Synthesewege und photoelektrochemische Eigenschaften von Hämatit-Nanomaterialien

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Chem. Clarissa Baumanis

geboren am 12.12.1980 in Hannover

2011

Referent: Prof. Dr. Thomas Scheper

Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 08.12.2011

Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation **„Synthesewege und photoelektrochemische Eigenschaften von Hämatit-Nanomaterialien“** während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Technische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht bereits als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, 08.12.2011

Dipl.-Chem. Clarissa Baumanis

Für meine Schwester Diana

Danksagung

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

Mein Dank gilt ganz besonders Prof. Dr. Detlef Bahnemann für die Betreuung meiner Arbeit in den letzten drei Jahren, für die Freiheit bei der Gestaltung der wissenschaftlichen Experimente und für das Vertrauen in die eigenständige Durchführung dieser Arbeit.

Prof. Dr. Thomas Scheper danke ich recht herzlich für die Möglichkeit an seinem Institut zu promovieren und für die Übernahme des Referats.
Prof. Dr. Jürgen Caro vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats.

Ein großer Dank gilt Dr. Ralf Dillert, für den wertvollen Erfahrungs- und Wissensaustausch aus dem Bereich der Photoelektrochemie, wodurch die vorliegende Arbeit wesentlich geprägt wurde.

Durch das hohe Engagement der Diplomanden Ana Blanco de la Cruz und Manuel Fleisch konnten viele wichtige elektrochemische und photoelektrochemische Erkenntnisse gewonnen werden. Beiden danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Natürlich danke ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Bahnemann und dem gesamten Institut für Technische Chemie für die schöne Zeit und gute Zusammenarbeit. Besonders danken möchte ich Jonathan Bloh für die vielen Diskussionen und Hilfestellungen, und natürlich Manuel Fleisch und Janna Freitag für die freundschaftlichen Gespräche. Allen dreien danke ich für die schöne gemeinsame Zeit im Büro.

Ein lieber Dank geht natürlich an „meine Mädels“: Stefanie Böhm, Andrea Mönster, Friederike Sander, Britta Seelandt und Julia Stötzner für ihre Freundschaft und ihren Beistand in schweren Zeiten.

Zuletzt möchte ich meinen Freunden und meiner Familie danken, besonders meiner Schwester Diana die mir bedingungslosen Rückhalt und so viel mehr gegeben hat.

Kurzzusammenfassung

Photoelektrochemisch aktive Halbleitermaterialien stehen auf Grund ihrer Anwendungsmöglichkeiten zur photokatalytischen Wasser- und Luftaufbereitung, dem Einsatz selbstreinigender Oberflächen und der Erzeugung von Energieträgern wie Wasserstoff im Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Halbleitermaterial Hämatit (α-Fe_2O_3) und seinen potentiellen Anwendungen in den oben genannten Anwendungsgebieten der Photokatalyse und der photoelektrochemischen Erzeugung von Wasserstoff bzw. Sauerstoff.

Der Teilbereich der Arbeit, der sich mit der Photokatalyse beschäftigt, hatte zum Ziel, einen photokatalytischen Abbautest zu entwickeln, mit dem die photokatalytische Aktivität von Hämatit nachgewiesen werden kann. Da Hämatit nicht das Potential besitzt, Luftsauerstoff zu reduzieren, wurde stattdessen der Redoxindikator 2,6-Dichlorindophenol verwendet, dessen Redoxpotential eine Reduktion durch α-Fe_2O_3 erlaubt. Mit diesem Test, der den Einsatz von UV(A)-Licht erfordert, wurden hergestellte Nanopartikel und Nanodrähte, die sowohl im reinen Zustand, wie auch mit 1 bzw. 5 Gew.-% Platin beladen wurden, auf ihre photokatalytische Aktivität untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass mit steigender Platinbeladung eine höhere Photoneneffizienz erzielt werden kann. Zusätzlich wurden die Kinetik der Reduktion und diverse Oxidationsprodukte, die auf eine Photooxidation von Wasser schließen lassen, genauer betrachtet.

Um die photoelektrochemische Wasserspaltung zu untersuchen, wurden Elektroden aus Nanopartikeln und Nanodrähten hergestellt und diese in einigen Fällen ebenfalls mit Platin beladen. Bei der Präparation wurden verschiedene Calcinationstemperaturen verwendet, um einen möglichen Temperatureinfluss auf die resultierenden Photoströme zu untersuchen. Diese wurden im Dunkeln und bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht aufgenommen. Elektroden aus Hämatit-Nanodrähten mit einer Beladung von 1 Gew.-% Platin, die bei 700 °C calciniert wurden, erreichten bei einem angelegten Potential von 1,6 V gegen NHE mit 0,34 mA cm^{-2} die höchsten Photostromdichten bei einer angelegten Spannung von 0,6 V. Diese war etwa 50mal größer als bei Elektroden, die lediglich bei 400°C calciniert wurden.

Stichworte: Hämatit, Photokatalyse, reduktive Dechlorierung, Oxidation von Wasser, Wasserspaltung

Abstract

Photo-electrochemically active semiconductor materials are due to their possible applications for water and air cleaning, for self-cleaning surfaces and as production sources of energy carriers such as molecular hydrogen in the focus of the current scientific interest. The work presented here deals with the semiconductor hematite (α-Fe_2O_3) and its potential applications for the two aspects of photocatalysis described above as well as for the photo-electrochemical production of hydrogen and oxygen, respectively.

The section of the work which concentrates on photocatalysis is focused on the development of a new photocatalytic test yielding evidence concerning the photocatalytic activity of hematite. Due to the fact that hematite does not possess an electrochemical potential negative enough to reduce molecular oxygen, the redox indicator 2,6-dichloroindophenol was used instead with its redox potential permitting to be reduced by α-Fe_2O_3. With this test, which requires the employment of UV(A) light, synthesized nanoparticles and nanorods in their pure form, as well as loaded with 1 and 5 wt-% of platinum, were examined concerning their photocatalytic activity. It was shown that an increased loading with platinum results in a higher photonic efficiency for the reduction of 2,6-dichloroindophenol. Additionally, the kinetics of this reduction process and the formation of various oxidation products resulting from the photooxidation of water have been examined in detail.

In order to study the photo-electrochemical water splitting, electrodes were prepared of the above mentioned hematite nanomaterials. To analyze the possible temperature influence to the resulting photocurrents different calcination temperatures have been employed during the preparation process. The currents were recorded in the dark and during irradiation with visible light. Electrodes prepared from hematite nanorods loaded with 1 wt.% platinum, calcined at 700 °C with an applied potential of 1.6 V against NHE reached the highest photocurrent density of 0.34 mA cm^{-2} at an applied voltage of 0.6 V. These values were found to be 50 times higher than those obtained with electrodes calcined at 400 °C.

Keywords: hematite, photocatalysis, reductive dechlorination, oxidation of water, water splitting

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung 1

2 Grundlagen 3

2.1 Halbleiter-Photoelektrochemie 3

2.1.1 Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche 3

2.1.2 Photoelektrochemische Prozesse 7

2.2 Hämatit 14

2.2.1 Photoelektrochemische Reaktionen an Hämatit 17

3 Experimenteller Teil und Methoden 23

3.1 Synthese 23

3.1.1 Herstellung von Hämatit-Nanopartikeln 23

3.1.2 Herstellung von Hämatit-Nanodrähten 24

3.1.3 Herstellung von kolloidalem Platin 24

3.1.4 Herstellung von Hämatit-Nanomaterialien mit Platin-Beladung 25

3.2 Filmpräparation 26

3.3 Elektrodenherstellung 27

3.4 Photokatalyse 28

3.5 Photoelektrochemische Wasserspaltung 29

3.6 Charakterisierung der Pulver, Filme und Modelsubstanzen 30

3.6.1 Röntgendiffraktometrie (XRD) 30

3.6.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 31

3.6.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) 32

3.6.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS) und Zeta-Potential 32

3.6.5 UV/VIS-Spektroskopie 33

3.6.6 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) 34

3.6.7 Fluoreszenzspektroskopie 35

3.6.8 Massenspektrometrie 36

3.6.9 Mott-Schottky-Kapazitätsmessungen....36
3.6.10 Monochromatische Quantenausbeuten (IPCE)....37
3.6.11 Strom-Spannungs-Kurven....38
4 Ergebnisse....40
4.1 Struktur und Eigenschaften von Nanopartikeln und Nanodrähten....40
4.1.1 Kristallstruktur....40
4.1.2 Morphologie, Partikelgröße und Zeta-Potential....41
4.1.3 Absorptionseigenschaften....45
4.2 Struktur und Eigenschaften von Filmen aus Nanopartikeln und Nanodrähten 48
4.2.1 Kristallstruktur....48
4.2.2 Morphologie und Partikelgröße....50
4.2.3 Absorptionseigenschaften....52
4.2.4 Flachbandpotential....61
4.3 Photokatalyse....64
4.3.1 Reduktion von 2,6-Dichlorindophenol....64
4.3.2 Oxidationsprozess....71
4.4 Photoelektrochemische Wasserspaltung....79
5 Diskussion....87
5.1 Charakterisierung der Hämatit-Nanomaterialien in Lösung und als Film....87
5.2 Photokatalyse....92
5.2.1 Reduktion von 2,6-Dichlorindophenol....92
5.2.2 Oxidationsprozess....96
5.3 Photoelektrochemische Wasserspaltung....99
6 Zusammenfassung....104
Literaturverzeichnis....108
Anhang....118
Reflexionsspektren....118
Kapazitätsmessungen....119

Massenspektrum 121

Stromdichte-Spannungs-Kurven 122

Verwendete Chemikalien 126

Formelzeichen und Abkürzungen 127

Publikationsliste 130

Lebenslauf 132

1 Einleitung und Zielsetzung

Bedingt durch die aktuelle Umwelt- und Energiekrise, die insbesondere durch den Einsatz fossiler Brennstoffe ausgelöst wurde, steht die Weltbevölkerung vor zwei großen Problemen. Zum einen gelangen mehr und mehr Verunreinigungen in Form von Treibhausgasen und Umweltgiften sowohl in die Luft als auch in das Abwasser.[1] Zum anderen führt der weltweit steigende Energiebedarf zu einer Verknappung der fossilen Brennstoffe.[2] Chemische Reaktionen, die durch Absorption von Licht initiiert werden, können bei Wasser- und Luftaufbereitungsverfahren und bei der Erzeugung von Energieträgern genutzt werden. Auf der Suche nach alternativen Energiequellen zu Kohle, Erdgas, Öl oder Atomenergie rücken zunehmend solare Prozesse ins Interesse von Forschung und Entwicklung. Hierzu zählen sowohl photochemische Wasseraufbereitungsverfahren als auch solche zur Erzeugung von molekularem Wasserstoff als Energieträger. Solare Prozesse nutzen die Sonne als saubere und erneuerbare Energiequelle.

Seit den frühen 70er Jahren ist es das Ziel, günstige und stabile Materialien für eine effiziente solargetriebene Wasserstoffproduktion zu entwickeln. Den Ausgangspunkt dieser Entwicklung stellt die sogenannte erste Ölkrise von 1973 dar, die die Abhängigkeit der Industriestaaten von fossiler Energie demonstrierte. In Deutschland führte diese Krise u.a. zu einem zeitweiligen Sonntagsfahrverbot.[3] Damals veröffentlichten Fujishima und Honda[4] ihre Ergebnisse zur Wasserspaltung in einer photoelektrochemischen Zelle mit einer Titandioxid Arbeitselektrode und einer Platin Gegenelektrode. Seitdem zielen viele Forschungsbemühungen darauf ab, neue, zumeist nanostrukturierte Halbleiter zu erforschen, die bei Bestrahlung mit Sonnenlicht gleichzeitig Sauerstoff und Wasserstoff mit möglichst hohen Produktionsraten aus Wasser erzeugen können. Die Verschiebung der Aktivität der Photoelektroden in den sichtbaren Bereich des solaren Spektrums ist eine zusätzliche Herausforderung. Somit könnte eine höhere Effektivität durch Verwendung von mehr Licht aus dem solaren Spektrum erzielt werden. Beispiele für untersuchte Halbleiter sind undotiertes[5] und mit Nickel dotiertes $InTaO_4$,[6,7] $InNbO_4$,[5] mit Lanthan dotiertes $NaTaO_3$,[8] La_3NbO_7,[9] $Y_2Ti_2O_7$ und Gd_2TiO_7.[10] Derzeit gibt es jedoch kein Material, welches den erforderlichen Ansprüchen genügen kann. Hämatit (α-Fe_2O_3) hat tendenziell sehr gute Eigenschaften für den Einsatz in photoelektrolytischen Reaktionen. Neben seiner

Fähigkeit, große Teile des sichtbaren Lichtes zu absorbieren (die Bandlücke beträgt 2,2 eV),[11] ist es langzeitstabil in wässrigen Elektrolyten mit einem pH-Wert oberhalb von 3, untoxisch, in großen Mengen verfügbar und kostengünstig herzustellen.[12,13,14] Aufgrund seiner hohen Elektronen-Lochpaar-Rekombinationsraten, geringer Diffusionslängen der erzeugten Ladungsträger und seines zu positiv positionierten Leitungsbandes (0.0 V vs. NHE bei pH 7)[15,16] ist Hämatit jedoch nicht in der Lage, Wasser ohne eine externe Hilfsspannung zu spalten.[17,18,19,20] Durch Änderung der Morphologie und durch Dotierung bzw. Beladung mit Edelmetallen[11,21,22] wird versucht, diese Eigenschaften zu verbessern.

In dieser Arbeit werden Hämatit-Nanopartikel und -Nanodrähte hergestellt und diese zum Teil mit Platin-Nanopartikeln beladen. Die Materialien werden auf ihre Eigenschaften überprüft und ihre Anwendbarkeit diskutiert. Für die elektrochemischen Versuche und die Experimente zur Wasserspaltung werden Dünnschichtfilme auf Gläsern mit einer leitfähigen Beschichtung aus fluordotiertem Zinnoxid (FTO) synthetisiert. Alle Nanomaterialen werden auf ihre Struktur und ihre Morphologie sowie ihre optischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Für die Anwendbarkeit dieser Materialien werden photokatalytische und photoelektrochemische Untersuchungen durchgeführt. Bei der ersten Untersuchung handelt es sich um den bis dahin für Hämatit neuen, photokatalytischen Abbautest des Farbstoffsystems 2,6-Dichlorindophenol durch Hämatit-Nanomaterialien mit UV(A)-Licht. Die Position des Leitungsbandes von α-Fe_2O_3 (s.o.) lässt keine Reduktion von molekularem Sauerstoff zu (-0,33 V vs. NHE bei pH 7).[23] In der Regel werden jedoch Reaktionen untersucht, die eine Reduktion des Luftsauerstoffs voraussetzen. Das Redoxpotential von 2,6-Dichlorindophenol beträgt bei pH 7 +0,228 V.[24,25] Eine Reduktion durch Hämatit ist dadurch erreichbar und erzeugt die Möglichkeit sich ein genaues Bild über den Reduktionsprozess zu verschaffen. Dabei erfordert die Entwicklung des Testsystems zum photokatalytischen Abbau eine getrennte Betrachtung der beiden Teilaspekte der Oxidations- und Reduktionsprodukte. Bei der zweiten Untersuchung wird die Anwendbarkeit von Hämatit-Elektroden für die photoelektrochemische Wasserspaltung unter Anwendung von sichtbarem Licht betrachtet. Neben der Effizienz der Sauerstoffbildung wird bei den Hämatit-Photoanoden auch der Einfluss der Calcinationstemperatur auf die resultierenden Photoströme untersucht.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Hintergründe der zu bearbeitenden Themen erläutert und zusammengefasst. Diese Arbeit ist im Kontext des weiten Gebiets der Synthese und Verwendung von Halbleitern in der Photoelektrochemie angesiedelt. Auf Grund der Komplexität der verschiedenen Themenbereiche ist dieser Teil in zwei Unterabschnitte gegliedert. Im ersten Teil wird auf die verschiedenen Aspekte der Halbleiter-Photoelektrochemie eingegangen. Der Schwerpunkt liegt hier auf der Definition der Halbleiter/Elektrolyt Grenzfläche und im Besonderen auf den photoelektrochemischen Prozessen. Der zweite Abschnitt befasst sich mit Hämatit, das als Halbleiter für die Anwendung in der Photoelektrochemie in Betracht kommen könnte. Daran schließt sich eine Zusammenfassung über die bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet des Einsatzes von Hämatit in der Photokatalyse und der photoelektrochemischen Wasserspaltung an.

2.1 Halbleiter-Photoelektrochemie

2.1.1 Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche

Die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern spiegeln sich darin wieder, wie die Elektronen im Material auf äußere Einflüsse wie elektrische Felder oder Temperatur reagieren können. Mit Kenntnis der Bandstruktur und damit der Energiebänder und der Besetzung durch Elektronen sind die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern voraussehbar. Wichtige Merkmale einer Bandstruktur sind Breite und Lage von Energiebändern und die Energiebereiche, die die Bänder voneinander trennen. Diese werden als Bandlücke bezeichnet. Die Besetzung der Energiebänder entscheidet darüber, ob sich ein Material als metallisch, halbleitend oder elektrisch isolierend verhält, da die Elektronen zur Leitung in unbesetzte Zustände gestreut werden müssen. Bei den Metallen überlappt das von den Orbitalen der Valenzbandelektronen gebildete Valenzband immer mit dem nächsthöheren Band (Leitungsband). Bei Halbleitern und Isolatoren kommt es zu keiner Überlappung dieser Orbitale. Die Energiebänder sind durch eine Bandlücke voneinander getrennt. Halbleiter unterscheiden sich im Wesentlichen durch eine kleinere Bandlücke (bis zu 5 eV) von den Isolatoren.

Das Einbringen von Störstellen in Halbleiter erzeugt zusätzliche, örtlich gebundene Energieniveaus. Diese Niveaus liegen im Allgemeinen in der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Durch die im Vergleich zu undotierten Halbleitern geringeren Energiedifferenzen der „Zwischenniveaus“ zum Valenz- bzw. Leitungsband können die Ladungsträger leichter zwischen den Bändern wechseln, die Beweglichkeit der Ladungsträger bei niedrigeren Temperaturen wird erhöht. Es stehen daher mehr Ladungsträger für die Leitung des elektrischen Stroms zur Verfügung, was sich in einer gegenüber dem reinen Halbleiter erhöhten Leitfähigkeit äußert. Es werden dabei zwei Arten von Störstellen unterschieden: Donatoren und Akzeptoren. Als Elektronen-Donatoren werden Fremdatome bezeichnet, die ein Elektron mehr im Valenzband haben als der reine Halbleiter. Diese zusätzlichen Elektronen werden nicht für die Bindung benötigt und können leicht abgelöst werden. Es bildet sich ein Störstellenniveau in der Nähe der unteren Energie des Leitungsbandes. Diese Halbleiter werden n-Halbleiter genannt. Analog werden als Elektronen-Akzeptoren Fremdatome bezeichnet, die ein Elektron weniger im Valenzband haben. Dieses Elektron fehlt für die Bindung zum Nachbaratom. Sie wirken als ein zusätzliches Defektelektron (Loch), welches leicht von Valenzbandelektronen besetzt werden kann. Im Bänderschema liegt ein solches Störstellenniveau nahe oberhalb der Valenzbandkante. Diese Halbleiter werden p-Halbleiter genannt. [26-29] Als Majoritätsladungsträger wird die Ladungsträgerart eines dotierten Halbleiters bezeichnet, die häufiger vorkommt als die Minoritätsladungsträger. Bei p-Dotierung sind die Majoritätsladungsträger die Löcher, bei n-Dotierung sind es die Elektronen.

Befindet sich ein n-Halbleiter außerhalb der Elektrolyt-Lösung, so nehmen Leitungsband und Valenzband charakteristische Energiewerte ein, die durch das gesamte Material konstant sind. Bei n-Halbleitern liegt das Fermi-Niveau der Energie E_{Fermi} dicht unterhalb des Leitungsbands. Solange sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist das Fermi-Niveau in Abhängigkeit des Ortes immer waagerecht im Bandkantendiagramm dargestellt. Wird eine Halbleiterelektrode mit einem Elektrolyten in Kontakt gebracht, unterscheiden sich das Fermi-Niveau der Elektronen des Halbleiters und das des Redoxsystems vor Einstellung des Gleichgewichts (**Abbildung 1** links). Die Gleichgewichtseinstellung ($E_{Redox} = E_{Fermi}$) wird durch einen Ladungstransfer über die Grenzfläche vom höheren zum niedrigeren Energieniveau erreicht. Da sich der Ladungstransfer hauptsächlich an der Grenzfläche abspielt, bleiben die energetischen Lagen im Innern des Halbleiters

unverändert. An der Phasengrenze kommt es aufgrund der Verarmung an Majoritätsladungsträgern zu einer Bandverbiegung. Die Richtung der Verbiegung ist abhängig von der Art des Halbleiters. Bei einem n-Halbleiter kommt es zu einem Ladungstransfer von Elektronen aus dem Halbleiter in den Elektrolyten. Im Elektrolyten entsteht in einem sehr schmalen Volumenbereich, der HELMHOLTZdoppelschicht, ein Überschuss an negativer Ladung, wobei sich auf Seiten des Halbleiters an der Phasengrenze positive Ladung im Überschuss befindet. Durch die Anhebung der Bandkanten an der Phasengrenze, bildet sich eine Raumladungszone zwischen Grenzfläche und dem Inneren des Halbleiters (vgl. **Abbildung 1** Mitte). Eine Erniedrigung der Majoritätsladungsträgerkonzentration in der Raumladungszone wird als Verarmungsschicht bezeichnet. Die Potentialverteilung an der p-Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche ist entsprechend in. **Abbildung 1** rechts dargestellt.

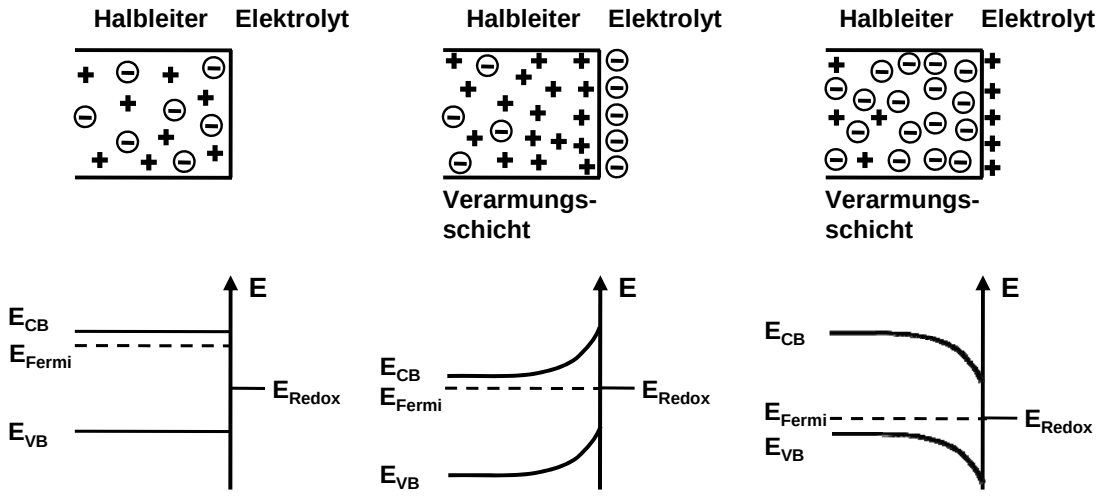


Abbildung 1: Potentialverteilung an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche. Gezeigt sind ein n-Halbleiter und ein Elektrolyt vor der Einstellung des Gleichgewichts (links), ein n-Halbleiter im Gleichgewicht (Mitte) und ein p-Halbleiter im Gleichgewicht (rechts).[30]

Die Energie der Elektronen bzw. deren Reduktionskraft entspricht dem Potential am „Boden“ des Leitungsbands und die Energie der Löcher bzw. deren Oxidationskraft entspricht der Position an der oberen „Spitze“ des Valenzbands.[31]

Für elektrochemische Untersuchungen an der Halbleiter/Elektrolyt-Phasengrenzfläche ist es wichtig, die energetische Lage der Leitungs- und Valenzbandkante an der Grenzfläche möglichst genau bestimmen zu können. Die Kenntnis der Lage der Bandkanten erlaubt sowohl die thermodynamische als auch die kinetische Interpretation von Ladungstransferprozessen an der Grenzfläche. Die Lage der Bandkanten bzw. des Flachbandpotentials wird im Allgemeinen durch Mott-Schottky-Messungen

(potentialabhängige Messungen der Raumladungskapazität) bestimmt. Eine gute Beschreibung der Potentialabhängigkeit der Raumladungskapazität liefert die sog. Mott-Schottky-Gleichung:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon_{Fe_2O_3} \cdot \varepsilon_0 \cdot e_0 \cdot N_D}\left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e_0}\right) \quad (1)$$

C = Raumladungskapazität, N_D = Donordichte, e_0 = Elementarladung, ε_{Fe2O3} = stoffspezifische Dielektrizitätskonstante, ε_0 = elektrische Feldkonstante, E = angelegtes Elektrodenpotential, E_{FB} = Flachbandpotential, k = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur

Die Messung der differentiellen Raumladungskapazität (abhängig von der Dotierungskonzentration des Halbleiters) erfolgt durch die Überlagerung des Elektrodenpotentials mit einer Wechselspannung kleiner Amplitude. Aus der Phasenverschiebung und dem Amplitudenverhältnis wird dann die Kapazität bei einem bestimmten Elektrodenpotential E bestimmt.[32] Eine Auftragung von $1/C^2$ als Funktion von E nach Gleichung (4) wird Mott-Schottky-Plot genannt. Diese ist erlaubt, da sich die äußere Potentialänderung nur in der Raumladungszone durch die Änderung der Bandverbiegung bemerkbar macht und der Potentialabfall in der HELMHOLTZschicht konstant bleibt.

Befindet man sich beim Nullladungspotential des Halbleiters, so existieren weder ein elektrisches Feld noch eine Bandverbiegung. Man nennt das Nullpunktsladungspotential bei Halbleitern daher Flachbandpotential.[33] Die Extrapolation der Mott-Schottky-Geraden auf $1/C^2 = 0$ entspricht am Schnittpunkt mit der Potentialachse

$$E = E_{FB} + \frac{kT}{e_0} \quad (2)$$

d.h. die Bänder sind fast flach. Der Schnittpunkt mit der Abszisse entspricht dem aus der Steigung des Graphen.

