Schicht beträgt etwa 180 nm. . . . .	43
4.3	Typische REM Aufnahme einer P25 Schicht auf ITO zur Bestimmung der Schichtdicke. Die Schichtdicke wurde an mehreren Stellen vermessen und später mit den Ergebnissen der gravimetrischen Schichtdickenbestimmung verglichen. . . . .	44
4.4	Typische REM Aufnahme einer UV100 Schicht auf ITO zur Bestimmung der Schichtdicke. Die Schichtdicke wurde an mehreren Stellen vermessen und später mit den Ergebnissen der gravimetrischen Schichtdickenbestimmung verglichen. . . . .	45

4.5	Transmissionsspektren von P25 und UV100 Schichten auf Glas und einem unbeschichteten Objektträgers. P25-5 und P25-10 zeigen je die Spektren von P25 Schichten mit fünf und zehn Tauchvorgängen. UV100-5 und UV100-10 zeigen die jeweiligen Spektren von UV100 Schichten mit fünf bzw. zehn Tauchvorgängen. Das unbeschichtete Glas wurde als Referenz gemessen (···). . . . .	46
4.6	Auftragung von $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$ als Funktion der Wellenlänge von M(UV100) Schichten. Die Bandlücke wurde mit Hilfe der jeweiligen Regressionsgeraden (grau) bestimmt. Die Bandlücke wurde für die UV100 Beschichtungen auf den Metallen Titan (Ti, schwarze Kurve), Aluminium (Al, rote Kurve), Stahl (V2A, blaue Kurve) und Kupfer (Cu, cyanfarbene Kurve) bestimmt. . . . .	48
4.7	Auftragung der Acetaldehydkonzentration über die Versuchsdauer am Beispiel einer Messung von P25. Nach Erreichen des Gleichgewichts im Dunkeln wurde die Probe mit UV-Licht bestrahlt, wobei dies so lange erfolgte, bis auch hier ein Gleichgewicht eingestellt war. Anschließend wurde das System wieder im Dunkeln gelassen, bis die Ausgangsbedingungen erneut erreicht wurden. $c_d$ wurde unter Gleichgewichtsbedingungen aus den in blau dargestellten Werten erhalten. $c_l$ wurde ebenfalls unter Gleichgewichtsbedingungen aus den in rot dargestellten Werten erhalten.	49
4.8	Photoneneffizienzen $\xi$ des Abbaus von Acetaldehyd (5 ppm Acetaldehyd, 10 W/m <sup>2</sup> Lichtintensität) der UV100 Schichten auf den unterschiedlichen Substraten im Vergleich zu der Pulverprobe. Als Substrate wurden Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A), Kupfer (Cu) und Glas (G) verwendet. Die Austrittsarbeit der Metalle $\phi_m$ ist oberhalb der jeweiligen Balken angegeben. . . . .	50

- 
- 4.9 Photoneneffizienzen  $\xi$  des Abbaus von Acetaldehyd (5 ppm Acetaldehyd, 10 W/m<sup>2</sup> Lichtintensität) der P25 Schichten auf den unterschiedlichen Substraten im Vergleich zu der Pulverprobe. Als Substrate wurden Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A), Kupfer (Cu) und Glas (G) verwendet. Die Austrittsarbeit der Metalle  $\phi_m$  ist oberhalb der jeweiligen Balken angegeben. . . . . 51
- 4.10 Auftragung der CHCl<sub>3</sub>-Konzentration (1 mM CHCl<sub>3</sub>, pH 8, 0,25 l Volumen) als Funktion der Belichtungszeit einer TiO<sub>2</sub> Schicht auf Aluminium (Al(P25)) sowie von P25 und UV100 in Suspension. Die CHCl<sub>3</sub>-Konzentration wurde mit Hilfe der pH-Stat Methode bestimmt. Über die Anfangssteigung der Ausgleichsgeraden (graue Linie) wurde die Abbaurrate  $\frac{dc}{dt}$  bestimmt. . . . . 53
- 4.11 Auftragung der CHCl<sub>3</sub>-Konzentration (1 mM CHCl<sub>3</sub>, pH 8, 0,25 l Volumen) als Funktion der Belichtungszeit einer TiO<sub>2</sub> Schicht auf Aluminium (Al(P25), rote Punkte) sowie von P25 (schwarze Quadrate) und UV100 (blaue Dreiecke) in Suspension. Die CHCl<sub>3</sub>-Konzentration wurde mit Hilfe der HPIC Analyse bestimmt. Über die Anfangssteigung der Ausgleichsgeraden (durchgezogene Kurven) wurde die Abbaurrate  $\frac{dc}{dt}$  bestimmt. . . . 54
- 4.12 Photoneneffizienzen des CHCl<sub>3</sub>-Abbaus (1 mM CHCl<sub>3</sub>, pH 8, 0,25 l Volumen) der mit UV100 auf unterschiedlichen Substraten hergestellten Schichten unter Bestrahlung mit UV-Licht. Die Photoneneffizienz wurde anhand der pH-Stat Methode (schwarze Balken) und HPIC Analyse (graue Balken) bestimmt. Als Substrate wurden Titan(Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A), Kupfer (Cu) und Glas (G) verwendet, wobei die Austrittsarbeit der Metall-Rückkontakte ebenfalls angegeben ist. UV100 wurde als Referenz in Suspension gemessen. . . . . 56
-