Allgemein lässt sich sagen, dass sich das Flachbandpotential für die meisten Halbleiter in wässrigen Elektrolyten bei einer Temperatur von 25 °C um 0,059 V pro pH-Schritt verschiebt.[34-36] Dies wird mit dem Adsorptionsgleichgewicht von H^+ und OH^- an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche erklärt, wobei sich S-OH (S für engl. Semiconductor) auf die OH-Gruppen auf der Oberfläche des Halbleiters bezieht.

$$\text{S-OH} + \text{H}^+_{\text{aq}} \leftrightarrows \text{S-OH}_2^+ \quad (3)$$

2.1.2 Photoelektrochemische Prozesse

Durch die Absorption von Photonen. deren Energie mindestens der Bandlückenenergie E_g entspricht, können in Halbleitermaterialien Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Im Valenzband bleiben positiv geladene Löcher zurück – man spricht in diesem Zusammenhang von gebildeten Elektron-Loch-Paaren. Die genaue Lage dieser Potentiale in Relation zu den Redoxpotentialen möglicher Reaktanden entscheidet darüber, welche Oxidationen und Reduktionen mit einem bestimmten Halbleiter theoretisch durchführbar sind. Damit eine Reaktion stattfinden kann, müssen Reaktanden an die Halbleiter-Oberfläche adsorbiert sein oder sich, wenn es sich um eine Reaktion in Lösung handelt, in der elektrischen Doppelschicht um das Partikel befinden.[27,37] Dort können die angeregten Elektronen die adsorbierten Akzeptormoleküle *A* reduzieren,

$$A + e^- \rightarrow \cdot A^- \tag{4}$$

während die Löcher die Donormoleküle *D* oxidieren.

$$D + h^+ \rightarrow \cdot D^+ \tag{5}$$

In Abwesenheit eines geeigneten Reaktanden oder in Anwesenheit von sog. Traps, rekombinieren Elektronen und Löcher innerhalb weniger Nanosekunden. Auch wenn Oxidations- und Reduktionsprozesse in sehr unterschiedlichem Umfang stattfinden, führt die daraus resultierende Ladungsakkumulation zu einer erhöhten Rekombinationsrate.[27,37]

Der Bezugspunkt der Redoxpotentiale ist aus messtechnischen Gründen nicht das Vakuumniveau. Als Referenzelektrode wird in der Regel die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) verwendet. Die Redoxpotentiale beziehen sich auf die NHE und mit der Kenntnis der energetischen Lage der NHE relativ zum Vakuumniveau lassen sie sich auch auf die Vakuum-Skala beziehen. Hierfür wird ein Wert von 4,5 eV angenommen.[38,39] Die energetischen Lagen einiger Halbleiter und Redoxpaare sind für die NHE-Skala (bei pH 1) und die Vakuumskala in **Abbildung 2** dargestellt. Das absolute Potential einer Lösung hängt von der Konzentration der reagierenden Spezies gemäß der Nernst-Gleichung ab.

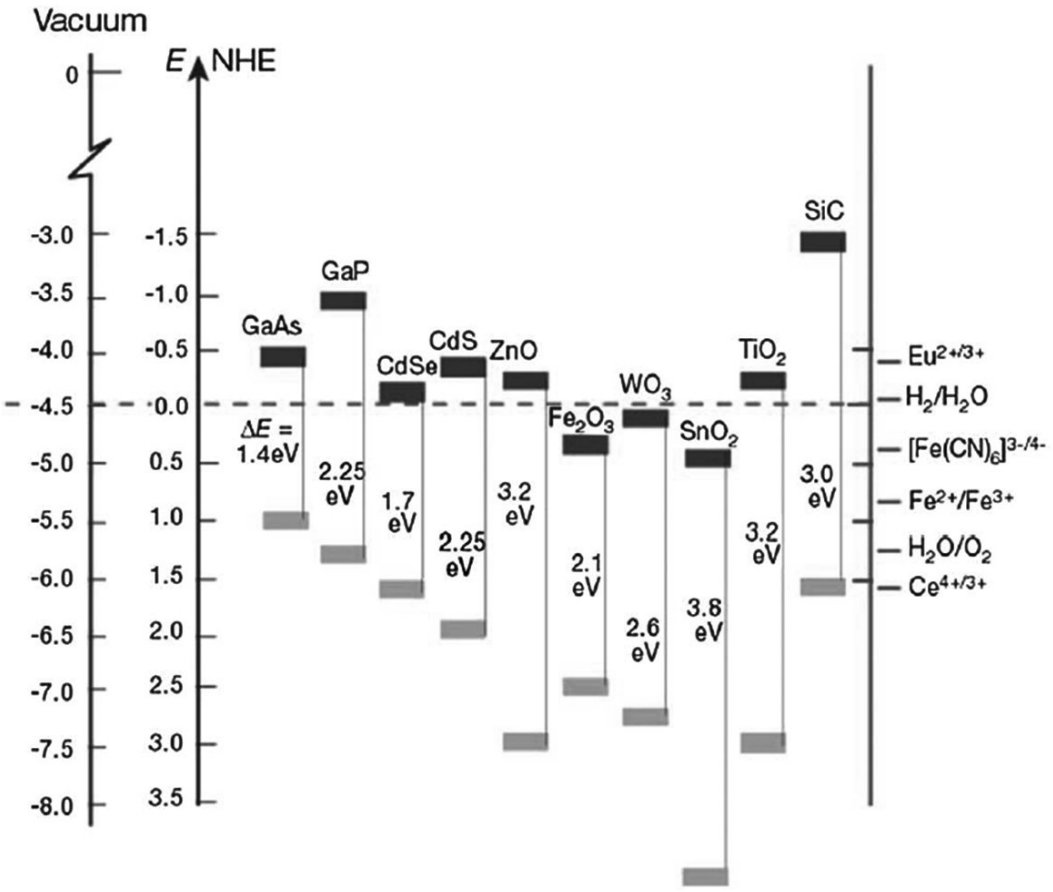


Abbildung 2: Energetische Lage der Bandkanten einiger Halbleiter im wässrigen Elektrolyten bei pH = 1. Die Energieskala wird in Elektronenvolt unter Verwendung der Normal-Wasserstoffelektrode und der Vakuumskala als Referenz angegeben. Auf der rechten Seite werden die Standardpotentiale einiger Redox-Paare dargestellt.[40]

Aus **Abbildung 2** ist ersichtlich, dass bei den meisten halbleitenden Metalloxiden die Oberkante ihres Valenzbandes bei Potentialen oberhalb von 2 V gegenüber NHE liegt. Demnach reicht das Oxidationspotential der gebildeten Löcher aus, nahezu alle organischen Moleküle bis zum Kohlenstoffdioxid zu oxidieren (z.B. bei pH 7: Phenol +0,86 V[23], Methylenblau +0,01 V[25], Resazurin -0,05 V[25]). Hingegen sind die Elektronen im Leitungsband der meisten Halbleiter nur mittelmäßige Reduktionsmittel.

Mit der Entdeckung der photoelektrochemischen Wasserspaltung an TiO_2-Elektroden eröffneten Fujishima und Honda[4] 1972 ein breites Forschungsfeld, das bis heute zunehmend wissenschaftliches Interesse erfährt. Das Prinzip einer einfachen möglichen Versuchsanordnung zeigt **Abbildung 3**. Dabei handelt es sich um eine sog. PEC (photoelektrochemische Zelle), die elektrische Energie aus Licht erzeugt.

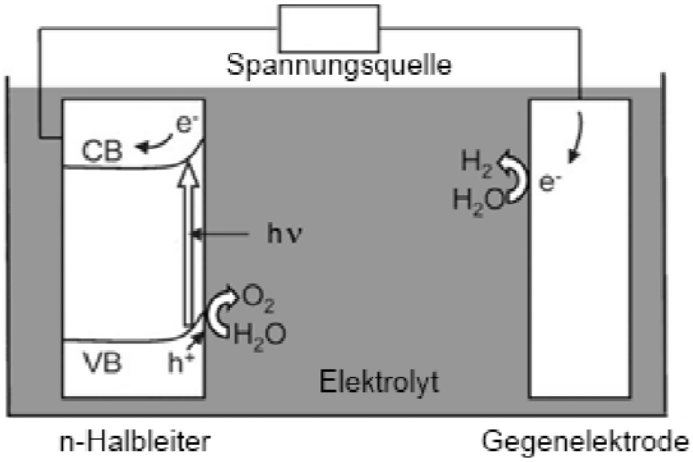


Abbildung 3: Prinzip der photoelektrochemischen Wasserspaltung an n-Halbleitern.[41]

In dem in **Abbildung 3** dargestellten Fall wird ein n-Halbleiter mit Licht bestrahlt. Innerhalb des Halbleiters führt die Absorption eines Photons zur Ausbildung eines Elektron-Lochpaares, welches entweder wieder rekombiniert oder durch das an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche herrschende elektrische Feld separiert wird. Hierbei werden die erzeugten Elektronen im Leitungsband des Halbleiters zur Gegenelektrode bewegt, an der sie Wasser (bzw. H^+) zu Wasserstoff reduzieren. Gleichzeitig wandern die erzeugten Löcher (h^+) an die Oberfläche des Halbleiters. Dort oxidieren sie Wasser zu Sauerstoff. Dies ist allerdings nur dann möglich, wenn die Elektronen/Löcher die nötigen Redox-Potentiale (inkl. Überspannungen) aufweisen. Ist dies nicht der Fall muss die Reaktion durch eine externe Spannungsquelle unterstützt werden, so wie dies auch bei dem klassischen Experiment von Fujishima und Honda mit Rutil-Einkristall-Elektroden notwendig war. Die bei der Wasserspaltung ablaufenden Vorgänge lassen sich in unterschiedliche Teilreaktionen unterteilen:

Elektron-Lochpaar-Generierung: $$2\,h\upsilon \rightarrow 2e^- + 2h^+ \quad (6)$$

Anodische Halbreaktion (Oxidation): $$H_2O + 2h^+ \rightarrow 2H^+ + ½\,O_2 \quad (7)$$

Kathodische Halbreaktion (Reduktion): $$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (8)$$

Gesamt: $$H_2O + 2\,h\upsilon \rightarrow H_2 + ½\,O_2 \quad (9)$$

Die freie Standardenthalpie der Reaktion ist $\Delta G^0 = +237{,}18$ kJ mol^{-1}, das entsprechende reversible Standardpotential $V°_{rev} = 1{,}23$ V. Berechnen lässt sich dieses über folgende Beziehung:

$$V_{rev}^{0} = \frac{\Delta G^{0}}{nF} \tag{10}$$

Hierbei ist n die Anzahl der übertragenen Elektronen und *F* die Faraday-Konstante (96 485 C·mol^{-1}). Es ist zu beachten, dass dieses Potential alleine nicht ausreicht, um Wasser zu spalten, hierfür müssten auftretende Überspannungen berücksichtigt werden. Durch verschiedene Prozesse können elektrochemischen Reaktionen gehemmt werden. Um diese Hemmungen zu überwinden, muss während der Elektrolyse eine Spannung, die um einen Betrag η größer ist als die aus der NERNSTschen Gleichung resultierende Zellspannung, aufgewendet werden. Dieser Differenzbetrag wird als Überspannung bezeichnet. Zur Überspannung können mehrere reaktionshemmende Effekte additiv beitragen.[33,42] Die Reaktionsüberspannung η_R wird durch langsame chemische Teilreaktionen, die dem Ladungstransfer an den Elektroden vor- oder nachgelagert sind, verursacht. Zur Diffusionsüberspannung η_d kommt es, wenn die Lösung in Elektrodennähe durch den Umsatz an Ionen verarmt und nicht ausreichend Ionen durch Diffusion aus der Lösung herantransportiert werden, um diese Verarmung auszugleichen. Die Durchtrittsüberspannung η_D beruht auf der Hemmung, der Ionen oder Moleküle beim Passieren der starren HELMHOLTZschicht an den Elektrodenoberflächen ausgesetzt sind. Die Widerstandsüberspannung η_W kann der Durchtrittsüberspannung η_D zugerechnet werden. Sie wird durch den Widerstand der NERNSTschen Diffusionsschicht, eines Reaktionsfilms oder einer Deckschicht auf der Elektrode verursacht. Keimbildung und Kristallwachstum auf den Elektroden können die Kristallisationsüberspannung η_K hervorrufen.[33,42]

Die direkte Messung von entstandenem Wasserstoff mittels Gaschromatographie wäre die einfachste Methode die Aktivität von Photoelektroden zu bestimmen. Jedoch liefern Dünnschicht-Photoelektroden aufgrund der geringen Absorption des einfallenden Lichts nur geringe Mengen an Wasserstoff. Dieser Betrag reicht nicht aus, um die Löslichkeit des Gases in der wässerigen Lösung zu überwinden. In Anbetracht dieser Einschränkung werden zur Bestimmung der Aktivität der Photoelektroden meist Photoströme gemessen.[43]

In **Abbildung 4** ist der Fall eines n-Halbleiters bei Elektrolyt-Kontakt im Dunkeln dargestellt. Es werden vier Fälle unterschieden. Im Fall a) ist die Halbleiterelektrode kathodisch gepolt. Das Fermi-Niveau ist nach oben verschoben und die Bänder sind an der Oberfläche nach unten verbogen. In dem entstandenen elektrischen Feld werden die

Elektronen zur Oberfläche beschleunigt, reichern sich dort an bzw. werden vom Elektrolyten aufgenommen. In letztem Fall fließt ein kathodischer Strom.

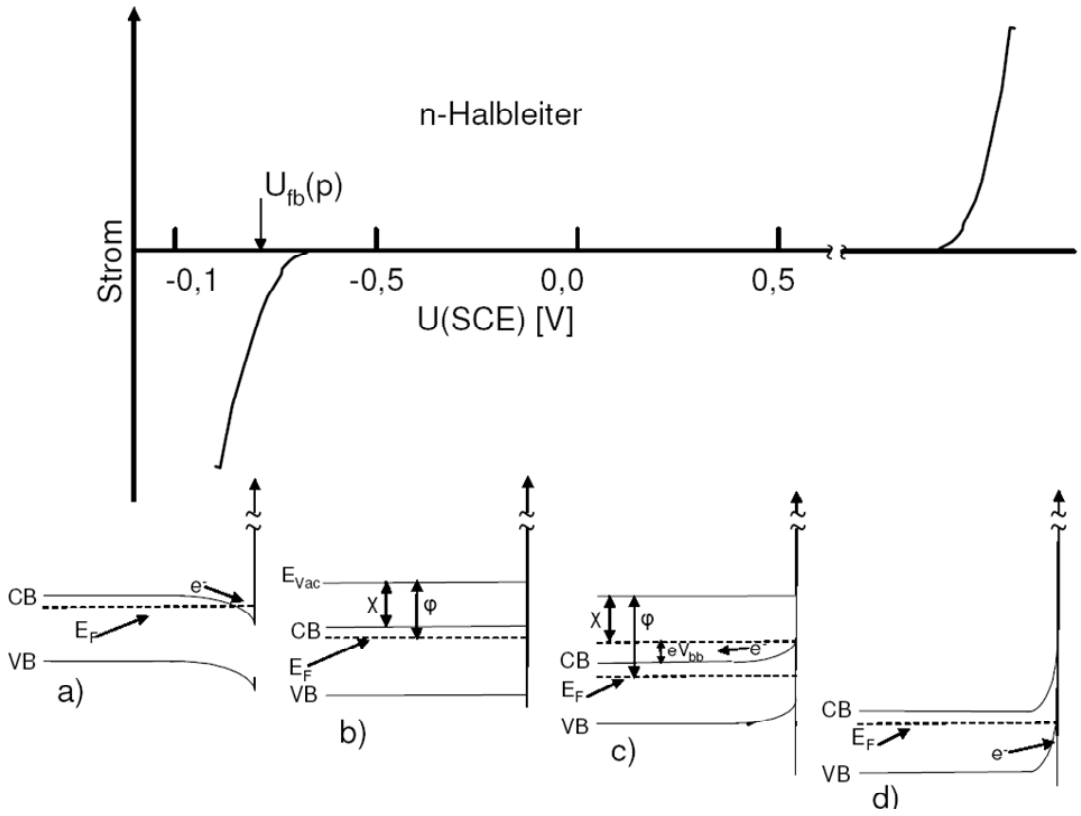


Abbildung 4: Strom-Spannungs-Kurve für einen n-Halbleiter im Dunkeln.[44]

Das Halbleiter-Elektrolyt-System wird in „Vorwärtsrichtung“ betrieben. In Folge dessen entsteht an der Oberfläche des Halbleiters die sog. Anreicherungszone. Im Fall b) wird das Flachbandpotential angelegt. Bei diesem Potential fließt ein kleiner, negativer Strom.

Im Fall c) wird ein positives (anodisches) Potential angelegt. Das Fermi-Niveau wird nach unten verschoben, wodurch sich die Bänder an der Oberfläche nach oben verbiegen. In dem so entstandenen elektrischen Feld werden die Elektronen in das Volumen des Halbleiters beschleunigt und die Oberfläche selbst verarmt an Ladungsträgern. Nun sperrt die Grenzfläche und es kann kein Strom fließen. Man spricht von der sog. Verarmungszone.

Im Fall d) wird ein stark positives Potential angelegt. Das Fermi-Niveau bewegt sich nach unten und befindet sich unter der Valenzbandkante. Die Bänder des Halbleiters verbiegen sich an der Oberfläche sehr stark nach unten, was einen Elektronenfluss aus dem Valenzband ins Innere des Halbleiters bewirkt. Die so entstandene Schicht wird

Inversionsschicht genannt, weil sie positive Ladungen (Löcher) enthält, sich aber in einem n-Halbleiter befindet.

In **Abbildung 5** ist für den Fall eines belichteten n-Halbleiters exemplarisch die Strom-Spannungs-Kurve bei verschiedenen Potentialen dargestellt. Bei Belichtung spaltet sich das Fermi-Niveau der Elektronen und der Löcher in die Quasi-Fermi-Niveaus auf. Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, bestimmt im thermodynamischen Gleichgewicht das Fermi-Niveau sowohl die Elektronen- als auch die Löcherdichte. Außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts, und damit bei jeder Art von Stromfluss, ist das Fermi-Niveau nicht mehr definiert, da die Ladungsträgerkonzentrationen von den Gleichgewichtswerten durch äußere Störungen abweichen. Es kommt zum Auftreten von zwei Fermi-Niveaus unterschiedlicher Energie für Elektronen E_{Fn} und Löcher E_{Fp}, den sog. Quasi-Fermi-Niveaus.[45] Dies ist auf die veränderte Anzahl der Ladungsträger im Vergleich zum unbelichteten Zustand zurückzuführen.

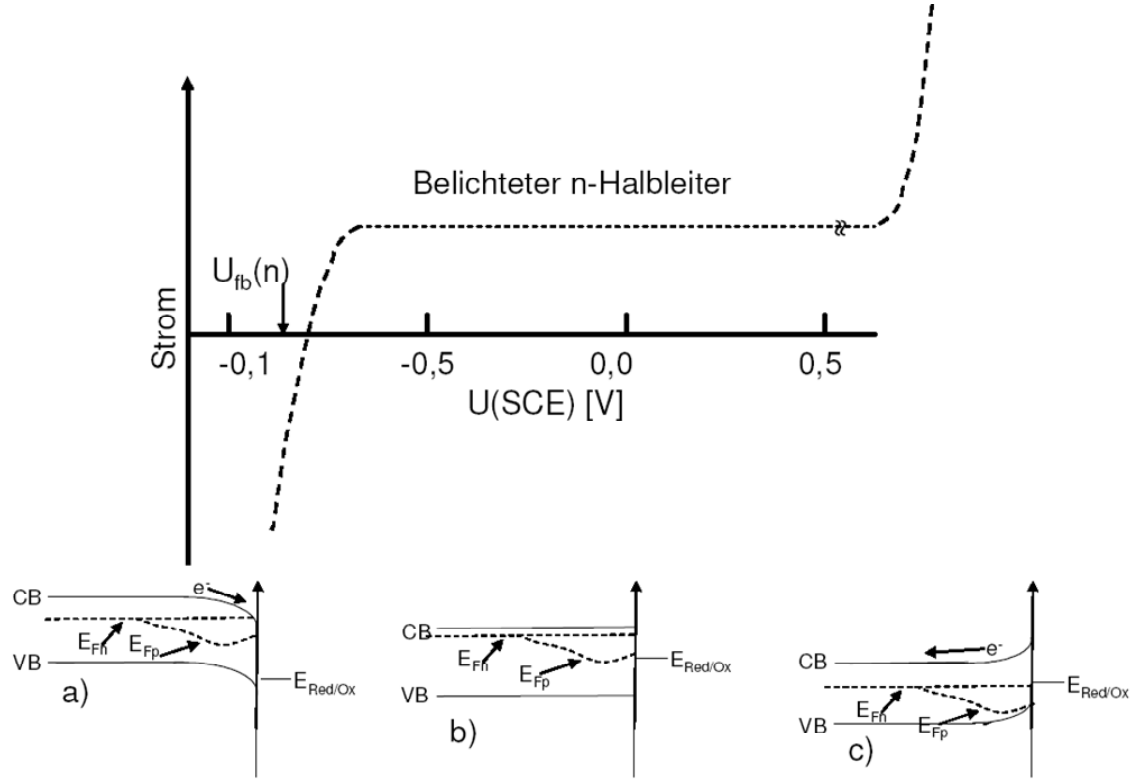


Abbildung 5: Oben: Strom-Spannungskennlinie belichteter n-Halbleiter und einsetzender Photostrom. Zusätzlich ist das Flachbandpotential mit angegeben. Unten Bandverbiegung und Ferminiveau.[44]

In der **Abbildung 5** b) ist der Fall dargestellt, bei dem sich die einander entgegen gesetzten Flüsse an Elektronen und Löchern aufheben. Dadurch kann zwischen der Frontelektrode und der Rückelektrode kein Strom gemessen werden, obwohl die Elektronen an der Grenzfläche in den Elektrolyten und die Löcher aus dem Elektrolyten

in den Halbleiter fließen. Um diesen Fall zu erreichen, muss das Flachbandpotential um einen kleinen Betrag überschritten werden, da der tatsächliche Photostrom wegen der Rekombinationsverluste immer niedriger ausfällt als theoretisch bestimmt.

Wenn das Potential weiter erniedrigt wird c) und in den positiven Bereich geht, kommt es zu einer größeren Bandverbiegung an der Grenzfläche. Die Elektronen bewegen sich in Richtung des Volumens des Halbleiters. Nur die durch das Licht erzeugten Löcher bewegen sich zur Grenzfläche und können dort vom Elektrolyten aufgenommen werden. In diesem Fall sind es ausschließlich Minoritätsladungsträger, die zum Photostrom beitragen. Der gemessene, positive Strom ist dabei potentialunabhängig. Bei noch höheren anodischen Potentialen **Abbildung 5** (Kennlinie ganz rechts, kein Bänderschema) können die Elektronen – analog den Vorgängen im Dunkeln - die Barriere im Halbleiter durchtunneln. Der Strom steigt sprunghaft an. Das exakte Einsetzen dieses Stroms ist schwer zu bestimmen und durchaus nicht nur von der Bandlücke des Halbleiters abhängig, sondern auch z.B. von Faktoren wie der Leitfähigkeit und der Stärke der Dotierung. Dieser hohe, positive Strom ist potentialabhängig.

Ein Spezialfall der photoelektrochemischen Prozesse ist die Photokatalyse. Für photokatalytische Prozesse eignen sich Halbleiterverbindungen in Form von Pulvern, Nanopartikeln oder Kolloiden sowie gelöste Moleküle oder Ionen. Diese müssen sich nicht, wie die Elektroden bei der photoelektrochemischen Wasserspaltung, in einem äußeren Stromkreis befinden. Jeder Partikel für sich ist im Wesentlichen eine kurzgeschlossene Photoanode oder Photokathode.[46] Die katalytische Reaktion findet in direktem Kontakt des Halbleiters mit adsorbierten Donoren und Akzeptoren statt. Dabei ermöglichen die durch Bestrahlung erzeugten Elektron-Loch-Paare, Redoxreaktionen durch die Bildung von adsorbierten Hydroxylradikalen auf der Oberfläche des Katalysators. Die schematische Darstellung der Bandlücke eines Halbleiterpartikels und den Mechanismus der Photokatalyse zeigt **Abbildung 6**.

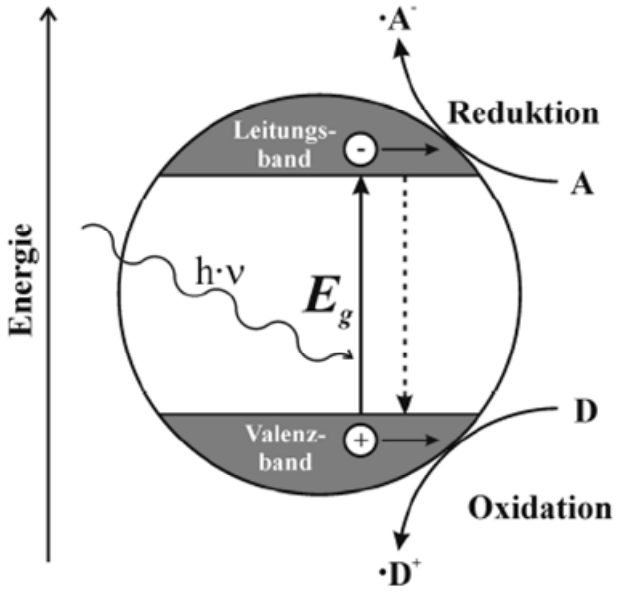


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Bandlücke eines Halbleiterpartikels und der Mechanismus der Photokatalyse. D:Donor; A: Akzeptor

2.2 Hämatit

Hämatit (von gr. haima = Blut) oder α-Fe_2O_3 kommt als Mineral in Böden und Gesteinen vor. Abhängig von der Korngröße zeigt es eine rote bis schwarze Farbe. Hämatit ist mit einer Moshärte von 5,5 bis 6,5 ein relativ hartes Mineral und mit einem Eisengehalt von rund 70 % als Rohstoffquelle von großer wirtschaftlicher Relevanz für die Eisen- und Stahlindustrie.[29] Hämatit wird vom Menschen schon seit Jahrhunderten genutzt. In erster Linie ist es, zusammen mit Goethit und Magnetit, Hauptbestandteil der Eisenerze, welche die Eisen- und Stahlindustrie als Rohmaterial nutzt. Als rotes Farbpigment für z.B. Baustoffe oder Farben wird es sowohl aus natürlichen Vorkommen gewonnen als auch synthetisch hergestellt. Des Weiteren wird Hämatit als Katalysatormaterial bei der Darstellung von Styrol aus Ethylbenzol, bei der Gasphasenoxidation von Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen und bei der Fischer-Tropsch-Synthese zur Erzeugung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenstoffmonoxid/Wasserstoff-Gasgemischen eingesetzt. Darüber hinaus wird Hämatit im Thermitverfahren als Eisenlieferant zum Schweißen von Schienen und gehärtetes Eisenoxid als Polier- und Schleifmittel eingesetzt.[28,29]

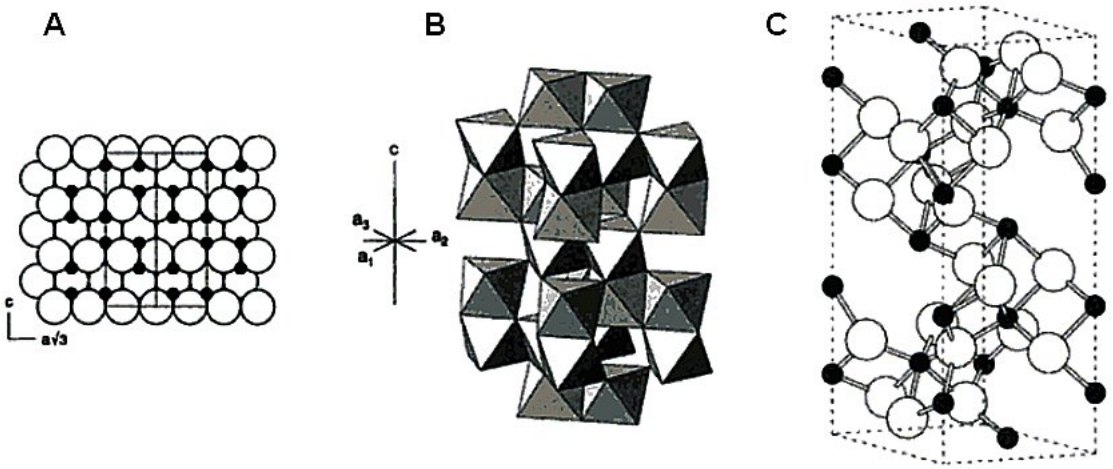


Abbildung 7: Struktur von Hämatit. **A** Hexagonal dichteste Kugelpackung aus Anionen, Kationen in ⅔ der Oktaederlücken. **B** Ansicht der ecken- und kantenverknüpften $Fe(O)_6$-Oktaeder, **C** Elementarzelle des Hämatits.[29]

Die Kristallstruktur des Hämatits, die isomorph zu der des Korunds ist, baut auf einer hexagonal dichtesten Kugelpackung aus O^{2-}-Anionen auf, bei der ⅔ der Oktaederlücken mit Fe^{3+}-Kationen besetzt sind. Eine schematische Darstellung dieser Struktur wird in **Abbildung 7 A** gezeigt. Diese Anordnung aus Kationen erzeugt Oktaederpaare aus $Fe(O)_6$-Elementen, bei denen jeder Oktaeder an drei Kanten und einer Fläche mit benachbarten Oktaedern verknüpft ist (dargestellt in **Abbildung 7 B**). Die Elementarzelle der hieraus resultierenden Kristallstruktur ist zur besseren Veranschaulichung in **Abbildung 7 C** im Kugel-Stab-Modell dargestellt.

Hämatit ist ein n-Halbleiter mit einer Bandlückenenergie von 2,2 eV, welche einer Wellenlänge von 564 nm entspricht.[29] Hämatit ist damit in der Lage, 40 % des sichtbaren Lichts zu absorbieren und somit potentiell einen größeren Anteil der Sonnenenergie zu nutzen als beispielsweise TiO_2. Da Hämatit außerdem chemisch stabil, toxikologisch unbedenklich und leicht verfügbar ist, ist es für photoelektrochemische Anwendungen von Interesse.

Das Valenzband von Hämatit besteht aus gefüllten 3d-Orbitalen der Fe^{3+}-Ionen und antibindenden 2p-Orbitalen der O^{2-}-Ionen.[29] Das Leitungsband wird aus leeren 3d-Orbitalen der Fe^{3+}-Ionen gebildet. Die Bandstruktur wird in **Abbildung 8** veranschaulicht.

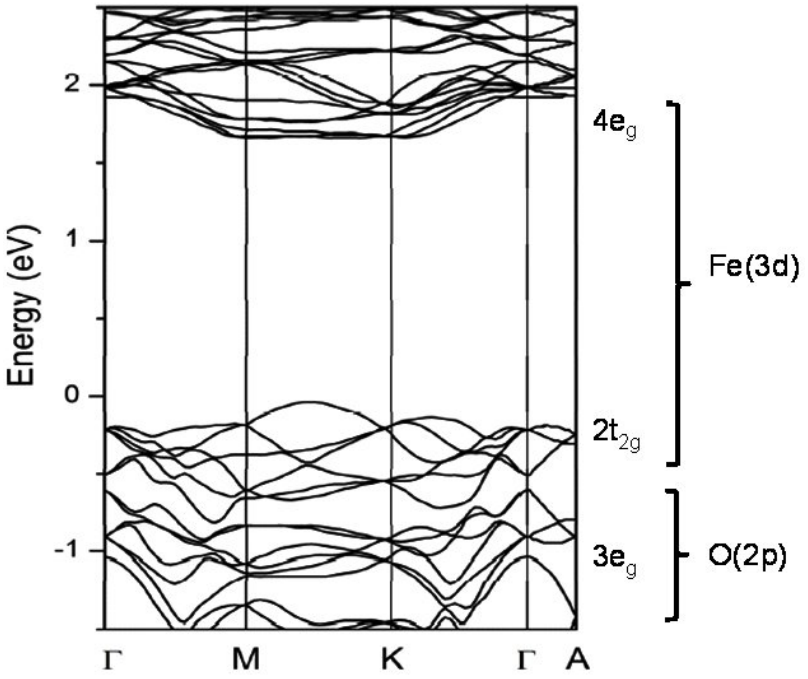


Abbildung 8: Berechnete Bandstruktur von Hämatit.[47] Die Bandstruktur wurde durch die Angabe der Energieniveaus der e_g- bzw. t_{2g}-Orbitale erweitert.

Die Bandlücke mit einer Energie von 2,2 eV beruht auf indirekten d-d-Übergängen, was einen niedrigen Absorptionskoeffizient für diese Übergänge zur Folge hat. Die durch Photonenabsorption geschaffenen Valenzbandlöcher weisen mit einem Potential von 2,2 V vs. NHE (bei pH 7) ein hohes Oxidationspotential auf, während Elektronen im Leitungsband mit einem Potential von 0,0 V nur mäßig reduzierend wirken.[15,16,29] Basierend auf direkten Übergängen von 2p-Orbitalen des Sauerstoffs zum Leitungsband existiert eine weitere Bandlücke im Bereich von 3,0 und 4,7 eV.[29] Diesen Bandlückenenergien entsprechen Wellenlängen von 257 bis 413 nm, sie liegen somit vorwiegend im UV-Bereich. Neben der aus den indirekten Übergängen resultierenden geringen Absorption (geringer Absorptionskoeffizient) im sichtbaren Bereich wirken sich auch die geringen Elektron- und Lochmobilitäten nachteilig auf die Eignung von Hämatit als Photokatalysator aus. Für die Diffusionsstrecken von Löchern in Hämatit werden Werte zwischen 2 und 20 nm angegeben. Die Elektronenbeweglichkeit ist mit 10^{-1} bis 10^{-2} $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ sehr niedrig.[48] Im Vergleich dazu, betragen beispielsweise die Werte für Titandioxid 100 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ und Galliumarsenid 8500 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$.[49] Es ist daher zweckmäßig, nanostrukturierte Hämatit-Materialien zu synthetisieren und als Photokatalysatoren und Photoanoden einzusetzen, um die Anzahl an Elektronen und Löchern in Oberflächennähe zu maximieren und Rekombination zu verhindern.[12,50] Lichtstrahlung kann bei einer Wellenlänge von 500 nm etwa 160 nm tief in die Hämatit-

Oberfläche eindringen.[50] Dabei geht ein Großteil der Valenzbandlöcher durch Rekombination verloren, bevor sie die Oberfläche erreicht haben.[29] Dem geringen Absorptionskoeffizienten von indirekten Halbleitern entspricht eine höhere Eindringtiefe des Lichtes.[51] Kurzwelliges Licht wird bereits an der Oberfläche absorbiert, während landwelliges tiefer in das Material eindringt.[52] Die hohe Energie der kurzwelligen Strahlung führt dazu, dass schnell viele der verfügbaren Energieniveaus besetzt sind. Die Anzahl der besetzbaren Energiezustände nimmt mit der Eindringtiefe ins Halbleitermaterial ab, so dass langwelligeres Licht einen weiteren Weg im Halbleiter zurücklegt als kurzwelliges. Dieser Sachverhalt muss bei der Auswahl des Halbleiters und seinen Anwendungen berücksichtigt werden.

2.2.1 Photoelektrochemische Reaktionen an Hämatit

Der Mechanismus der PEC-Zelle basiert kurz gesagt auf der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie. Dies kann entweder direkt geschehen, oder durch Erzeugung eines Energieträgers, meist in Form von Wasserstoff. Zusätzlich zur Referenzelektrode werden für diese Zelle mindestens zwei weitere Elektroden benötigt. Es gibt theoretisch drei Anordnungsmöglichkeiten für diese Photoelektroden in PEC's. Die erste Möglichkeit besteht aus einem n-Halbleiter als Photoanode und einem Metall als Kathode. Desweitern kann die Photoanode auch aus einem n-Halbleiter bestehen, während die Photokathode ein p-Halbleiter ist. Bei der dritten Möglichkeit besteht die Photokathode wieder aus einem p-Halbleiter, während ein Metall die Anode darstellt. Auf Grund seiner Eigenschaften ist Hämatit als PEC-Material in Form von Photoanoden, Gegenstand anhaltender Forschung. Generell wird durch unterschiedlichste Herangehensweisen versucht, die elektrischen Eigenschaften des Hämatits, wie die hohe Rekombinationsraten und die geringen Ladungsmobilitäten zu verbessern. Hierbei werden unter anderem die Synthesestrategien variiert, um neue Morphologien zu erzeugen, oder es wird versucht, durch Dotierung und Beladung des Hämatits mit unterschiedlichen Materialien die Rekombinationsraten erzeugter Elektron-Lochpaare zu reduzieren.

Um 1980 wurde damit begonnen, Hämatit als PEC-Material intensiv zu erforschen. Damals wurde häufig aus thermischer Oxidation stammendes polykristallines Hämatit[53,54] verwendet, welches anschließend zu Pellets gepresst wurde. Zeitgleich wurde festgestellt, dass eine Dotierung mit Fremdatomen die photoelektrochemischen

Eigenschaften des Hämatits stark beeinflusst, da es durch das Einbringen von Zwischenenergienieveaus eine verringerte Bandlücke kommt. Es wurde daher damit begonnen, Hämatit mit unterschiedlichen Substanzen zu dotieren. 1980 und 1981 publizierten Kennedy et al.[55,56] Ergebnisse zur Verbesserung der photoelektrochemischen Eigenschaften von reinem Hämatit durch Silizium und Titan, wobei Silizium als das effizientere Material angegeben wurde. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnten sie jedoch nicht nennen. Mit der Dotierung von Hämatit beschäftigten sich auch Shinar et al., die Hämatit mit einer großen Anzahl von Fremdatomen dotierten. Die eingesetzten Dotierungsreagenzien waren unter anderem Aluminium, Zirkonium, Hafnium, Cer, Kohlenstoff und Niob, die alle sehr unterschiedliche Effekte auf den anodischen Photostrom zeigten.[57] So zeigten alle dotierten Materialien größere anodische Photoströme als undotiertes Hämatit, da durch das Einbringen von Fremdatomen die Rekombination verhindert wird. Shinars Gruppe beobachtete desweiteren, dass geringe Dotierungen nicht immer die besten Ergebnisse lieferten. Es kam in diesem Fall zur Erhöhung des Widerstandes in den Elektroden. Eine mögliche Erklärung vermuten die Autoren in der Präparation ihrer Materialien. Zu hohe Dotierungen erhöhten die Rekombinationsraten, da die hohen Ionenkonzentrationen als Rekombinationszentren wirken. Die besten Ergebnisse erzielten Materialien, die mit Aluminiumcarbid dotiert wurden.

Mit dem steigenden Interesse an nanoskaligen Materialien in den letzten 20 Jahren änderten sich auch die Forschungsschwerpunkte im Bezug auf die PEC-Materialien. Es wurde nicht mehr ausschließlich dotiert oder die Morphologie variiert, sondern es wurde auch damit begonnen, den Einfluss der Partikelgröße auf die photoelektrochemischen Eigenschaften dieser Materialien zu untersuchen. Gerade im Nanometermaßstab weisen viele Materialien infolge ihrer geänderten Volumen-Oberflächenverhältnisse neue einzigartige Eigenschaften auf.[28] So wird beispielsweise angenommen, dass nanoskalige Materialien in PEC-Anordnungen eine reduzierte Rekombinationsrate aufweisen, da erzeugte Ladungsträger schneller separiert werden können.[58] Dieses Interesse an Nanomaterialien führte schließlich dazu, dass in den letzten Jahren unterschiedliche Methoden entwickelt und eingesetzt wurden, um nanoskalige PEC-Materialien darzustellen. Als ein vergleichsweise einfaches und effizientes Verfahren ist hier die Spray-Pyrolyse (SP) zu nennen. Hierbei wird eine Eisenmetallsalzlösung auf ein erhitztes Substrat gesprüht, wo es Eisenoxid bildet. Durch Variation der Stöchiometrie in der Lösung oder der Substrattemperatur lassen sich die

Eigenschaften der erzeugten Schichten gut steuern. Auch mit dieser Methode wurden unterschiedlichste Dotierungen und Schichten erzeugt, es werden an dieser Stelle allerdings nur einige ausgewählte genannt. Khan et al.[59] erzeugten 1993 mit Iod dotierte Hämatit-Filme, bei denen Stromdichten bis zu einem mA cm^{-2} bei einem Potential von 0.82 V gegen NHE erreicht wurden. Als Elektrolyt wurde 0,02 M NaOH mit 0,5 M Na_2SO_4 verwendet, bei einer Lichtintensität von 150 mW cm^{-2}. Photostromdichten an undotiertem Hämatit wurden 1994 auch von Majumder et al.[60] gemessen, die bei gleicher Lichtintensität und einem Potential von 0,82 V gegen SHE etwa 0,7 mA cm^{-2} erreichten.

Noch höhere Photoströme lassen sich bei Anwendung der Ultraschallspraypyrolyse (USP) erreichen. Das Verfahren ist hierbei analog der SP, jedoch wird die eingesetzte Metallsalzlösung vor dem Aufbringen auf das Substrat durch Ultraschalleinwirkung in sehr feine Tröpfchen zerstäubt. In einer Publikation von 2005 vergleichen Duret et al.[61] Filme miteinander, die nach beiden Methoden präpariert wurden, wobei der Photostrom der USP-Filme bei 1,02 mA·cm^{-2} bei einem Potential von 1,02 V liegt (der Photostrom der SP-Proben lag hier bei 14 µA cm^{-2}). Als Elektrolyt diente 1 M NaOH, die Lichtintensität betrug 130 mW cm^{-2}. Als Ursache für den höheren Photostrom wird die spezielle Morphologie der durch USP erzeugten Oberflächen genannt.

Eine weitere, sehr effiziente Methode zur Erzeugung nanoskaliger Hämatit-Filme ist die chemische Gasphasenabscheidung bei Atmosphärendruck (APCVD). Hierbei werden Eisenpentacarbonyl und etwaige Zusätze auf ein heißes Substratmaterial gedampft. Dabei wird ein charakteristisches Schichtwachstum und teils sehr hohe Photoströme beobachtet.[12] Auch in diesem Fall wurde Eisenpentacarbonyl eingesetzt, das mit geringen Mengen Tetraethylorthosilikat (TEOS) versetzt war. Die erzeugten Schichten sind hierbei etwa 500 nm dick, die Korngrößen an der Oberfläche betragen etwa 20 nm. Der mit diesem Material gemessene Photostrom beträgt 2,2 mA cm^{-2} bei einem Potential von 1,23 V gegen NHE und einer Lichtleistung von 100 mW cm^{-2}.[50]

Eine ebenfalls häufig eingesetzte Technik zur Herstellung von Hämatit-Filmen, ist die Sol-Gel-Methode. Das breite Spektrum der einsetzbaren Reagenzien und der häufig einfache Herstellungsweg der Filme macht dieses Verfahren besonders interessant.[58] Björkstén et al. publizierten 1994 erstmalig Ergebnisse, die mit den durch diese Methode dargestellten Filmen erzielt wurden. Hierbei wurde $FeCl_3$ hydrolysiert und die resultierende kolloidale Lösung direkt auf ein Glassubstrat aufgetragen.[17] Agrawal et al.

berichteten 2003 von Hämatit-Filmen, die mit Titan dotiert worden waren.[62] Diese wiesen Photoströme von etwa 600 $\mu A\ cm^{-2}$ auf. Eine Synthese von Niob dotiertem Hämatit aus butanolischer Lösung wurde 2005 von Miyake et al. publiziert. Die ebenfalls mittels Dip-Coating hergestellten Filme wiesen dabei einen Photostrom von 1,8 $mA\ cm^{-2}$ bei 1 V gegen SCE (Kalomel-Elektrode, von engl. saturated calomel electrode) auf und waren etwa 90 nm dick.[63]

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass Vergleiche der erzeugten Photoströme generell schwierig sind. Sie sind abhängig vom Elektrolyten, von der Messanordnung, sowie vom Lichtspektrum und der Intensität des einfallenden Lichts. Diese Parameter werden zwar in der Regel mit angegeben, aber es wird selten beschrieben, wie groß die tatsächliche Lichtintensität innerhalb des Reaktors ist. Auch scheint der Weg der Filmpräparation entscheidend zu sein. Materialien, die mittels Sol-Gel-Verfahren dargestellt worden sind, weisen in der Regel relativ niedrige Photoströme auf. Die mittels Gasphasenabscheidung dargestellten Filme sind hingegen offenbar auf Grund ihrer Morphologie und ihrer üblicherweise wasserfreien Syntheseroute in der Lage, höhere Photoströme zu erzeugen.

Neben der Idee Halbleiter für die photoelektrochemische Generierung von Wasserstoff und Sauerstoff zu verwenden, entwickelte sich auch die Erkenntnis, dass man Halbleiter ebenfalls für die photokatalytische Reduzierung von Schadstoffen nutzen könnte. Die erste Dokumentation dieser Art erfolgte durch Frank und Bard im Jahr 1977. Sie beschrieben den Abbau von Cyaniden in Gegenwart wässriger Titandioxid Suspensionen.[64] Die Autoren folgerten daraus, dass Halbleiter in Zukunft eine mögliche Anwendung zur Verringerung der Umweltverschmutzung haben. Viele Bemühungen wurden seitdem in diesem Bereich unternommen. Frank und Bard[65] stellten für Hämatit fest, dass es beim Abbau von Sulfit photokatalytisch aktiv ist, nicht aber beim Abbau von Cyanid. Der photokatalytische Abbau von Sulfit durch α-Fe_2O_3 wurde 1989 auch von Faust et al. nachgewiesen.[15] Allerdings berichten auch viele Autoren von einer geringen photokatalytischen Aktivität bis hin zur völligen Inaktivität von Hämatit. Der photochemische Abbau von 4,4´-Bis(2-sulfostyryl)biphenyl auf bestrahlten Hämatit-Partikeln ist beispielsweise signifikant langsamer als die Referenz auf vermeintlich inaktivem Al_2O_3.[66] Die Verlangsamung des Abbaus wird auf Strahlungskompetition des Substrats mit Eisenoxid und einer daraus resultierenden Verlangsamung der direkten

Photolyse zurückgeführt. Auch Kormann et al.[67] konnten nur vernachlässigbare photokatalytische Aktivität von α-Fe_2O_3 beim Abbau verschiedener chlororganischer Verbindungen wie Chloressigsäure, Chloroform und Chloral feststellen. Bei dem Versuch Methylenblau abzubauen, stellte sich Eisenoxid als photokatalytisch inaktiv heraus.[68,69,70] Ähnliche Ergebnisse erhält man auch für Rhodamin B[71,72] und Dimethylsulfoxid.[73] Nur geringe photokatalytische Aktivität beobachteten Pulgarin und Kiwi[74] für Hämatit beim photokatalytischen Abbau von Phenol, Nitrophenol und Chlorphenol, während Aminophenol effizient abgebaut wurde. Bandara et al.[75] konnten einen photokatalytischen Abbau von Chlorphenolen an Fe_2O_3 nachweisen. Die ermittelten Halbwertszeiten bei Sonnensimulation lagen, leicht variierend in Abhängigkeit von der Art der Chlorphenole, im Bereich von 10 bis 15 Stunden. Eine vollständige Mineralisierung wurde aber ebenfalls im Gegensatz zur Bestrahlung von TiO_2 nicht erreicht. Die Analyse der veröffentlichten Ergebnisse lässt den Schluss zu, dass die photokatalytische Effizienz von Eisenoxid stark durch das Substrat bestimmt wird. Die fehlende vollständige Mineralisierung in den letzten beiden beschriebenen Studien weist besonders darauf hin, dass nur bestimmte Stoffe an α-Fe_2O_3 photokatalytisch abgebaut werden. Als Folge der widersprüchlichen Einschätzungen beschäftigten sich Kormann et al.[67] mit der Frage, ob Hämatit ein aktiver Photokatalysator sein könnte. Dazu untersuchten sie die Bildung von Wasserstoffperoxid. Im Gegensatz zur Bestrahlung von Titandioxid und Zinkoxid konnte bei Bestrahlung von α-Fe_2O_3 keine H_2O_2-Bildung nachgewiesen werden. Dies wird damit erklärt, dass das Redoxpotential des Leitungsbands von α-Fe_2O_3 nicht ausreichend Reduktionskraft besitzt, um Sauerstoff zu reduzieren. Allerdings hat das Loch im Valenzband von bestrahltem α-Fe_2O_3 genügend Oxidationskraft, um Wasser zu OH-Radikalen zu oxidieren. Kormann et al. konnten jedoch bei Bestrahlung von Hämatit-Suspensionen keine photokatalytische Oxidation von Acetat, Chloral oder Chloroform feststellen. Da diese Verbindungen bekanntermaßen von OH-Radikalen angegriffen werden, schlossen die Autoren, dass weder OH-Radikale auf der Oberfläche von bestrahltem α-Fe_2O_3 verfügbar sind, noch die Oxidationskraft des Valenzbands direkt genutzt werden kann. Um die Oxidationskraft des Loches im Valenzband direkt zu nutzen, müsste das Substrat auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden. Beim Vergleich der verschiedenen mit α-Fe_2O_3 durchgeführten Abbaustudien fällt auf, dass stark adsorptive Substrate wie Oxalat und Sulfit effektiv abgebaut werden,[76] während weniger stark adsorbierende Moleküle wie Acetat, Chloral, Chloroform, Polyacrylsäure

und 4,4´-Bis(2-sulfostyryl)biphenyl keinem photokatalytischen Abbau an bestrahltem Hämatit unterliegen.[66,67] Offenbar übt die Adsorptionsfähigkeit des Substrats an α-Fe_2O_3 einen starken Einfluss auf die Abbaubarkeit aus. Pulgarin und Kiwi[74] führten den effizienten Abbau von Aminophenol an Hämatit auf die Bildung eines Oberflächenkomplexes durch das freie Elektronenpaar der Aminogruppe zurück, während Phenol, Chlorphenol und Nitrophenol, die diese Komplexbildung nicht zeigten, nicht abgebaut wurden. Auch Litter[77] legte 1994 dar, dass unter gleichen Bedingungen die stark komplexierenden Substrate Oxalsäure und EDTA wesentlich schneller an bestrahltem Hämatit abgebaut werden als die schwächer adsorbierende Malonsäure.

Der photokatalytische Abbau von Phenol an α-Fe_2O_3 wird in der Literatur mehrfach mit unterschiedlichen Ergebnissen beschrieben. Mehrere Studien stellten einen teilweise ausgeprägten Abbau von Phenol an bestrahltem Hämatit fest. Beispielsweise konnten Pal und Sharon[78] eine deutliche Abnahme von Phenol innerhalb von zwei Stunden α-Fe_2O_3-Bestrahlung mit einer Wolfram-Halogenlampe nachweisen. Allerdings wurde hier kein Vergleich mit der direkten Photolyse durchgeführt, so dass nicht klar ist, welchen Anteil jeweils Photolyse und Photokatalyse am beschriebenen Phenolabbau haben. Da Chun et al.[79] selbst bei Bestrahlung mit $\lambda > 300$ nm noch eine deutliche Phenolphotolyse festgestellt haben, sollte die Geschwindigkeit der Photolyse in die Betrachtung des photokatalytischen Effekts einbezogen werden. Valenzuela et al.[80] stellten nur eine anfängliche Reduktion der Phenolkonzentration bei Bestrahlung von Hämatit fest. Sie folgerten, dass die Abbauprodukte die aktiven Plätze des Katalysators besetzen und damit den Phenolabbau inhibieren. Auch Pulgarin und Kiwi[74] konnten bei Bestrahlung von α-Eisenoxid mit einem Sonnensimulator keinen nennenswerten Phenolabbau feststellen. Trotz der weitreichenden Untersuchung des Abbaus von Phenol an bestrahltem Eisenoxid lassen sich leider keine klaren Schlussfolgerungen ziehen. In vielen Fällen wurden die photokatalytischen Abbauraten nicht mit denen der direkten Photolyse ohne α-Eisenoxid verglichen. Fehlen diese Daten, ist keine Aussage über die Wirkung von α-Fe_2O_3 beim photoinduzierten Phenolabbau möglich. Als Fazit lässt sich zusammenfassen, dass in der Literatur doch recht unterschiedliche Einschätzungen bezüglich der photokatalytischen Aktivität von Hämatit zu finden sind.