- 4.13 Photoneneffizienzen des Abbaus von  $\text{CHCl}_3$  (1 mM  $\text{CHCl}_3$ , pH 8, 0,25 l Volumen) der mit P25 hergestellten Schichten auf den unterschiedlichen Substraten unter Bestrahlung mit UV-Licht. Die Abbaurate wurde sowohl aus der pH-Stat Methode (schwarze Balken), als auch aus der HPIC Analyse (graue Balken) ermittelt. Als Substrate wurden Titan(Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A), Kupfer (Cu) und Glas (G) verwendet und die entsprechenden Austrittsarbeiten der Metalle sind oberhalb der Balken dargestellt. P25 wurde als Referenz in Suspension gemessen. . . . . 58
- 4.14 Typischer Verlauf der  $\text{DCA}^-$ -Konzentration als Funktion der Belichtungszeit einer  $\text{TiO}_2$  Schicht auf Aluminium (Al(P25)). Die Konzentration der  $\text{DCA}^-$ -Ionen am Anfang der Messung betrug 1 mM. (a) zeigt den über die pH-Stat Methode ermittelten Verlauf der  $\text{DCA}^-$ -Konzentration (schwarze Kurve). Über die Anfangssteigung der Ausgleichsgeraden (rote Linie) wurde die Abbaurate  $\frac{dc}{dt}$  bestimmt. (b) stellt den über die HPIC Analyse ermittelten Verlauf der  $\text{DCA}^-$ -Konzentration als Funktion der Belichtungszeit (schwarze Quadrate) dar. Über die Steigung der Regressionsgeraden (rote Linie) wurde die Abbaurate  $\frac{dc}{dt}$  bestimmt. . . . . 60
- 4.15 Auftragung der  $\text{DCA}^-$ -Konzentration als Funktion der Belichtungszeit. Der Abbau von DCA (Ausgangskonzentration 1 mM) erfolgte bei pH 3. (a) Der Verlauf der über die pH-Stat Methode ermittelten Konzentration ist für die UV100 Suspension in blau und für die P25 Suspension in schwarz dargestellt. Die Abbaurate wurde in beiden Fällen über die Steigung der Regressionsgeraden bestimmt. (b) Zusätzlich wurde die  $\text{DCA}^-$ -Konzentration mit Hilfe der HPIC Analyse bestimmt, wobei die ermittelten Werte der P25 Suspension (schwarze Quadrate) und der UV100 Suspension (blaue Dreiecke) dargestellt sind. Über die Anfangssteigung der Regressionsgeraden (rote Linie für P25 und graue Linie für UV100) wurden die jeweiligen Abbauraten  $\frac{dc}{dt}$  bestimmt. . . . . 61