3 Experimenteller Teil und Methoden

Dieses Kapitel gliedert sich in sechs Abschnitte. Im ersten Teil werden die hier eingesetzten Synthesemethoden zur Herstellung der Hämatit-Nanomaterialien und ihrer Beladung mit Platin beschrieben, gefolgt von der Herstellung von Filmen aus diesen Nanomaterialien. Der dritte Abschnitt befasst sich mit der Präparation entsprechender Elektroden für die elektrochemischen Untersuchungen. Im vierten Teil wird das verwendete photokatalytische Testsystem beschrieben und im fünften Abschnitt folgt eine Erläuterung der Durchführung der photoelektrochemischen Wasserspaltung. Abgeschlossen wird der experimentelle Teil mit einem Überblick über die verwendeten analytischen Methoden. Da es sich bei der Mehrheit um Standardverfahren handelt, erfolgt bei diesen nach einer kurzen Einführung nur die Angabe der Geräte- und Softwareparameter.

3.1 Synthese

3.1.1 Herstellung von Hämatit-Nanopartikeln

Die kolloidalen Hämatit-Lösungen wurden nach einer von Faust et al.[15] publizierten Methode, d.h., durch Eintropfen von 150 mL einer 0,1 M gelben Lösung aus $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 600 mL kochendes, demineralisiertes Wasser hergestellt. Eine exemplarische Ansatzberechnung ist in **Tabelle 1** gezeigt:

Tabelle 1: Ansatzberechnung zur Darstellung einer kolloidalen α-Fe_2O_3-Lösung nach Faust et al.[15]

Substanz	Molmasse / g mol^{-1}	Stoffmenge / mmol	Masse / g	Äquivalente
$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$	270,3	15	4,05	1,0
Fe_2O_3	159,7	7,5	1,20	0,5
H_2O	18,0	41666	750,00	2777

Die Zutropfgeschwindigkeit lag bei ungefähr einem Tropfen pro Sekunde. Die Reaktionslösung färbte sich während der Synthese rot. Nach Beenden des Zutropfvorganges wurde die Reaktionslösung noch fünf Minuten unter Rückfluss gerührt und im Anschluss in einem Eisbad gekühlt. Die inzwischen tiefrote Reaktionslösung wurde in drei Aliquote zu je etwa 250 mL geteilt und in

Dialyseschläuche (Medicell International, MWCO 12 - 14000 Dalton) gegeben. Die Lösung wurde mindestens drei Tage bei mehrmaligem Wechseln des Dialysewassers dialysiert. Der Vorgang wurde beendet, sobald die Leitfähigkeit des Dialysewassers weniger als 2 $\mu S\ cm^{-1}$ (gemessen mit dem Leitfähigkeitsmessgerät Qcond 2200 der Firma VWR) betrug. Der pH-Wert der kolloidalen Lösungen war ≥ 6 (pH-Meter 605 von Metrohm).

3.1.2 Herstellung von Hämatit-Nanodrähten

Der im Folgenden beschriebenen Synthese liegt eine Vorschrift von Vayssieres et al.[81] zugrunde. Zunächst wurden die in **Tabelle 2** berechneten Mengen an $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ und $NaNO_3$ in 25 mL demineralisiertem Wasser gelöst.

Dann wurde die erzeugte gelbe Lösung in eine verschließbare 100 mL Flasche aus Duranglas gegeben. Die fest verschlossene Flasche wurde für 24 Stunden bei 100 °C im Ofen autoklaviert, wobei sich die zuvor gelbe Lösung orange färbte. An der Wandung des Autoklaven setzte sich ein gelber Feststoff ab, der durch Filtration von der Lösung getrennt wurde. Der Feststoff wurde im Anschluss dreimal mit demineralisiertem Wasser gewaschen.

Tabelle 2: Ansatzberechnung zur Erzeugung von α-Fe_2O_3-Nanodrähten nach Vayssieres et al.[81]

Substanz	Molmasse / $g\ mol^{-1}$	Stoffmenge / mmol	Masse / g	Äquivalente
$FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$	270,30	3,70	1,01	1,0
$NaNO_3$	84,99	25,00	2,12	6,7
H_2O	18,00	1388	25,00	375,1
Fe_2O_3	159,70	1,82	0,29	0,5

3.1.3 Herstellung von kolloidalem Platin

Im Rahmen dieser Synthese wurde eine kolloidale Platin-Lösung erzeugt, die später zur Darstellung von α-Fe_2O_3-Pt-Kompositmaterialien verwendet wurde. Die Synthese basiert auf einer Publikation von Brugger et al.,[82] die zugehörige Ansatzberechnung ist in **Tabelle 3** gezeigt. Zunächst wurden 0,62 mL einer 0,05 M H_2PtCl_6-Lösung in

24,4 mL demineralisiertes Wasser gegeben, mit 5 mL einer Natriumcitratlösung (120 mg Natriumcitrat in 5 mL demineralisiertem H_2O) versetzt und im Anschluss für vier Stunden gekocht. Am Ende der Reaktion hatte die optisch transparente Reaktionslösung eine schwarze Farbe angenommen und wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur dialysiert, bis die Restleitfähigkeit des Dialysewassers 2 µS cm^{-1} nicht mehr überschritt.

Tabelle 3: Ansatzberechnung zur Darstellung von kolloidalem Platin.

Substanz	Molmasse / g mol^{-1}	Stoffmenge / mmol	Masse / mg	Volumen / mL	Äquivalente
H_2PtCl_6 (0,05 M)	409,8	0,03	12,294	0.6	1
Natriumcitrat-dihydrat	294,1	0,40	120	-	13,6
H_2O	18	1944,44	35×10^3	35	64814
Pt	195,08	0,03	6	-	1

3.1.4 Herstellung von Hämatit-Nanomaterialien mit Platin-Beladung

Die kolloidale Platin Lösung, deren Herstellung in Kapitel 3.1.3 beschrieben wurde, wurde in der gewünschten Konzentration zu der undialysierten kolloidalen Hämatit-Lösung aus Kapitel 3.1.1 gegeben und die Mischung im Anschluss für 12 Stunden gerührt (physikalische Vermischung). Die überschüssigen Ionen wurden wiederum mittels Dialyse bis zu einer Leitfähigkeit von 2 µS cm^{-1} entfernt.

Tabelle 4: Mengenverhältnisse der eingesetzten α-Fe_2O_3- und Platin-Lösungen.

Substanz	Konzentration / mg L^{-1}	Substanzmasse / mg	Volumen / mL	Massenanteil
α-Fe_2O_3-Lösung	1,.597	79,85	50	-
Pt-Lösung	0,24	0,798	3,33	1 %
α-Fe_2O_3-Lösung	1,597	79,85	50	-
Pt-Lösung	0,24	3,99	16,625	5 %

Für die Beladung der Hämatit-Nanodrähte aus Kapitel 3.1.2 wurde die erforderliche Menge an kolloidaler Platin Lösung nach dem Autoklavier-Vorgang zu der Lösung mit den Nanodrähten gegeben und ebenfalls 12 Stunden gerührt. Die Mengenverhältnisse beschreibt **Tabelle 4**. Die erhaltenen Lösungen waren etwas dunkler gefärbt als die Ausgangslösungen.

3.2 Filmpräparation

Die kolloidalen Hämatit-Lösungen, deren Herstellung in Kapitel 3.1.1 und 3.1.4 beschrieben wurden, dienten als Ausgangsmaterialien zur Erzeugung von Filmen aus Hämatit und aus mit Platin beladenem Hämatit (jeweils 1 Gew.-% bzw. 5 Gew.-%) auf FTO-Glas (Fluor dotiertes Zinnoxid der Firma A.I. Glass), die durch Dip-Coating hergestellt wurden. Hierzu wurden 70 mL der jeweiligen Lösungen in Gefäße aus Teflon gegeben. 1 × 3 cm große Substrate aus FTO-Glas, die zuvor mit Klebeband so abgeklebt worden waren, dass nur noch 1 × 1,5 cm Glasoberfläche zum Beschichten zur Verfügung stand, wurden in den Dip-Coater eingespannt. Das Klebeband diente zur geradlinigen Trennung von beschichtetem und unbeschichtetem FTO-Glas (relevant für die Elektrodenpräparation, siehe Kapitel 3.3.) Vor der Calcination wurde das Klebeband entfernt.

Der verwendete Dip-Coater ist ein Gerät des Typs „Coater AC“ der Firma „id-Lab“. Neben definierten Eintauch- und Ziehgeschwindigkeiten bietet er auch die Möglichkeit einer reproduzierbaren Temperierung und Einstellung der relativen Luftfeuchtigkeit. Alle Beschichtungen erfolgten bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 20 %. Die Tauchgeschwindigkeit betrug hierbei 300 mm min^{-1} und die Ziehgeschwindigkeit 120 mm min^{-1}. Die FTO-Träger verblieben für zwei Sekunden in der Lösung und trockneten nach jedem Tauchvorgang für zwei Minuten an der Luft. Die Qualität der so erzeugten Filme variierte teilweise stark, weshalb in **Tabelle 5** eine Übersicht aller erzeugten Filme erfolgt.

Für die Herstellung der Nanodraht-Schichten auf FTO-Glas wurden die in Kapitel 3.1.2 und 3.1.4 beschriebenen Reaktionen in Anwesenheit des FTO-Glases durchgeführt. Dazu wurde ein 2 × 1 cm großes Stück FTO-Glas in den Autoklaven hineingelegt. Nach beendeter Reaktion wurde der Glasträger entnommen und mit demineralisiertem Wasser gespült.

Die Calcination der dargestellten Filme erfolgte bei Temperaturen von 400 °C und 700 °C. Höhere Temperaturen waren auf Grund der thermischen Instabilität des eingesetzten Glases nicht möglich. Bereits bei 700 °C setzte eine leichte Deformation der Glasoberfläche ein. Der Ofen (Industrieofen Nabertherm der Firma Salden) wurde mit einer Aufheizrate von 5 °C min^{-1} auf die gewünschte Temperatur gebracht, die im Anschluss für je eine Stunde konstant gehalten wurde.

Während die Nanopartikel-Filme nach der Calcination die gleiche rote Färbung aufwiesen wie die kolloidale Lösung, aus der sie hergestellt wurden, verfärbten sich die gelben Nanodrähte in der Schicht rot-braun.

Tabelle 5: Übersicht der dargestellten Hämatit-Filme in Abhängigkeit ihrer Morphologie, Calcinationstemperatur und Beschichtungsqualität. Die Angaben in Prozent beziehen sich auf Gewichtsprozent des Platins im Verhältnis zu dem des Hämatits.

Probenmaterial	Morphologie	Calcinationstemperatur	Filmqualität
α-Fe_2O_3	Nanopartikel	400 °C	homogen, dicht
α-Fe_2O_3	Nanopartikel	700 °C	homogen, dicht
α-Fe_2O_3 + 1 % Pt	Nanopartikel	700 °C	homogen, dicht
α-Fe_2O_3 + 5 % Pt	Nanopartikel	700 °C	inhomogen, teilweise nicht beschichtet
α-Fe_2O_3	Nanodrähte	400 °C	inhomogen, Qualität schwankend
α-Fe_2O_3	Nanodrähte	700 °C	inhomogen, Qualität schwankend
α-Fe_2O_3 + 1 % Pt	Nanodrähte	700 °C	inhomogen
α-Fe_2O_3 + 5 % Pt	Nanodrähte	700 °C	inhomogen

3.3 Elektrodenherstellung

Als Elektrodensubstrat für die elektrochemischen Untersuchungen (Mott-Schottky und photoelektrochemische Wasserspaltung) diente FTO-Glas der Firma „A.I. Glass“ mit einem Widerstand von 10 Ω cm^{-1}. Dieses ist auf einer Seite elektrisch leitfähig, was für die Herstellung eines elektrischen Kontaktes zwingend erforderlich ist. Für die

Elektrodenpräparation wurde ein halb beschichtetes FTO-Glasstück auf eine Größe von 2 × 1 cm zugeschnitten und wie in **Abbildung 9** gezeigt, präpariert.

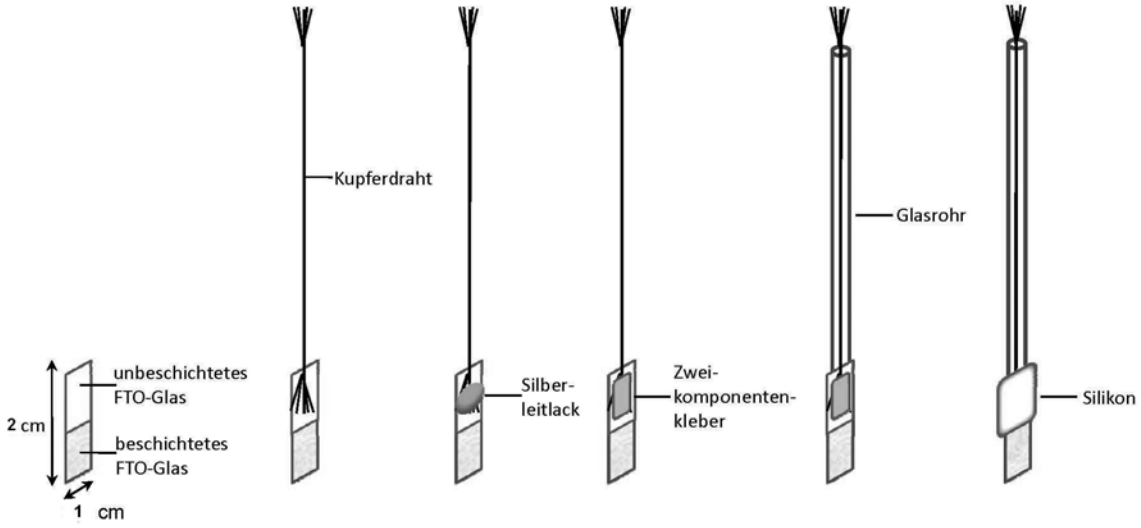


Abbildung 9: Elektrodenherstellung aus Hämatit-Filmen für elektrochemische Untersuchungen.

Auf der unbeschichteten leitfähigen Seite wurden das Glas und der Kupferdraht mit Silberleitlack benetzt, um den elektrischen Kontakt herzustellen. Nachdem der Silberleitlack getrocknet war, wurde Zweikomponentenkleber auf das unbeschichtete Glas, den Draht und den Lack aufgetragen, um alle Komponenten dauerhaft zu verbinden. War auch der Zweikomponentenkleber ausgehärtet, wurden die Rückseite, die Seitenkanten und die Kontaktfläche der Elektrode mit Silikon bestrichen, so dass letztendlich eine Fläche von einem Quadratzentimeter der mit Hämatit beschichteten Fläche offen und damit dem Elektrolyt zugänglich blieb.

3.4 Photokatalyse

Die photokatalytische Aktivität von Hämatit wurde durch die photoinduzierte Reduktion von 2,6-Dichlorindophenol bestimmt. Dazu wurde eine 3,5 mL Quarzglasküvette (Schichtdicke 10 mm und mit Magnetrührstäbchen ausgestattet) mit einem Inhalt bestehend aus 0,25 mg Hämatit (Nanopartikel oder Nanodrähte) oder Hämatit, welches mit jeweils 1 oder 5 Gew.-% Platin beladen war, 5×10^{-5} M 2,6-Dichlorindophenol, 1×10^{-2} M Kaliumnitrat zur Einstellung der Ionenstärke und demineralisiertem Wasser mit einer Osram XBO 450 W Xenon Lampe bestrahlt. Das Licht wurde durch einen IR-Filter zum Entfernen von Wärmestrahlung und durch einen optischen Filter, der kein Licht mit Wellenlängen unterhalb von 360 nm durchlässt,

gefiltert. Die Lösung wurde während der Bestrahlung permanent gerührt. Die UV(A)-Lichtintensität betrug 100 W m^{-2} und wurde mit einem UV-Licht Meter der Firma Hönle UV Technology bestimmt.

Die Reduktion von 2,6-Dichlorindophenol wurde mittels HPLC und via UV/VIS Spektroskopie verfolgt, da sich der blaue Farbstoff zu farblosen Produkten abbaut. Die Referenzprobe enthielt alle Bestandteile außer 2,6-Dichlorindophenol. Alle organischen Abbauprodukte und Edukte wurden zudem durch massenspektrometrische Untersuchungen qualitativ und quantitativ bestimmt.

Einige Experimente wurden durchgeführt, bei denen zu der oben beschriebenen Lösung von DCIP und Hämatit noch 100 µM Phenol als oxidierbare Spezies zugesetzt waren.

3.5 Photoelektrochemische Wasserspaltung

Die photoelektrochemische Wasserspaltung an Hämatit-Filmelektroden und die Aufzeichnung der Strom-Spannungs-Kennlinien erfolgte in einer klassischen drei Elektroden Messanordnung, bei der eine Referenzelektrode (RE von engl. reference electrode) in diesem Fall eine Ag/AgCl-Elektrode (in 3 M KCl), Platindraht als Gegenelektrode (CE von engl. counter electrode) und Hämatit-Filmelektroden als Arbeitselektrode (WE von engl. working electrode) zum Einsatz kamen. 1 M Natronlauge wurde als Elektrolyt verwendet. Als Messzelle diente ein auf 20 °C temperierter Reaktor aus Borosilicatglas. Im Experiment wurde der Reaktor von einer 450 W Xenon-Lampe (Osram XBO 450W_1) bestrahlt, vor der sich ein optischer Filter befand. Der optische Filter entfernt Wellenlängen unterhalb von 420 nm aus dem Lampenspektrum, um ausschließlich den Bereich des sichtbaren Lichtes zu untersuchen. Zusätzlich kam ein Wasserfilter zum Einsatz, der die Aufgabe hatte, den Infrarotwellenlängenbereich der eingesetzten Lichtquelle zu entfernen und so ein Erwärmen der Messzelle zu verhindern. Der schematische Messaufbau ist in **Abbildung 10** dargestellt.

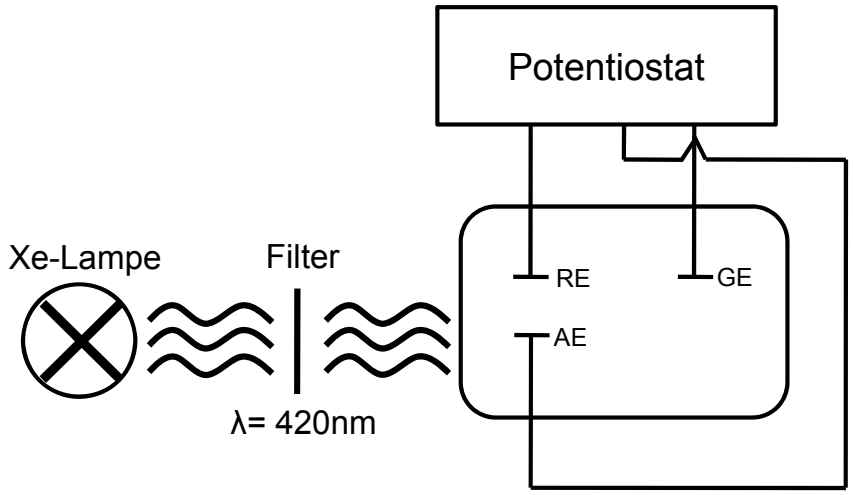


Abbildung 10: Schema des Messaufbaus zur photoelektrochemischen Wasserspaltung. Dargestellt ist der Dreielektrodenaufbau bestehend aus Referenzelektrode, Arbeitselektrode und Gegenelektrode.

Innerhalb des Messraumes betrug die geschätzte Lichtintensität 150 mW cm^{-1}. Die Grundlage für diese Annahme liefert eine Messung der Lichtintensität am Reaktoreingang von 310 mW cm^{-2} und nach Verlassen des (leeren) Reaktors von 80 mW cm^{-2}. Die Messungen der Lichtintensität wurden mit einem UV-Meter mit VIS-Messkopf der Firma Hönle UV Technology durchgeführt. Der für die PEC-Messungen eingesetzte Potentiostat war ein Iviumstat der Firma Ivium Technologies. Für die Aufzeichnung der Strom-Spannungs-Kennlinien wurde vom Potentiostaten eine sich zeitlich ändernde Spannung an die Messzelle angelegt und gleichzeitig die daraus resultierenden Ströme aufgezeichnet.

3.6 Charakterisierung der Pulver, Filme und Modelsubstanzen

3.6.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Bei der Röntgendiffraktometrie (engl.: X-Ray Diffraction) werden monochromatische Röntgenstrahlen auf eine Probe eines anorganischen Festkörpers gelenkt. Diese werden gebeugt und anhand des Beugungsmusters ist es möglich, Kenntnisse über die Struktur und Kristallinität der Probe zu erhalten.[83]

Ein Kristall besteht aus verschiedenen Netzebenen, die im Abstand d zueinander liegen und sich durch seinen Aufbau ergeben. An diesen Netzebenen werden die im Winkel θ auftreffenden Röntgenstrahlen reflektiert und anschließend wird ihre Intensität detektiert. Wenn dabei die BRAGG'sche-Gleichung (Gl.(11)) erfüllt ist, kommt es zur sogenannten konstruktiven Interferenz:

$$2 \cdot \sin\theta \cdot d = n \cdot \lambda \quad (11)$$

θ = Winkel mit dem die Strahlen auf die Probe treffen, λ = Wellenlänge, d = Abstand zwischen den Netzebenen, n = Anzahl der Netzebenen

Verändert man nun den Winkel θ über einen bestimmten Bereich, erhält man ein Diffraktogramm, das die verschiedenen Reflexe unterschiedlicher Intensität des gemessenen Stoffes zeigt. Dabei bestimmen die Gitterkonstanten die Lage der Reflexe, ihre Intensität ist allerdings abhängig von den Formfaktoren der einzelnen Atome. Diese können dann mit Hilfe von Vergleichsspektren exakt zugeordnet werden.

Die Messungen erfolgten an einem STOE-Diffraktometer in θ-θ-Geometrie, das mit CuKα-Strahlung betrieben wurde und über einen Graphit-[002]-Sekundärmonochromator sowie über ein Szintillationszählrohr zur Intensitätserfassung verfügte. Die Pulver und Filme aus Hämatit wurden direkt in einem 2θ-Bereich von 10 ° bis 60 ° vermessen. Zur Auswertung der erfassten Daten wurde das Programmpaket WinXPOW 1.08 von STOE verwendet.

3.6.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird benutzt, um die Oberflächenstruktur und Morphologie einer Probe zu bestimmen und die Größe von Strukturen und Partikeln auf der Probe zu vermessen. Dabei wird ein Elektronenstrahl über die Oberfläche des zu vergrößernden Objekts in einem bestimmten Raster gestrahlt. Durch die dabei entstehenden Sekundärelektronen und die rückgestreuten Elektronen kann ein Bild der Oberfläche der Probe generiert werden.

Zum Einsatz kam ein JSM-6700F der Firma JEOL mit einer Kaltkathoden-Elektronenkanone zur Erzeugung des Elektronenstrahls und sowohl ein SEI-Detektor (secondary electron image) für Aufnahmen in der Hochauflösung, als auch ein LEI-Detektor (lower secondary electron image). Die Beschleunigungsspannung betrug 2.0 kV und die Aufnahmen wurden bei einem Arbeitsabstand zwischen 3 und 8 mm aufgenommen. Die pulvrigen Hämatit-Proben wurden auf einen leitfähigen Graphit-Block aufgebracht, während die Hämatit-Filme mit Hilfe von Silberleitlack (Acheson Silber DAG 1415) auf den Metallträgern fixiert wurden. Der Rand der Filmprobe wurde ebenfalls mit Silberleitlack bestrichen, um möglichst wenige Aufladungserscheinungen zu bekommen.

3.6.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird die Probe von einem Elektronenstrahl durchstrahlt, die Elektronen werden detektiert und können direkt zur Bilderzeugung genutzt werden.

Zum Einsatz kam ein Feld-Emissionsinstrument vom Typ JEOL JEM-2100F, ausgestattet mit einem Gatan GIF 2001-Energiefilter und einer 1k-CCD-Kamera mit einem Ultra-Hochauflösungspolstück ($C_S = 0.5$ mm). Hiermit konnten Punkt-Auflösungen besser als 0,19 nm erreicht werden. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie wurde mit einem Leicht-Elementdetektor und mit Hilfe der Cliff–Lorimer Quantifizierungstechnik (INCA 200 TEM, Oxford Instruments) durchgeführt. Die Hämatit-Pulverproben wurden in Ethanol dispergiert und auf kupfergestützte Kohlenstofflochfolien der Firma Quantifoil Micro Tools GmbH aufgetragen.

3.6.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS) und Zeta-Potential

Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) handelt es sich um eine Methode, bei der das Streulicht eines Lasers an einer gelösten bzw. suspendierten Probe analysiert wird. DLS wird angewandt, um den hydrodynamischen Radius der Moleküle zu bestimmen. Wenn Licht auf Makromoleküle in Lösung oder Suspension trifft, wird es in alle Richtungen gestreut (RAYLEIGH-Streuung). Das Streulicht der verschiedenen Streuzentren interferiert anschließend miteinander. Diese Interferenz führt zu kleinen Fluktuationen in der Streuintensität, da sich die Abstände der Streuzentren zueinander durch die BROWNsche-Molekularbewegung ständig ändern. Analysiert man die Zeitabhängigkeit dieser Fluktuationen, so erhält man Informationen über die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen in der Lösung bewegen. Daraus wiederum lässt sich ein Diffusionskoeffizient ermitteln. Bei bekannter Viskosität des Lösungsmittels lässt sich daraus über die STOKES-EINSTEIN-Gleichung der hydrodynamische Radius der gemessenen Partikel bestimmen.

Befinden sich geladene Partikel in Suspension, wird deren Potential durch Anlagerung von Ionen im Suspensionsmedium kompensiert. Diese Anlagerung der fest gebundenen Ionen erfolgt in der bereits erwähnten HELMHOLTZ-Doppelschicht. Weitere Ionen lagern sich eher locker gebunden in einer diffusen Schicht an. Damit erscheint das Partikel aus

großer Entfernung elektrisch neutral, weil alle Partikelladungen durch Ionen des Suspensionsmediums kompensiert werden. Bewegt sich ein Partikel, wird durch Reibung ein Teil der locker gebundenen diffusen Schicht abgeschert und das Partikel erscheint nicht mehr elektrisch neutral, sondern besitzt wieder ein Potential. Dieses Potential an der Abschergrenze wird als Zeta-Potential bezeichnet. Damit ist es bei gleichem Medium eine relative Messgröße für das Oberflächenpotential und somit für die Ladung des Partikels.

Zur Bestimmung der Größe von nanoskaligen Partikeln in Lösung wurde die Dynamische Lichtstreuung (DLS) eingesetzt. Die Messungen wurden an einem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments durchgeführt. Vor der Messung wurden die Proben in einem Lösungsmittel im Ultraschallbad dispergiert und durch einen Spritzenfilter (0.45 µm) in eine DT0012-Küvette gegeben. Die Partikelgrößenbestimmung wurde bei 25 °C durchgeführt und dreimal wiederholt.

Die Zeta-Potential-Messungen fanden ebenso in einem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments statt. Die Titration zur Ermittlung des Zeta-Potentials der dispergierten Hämatit-Proben in Abhängigkeit vom pH Wert (4 - 10) wurde mit Natronlauge und Salzsäure durchgeführt, die direkt in eine DTS1060-Kapillarzelle gegeben wurden.

3.6.5 UV/VIS-Spektroskopie

In dieser Arbeit wurden die regulären UV/VIS-Spektren der Pulver und Dünnschichtfilme in diffuser Reflexion mit Hilfe einer Ulbrichtkugel vermessen. Bei der diffusen Reflexion wird eine von innen mit Bariumsulfat beschichtete Ulbrichtkugel verwendet. Das Licht trifft auf die zu untersuchende Probe und dringt in diese ein, wird diffus gestreut bzw. reflektiert oder absorbiert. Der zwischen Absorptions- und Streu-/Reflexionseigenschaften und rückgestreuter Strahlung bestehende Zusammenhang wurde von Kubelka und Munk entwickelt.[84]

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \tag{12}$$

Die Kubelka-Munk-Funktion beschreibt die Abhängigkeit des diffusen Reflexionsvermögens R_∞ vom Absorptionskoeffizienten K und vom Streukoeffizienten

S. Für die Angabe des diffusen Reflexionsvermögens R_∞ werden dabei eine unendlich dicke Probe und die Abwesenheit von Untergrundreflexion angenommen.

Aus den Reflexionsspektren von halbleitenden Materialien können die Energien ihrer optischen Bandlücken bestimmt werden. Grundlage hierfür ist der folgende Zusammenhang zwischen $F(R_\infty)$ in der Nähe der Bandkante und der Bandlückenenergie E_g:

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{\frac{1}{n}} \propto A \cdot (h\nu - E_g) \tag{13}$$

Dabei gibt $h\nu$ die Energie der eingestrahlten Photonen an und n charakterisiert den stattfindenden Übergang. Bei direkten Übergängen ist $n = 2$, bei indirekten Übergängen gilt $n = ½$. Der Parameter A ist von den effektiven Massen von Valenz- und Leitungsband abhängig. Durch Auftragung von $(F(R_\infty)\cdot h\cdot\nu)^n$ als Funktion der Photonenenergie $h\nu$ wird der so genannte Tauc-Plot erhalten. Die lineare Regression an der Bandkante liefert einen Schnittpunkt mit der Abszisse, dessen Wert der Bandlückenenergie E_g entspricht.[13,85]

Eine andere Methode, um die Bandlückenenergie E_g zu ermitteln, besteht darin, die Kubelka-Munk-Funktion zu differenzieren, um den Wendepunkt der Funktion zu bestimmen. Die Energie am Wendepunkt entspricht in diesem Fall der Bandlückenenergie E_g. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die Art des Übergangs nicht berücksichtigt wird.[86]

Messungen wurden mit einem Cary 4000 Spektrometer der Firma Varian aufgenommen. Die Hämatit-Pulver wurden für die Messungen in entsprechende Probenträger eingefüllt und an der Ulbrichtkugel angebracht. Die Hämatit-Filme wurden zusammen mit einem Weißstandard an der Kugel fixiert.

3.6.6 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Konzentration der Modellsubstanzen 2,6-Dichlorindophenol und Phenol wurde nach Probenentnahme mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmt. Es handelt sich um ein chromatographisches Trennverfahren, bei dem die zu untersuchende Substanz zusammen mit einem Laufmittel (mobile Phase oder Eluent genannt) durch eine Trennsäule, welche die stationäre Phase enthält, gepumpt wird. Die

hier verwendeten chromatographischen Bedingungen und Geräteparameter sind in **Tabelle 6** aufgeführt.

Tabelle 6: HPLC Bedingungen und Geräteparameter.

Komponente	Parameter
HPLC-Messgerät	Merck HITACHI
Eluent	Acetonitril / Wasser 50:50, Essigsäure (0,1 %)
Volumenstrom	1 mL min^{-1}
Injektionsvolumen	30 µL
Vorsäule	Intersil 150A ODS-2 C18
Trennsäule	Intersil 150A ODS-2 C18 (250 mm × 4,6 mm)
Temperatur	30 °C
Detektor	Merck HITACHI L-7400
Detektionswellenlänge	270 nm
Integrator	Data Apex Clarity

3.6.7 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie ist eine empfindliche Messmethode, um strukturelle und insbesondere dynamische Eigenschaften von Molekülen zu untersuchen. Anstelle der Lichtabsorption wird das von der Probe reemittierte Fluoreszenzlicht beobachtet. In dieser Arbeit wird die Fluoreszenzspektroskopie dazu verwendet, die photokatalytische Bildung von Hydroxyl-Radikalen bzw. Wasserstoffperoxid nachzuweisen.

Die Bildung von Hydroxyl-Radikalen wurde durch die Reaktion von Cumarin zu fluoreszierendem 7-Hydroxycumarin verfolgt.[87] Dazu wurden 1×10^{-4} M Cumarin nach definierten Strahlungsintervallen zu der Lösung aus Kapitel 3.4 gegeben. Das Fluoreszenz-Emissionsspektrum von 7-Hydroxycumarin zeigt bei Anregung mit 332 nm Licht bei 460 nm ein Emissionsmaximum.

Die Bildung von Wasserstoffperoxid durch Bestrahlung während der Reaktion von Hämatit-Lösungen (und Hämatit-Lösungen mit Platin-Beladung) und 2,6-Dichlorindophenol wurde ebenfalls mit Fluoreszenzmessungen untersucht. Dazu wurde die Dimerisation von *p*-Hydroxyphenylessigsäure (PHPA) in Gegenwart von H_2O_2 und Meerrettichperoxidase betrachtet. Das Produkt 5,5'-Dicarboxymethyl-2,2-dihydroxybiphenyl zeigt eine detektierbare Fluoreszenz (λ_{ex} = 312 nm, λ_{em} = 406 nm).[88]

Aliqote von 2 mL Volumen der bestrahlten DCIP/Hämatit-Lösungen wurden durch einen 0,2 µm Filter filtriert. Dazu wurden unmittelbar 0,1 mL *p*-Hydroxyphenylessigsäure-Reagenz (8 mg umkristallisierte *p*-Hydroxyphenylessigsäure, 2 mg Meerrettichperoxidase und 50 mL 0,1 M pH 8,8 Tris Puffer) gegeben. Die Kalibrierung erfolgte durch Zugabe eines H_2O_2 Standards, wobei darauf geachtet wurde, dass die beobachtete Lumineszenzintensität linear von der Konzentration des zugegebenen Wasserstoffperoxids abhing.

Die Fluoreszenzeigenschaften von 7-Hydroxycumarin (zum Nachweis von $^{\bullet}$OH-Radikalen) und 5,5'-dicarboxymethyl-2,2-dihydroxybiphenyl (zum Nachweis von Wasserstoffperoxid) wurden mit einem Shimadzu Spektrofluorophotometer RF-540 untersucht. Die Emissions- bzw. Extinktionsspaltbreite betrugen jeweils 20 nm. Die Messungen wurden mit einer hohen Sensitivität und einer schnellen Scan-Geschwindigkeit ausgeführt.

3.6.8 Massenspektrometrie

Als Massenspektrometrie werden Verfahren zum Messen der Masse von Atomen oder Molekülen bezeichnet. Die zu untersuchende Substanz wird in die Gasphase überführt und ionisiert. Die Ionen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und dem Analysator zugeführt, der sie nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/q sortiert. Die Moleküle können dabei fragmentiert werden.

Das Reaktionsgemisch aus Kapitel 3.4 wurde mit einem Waters Acquity Ultra Performance Liquid Chromatograph (UPLC), verbunden mit einem Micromass Q-TOF Ultima API Time-of-Flight Massenspektrometer untersucht. Die Ionisation wurde durch Elektrospray-Ionisation (ESI) erzeugt. Somit konnten die organischen Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

3.6.9 Mott-Schottky-Kapazitätsmessungen

Für elektrochemische Untersuchungen an der Halbleiter/Elektrolyt-Phasengrenzfläche ist es wichtig, die energetische Lage der Leitungs- und Valenzbandkante an der Grenzfläche möglichst genau bestimmen zu können. Die Kenntnis der Lage der Bandkanten erlaubt sowohl die thermodynamische als auch die kinetische Interpretation von Ladungstransferprozessen an der Grenzfläche. Die Lage der Bandkanten bzw. des

Flachbandpotentials wird im Allgemeinen durch Mott-Schottky-Messungen (potentialabhängige Messungen der Raumladungskapazität) bestimmt (Definition siehe Kapitel 2.1.1).

Alle Messungen wurden im Dunkeln durchgeführt. Dazu wurde das Reaktionsgefäß mit Aluminiumfolie umwickelt. Es wurde eine Dreipunktmessung in 1 M Natriumhydroxid-Lösung (pH 13,6) als inertem Elektrolyt durchgeführt. Die Arbeitselektrode (Halbleiterfilm), die Gegenelektrode (Platin-Draht) und die Referenzelektrode (Ag/AgCl in 3 M KCl) wurden über Krokodilklemmen mit dem Impedanzmessgerät IviumStat der Firma Ivium Technologies verbunden. Gemessen wurde in einem Frequenzbereich von 10 Hz bis 10 kHz mit einer Amplitude von 0,2 mV. Das Potential wurde zwischen – 0,6 und + 0,4 V variiert.

3.6.10 Monochromatische Quantenausbeuten (IPCE)

Die Incident Photon Conversion Efficiency (IPCE)-Messungen dienen dazu, die spektrale Abhängigkeit des Photostromes einer Halbleiterelektrode oder einer Solarzelle unter monochromatischer Beleuchtung zu bestimmen. Aus dieser Messung kann bei Kenntnis der Beleuchtungsintensität die Effizienz bestimmt werden, mit der ein Photon in ein Elektron im äußeren Stromkreis unter Kurzschlussbedingungen umgewandelt wird:

$$IPCE\ [\%] = \frac{\eta_e}{\eta_{ph}} \cdot 100\% \approx \frac{\frac{J_{ph}}{e_0}}{I \cdot \lambda} \qquad (14)$$

Hierbei ist η_e die Anzahl der Elektronen pro Zeiteinheit, die zum Stromfluss beitragen, η_{ph} die Anzahl der Photonen der Wellenlänge λ, die auf die Halbleiterelektrode fallen, J_{ph} ist die Photostromdichte (Strom pro beleuchteter Fläche), e_0 die Elementarladung, I die Intensität (Energie pro Fläche und Zeit) der einfallenden Strahlung und λ die Wellenlänge des einfallenden Lichts.

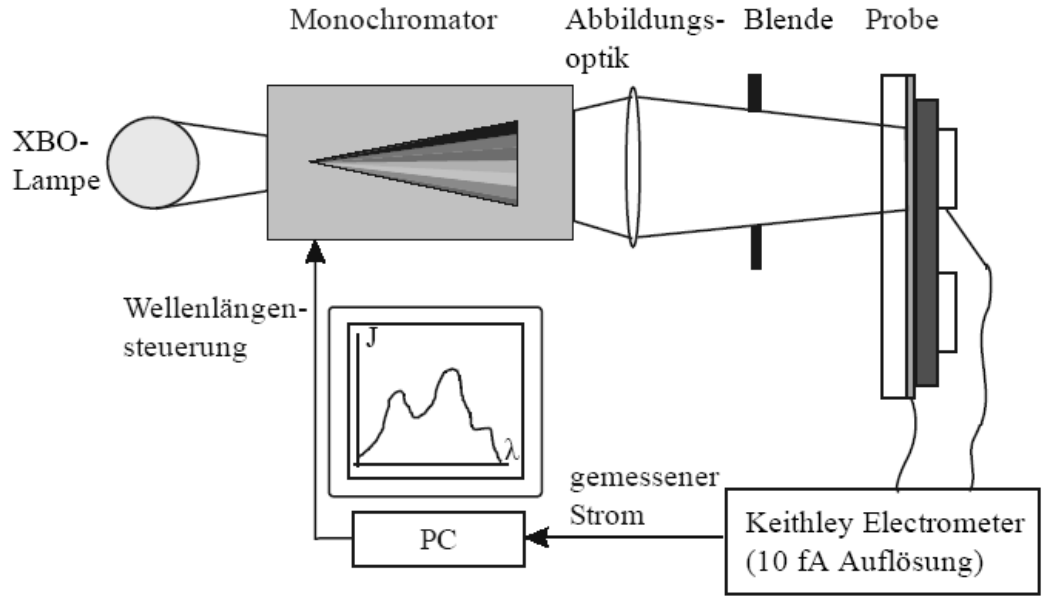


Abbildung 11: Schema eines IPCE-Messaufbaus.[89]

Die IPCE-Messungen wurden mit einem CIMPS-Gerät (Controlled Intensity Modulated Photo Spectroscopy) der Firma Zahner Messsysteme durchgeführt. Ein beispielhafter Aufbau ist in **Abbildung 11** dargestellt. Für die Messungen wurden 2 x 2 cm beschichtete α-Fe_2O_3-FTO-Glassubstrate benutzt, die als Arbeitselektrode eingesetzt wurden. Die Reaktionszelle besteht aus Teflon und verfügt über ein Glasvorfenster, damit das monochromatische Licht durch den Elektrolyten bis hin zur Probe gelangen kann. Als Gegenelektrode diente ein Platindraht und als Referenzelektrode eine Silber/Siberchlorid Elektrode. Als Elektrolyt wurde eine 1 M Kaliumhydroxid-Lösung verwendet. Für alle Messungen wurde eine Intensität von 300 mA, eine Amplitude 100 mA und eine Frequenz von 10 Hz eingestellt. Die effektiv bestrahlte Fläche der Halbleiterelektrode betrug 254 μm^2.

3.6.11 Strom-Spannungs-Kurven

Für die Aufzeichnung einer Strom-Spannungs-Kennlinie wurde ein Potentiostat verwendet, der sowohl Strom als auch Spannung variieren kann und die jeweils andere Komponente gleichzeitig misst. Unterschieden werden zwei Betriebsweisen. Zunächst einmal die potentiostatische Betriebsweise, bei der die Spannung einen definierten Messbereich durchläuft und die anfallenden Ströme gemessen werden. Hinzu kommt die galvanostatische Betriebsweise, bei der die Stromstärke in einem definierten Bereich durchfahren und die Spannung gemessen wird. Für den potentiostatischen Fall und für einen idealen Ohmschen Widerstand ($I = U R^{-1}$= const.) ist die resultierende Kurve eine Gerade.

Für Halbleiter wird jeweils eine nichtlineare Kurve erhalten, da hier ab bestimmten Spannungen eine deutliche Zunahme der Stromstärke einsetzt. Bei diesen ist der Kurvenverlauf gekrümmt. Wird in einer photoelektrochemischen Zelle die Halbleiterelektrode mit Licht bestrahlt, so führt dies unter bestimmten Umständen zu einer Erhöhung der gemessenen Ströme. Dies geschieht genau dann, wenn das Elektrodenmaterial in der Lage ist, bei der Bestrahlung Elektron-Lochpaare zu generieren und zu separieren.

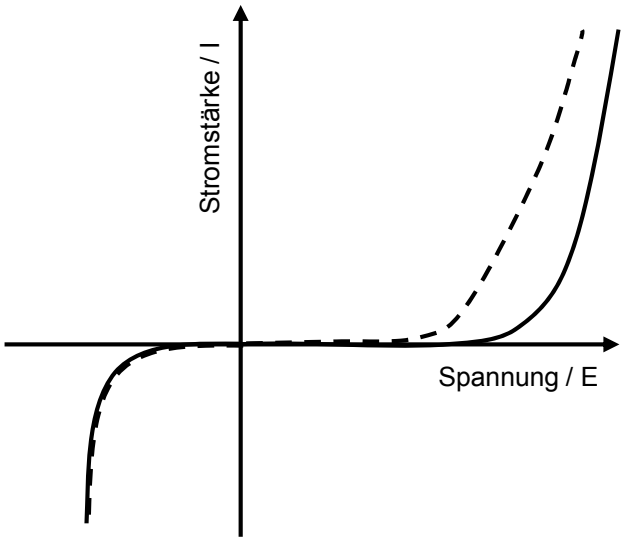


Abbildung 12: Stromspannungskurven eines Halbleiters unter Bestrahlung (---) und im Dunkeln (—).

Diese Eigenschaft ist auch für die photoelektrochemische Wasserspaltung wichtig, weshalb Strom-Spannungs-Kennlinien gute Indikatoren für die Eignung des Halbleiters als photoelektrochemisches (PEC)-Material sind. Für diese sind allerdings nicht nur die erzeugten Photoströme wichtig (also die Differenz zwischen der Kennlinie unter Bestrahlung und der ohne Bestrahlung, dargestellt in **Abbildung 12**), sondern vor allem auch bei welchen Potentialen die Photoströme einsetzen.

Der Messaufbau und die verwendeten Geräte sind Kapitel 3.5 zu entnehmen.

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der praktischen Arbeiten vorgestellt. Im ersten und zweiten Teil werden die Strukturen und Eigenschaften der synthetisierten Nanopartikel und Nanodrähte, sowie der Filme aus diesen Materialien vorgestellt. Im dritten und vierten Abschnitt werden die Ergebnisse zur Photokatalyse und zur photoelektrochemischen Wasserspaltung erläutert.

4.1 Struktur und Eigenschaften von Nanopartikeln und Nanodrähten

4.1.1 Kristallstruktur

Für die röntgenpulverdiffraktometrischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Nanopartikel und Nanodrähte aus Hämatit wurden zuvor je 50 mL der jeweiligen wässrigen Lösungen aus den Kapiteln 3.1.1, 3.1.2 und 3.1.4 für 24 Stunden gefriergetrocknet. Dazu wurde eine Christ ALPHA 1 - 4 LSC Lyophille benutzt.

Das Röntgen-Weitwinkel-Pulverdiffraktogramm von gefriergetrocknetem kolloidalen Hämatit nach der Hydrolyse von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ist in **Abbildung 13** dargestellt. Es zeigt die für Hämatit charakteristischen Reflexe bei 24, 33, 35.5, 40.8, 43, 54 und 57.1°2θ.[14] Reflexe, welche mit anderen Eisenoxidphasen wie Magnetit, Maghemit oder Goethit in Verbindung gebracht werden, wurden nicht gefunden.

Das Pulverdiffraktogramm für die Hämatit-Nanodrähte entspricht dem des kolloidalen Hämatits. Daher wird es hier nicht gesondert präsentiert. Platin kann auf Grund der Nachweisgrenzen des Gerätes auch bis zu einer Beladung von 5 Gew.-% nicht mit dem XRD nachgewiesen werden. Der Nachweis erfolgte daher ausschließlich über TEM-Aufnahmen (siehe Kapitel 4.1.2).

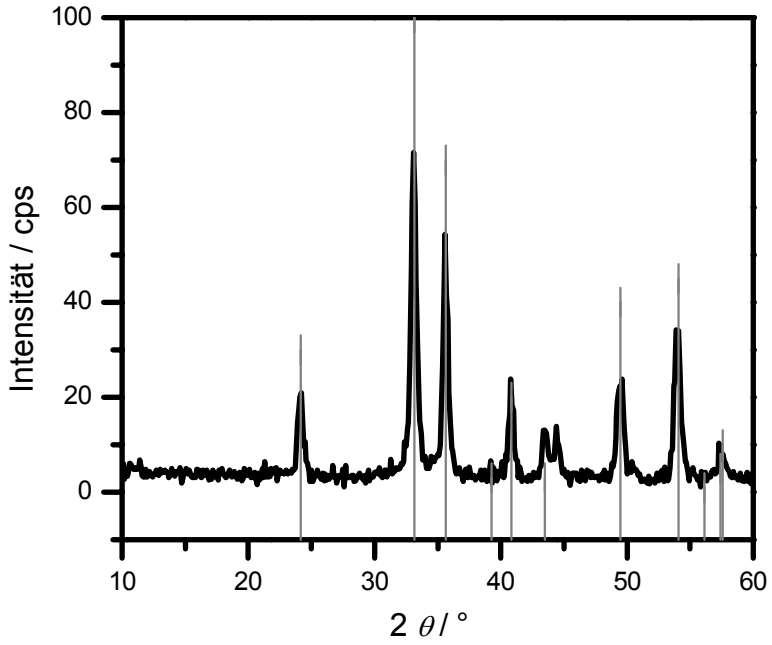


Abbildung 13: XRD Pulverdiffraktogramm von gefriergetrocknetem kolloidalen Hämatit (hergestellt durch Hydrolyse von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$). Das Standard-Pulverdiffraktogramm von Hämatit ist durch die grauen Linien repräsentiert.[90]

4.1.2 Morphologie, Partikelgröße und Zeta-Potential

Die Partikelgröße und die strukturelle Morphologie der synthetisierten Hämatit-Nanomaterialien wurden mit REM- und TEM-Aufnahmen charakterisiert. Die REM-Aufnahme von Hämatit-Nanopartikeln (**Abbildung 14a**) zeigt, dass die Partikel agglomeriert vorliegen. Die Ursache dafür findet sich vermutlich im vorangegangenen Gefriertrocknungsprozess. Die Größe der Partikel liegt in einem Bereich von 20-30 nm.

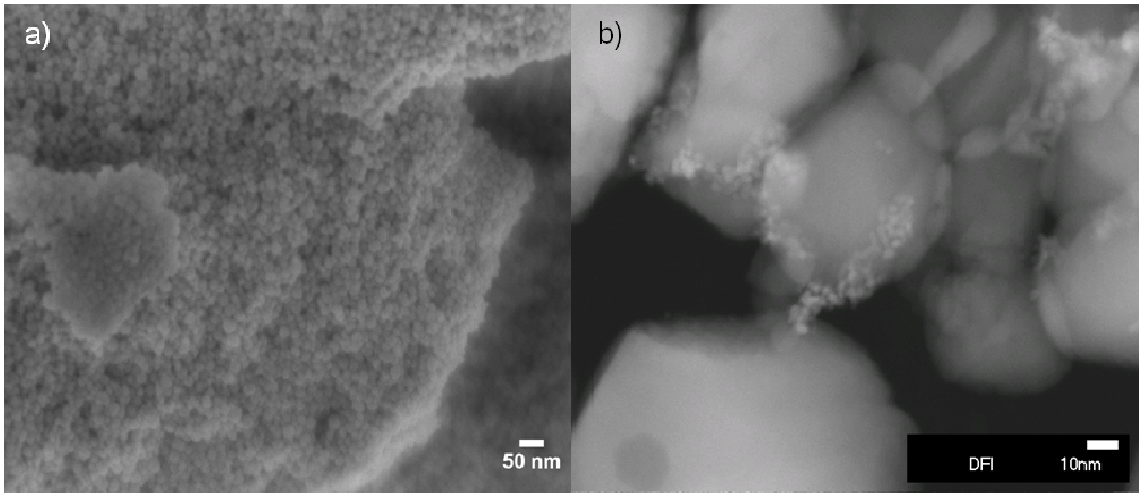


Abbildung 14: a) Hochaufgelöste REM Aufnahme von gefriergetrocknetem kolloidalen Hämatit (20-30 nm) und **b)** TEM Aufnahme von gefriergetrocknetem kolloidalen Hämatit beladen mit 5 Gew.-% Platin (3-5 nm).

Die TEM Aufnahme (**Abbildung 14b**) von Hämatit-Nanopartikeln beladen mit 5 Gew.-% Platin lässt erkennen, dass die Platinpartikel eine sphärische Morphologie aufweisen. Dies geht einher mit der Agglomeration der Partikel. Die Agglomeration ist das Ergebnis des physikalischen Mischungsprozesses der Hämatit- und Platin-Lösung bei der Präparation. Aus demselben Grund ist die Verteilung von Platin auf der Hämatit-Oberfläche sehr inhomogen. Für die Größe der Platinpartikel wurde ein Wert zwischen 3 und 5 nm ermittelt.

In **Abbildung 15 a)** und **b)** sind die REM- und TEM-Aufnahmen der Hämatit-Nanodrähte dargestellt. Die longitudinale Größe bewegt sich hauptsächlich zwischen 200 und 300 nm, während die transversale Größe etwa 20 bis 60 nm beträgt. Die TEM-Aufnahme von Hämatit-Nanodrähten, die mit 5 Gew.-% Platin beladen sind, zeigt eine erstaunlich homogene Verteilung des Edelmetalls. Offenbar sorgt der saure pH-Wert der Nanodrähte (die Lösung wurde nicht dialysiert, sondern nur dreimal mit Wasser gewaschen) für eine bessere Verteilung des Platins bei der physikalischen Vermischung der beiden Lösungen. Es kann eindeutig gezeigt werden, dass die Größe der Platinpartikel reproduzierbar zwischen 3 und 5 nm beträgt.

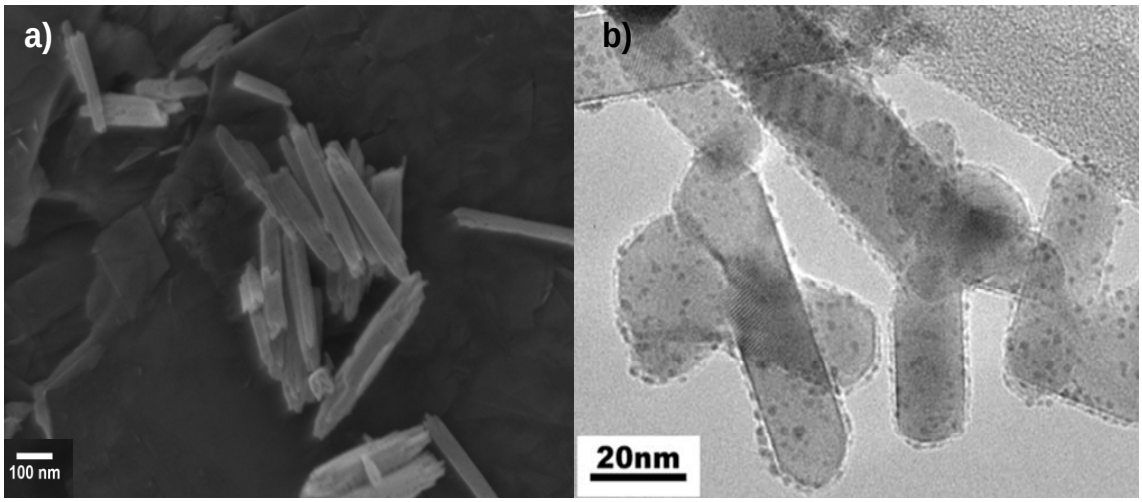


Abbildung 15: a) Hochaufgelöste REM Aufnahme von gefriergetrocknetem Hämatit-Nanodrähten (Länge: 200-300 nm; Durchmesser: 20-60 nm) und **b)** TEM Aufnahme von 5 Gew.-% Platin (3-5 nm) auf Hämatit-Nanodrähten (nach Gefriertrocknung).