- 4.16 Auftragung der Photoneneffizienzen des DCA-Abbaus (1 mM DCA, pH 8, 250 ml Gesamtvolumen) der einzelnen UV100 Beschichtungen. Die Schichten wurden mittels UV100 auf den folgenden Substraten hergestellt: Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A), Kupfer (Cu) und Glas (G). Dargestellt sind die aus der pH-Stat Methode (schwarze Balken) und HPIC Analyse (graue Balken) erhaltenen Photoneneffizienzen. Des weiteren ist die Austrittsarbeit der Metalle angegeben. . . . . 62
- 4.17 Auftragung der Photoneneffizienzen des DCA-Abbaus (1 mM DCA, pH 8, 250 ml Gesamtvolumen) der einzelnen P25 Beschichtungen. Die Schichten wurden mittels P25 auf den folgenden Substraten hergestellt: Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A), Kupfer (Cu) und Glas (G). Dargestellt sind die aus der pH-Stat Methode (schwarze Balken) und HPIC Analyse (graue Balken) erhaltenen Photoneneffizienzen. Außerdem ist die Austrittsarbeit der Metalle angegeben. . . . . 63
- 4.18 Gegenüberstellung der Photoneneffizienzen des DCA-Abbaus (1 mM DCA, 250 ml Gesamtvolumen) von P25 und UV100 Schichten auf Titan substraten bei unterschiedlichen pH-Werten sowie der P25 und UV100 Suspensionen bei pH 3. Die aus der pH-Stat Methode berechneten Effizienzen sind bei pH 3 in Schwarz und bei pH 8 in dunkelgrau dargestellt. Die aus der HPIC Analyse berechneten Photoneneffizienzen sind bei pH 3 in hellgrau und bei pH 8 in grau dargestellt. . . . . 64
- 4.19 Auftragung der Photoneneffizienz des photoelektrokatalytischen DCA-Abbaus (1 mM DCA, pH 8) von P25 Filmen auf unterschiedlichen Substraten. Im Vergleich sind jeweils die Werte unter Anlegen einer Hilfsspannung (570 mV vs. NHE) und ohne angegeben. Die Photoneneffizienz wurde über die pH-Stat Methode ermittelt für TiO<sub>2</sub> Schichten auf Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A) und Kupfer (Cu). . . . . 66

4.20 Auftragung der Photoneneffizienz des photoelektrokatalytischen DCA-Abbaus (1 mM DCA, pH 8) von P25 Filmen auf unterschiedlichen Substraten. Im Vergleich sind jeweils die Werte unter Anlegen einer Hilfsspannung (570 mV vs. NHE) und ohne angegeben. Die Photoneneffizienz wurde über die HPIC Analyse ermittelt für TiO<sub>2</sub> Schichten auf Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A) und Kupfer (Cu). . . . . 67

4.21 Auftragung der Photoneneffizienz des photoelektrokatalytischen DCA-Abbaus (1 mM DCA, pH 8) von UV100 Filmen auf unterschiedlichen Substraten. Im Vergleich sind jeweils die Werte unter Anlegen einer Hilfsspannung (570 mV vs. NHE) und ohne angegeben. Die Photoneneffizienz wurde über die pH-Stat Methode ermittelt für TiO<sub>2</sub> Schichten auf Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A) und Kupfer (Cu). . . . . 69

4.22 Auftragung der Photoneneffizienz des photoelektrokatalytischen DCA-Abbaus (1 mM DCA, pH 8) von UV100 Filmen auf unterschiedlichen Substraten. Im Vergleich sind jeweils die Werte unter Anlegen einer Hilfsspannung (570 mV vs. NHE) und ohne angegeben. Die Photoneneffizienz wurde über die HPIC Analyse ermittelt für TiO<sub>2</sub> Schichten auf Titan (Ti), Aluminium (Al), Stahl (V2A) und Kupfer (Cu). . . . . 70

4.23 Typischer Verlauf eines Cyclovoltammogramms (3 M KCl, Ag/AgCl Referenzelektrode, 50 mV/s Vorschubgeschwindigkeit, pH 6,3) ohne Redox-Reaktionen. Gezeigt ist das Cyclovoltammogramm von einer Ti(P25) Schicht unter UV Bestrahlung mit 10 W/m<sup>2</sup>, bei welcher vor dem Beschichtungsvorgang das Titanblech bei +2,1 V vs. NHE oxidiert wurde. . . . . 72

4.24 Typischer Verlauf einer Cyclovoltammetrie-Messung (3 M KCl, Ag/AgCl Referenzelektrode, 50 mV/s Vorschubgeschwindigkeit) mit einem Redox-Peak bei etwa -0,15 V vs. NHE. Die M(P25) Probe wurde unter UV Bestrahlung mit 10 W/m<sup>2</sup> vermessen. Vor der Beschichtung mit P25 wurde das Titanblech bei -1,9 V vs. NHE reduziert. . . . . 73