Die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuungsversuche werden im Folgenden beschrieben. In Übereinstimmung mit den REM- und TEM-Aufnahmen werden für die Hämtit-Nanopatrikel hauptsächlich Durchmesser zwischen 15 und 40 nm ermittelt (siehe **Abbildung 16**). An der Breite der Verteilung ist jedoch erkennbar, dass verschiedene Partikelgrößen in der Lösung vorhanden sind. Es ist vorstellbar, dass

immer noch vereinzelt Agglomerate in der Suspension vorliegen. Die Werte der durchschnittlichen Partikelgröße liegen etwas über den mittels REM und TEM bestimmten Werten, da hierbei der hydrodynamische Durchmesser von Partikel und Hydrathülle erhalten wird.

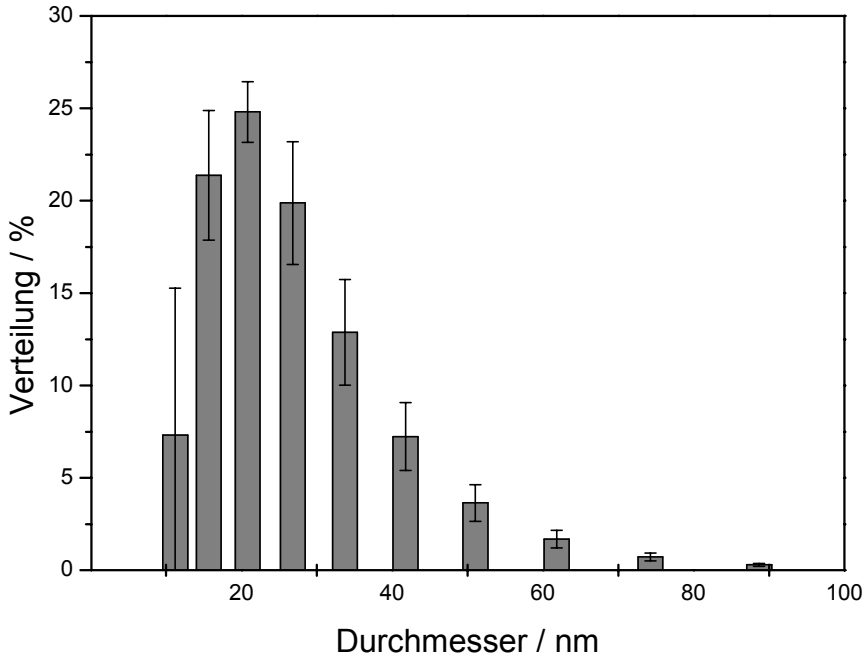


Abbildung 16: Partikelgrößenverteilung aus Messungen der dynamische Lichtstreuung einer Lösung aus Hämatit-Nanopartikeln, hergestellt aus der Hydrolyse von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Wie erwartet zeigt die dynamische Lichtstreuung für die Hämatit-Nanodrähte (**Abbildung 17**), eine bimodale Größenverteilungen. Die erste steht für den Querschnitt der Partikel. Sie beträgt zwischen 20 und 70 nm, während die zweite für die Länge der Drähte von 150 bis 350 nm steht. Die Partikelgrößenverteilung ist verhältnismäßig breit und somit nicht mehr monodispers zu nennen. Auch hier liegen die durchschnittlichen Werte auf Grund des hydrodynamischen Durchmessers etwas oberhalb der Ergebnisse aus den REM- und TEM-Aufnahmen.

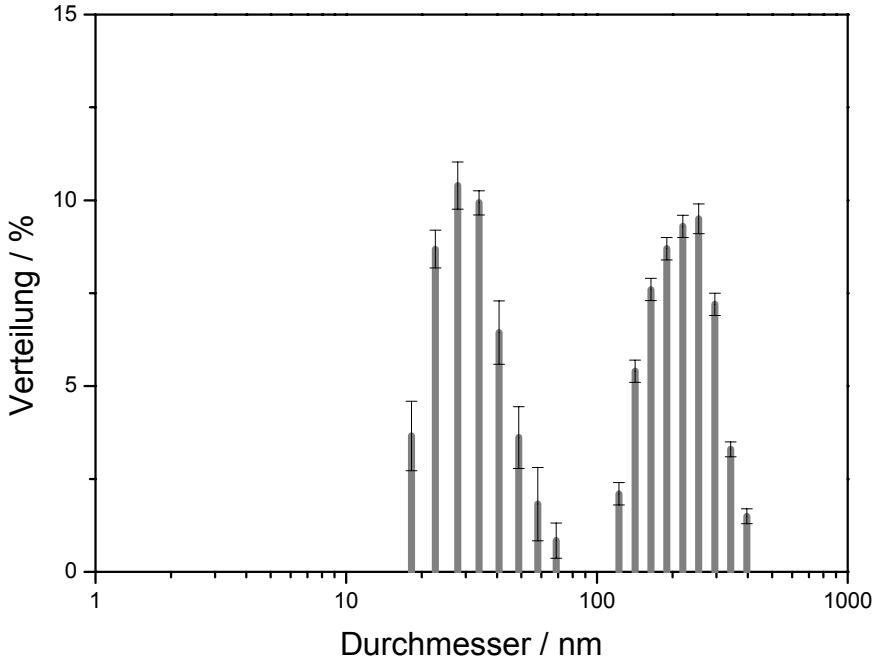


Abbildung 17: Partikelgrößenverteilung aus Messungen der dynamische Lichtstreuung einer Lösung aus Hämatit-Nanodrähten, hergestellt aus der Hydrolyse von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Abbildung 18 zeigt die Zeta-Potentiale einer wässrigen Suspension von Hämatit-Nanopartikeln als Funktion des pH-Wertes.

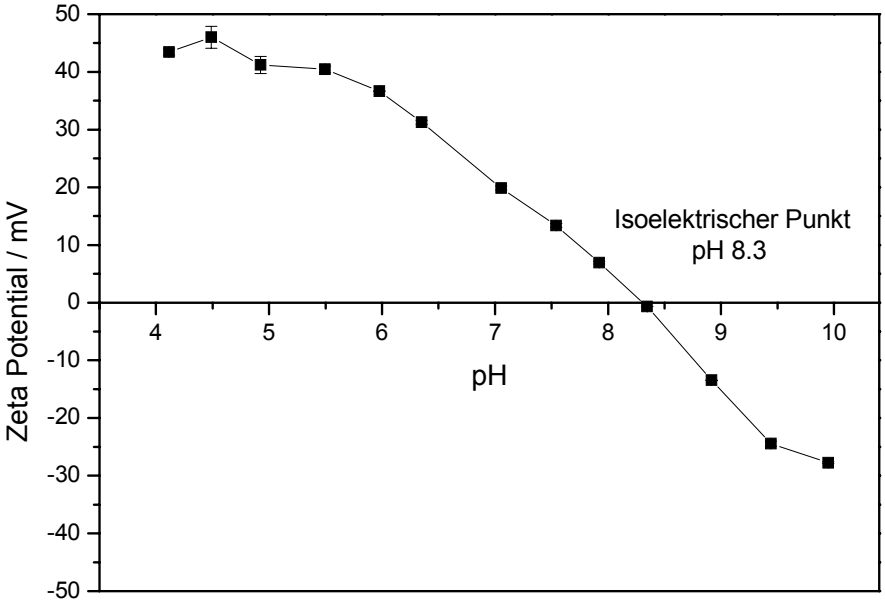


Abbildung 18: Zeta-Potentiale von Hämatit-Nanopartikeln in wässriger Lösung (10 mM) als Funktion des pH-Wertes.

Aus der Abbildung geht hervor, dass der isoelektrische Punkt 8,3 beträgt. Dieser Wert entspricht im Rahmen der Fehlerbreite dem in der Literatur angegebenen Wert von 7,6 ± 1,5.[91-93] Im Bereich von pH 4 bis pH 8 sind die Zeta-Potentiale positiv, oberhalb

von pH 8,5 liegen sie im negativen Bereich. Es war nicht möglich, pH-Werte oberhalb von 10 einzustellen, da die Suspension dann nicht mehr stabil war und ein brauner Niederschlag ausflockte (Eisenhydroxid).

4.1.3 Absorptionseigenschaften

Die Absorptionsspektren von kolloidalen Lösungen der Hämatit-Nanomaterialien sind in **Abbildung 19** dargestellt. Zusätzlich ist das Spektrum von nicht umgesetztem Eisenchlorid angegeben. Dessen Umwandlung zum Eisenoxid ist deutlich erkennbar. Bei den Spektren der Fe_2O_3-Suspensionen werden Absorptionsmaxima bei ~300, ~400 und ~530 nm beobachtet, die mit den Bandübergängen von Eisenoxid übereinstimmen.[29,94] Die Absorptionskante der Nanodrähte ist im Vergleich zu den Nanopartikel zu längeren Wellenlängen verschoben. Dieses Phänomen wird für derartige Lösungen auch in der Literatur beschrieben.[95] Es handelt sich dabei entweder um Streueffekte durch die Größe der Nanodrähte oder um elektronische Zwischenniveaus in der Bandlücke.[96,97] Die Reflexionsspektren der mit Platin beladenen Nanomaterialien werden weiter unten gezeigt.

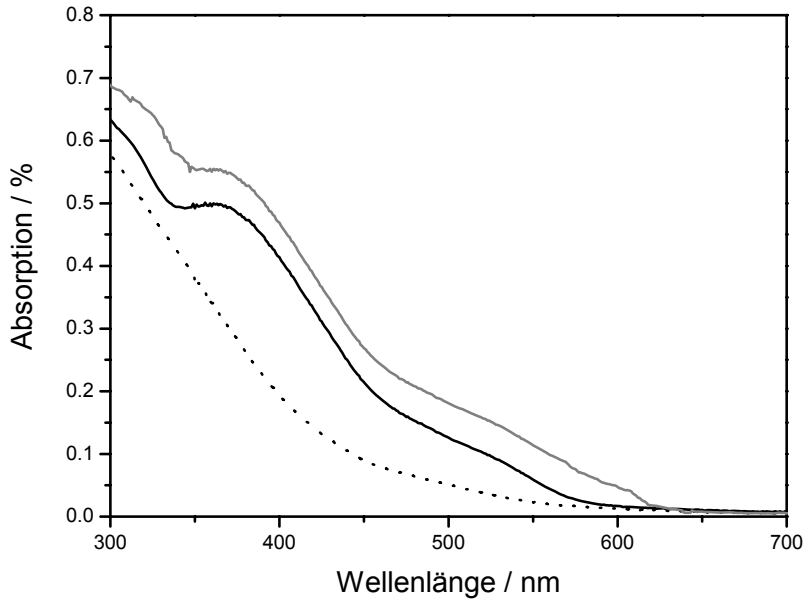


Abbildung 19: UV/VIS Spektren von 100 µM Hämatit-Nanopartikellösungen (schwarz), 100 µM Hämatit-Nanodrähtelösung (grau) und 200 µM $FeCl_3$-Lösung (gepunktet).

Die optische Bandlücke der Proben wurde durch Tauc Plots bestimmt. Im Reflexionsspektrum der Hämatit-Nanopartikel (vgl. **Abbildung 20**) sind die Absorptionsbanden im kurzwelligen Bereich nicht einzeln erkennbar sondern bilden eine breite Absorptionsbande von ca. 250 bis 550 nm. Die in der Literatur[29] für Hämatit

beschriebenen Bandlagen bei 270, 319, 380, 404, 444 und 529 nm werden von dieser breiten Absorptionsbande umfasst. Eine Auflösung der einzelnen Banden wird vermutlich infolge mangelnder Empfindlichkeit der Messapparatur nicht erreicht. Im Reflexionsspektrum ist eine weitere Bande erkennbar. Diese ist in der Literatur mit 649 nm angegeben. Sie besitzt eine geringere Intensität als die breite Absorptionsbande.

Im Tauc-Plot ist eine Bandkante ersichtlich, aus der eine Bandlückenenergie E_g von 1,64 eV ermittelt wurde. Dieser Wert ist deutlich geringer als die in der Literatur angegebene Bandlückenenergie von 2,2 eV. Größenquantisierungseffekte können nach einer Veröffentlichung von Gilbert et al.[86] oberhalb einer Partikelgröße von 8 nm ausgeschlossen werden. Allerdings wird in der gleichen Veröffentlichung darauf hingewiesen, dass die Bandkante durch Ligandenfeld-Übergänge des Fe^{3+} und durch Fe^{3+}-Fe^{3+}-Paaranregungen überdeckt werden können.[29,86,98]

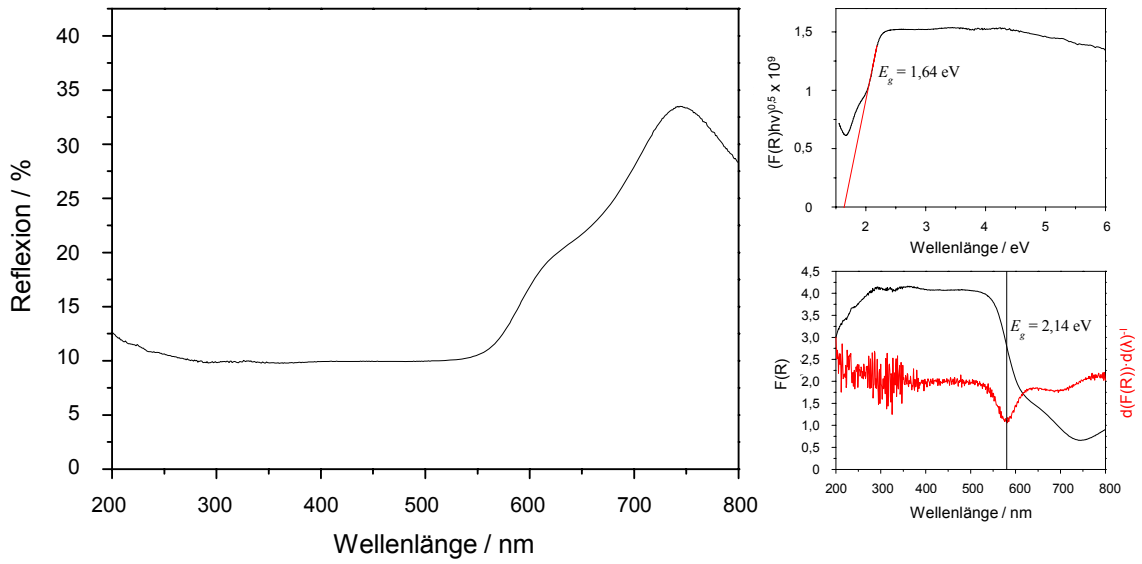


Abbildung 20: UV/VIS-Reflexionsspektrum von Hämatit-Nanopartikeln in Lösung. Rechts oben: Tauc-Plot; rechts unten: F(R) sowie Ableitung von F(R).

Der Wendepunkt x_0 der Kubelka-Munk-Funktion wird mit Hilfe der zweiten Ableitung ermittelt. Diese hat bei x_0 einen Extremwert.[99] In diesem Fall handelt es sich dabei um ein Minimum (siehe **Abbildung 20** rechts unten). Durch Ermittlung des Wendepunkts wird eine Bandlückenenergie E_g von 2,14 eV erhalten, was deutlich plausibler als der durch den Tauc-Plot ermittelte Wert erscheint. Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass einige Arbeitsgruppen von einem direkten Bandlückenübergang berichten.[61,97,100] Ein direkter Ladungsübergang sollte zu einer Absorption im UV-Bereich durch den Ligand-Metall-Transfer von O^{2-} 2p $\rightarrow$ Fe^{3+} 3d führen. Ein indirekter Ladungsübergang

ist hingegen verantwortlich für die Absorption im sichtbaren Bereich des solaren Spektrums durch Metall-Metall-Übergänge von $2Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Fe^{4+}$.[50]

Das Reflexionsspektrum für die Hämatit-Nanodrähte in Lösung ist in **Abbildung 21** dargestellt. Die Spektren für die Hämatit-Nanomaterialien beladen mit 5 Gew.-% Platin werden im Anhang gezeigt. Die Beladung mit 1 Gew.-% Platin wird nicht gesondert dargestellt, da sich ihre Spektren nicht von denen des reinen Hämatits unterscheiden.

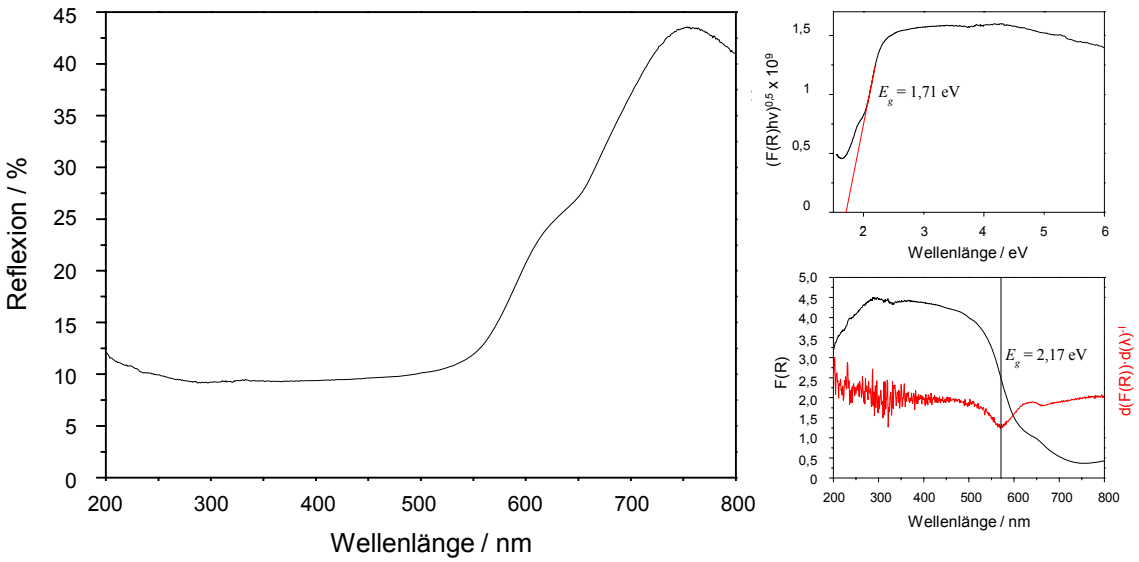


Abbildung 21: UV/VIS-Reflexionsspektrum von Hämatit-Nanodrähten in Lösung. Rechts oben: Tauc-Plot; rechts unten: F(R) sowie Ableitung von F(R).

Die Spektren aller vier Proben ähneln einander stark und zeigen ein für Eisenoxide typisches Absorptionsmuster. Sie weisen eine breite Absorptionsbande im kurzwelligen Bereich sowie eine einzelne, weniger intensive Bande bei ca. 650 nm auf. Die mit Hilfe des Tauc-Plots bestimmten Bandlückenenergien E_g liegen mit Werten zwischen 1,67 und 1,78 eV wiederum deutlich unterhalb des allgemein akzeptierten Werts für Hämatit von 2,2 eV. Grund hierfür sind vermutlich auch in diesem Fall Überlagerungen durch andere Übergänge. Anhand des Wendepunkts der Kubelka-Munk-Funktion werden Bandlückenenergien E_g zwischen 2,13 und 2,17 eV erhalten. Die auf diese Weise erhalten Werte stimmen deutlich besser mit dem Literaturwert überein.

In **Tabelle 7** sind die ermittelten Bandlückenenergien E_g aus den Tauc-Plots und der Kubelka-Munk Funktion gegenübergestellt.

Tabelle 7: Bandlückenenergien E_g bestimmt aus den Tauc-Plots und der Kubelka-Munk-Funktion der verschiedenen Hämatit-Nanomaterial-Lösungen und ihrer Beladungen mit 5 Gew.-% Platin.

Probenmaterial	Morphologie	Tauc-Plot E_g / eV	Kubelka-Munk E_g / eV
α-Fe_2O_3	Nanopartikel	1,64	2,14
α-Fe_2O_3 + 5% Pt	Nanopartikel	1,67	2,13
α-Fe_2O_3	Nanodrähte	1,71	2,17
α-Fe_2O_3 + 5% Pt	Nanodrähte	1,78	2,16

4.2 Struktur und Eigenschaften von Filmen aus Nanopartikeln und Nanodrähten

4.2.1 Kristallstruktur

Abbildung 22 zeigt das Diffraktogramm eines bei 400 °C calcinierten Hämatit-Films auf FTO-Glas. Die Indizierung der Reflexe lässt auf zwei vorhandene Phasen schließen. Zunächst einmal weist der Film deutlich Zinn(II)-oxid (blau indiziert) des eingesetzten FTO-Glases auf. Dieser Sachverhalt ist allerdings bei geringen Schichtdicken um 100 nm, wie dies bei den in dieser Arbeit hergestellten Hämatit-Filmen der Fall ist, zu erwarten. Neben den Zinn(II)-oxid-Reflexen ist auch sehr deutlich Hämatit (rot indiziert) zu erkennen. Die Verbreiterung der Reflexe erklärt sich durch das charakteristische Verhalten nanoskaliger kristalliner Festkörper. Hinzu kommt ein amorpher Anteil im Winkelbereich von 20° - 25°, der auf das eingesetzte Glas zurückzuführen ist.

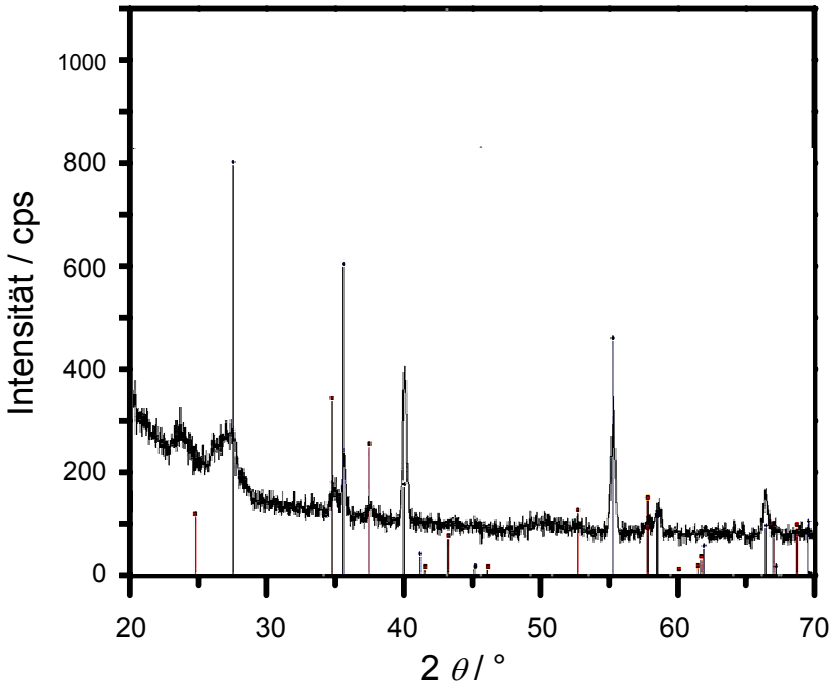


Abbildung 22: XRD Diffraktogramm von Hämatit-Nanopartikeln auf FTO-Glas. Der Film wurde durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung (hergestellt durch Hydrolyse von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) und nach folgender Calcination bei 400 °C erzeugt. Indizierung: Hämatit (rot) und Zinn(II)-oxid (blau)

Goethit könnte für die Erklärung der in Kapitel 4.4 angegebenen Photostromdifferenzen eine Rollen spielen.[48] Daher wurde speziell nach dieser Modifikation gesucht. Die entsprechende Indizierung ist in **Abbildung 23** gezeigt.

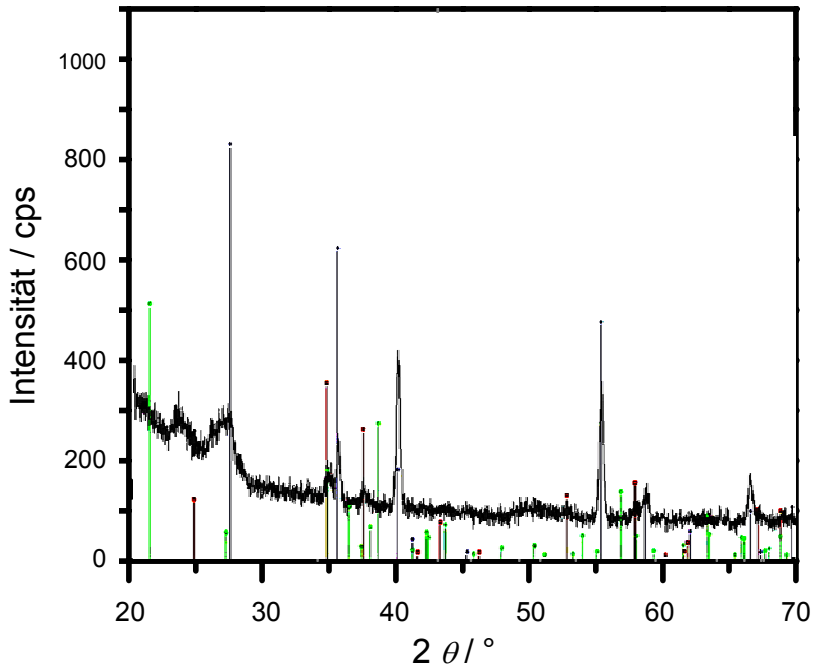


Abbildung 23: XRD Diffraktogramm von Hämatit-Nanopartikeln auf FTO-Glas. Der Film wurde durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung (hergestellt durch Hydrolyse von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$), und nach folgender Calcination bei 400 °C erzeugt. Indizierung: Hämatit (rot), Zinn(II)-oxid (blau) und Goethit (grün).

Es ist jedoch offensichtlich, dass das Diffraktogramm keinerlei Goethit-Reflexe aufweist.