4.25	Darstellung einer typischen Cyclovoltammetrie-Messung (3 M KCl, Ag/AgCl Referenzelektrode, 50 mV/s Vorschubgeschwindigkeit) einer P25 Beschichtung auf Titan. Die gestrichelte rote Linie gibt die Kurve unter Bestrahlung (UV, 365 nm LED, 10 Wm <sup>-2</sup> ) an und die schwarze Linie zeigt das Verhalten im Dunkeln. . . . .	74
4.26	Bode Diagramm einer P25 Probe auf Titan bei -17 mV vs. NHE (3 M KCl, 25°C, pH 6,3). Die Impedanz (schwarze Rechtecke) und die Phase (blaue Dreiecke) sind als Funktion der Frequenz aufgetragen. . . . .	79
4.27	Auftragung des Phasenwinkels als Funktion der Frequenz in Abhängigkeit von der angelegten Spannung (alle angegeben gegen NHE). Gezeigt wird eine Ti(P25) Schicht in 3 M KCl (pH 6,3) bei Raumtemperatur. . . . .	80
4.28	Angenommenes Ersatzschaltbild für die TiO <sub>2</sub> -Metall Proben. Zusätzlich zu dem Lösungsmittelwiderstand R <sub>L</sub> seriell zu einer Parallelschaltung des Ladungstransfer-Widerstandes R <sub>CT</sub> und einer CPE wurde eine serielle Anordnung (a) einer Warburg Impedanz Z <sub>W</sub> bzw. (b) einer Spule (L) angenommen. (c) zeigt das angenommene Ersatzschaltbild, welches für die mathematische Angleichung der Impedanz in einem Frequenzbereich von 0,1 bis 10 <sup>5</sup> Hz verwendet wurde. . . . .	81
4.29	Verlauf der Signifikanz von R <sub>L</sub> (schwarz), R <sub>CT</sub> (rot), und CPE (blau) einer P25 Probe auf Titan in Abhängigkeit zur angelegten Spannung gegen NHE (3M KCl, 25°C, pH 6,3). . . . .	83
5.1	Auftragung der Photoneneffizienzen von M(P25) (schwarze Rechtecke) und M(UV100) (rote Dreiecke) Filmen als Funktion der Austrittsarbeit Φ <sub>M</sub> der Metallsubstrate. M steht für Titan, Aluminium, Stahl oder Kupfer.	90

5.2	Darstellung eines Metall-TiO <sub>2</sub> -Kontaktes unter UV-Belichtung und der angenommenen Bandverbiegungen an den Grenzflächen Metall-Halbleiter sowie Halbleiter-Umgebung. Wie in Abschnitt 2.2 gezeigt kommt es durch den Schottky-Kontakt zu einem Elektronentransport vom Halbleiter zum Metall. Die Löcher diffundieren an die Halbleiteroberfläche und können hier Acetaldehyd, Hydroxidionen oder Wasser oxidieren um in den anschließenden Reaktionsschritten Kohlenstoffdioxid zu bilden. Die Elektronen können an der Metalloberfläche Sauerstoff unter Bildung eines Superoxidradikals oder eines peroxidmoleküls reduzieren. . . . .	91
5.3	Eine photographische Aufnahme der M(P25) Schichten, welche für den Abbau von Acetaldehyd verwendet wurden. Die P25 Schichten wurden auf Titan, Aluminium, Stahl und Kupfer hergestellt. . . . .	93
5.4	Schematische Darstellung der Bandstruktur eines Metall-Isolator-Halbleiter Systems. . . . .	95
5.5	Schematische Darstellung der Banddiagramme der TiO <sub>2</sub> -Al und TiO <sub>2</sub> -ITO Schichten. (a) zeigt die Bildung eines Ohmschen-Kontaktes der TiO <sub>2</sub> -Al Schicht sowie die Elektronenübertragung vom Aluminium ins Titandioxid. (b) zeigt die Bildung eines Schottky-Kontaktes an der Grenzfläche der TiO <sub>2</sub> -ITO Schicht und die Elektronenmigration vom Titandioxid zum ITO. (Darstellungen in Anlehnung an (102)) . . . . .	97
5.6	Auftragung der Photoneneffizienzen $\xi$ für den photokatalytischen CHCl <sub>3</sub> Abbau der M(P25) (schwarze Rechtecke) und M(UV100) (rote Dreiecke) Schichten als Funktion der Austrittsarbeit der Metallsubstrate $\Phi_M$ . M steht für Titan, Aluminium, Stahl oder Kupfer. . . . .	103