Um die Abhängigkeit der Änderung der Kristallinität des Hämatits von der Calcinationstemperatur zu untersuchen, wurden Diffraktogramme für Calcinationstemperaturen von 400 °C und 700 °C aufgenommen und miteinander verglichen (**Abbildung 24**). Es zeigt sich, dass beide Diffraktogramme fast identisch sind, allerdings ist eine Intensivierung der meisten Reflexe bei Erhöhung der Calcinationstemperatur beobachtbar. Auch hier fällt die ausgeprägte Verbreiterung der Reflexe auf, die charakteristisch für nanoskalige kristalline Festkörper ist.

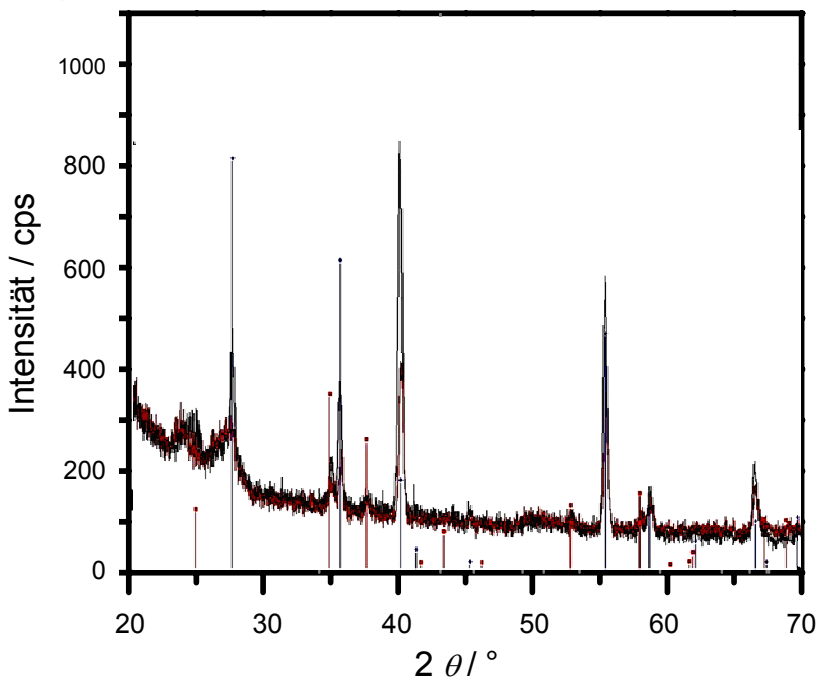


Abbildung 24: XRD Diffraktogramm von Hämatit-Nanopartikeln auf FTO-Glas. Die Filme wurden durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung (hergestellt durch Hydrolyse von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$), nach Calcination bei 400 °C (rotes Diffraktogramm) und 700 °C (schwarzes Diffraktogramm) erzeugt. Indizierung: Hämatit (rot) und Zinn(II)-oxid (blau)

4.2.2 Morphologie und Partikelgröße

Im Folgenden werden die REM-Aufnahmen von Hämatit-Nanomaterial-Filmen, welche bei 400 °C bzw. 700 °C hergestellt wurden, diskutiert. In **Abbildung 25** ist anschaulich die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit auf Grund der verschiedenen Temperatureinflüsse bei beiden Morphologien zu erkennen. Nach der Calcination bei 400 °C haben die Hämatit-Nanopartikel entsprechend **Abbildung 25 A** eine runde Form und sind größtenteils agglomeriert. Letzteres kann durch den Dip-Coating-Prozess erklärt werden, bei dem die Partikel nie in nur einer Monolage an das Substrat anhaften.

Die Partikeldurchmesser betragen im Durchschnitt 25 nm, was den Ergebnissen der gefriergetrockneten Nanopartikel aus kolloidaler Lösung entspricht (vgl. **Abbildung 14**). Wie **Abbildung 25 B** deutlich zeigt, verlieren die Partikel nach dem Calcinieren bei 700 °C ihr charakteristisches Erscheinungsbild. Sie beginnen zu größeren Partikeln zusammenzusintern. Die Angabe der Partikelgröße von ungefähr 50 nm ist auf Grund der inhomogenen Verwachsungen verhältnismäßig ungenau. Die Schichtdicken der Partikel-Filme betragen 100 bis 150 nm.

Die Film-Nanodrähte, die bei 400 °C calciniert wurden, (**Abbildung 25 C**) sind, wie auch die gefriergetrockneten Nanodrähte (**Abbildung 15**), ebenfalls 200 bis 300 nm lang und haben einen Durchmesser von 20 bis 60 nm. Die Calcinationstemperatur spielt für die Nanodraht-Filme in gleicher Weise, wie auch für die Partikel-Filme eine entscheidende Rolle. Calciniert man die Nanodraht-Filme bei 700 °C so kollabiert die Stäbchen-Struktur durch den Sinterungsprozess (**Abbildung 25 D**). Es bleibt eine korallenartige Struktur (ähnlich der Steinkoralle) zurück. Eine Angabe der Partikelgröße ist infolge der ungleichmäßigen Verwachsungen nicht sinnvoll.

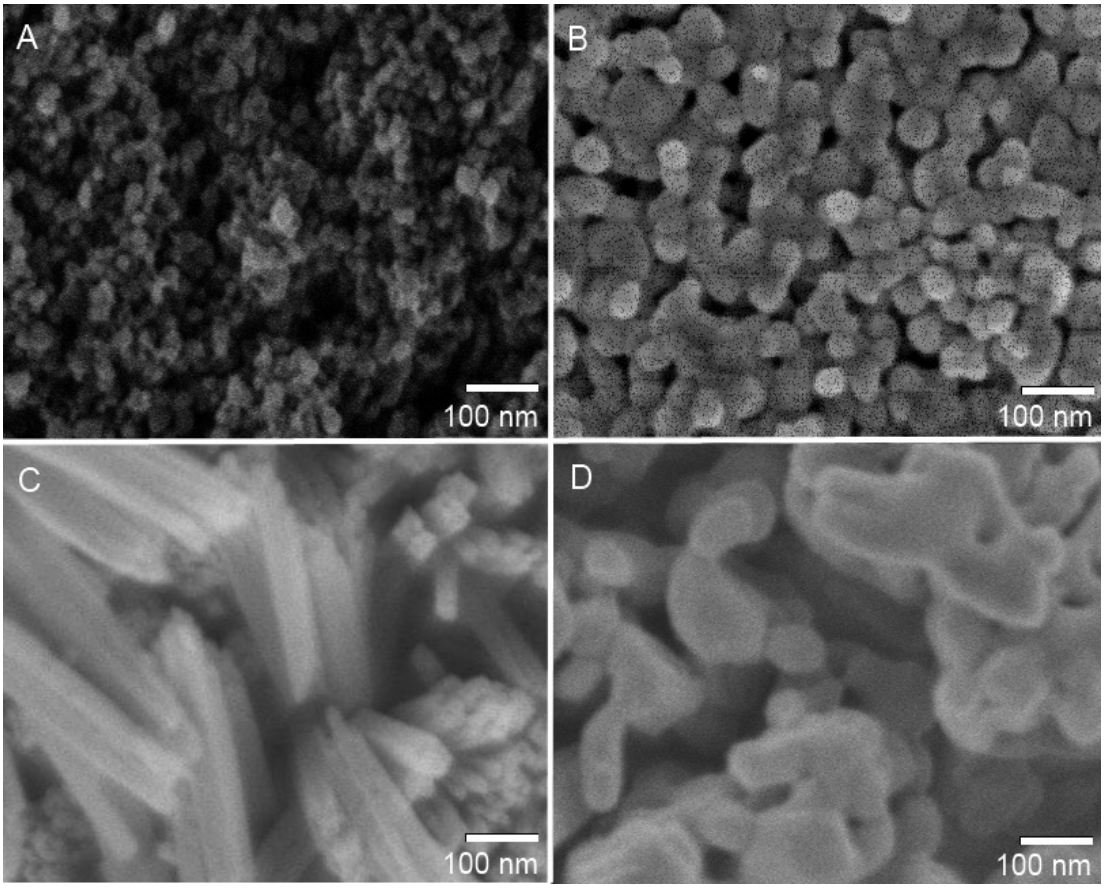


Abbildung 25: Hämatit-Partikel auf FTO-Glas, erzeugt durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung bei einer Calcinationstemperatur von **A** 400 °C und **B** 700 °C. Hämatit-Nanodrähte auf FTO-Glas, erzeugt im Autoklaven für 24 Stunden bei 100 °C. Calcinationstemperatur **C** 400 °C und **D** 700 °C.

Der Querschnitt der auf FTO-Glas gewachsenen Nanodrähte in **Abbildung 26** zeigt, dass die Drähte im Verlauf der Synthese senkrecht auf der Oberfläche des Substrates gewachsen sind und dieses vollständig überziehen. Wie zu erwarten, weisen die Abmessungen eine Länge zwischen 200 und 300 nm auf.

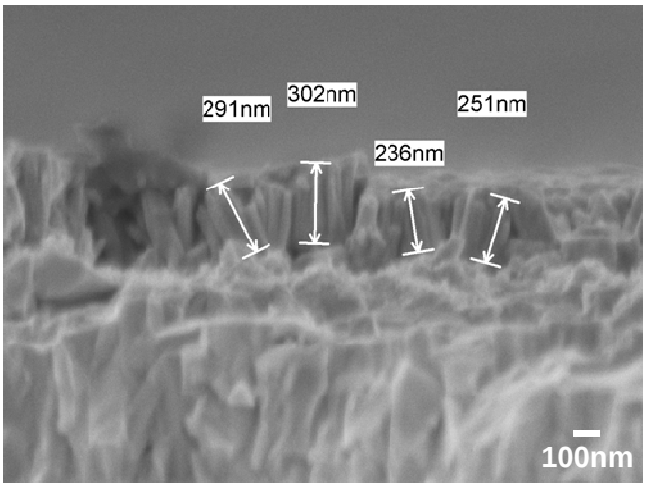


Abbildung 26: Hämatit-Nanodrähte auf FTO-Glas, erzeugt im Autoklaven bei 100 °C für 24 Stunden, 400 °C Calcination, Querschnitt.

Da die Filmpräparation für TEM-Messungen sehr zeit- und kostenintensiv ist, wurden keine Aufnahmen der synthetisierten Filme gemacht. Es wird angenommen, dass sich das Platin auf den Nanomaterialien abscheidet, wie es auch auf den Nanopartikeln (**Abbildung 14 b**) und Nanodrähten (**Abbildung 15 b**) in Kapitel 4.1.2 abgelagert wird. Die Filme die mit 5 Gew.-% Platin beladen wurden, zeigen geringere Schichtdicken (zwischen 80 und 100 nm) und teilweise sogar unbeschichtete Areale auf der Oberfläche (hier nicht gezeigt).

4.2.3 Absorptionseigenschaften

Die Absorptionsspektren, aufgenommen bei unterschiedlichen Calcinationstemperaturen der Hämatit-Nanomaterial-Filme, sind in **Abbildung 27** dargestellt. Zusätzlich wird hier das Spektrum von unbeschichtetem FTO-Glas gezeigt. Die Umwandlung zum Eisenoxid ist auch hier deutlich zu erkennen. Die Absorptionsmaxima bei ~300, ~400 und ~530 nm sind klar vorhanden. Alle Kurven weisen einen sehr ähnlichen Verlauf auf und unterscheiden sich lediglich in der Intensität der Absorption. Der Einsatz der Absorption beginnt bei etwa 560 nm. Dieser Wert für die Bandlücke ist in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur gegebenen Wert von 2,2 eV.

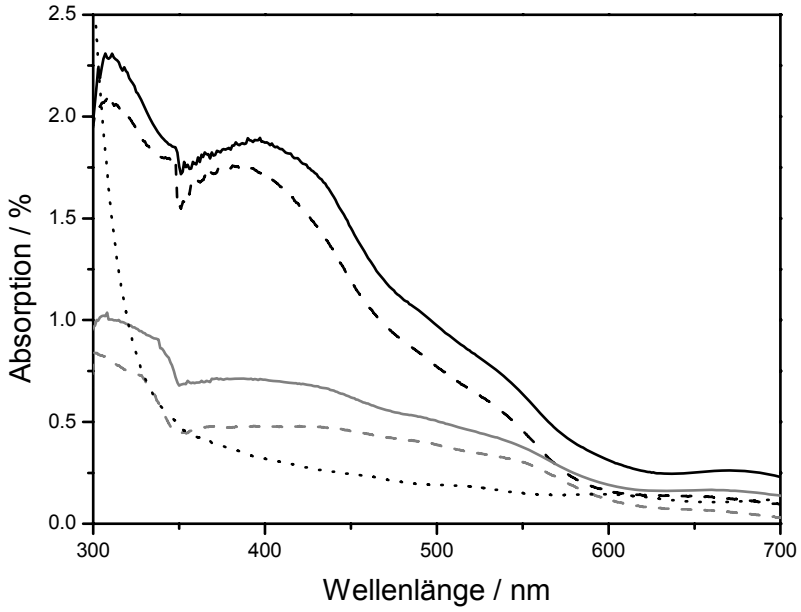


Abbildung 27: Absorptionsspektren der bei unterschiedlichen Temperaturen calcinierten Nanomaterial-Filme auf FTO-Glas. Dargestellt sind Nanopartikel (grau) und Nanodrähte (schwarz) aus Hämatit, welche bei 400 °C (gestrichelte Linie) und 700 °C (durchgehende Linie) calciniert wurden, sowie unbeschichtetes FTO-Glas (gepunktete Linie).

Auf Grund der Schichtdicke der Filme (Nanopartikel 100 bis 150 nm und Nanodrähte bis zu 350 nm) werden hier andere Absorptionsintensitäten beobachtet als bei den 100 µM Lösungen aus Kapitel 4.1.3. Bestimmt man den Absorptionskoeffizienten bei 400 nm, so erhält man einen Wert von $5{,}4 \times 10^6$ cm^{-1}. In der Literatur werden Werte über 10^5 cm^{-1} angegeben. Die Transmission für die Filme (Spektren nicht gezeigt) ergibt für die Nanopartikelfilme mit einer Schichtdicke von 150 nm einen Wert von 17,8 % und für die Nanodrahtfilme mit einer Schichtdicke von 350 nm eine Transmission von lediglich 1,3 %.

Abbildung 28 zeigt die Absorptionsspektren von Filmen aus Hämatit-Nanomaterialien, die bei 700 °C calciniert wurden. Zusätzlich sind die Spektren der Filme, die mit 5 Gew.-% Platin beladenen wurden aufgeführt. Auch hier sind die für Hämatit charakteristischen Absorptionsmaxima deutlich erkennbar.

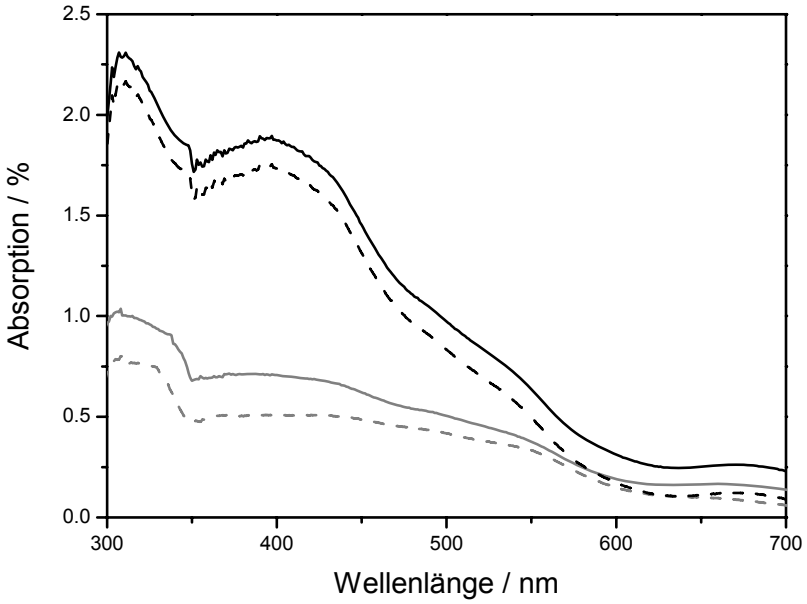


Abbildung 28: Absorptionsspektren der bei 700 °C calcinierten Nanomaterial-Filme auf FTO-Glas. Dargestellt sind Nanopartikel (grau) und Nanodrähte (schwarz) aus Hämatit, welche ohne Fremdatome (durchgehende Linie) und mit 5 Gew.-% Platin beladen sind (gestrichelte Linie).

Die Absorptionsintensität nimmt mit der Beladung ab. Dieses Phänomen wird auch von Kleiman-Shwarsctein et al. bei der Dotierung von Hämatit beobachtet.[101] Die Veränderungen sind jedoch nicht allzu groß. So ähneln die Absorptionsspektren der Filme mit 1 Gew.-% Platin Beladung so sehr den reinen Hämatit-Filmen, dass die erst genannte hier nicht aufgeführt werden.

Die beiden folgenden Abbildungen (**Abbildung 29** und **Abbildung 30**) zeigen die Reflexionsspektren der calcinierten Nanopartikel-Filme. Die abgeschiedenen Filme sind nur sehr dünn. Daher wird die Annahme von unendlichen Schichtdicken, die für die Formulierung der Kubelka-Munk-Funktion gemacht wird, nur sehr eingeschränkt erfüllt. Auch das Substrat hat einen störenden Einfluss auf die Messungen. Aus diesem Grund sind die ermittelten Bandlückenenergien E_g unter Vorbehalt zu sehen. Die folgenden Abbildungen zeigen für jede Calcinationstemperatur exemplarisch ein Reflexionsspektrum.

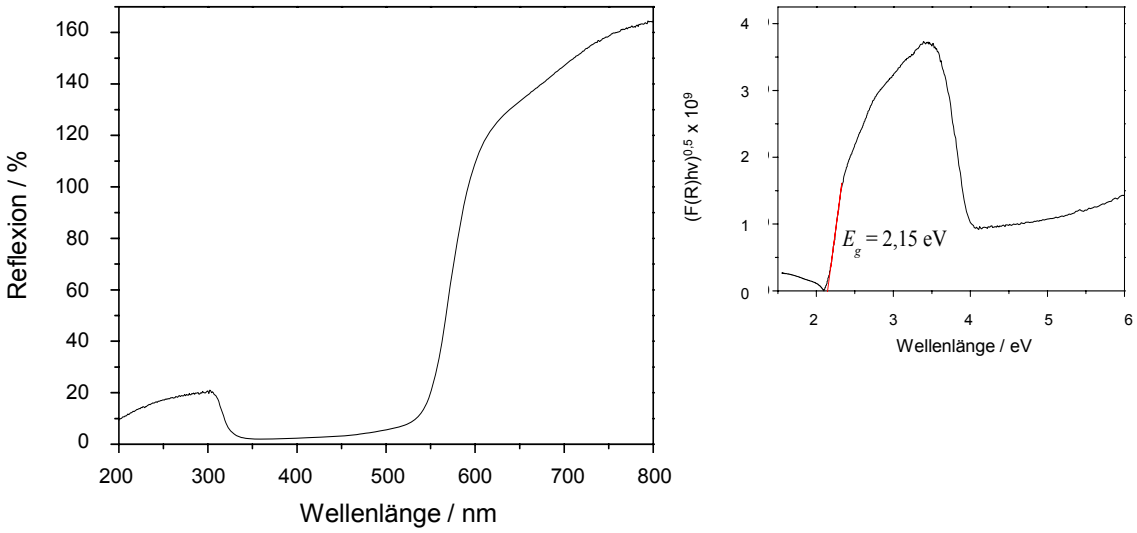


Abbildung 29: UV/VIS -Reflexionsspektrum eines Hämatit-Nanopartikel-Films, calciniert bei 400 °C. Rechts oben: Tauc-Plot

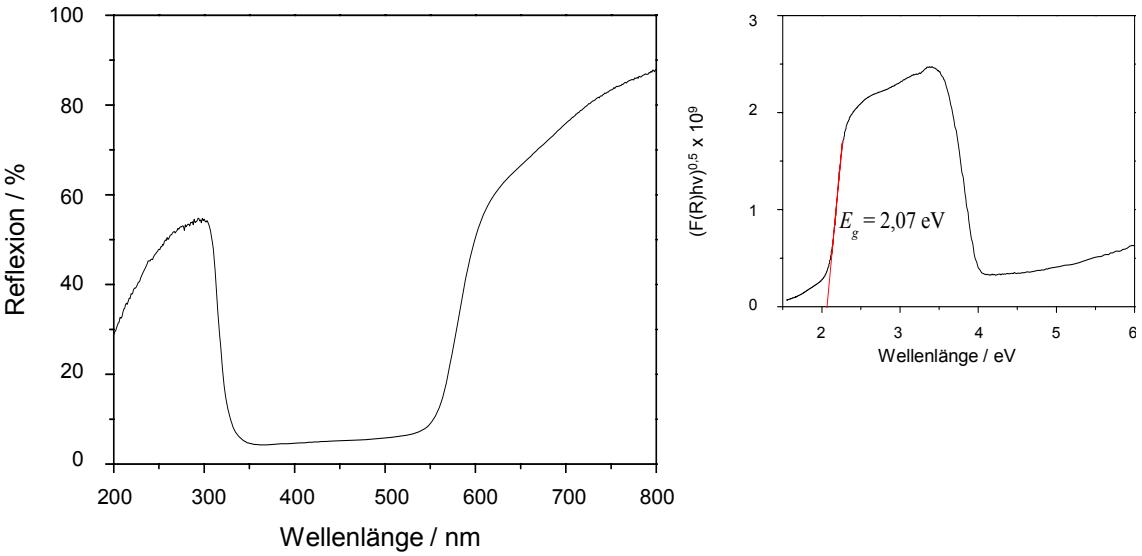


Abbildung 30: UV/VIS -Reflexionsspektrum eines Hämatit-Nanopartikel-Films, calciniert bei 700 °C. Rechts oben: Tauc-Plot

Der im kurzwelligen Bereich sichtbare Anstieg der Reflexion, der bei den Pulvern nicht beobachtet wurde, ist wahrscheinlich auf die geringe Schichtdicke und/oder Substrateinflüsse zurückzuführen. Die breite Absorption im Bereich von ca. 350 bis 550 nm ist typisch für Eisenoxide. Einzelne Banden sind nicht erkennbar.

Bei Betrachtung der Tauc-Plots fällt auf, dass die Bandkante umso deutlicher hervortritt, je höher die Calcinationstemperatur ist. Dies deutet auf eine bessere Kristallinität der Proben hin. Die aus den Tauc-Plots ermittelten Bandlückenenergien E_g sind für alle untersuchten Filme in **Tabelle 8** zusammengefasst.

Tabelle 8: Bandlückenenergien E_g bestimmt aus den Tauc-Plots der verschiedenen Hämatit-Nanomaterial Lösungen und ihrer Beladungen mit 5 Gew.-% Platin.

Probenmaterial	Morphologie	Temperatur	Tauc-Plot E_g / eV
α-Fe_2O_3	Nanopartikel	400 °C	2,15
α-Fe_2O_3	Nanopartikel	700 °C	2,07
α-Fe_2O_3 + 5% Pt	Nanopartikel	700 °C	2,06
α-Fe_2O_3	Nanodrähte	400 °C	2,17
α-Fe_2O_3	Nanodrähte	700 °C	2,10
α-Fe_2O_3 + 5% Pt	Nanodrähte	700 °C	2,10

Alle erhaltenen Bandlückenenergien E_g liegen im Bereich des für Hämatit angegebenen Wertes von 2,2 eV. Es ist erkennbar, dass die Bandlückenenergie E_g mit steigender Calcinationstemperatur abnimmt. Auf Grund der oben genannten Einschränkungen der Aussagekraft dieser Messungen ist eine weitergehende Interpretation dieser Beobachtung allerdings nicht sinnvoll.

Zur Bestimmung der photoaktiven Wellenlängen der Hämatit-Elektroden wurden IPCE Untersuchungen durchgeführt. Da Hämatit aus den in Kapitel 2.2 genannten Gründen in der Praxis kein besonders gutes PEC-Material ist, wurden dazu verschiedene Potentiale angelegt (0 bis 0,6 V). Als Elektrolyt wurde eine 1 M Kaliumhydroxid-Lösung verwendet. Die IPCE aller Proben steigt bei kürzer werdenden Wellenlängen stark an. Je kürzer die Wellenlänge, desto geringer ist die Eindringtiefe der energiereichen Photonen und desto größer sind die IPCE-Werte.[48] Normalerweise liegt das IPCE-Maximum von Hämatit bei 350 bis 375 nm. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen konnte jedoch nicht bei so kleinen Wellenlängen gemessen werden, da der Messbereich des Messgerätes nur bis 430 nm reicht. Somit ist es wahrscheinlich, dass höhere IPCE-Werte erhalten werden können als die gemessenen Werte erkennen lassen. Bei längeren Wellenlängen fällt der Photostrom sukzessive ab um knapp unterhalb von 600 nm ganz auf Null abzusinken. Dies entspricht der postulierten Bandlücke von 2,2 eV, die auch mit der Messung der Tauc-Plots bestätigt werden konnte.

In **Abbildung 31** sind die IPCE Spektren der Hämatit-Nanopartikel-Filme, die bei 700 °C calciniert wurden, bei unterschiedlichen Potentialen dargestellt. Die Potentialerhöhung von 0 V auf 0,6 V verbessert die IPCE um einen Faktor von 10 bei 430 nm auf 37 %.