5.7	Auftragung der Photoneneffizienzen $\xi$ der M(P25) (schwarze Rechtecke) und M(UV100) (rote Dreiecke) Schichten als Funktion der Austrittsarbeit der Metallsubstrate $\Phi_M$ . M steht für Titan, Aluminium, Stahl oder Kupfer. (a) zeigt die Ergebnisse des photokatalytischen DCA Abbaus und (b) den photoelektrokatalytischen DCA Abbau unter Anlegen einer Spannung von 570 mV. . . . .	104
5.8	Schematische Darstellung der während des photoelektrokatalytischen Abbaus von DCA ablaufenden Prozesse. Der Strom fließt von der Pt-Elektrode zur M(TiO <sub>2</sub> )-Elektrode und die Elektronen fließen in die entgegengesetzte Richtung, d.h. zum Pt-Draht. . . . .	106
5.9	Vergleich der Cyclovoltammogramme von einem unbeschichteten Titanblech (schwarze gestrichelte Kurve) und einer P25/Titan Beschichtung, hier exemplarisch TiB5-1, (rote durchgezogene Kurve) beide unter Ausschluss von Bestrahlung gemessen. . . . .	111
5.10	Auftragung von $1/C^2$ als Funktion der Spannung (vs. NHE) einer P25 Schicht auf Titan (TiB5o) bei unterschiedlichen Frequenzen. Die Frequenzdispersion ist durch die unterschiedlichen Steigungen der Kurven erkennbar. . . . .	112
5.11	Auftragung des Realteils der Impedanz ( $Z'$ ) als Funktion des Imaginärteils der Impedanz ( $Z''$ ). Das Nyquist-Diagramm der Probe TiB5o zeigt einen beginnenden Halbkreis. Bei der TiB5o Probe handelt es sich um eine P25 Beschichtung auf Titan mit der Beschichtungssuspension B (ohne Wasser). Das Titanblech wurde vor der Beschichtung elektrochemisch oxidiert (o). Die Messung erfolgte bei 0,13 V gegen NHE, in einem Frequenzbereich zwischen 0,5 bis 1 MHz (3 M KCl, Ag/AgCl Referenzelektrode, 25°C). (a) zeigt das in Abschnitt 4.3.2 beschriebene Ersatzschaltbild. . . . .	113

5.12 Verlauf der über die mathematische Anpassung des Ersatzschaltbildes an die Impedanz erhaltenen Parameter  $C$  (aus CPE),  $R_L$  und  $R_{CT}$  als Funktion der angelegten Spannung. Die Kapazität nimmt mit steigender Spannung ab (blaue Kurve) während  $R_L$  (schwarze Kurve) gleichbleibend bei etwa  $1 \Omega$  bleibt und  $R_{CT}$  (rote Kurve) mit der Spannung steigt. . . . . 115

5.13 Mott-Schottky-Plot einer P25/Titan Probe (hier exemplarisch TiA10, schwarze Linie).  $C^{-2}$  ist als Funktion der Spannung aufgetragen. Für die Bestimmung des Flachbandpotentials  $E_{fb}$  und der Ladungsträgerdichte  $N_D$  wurde der lineare Bereich der Kurve extrapoliert (rote Linie) und der Schnittpunkt mit der x-Achse sowie die Steigung bestimmt. . . . . 118

7.1 Auftragung der Stromdichte als Funktion der Spannung einer P25/Titan Probe (TiB50). Die gestrichelte rote Linie zeigt die gemessene Stromdichte unter Beleuchtung (UV, 365 nm LED,  $10 \text{ Wm}^{-2}$ ) und die schwarze Kurve zeigt das Verhalten im Dunkeln. . . . . 147

7.2 Auftragung von  $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$  als Funktion der Wellenlänge von M(P25) Schichten. Die Bandlücke wurde für die P25 Beschichtungen auf den Metallen Titan (Ti, schwarze Kurve), Aluminium (Al, rote Kurve), Stahl (V2A, blaue Kurve) und Kupfer (Cu, cyanfarbene Kurve) bestimmt. . . . 148

7.3 Auftragung von  $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$  als Funktion der Wellenlänge von Cu(P25) Schichten. Die Bandlücke wurde mit Hilfe der jeweiligen Regressionsgeraden (grau) bestimmt. Die Bandlücke wurde für drei P25 Beschichtungen auf den Kupfer bestimmt, welche alle zehnfach mit der P25-Beschichtungssuspension beschichtet waren. . . . . 149

## 7.2 Publikationsliste

### Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Freitag, J., Bahnemann, D. W., Influence of the metal work function on the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> layers on metals; ChemPhysChem 2015, submitted.

Freitag, J., Bahnemann, D. W., Evaluation of the photocatalytic (visible-light) activity of cold gas sprayed TiO<sub>2</sub> layers on metal sheets, Physica Status Solidi, Rapid Research Letters 2014, 8, 6, 596-599, DOI:10.1002/pssr.201409098.

Freitag, J., Dominguez, A., Niehaus, T. A., Hülsewig, A., Frauenheim, T., Bahnemann, D. W., Charge Transfer Complexes on TiO<sub>2</sub>: A New Source for Visible-Light Activity, Journal of Physical Chemistry: C 2015, DOI:10.1021/jp5108069.

Schneider, J, Freitag, J, Ivanova, I, Bahnemann, D. W., Nanoparticulate Photocatalysis for Water Splitting: Mechanistic, Thermodynamic and Kinetic Aspects, Nanotechnology - vol. 7 on Nanomaterials for Light Energy Conversion and Storage, Wiley-VCH, submitted.

Patrocínio, A. O. T., Paula, L. F., Paniago, R. M., Freitag, J., Bahnemann, D. W., Layer-by-Layer TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> thin films as efficient photocatalytic self-cleaning surfaces, Applied Materials and Interfaces, 2014, 6, 16859-16866, DOI:10.1021/am504269a.

### Vorträge

„TiO<sub>2</sub> Coatings on Metal Surfaces: Preparation and Photocatalytic Activity“ *First Russian-German Conference on Photocatalysis*, St. Petersburg Mai 2013, Russland

„Evaluation of the Photocatalytic (Vis-)Activity of TiO<sub>2</sub> Layers on Metal Surfaces Following the Degradation of Acetaldehyde“ *3<sup>rd</sup> European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP3)*, Almeria Oktober 2013, Spanien

### Posterpräsentationen

"Photocatalytic water splitting at cold-gas sprayed (CGS) titanium dioxide surfaces"  
*2<sup>nd</sup> European Symposium on Photocatalysis (JEP)*, Bordeaux September 2011, Frankreich

„TiO<sub>2</sub> Coatings on Metal Surfaces: Preparation and Photocatalytic Activity“ *4<sup>th</sup> International Conference on Semiconductor Photochemistry (PS4)*, Prag Juni 2013, Tschechien

„Photocatalytic Oxidation of Nitrogen(II) Oxide under Visible Light Irradiation“ *CECAM ZnO - Nanostructured Zinc Oxide and related materials*, Bremen Juni 2014, Deutschland

## 7.3 Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Name: Janna Freitag  
Geburtsdatum: 16.06.1985  
Geburtsort: Vorwerk  
Staatsangehörigkeit: deutsch, französisch

### Werdegang:

---

Januar 2011 - Februar 2015	<b>Wissenschaftliche Mitarbeiterin</b> am Institut für Technische Chemie, Leibniz Universität Hannover „Einfluss des Metall-Halbleiter-Rückkontaktes auf die Photokatalytische Aktivität von Hocheffizienten Titandioxid Schichten“
Oktober 2004 - Dezember 2010	<b>Studium der Chemie</b> , Universität Bremen, Abschluss: Diplom Chemikerin
September 2001 - Juli 2004	<b>Sekundarstufe II:</b> Gymnasium am Schulzentrum Neustadt, Bremen, Abschluss: Abitur