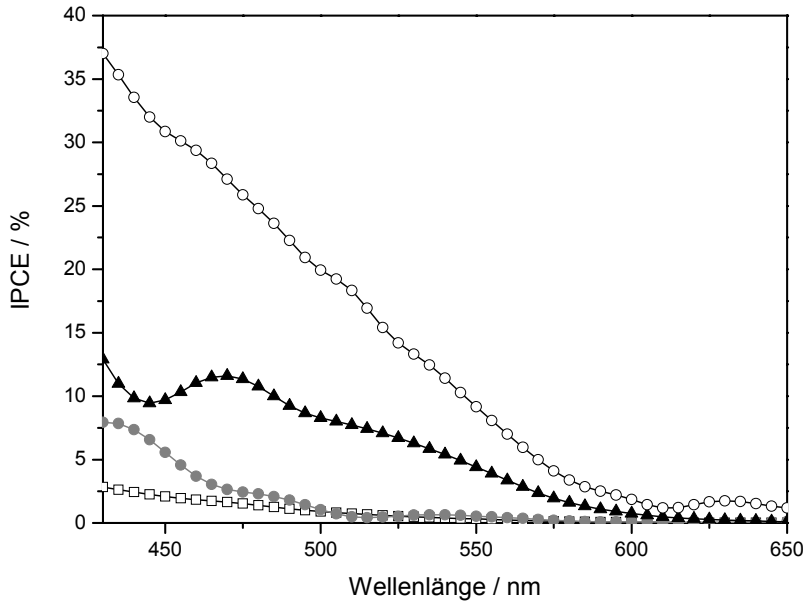


Abbildung 31: IPCE Spektren von Hämatit-Nanopartikel-Filmen auf FTO Glas calciniert bei 700°C bei verschiedenen angelegten Potentialen: 0,0 V (□), 0,2 V (●), 0,4 V (▲), 0,6 V (○).Als Gegenelektrode diente ein Platindraht und als Referenzelektrode eine Silber/Silberchlorid-Elektrode. Als Elektrolyt wurde eine 1 M Kaliumhydroxid-Lösung verwendet. Für alle Messungen wurde eine Intensität von 300 mA, eine Amplitude 100 mA und eine Frequenz von 10 Hz eingestellt. Die effektiv bestrahlte Fläche der Halbleiterelektrode betrug 254 μm^2.

In **Tabelle 9** werden die erhaltenen IPCE-Werte mit denen von McFarland et al.[11] verglichen. Deren Partikel-Film-Elektroden wurden in demselben Elektrolyten und bei gleicher angelegter Spannung vermessen. Der Vergleich zeigt, dass die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Elektroden eine deutlich höhere Effizienz besitzen.

Tabelle 9: Vergleich der gemessenen IPCE-Werte bei 430 nm für Filme aus Hämatit-Nanopartikeln, welche bei 700 C calciniert wurden und den von McFarland et al.[11] publizierten Daten.

Potential / V	$IPCE_{gemessen}$ / %	$IPCE_{Literatur}$ / %
0,0	2,9	-
0,2	8	1,9
0,4	13	3
0,6	37	3,5

Andere Gruppen erhalten noch höhere IPCE-Werte als die hier gemessenen. Allerdings sind diese Werte bei höheren Potentialen vermessen und die Filme zusätzlich noch mit Fremdatomen dotiert worden.[50]

In **Abbildung 32** sind die IPCE Spektren der Nanopartikel Filme zu sehen, die mit 1 Gew.-% Platin beladen und bei 700°C calciniert wurden. Im Prinzip ähneln die Spektren denen aus **Abbildung 31**. Außer bei einem Potential von 0,6 V, bei dem der IPCE-Wert bei 430 nm um 17 % geringer ist als bei den unbeladenen Nanopartikeln, findet sich kein bedeutender Unterschied zwischen den beiden Messreihen. Das kann zum einen darauf hinweisen, dass Platin in diesen Konzentrationen keinen besonderen Einfluss auf die Messung hat und zum anderen, dass sich möglicherweise kein oder nur wenig Platin auf den Partikeln abgeschieden hat (es wurden keine TEM-Aufnahmen der mit 1 Gew.-% Platin beladenen Filme gemacht).

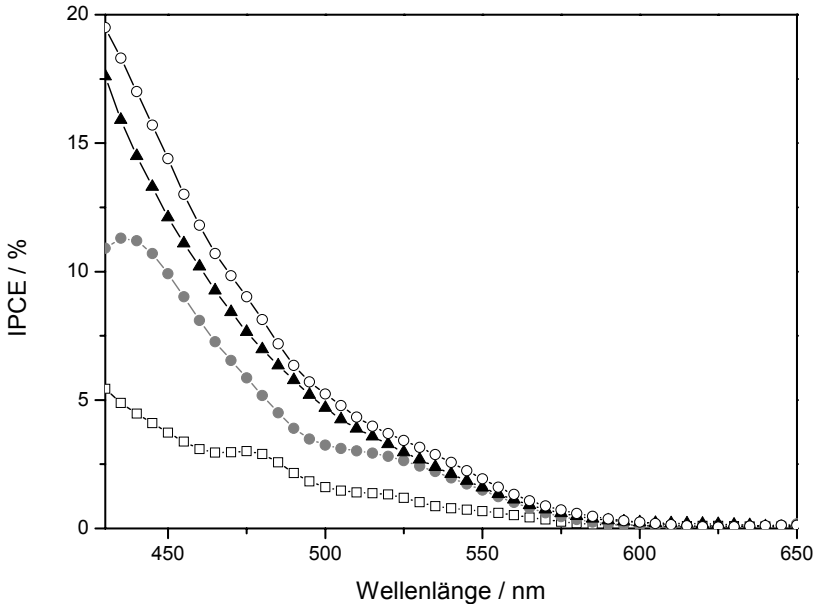


Abbildung 32: IPCE Spektren von Hämatit-Nanopartikel-Filmen beladen mit 1 Gew.-% Platin auf FTO Glas calciniert bei 700 °C bei verschiedenen angelegten Potentialen: 0,0 V (□), 0,2 V (●), 0,4 V (▲), 0,6 V (○). Als Gegenelektrode diente ein Platindraht und als Referenzelektrode eine Silber/Silberchlorid-Elektrode. Als Elektrolyt wurde eine 1 M Kaliumhydroxid-Lösung verwendet. Für alle Messungen wurden eine Intensität von 300 mA, eine Amplitude von 100 mA und eine Frequenz von 10 Hz eingestellt. Die effektiv bestrahlte Fläche der Halbleiterelektrode betrug 254 μm^2.

In **Abbildung 33** sind die IPCE Spektren der Nanopartikel-Filme gezeigt, die mit 5 Gew.-% Platin beladen und bei 700 °C calciniert wurden. Es lassen sich für die unterschiedlichen angelegten Potentiale verschiedenste Maxima beobachten. Fast alle Spektren haben jedoch die Maxima bei 480, 575 und 600 nm gemein. Ein Anstieg der IPCE-Werte zu kürzeren Wellenlängen hin ist nicht zu erkennen. Eine Anregung von Oberflächenplasmonen - die sog. Plasmonenresonanz - ist daher recht

unwahrscheinlich, zumal sie auch nicht in den Absorptionsspektren beobachtet werden konnte. Eine geringe aber durchaus vorhandene (bei einem angelegten Potential von 0,2 V sogar sehr stark ausgeprägte) Photoaktivität ist auch noch bei höheren Wellenlängen als 600 nm festzustellen. Diese Erhöhung der IPCE von dotierten Hämatit-Filmen bei längeren Wellenlängen lässt sich durch eine erhöhte Ladungstrennung der Elektron/Loch-Paare erklären.[101,102,103] Die energiereichen Photonen werden in den äußeren Schichten des Hämatits absorbiert. Dadurch haben die photogenerierten Löcher einen kürzeren Diffusionsweg zur Elektrodenoberfläche zurückzulegen. Das Anlegen eines Potentials erhöht den Wirkungsgrad der Elektronen noch zusätzlich, was mit erhöhten IPCE-Werten einhergeht.

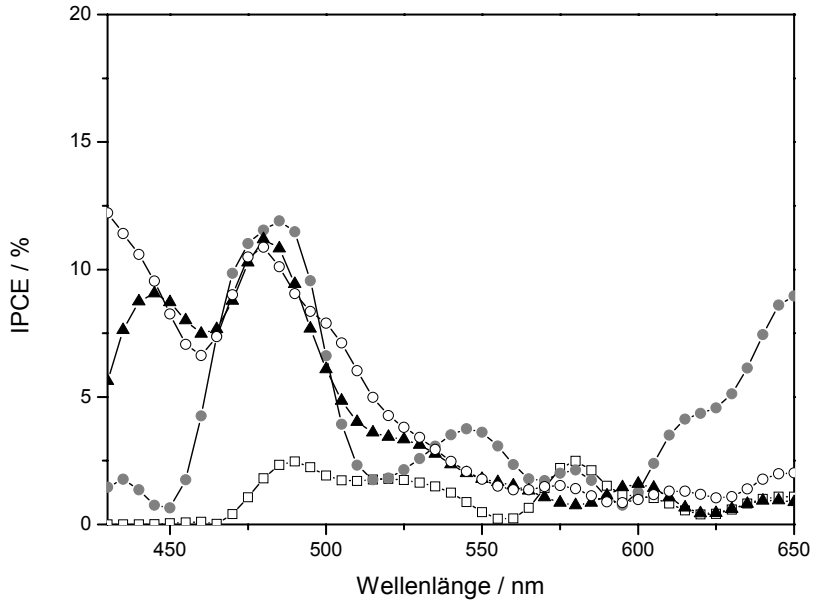


Abbildung 33: IPCE Spektren von Hämatit-Nanopartikel-Filmen beladen mit 5 Gew.-% Platin auf FTO Glas calciniert bei 700 °C bei verschiedenen angelegten Potentialen: 0,0 V (□), 0,2 V (●), 0,4 V (▲), 0,6 V (○). Als Gegenelektrode diente ein Platindraht und als Referenzelektrode eine Silber/Silberchlorid-Elektrode. Als Elektrolyt wurde eine 1 M Kaliumhydroxid-Lösung verwendet. Für alle Messungen wurden eine Intensität von 300 mA, eine Amplitude von 100 mA und eine Frequenz von 10 Hz eingestellt. Die effektiv bestrahlte Fläche der Halbleiterelektrode betrug 254 μm^2.

In **Tabelle 10** werden die erhaltenen Messergebnisse der mit 5 Gew.-% Platin beladenen Partikel-Elektroden mit den von McFarland et al.[11] hergestellten Filmen verglichen. Die Werte der in **Abbildung 33** gemessenen Spektren werden bei ihrem Maximum bei 480 nm angegeben. Die Werte von McFarland et al. wurden bei 300 nm entnommen. Der Vergleich zeigt – unter Vorbehalt - ähnliche IPCE-Werte.

Tabelle 10: Vergleich der gemessenen IPCE-Werte für Filme aus Hämatit-Nanopartikeln, die mit 5 Gew.-% Platin beladen wurden. (Werte sind für Maximum bei 480 nm angegeben) und den von McFarland et al.[11] publizierten Daten (Werte für Maxima bei 300 nm angegeben).

Potential / V	$IPCE_{gemessen}$ / %	$IPCE_{Literatur}$ / %
0,0	2,5	-
0,2	12,4	7
0,4	12	12
0,6	11,5	15

Abbildung 34 zeigt die IPCE Spektren der Hämatit-Nanodraht-Filme, welche bei 700 °C calciniert wurden, bei verschiedenen angelegten Potentialen. Die Form der Kurven ist recht ungewöhnlich. Die IPCE-Werte für die Nanodrähte sind generell sehr niedrig. Als Gründe für diese niedrigen Werte kommen die geringen Beweglichkeiten der erzeugten Elektronen und Löcher, aber auch deren schnelle Rekombination in Frage. Dies lässt geringe Photoströme bei den in Kapitel 4.4 gemessenen Strom-Spannungs-Kurven erwarten. Die hier gemessene Kurve bei 0,4 V entspricht sehr genau der Form (langgezogener Ausläufer bei höheren Wellenlängen), die Wang et al.[104] bei den von ihnen synthetisierten Nanodrähten bei 0,5 V finden. Allerdings ist die hier gemessene IPCE mit 2 % deutlich höher als die von Wang et al. gefundene von 0,02 %.

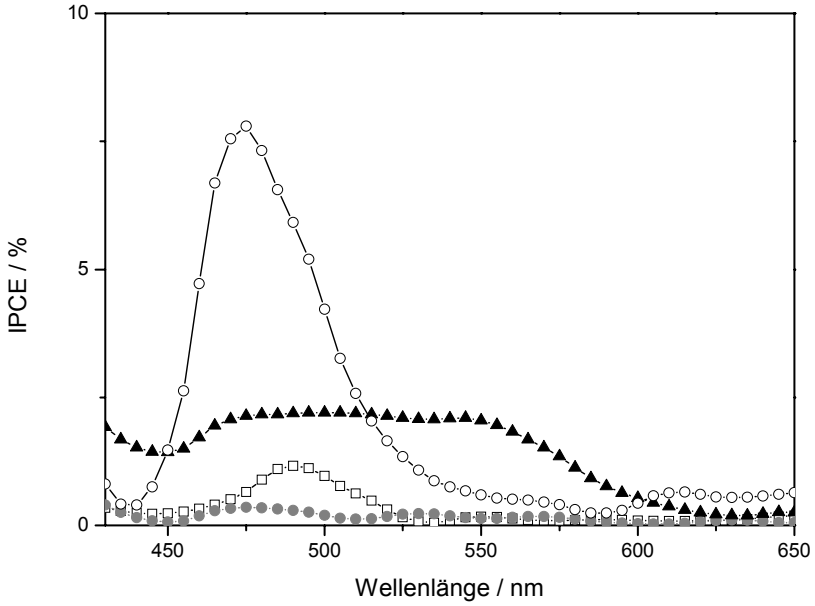


Abbildung 34: IPCE Spektren von Hämatit-Nanodraht-Filmen auf FTO Glas calciniert bei 700 °C bei verschiedenen angelegten Potentialen: 0,0 V (□), 0,2 V (●), 0,4 V (▲), 0,6 V (○). Als Gegenelektrode diente ein Platindraht und als Referenzelektrode eine Silber/Silberchlorid-Elektrode. Als Elektrolyt wurde eine 1 M Kaliumhydroxid-Lösung verwendet. Für alle Messungen wurden eine Intensität von 300 mA, eine Amplitude von 100 mA und eine Frequenz von 10 Hz eingestellt. Die effektiv bestrahlte Fläche der Halbleiterelektrode betrug 254 μm^2.

Die IPCE-Spektren der Nanodrähte, die mit Platin beladen wurden, sind hier nicht aufgeführt, da sie sich optisch kaum von denen der reinen Nanodrähte unterschieden haben.

Da für die Messungen der Strom-Spannungs-Kurven in Kapitel 4.4 Potentiale angelegt werden müssen, um Photoströme nachweisen zu können, sind in **Abbildung 35** die Kurven der verschiedenen Filme bei 0,6 V gezeigt. Demnach sollten die größten Photoströme bei den reinen Hämatit-Nanopartikeln zu finden sein, während die Nanodrähte die schlechtesten Ergebnisse liefern müssten.

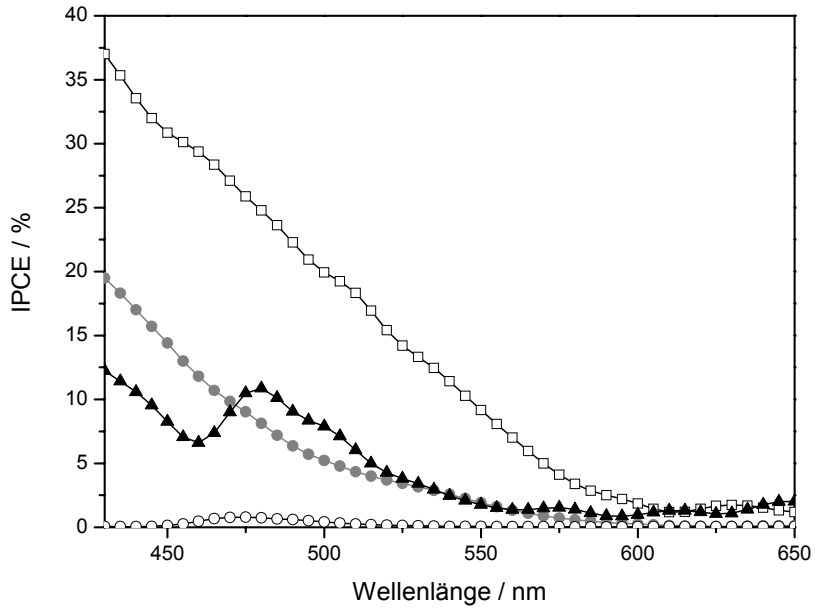


Abbildung 35: IPCE Spektren der Hämatit-Nanomaterial-Filme auf FTO Glas calciniert bei 700 °C mit einem angelegten Potential von 0,6 V: Nanopartikel (□), Nanopartikel beladen mit 1 Gew.-% Platin (●), Nanopartikel beladen mit 5 Gew.-% Platin (▲), Nanodrähte (○). Als Gegenelektrode diente ein Platindraht und als Referenzelektrode eine Silber/Silberchlorid-Elektrode. Als Elektrolyt wurde eine 1 M Kaliumhydroxid-Lösung verwendet. Für alle Messungen wurden eine Intensität von 300 mA, eine Amplitude von 100 mA und eine Frequenz von 10 Hz eingestellt. Die effektiv bestrahlte Fläche der Halbleiterelektrode betrug 254 μm^2.

4.2.4 Flachbandpotential

Um die energetische Lage der Leitungsbandkante (und in Verbindung mit den Bandlückenenergien der Tauc-Plots auch die Valenzbandkante) genau bestimmen zu können, werden im Folgenden die Ergebnisse der Mott-Schottky-Kapazitätsmessungen der verschiedenen Filme aufgeführt. Diese Information ist essentiell, um Vorhersagen über die Fähigkeit eines Materials zur Wasserspaltung treffen zu können. Die hier gemessenen Werte zeigen teilweise ein sehr komplexes Verhalten und ergeben, je nach betrachtetem Potentialbereich, sehr unterschiedliche Flachbandpotentiale. Jedoch sind

die Messungen gut reproduzierbar. Dieses Verhalten hat bereits Rimmasch[32] an Rutil-Einkristall-Elektroden beobachtet und dies auf die glatten Oberflächen zurückgeführt.

Ein Beispiel für eine solche Messung zeigt **Abbildung 36** in der die Plots einer Hämatit-Nanopartikel-Elektrode (Calcination bei 400 °C) bei drei verschiedenen Frequenzen dargestellt sind. Auf diese Weise bestimmt man, je nach der bei der Messung verwendeten Frequenz, unterschiedliche Flachbandpotentiale (-0,1 V bis -0,22 V).

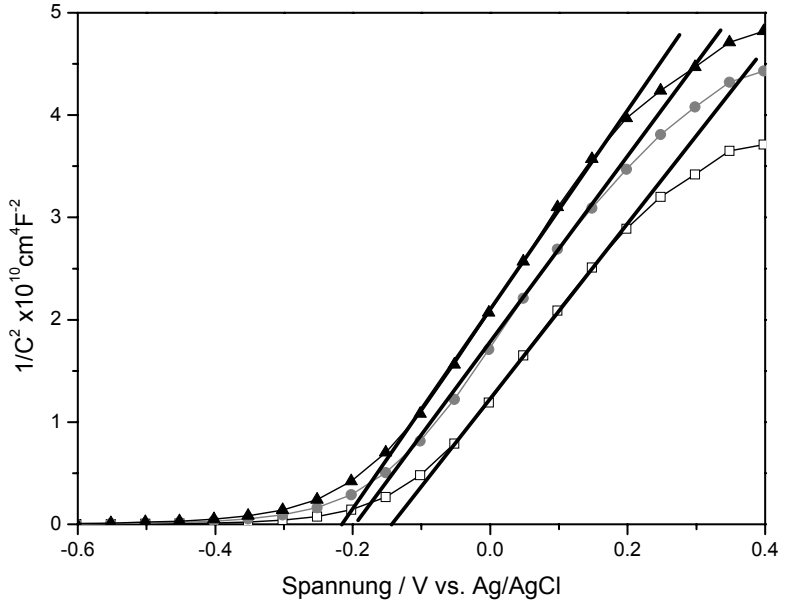


Abbildung 36: Mott-Schottky Plot für Elektroden aus Hämatit-Nanopartikeln (calciniert bei 400°C) aufgenommen bei verschiedenen Frequenzen: 100 Hz (□), 500 Hz (●) und 1000 Hz (▲).Gemessen wurde gegen Ag/AgCl in 1 M NaOH. Die Schnittpunkte der eingezeichneten Linien mit der x-Achse markieren die Flachbandpotentiale.

Wie in **Abbildung 36** zeigen alle hier durchgeführten Mott-Schottky-Messungen eine Frequenzdispersion und damit einhergehend eine geringe Verschiebung des Flachbandpotentials. Dies wurde auch von anderen Autoren[105,106] beobachtet, die diese Effekte auf verschiedene Punkte zurückführten: (a) Ungleichverteilung der Donatoren, (b) Einfluss von Oberflächenzuständen auf die Kapazität, (c) das Vorhandensein zusätzlicher Donatorenzustände bzw. (d) die amorphe Form der Filme.

Die Mott-Schottky-Plots aller anderen Filme sowie die zugehörigen Blindversuche sind im Anhang zu finden. Zum besseren Vergleich werden in **Tabelle 11** die Flachbandpotentiale für alle Messungen, die mit 1000 Hz durchgeführt wurden, angegeben. Zusätzlich wurde das Potential auf das der Normalwasserstoffelektrode (NHE) bei pH 1 umgerechnet damit die Werte mit den Literaturwerten aus **Abbildung 2**

verglichen werden können. Dazu muss folgendes berücksichtigt werden: Das Flachbandpotential vieler Systeme hängt vom pH-Wert des Elektrolyten ab (siehe Formel (15)). Eine Erhöhung des pH-Wertes führt zu einer kathodischen Verschiebung von E_{FB} und einer Änderung von E_H. Entsprechend erhöht sich die Bandverbiegung der Energiebänder des n-Halbleiters an der Grenzfläche bei einer Erhöhung des pH-Wertes.[49]

$$E_{FB} = E - 0{,}059\ \text{pH}\ [\text{V vs. NHE}] \tag{15}$$

Da 1 M NaOH einen pH-Wert von ~13,6 hat, muss man also -0,743 V von dem jeweiligen Potential abziehen, um den Wert für pH 1 zu erhalten. Zusätzlich muss man das Potential der Silber/Silberchlorid Referenzelektrode (0,21 V in 3 M Kaliumchlorid-Lösung vs. NHE) addieren.

Die in **Tabelle 11** aufgeführten Werte sind deutlich positiver als die in der Literatur angegebenen Leitungsbandkanten von ~0,3 V vs. NHE bei pH 1 (siehe **Abbildung 2**).

Tabelle 11: Errechnete Flachbandpotentiale der hier hergestellten Hämatit-Elektroden bei 1000 Hz. Zusätzliche Umrechnung der Werte auf die Normalwasserstoffelektrode bei pH 1.

Probenmaterial	Morphologie	Temperatur	E_{FB} / V vs. Ag/AgCl pH 13,6	E_{FB} / V vs. NHE pH 1
α-Fe_2O_3	Nanopartikel	400 °C	-0,22 V	0,73 V
α-Fe_2O_3	Nanopartikel	700 °C	-0,18 V	0,77 V
α-Fe_2O_3 + 1% Pt	Nanopartikel	700 °C	-0,25 V	0,70 V
α-Fe_2O_3 + 5% Pt	Nanopartikel	700 °C	-0,29 V	0,66 V
α-Fe_2O_3	Nanodrähte	400 °C	-0,19 V	0,76 V
α-Fe_2O_3	Nanodrähte	700 °C	-0,12 V	0,83 V
α-Fe_2O_3 + 1% Pt	Nanodrähte	700 °C	-0,22 V	0,73 V
α-Fe_2O_3 + 5% Pt	Nanodrähte	700 °C	-0,23 V	0,72 V
FTO	-	400 °C	(-0,70 V)	(0,25 V)
FTO	-	700 °C	(-0,88 V)	(0,07 V)

Betrachtet man die in **Tabelle 11** zusammengestellten Werte im einzelnen, so sollten die Elektroden aus Nanopartikeln und die Elektroden mit Platinbeladung am ehesten in der Lage sein, Wasser zu spalten. Vergleicht man die unbeladenen Hämatit-

Nanomaterialien untereinander, so erkennt man, dass die höher calcinierten Filme ein positiveres Flachbandpotential aufweisen als die Filme, die bei 400 °C calciniert wurden. Bei hohen Temperaturen kommt es zur vermehrten Bildung von Sauerstofffehlstellen, was in der Regel zu einer anodischen Verschiebung des Flachbandpotentials führt.[107]

4.3 Photokatalyse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der photokatalytischen Untersuchungen an den Hämatit-Nanomaterial-Lösungen und solchen, die mit 1 und 5 Gew.-% Platin beladen wurden, vorgestellt. Die Kinetik der Dechlorierung des Redoxindikators 2,6-Dichlorindophenol (DCIP) wird dazu eingehender betrachtet, ebenso wie Versuche zur Photooxidation von Wasser. In diesem Zusammenhang wurde sowohl die Bildung von Hydroxylradikalen als auch von Wasserstoffperoxid untersucht.

4.3.1 Reduktion von 2,6-Dichlorindophenol

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der lichtinduzierten Reduktion von 2,6-Dichlorindophenol in Gegenwart von Lösungen aus Hämatit-Nanopartikeln. Das Redoxpotential für den reduktiven Abbau von 2,6-Dichlorindophenol bei pH 7 beträgt +0.228 V.[24,25] Auf Grund der in der Literatur angegebenen Lage seines Leitungsbandes sollte Hämatit in der Lage sein, diesen Redoxindikator zu reduzieren.

2,6-Dichlorindophenol ist unter sauren Bedingungen in Wasser unlöslich und instabil in stark alkalischen Lösungen (> pH 11).[108] Hauptsächlich wird es als Indikator bei der Titration von Kaliumhexacyanoferrat(III) mit Ascorbinsäure verwendet.[109,110] Eine so genannte Photokatalysator-Indikator-Tinte, basierend auf 2,6-Dichlorindophenol, wurde von Mills et al.[25,111] entwickelt. Sie erzeugt unter Verwendung von Titandioxid als Photokatalysator, farblose Produkte unter atmosphärischen Bedingungen. Als reines Reagenz wurde 2,6-Dichlorindophenol auch benutzt, um die photokatalytische Aktivität von ZnO[112] und TiO_2[113] zu untersuchen. Die Struktur dieser Verbindung ist in Kapitel 5.2.1 in **Schema 3** gezeigt.

Das Absorptionsspektrum (**Abbildung 37**) von 2,6-Dichlorindophenol zeigt eine starke Absorptionsbande bei 602 nm (ε = 21000 L mol^{-1} cm^{-1}),[114] die während der Bestrahlung mit UV(A) Licht (Lichtintensität 100 W m^{-2}) in Gegenwart von Hämatit-Nanomaterial-

Lösungen und solchen, die mit Platin beladen wurden, kontinuierlich abnimmt. Dies erklärt sich durch die Bildung einer farblosen leuko-Form während der photokatalytischen Reduktion von 2,6-Dichlorindophenol.

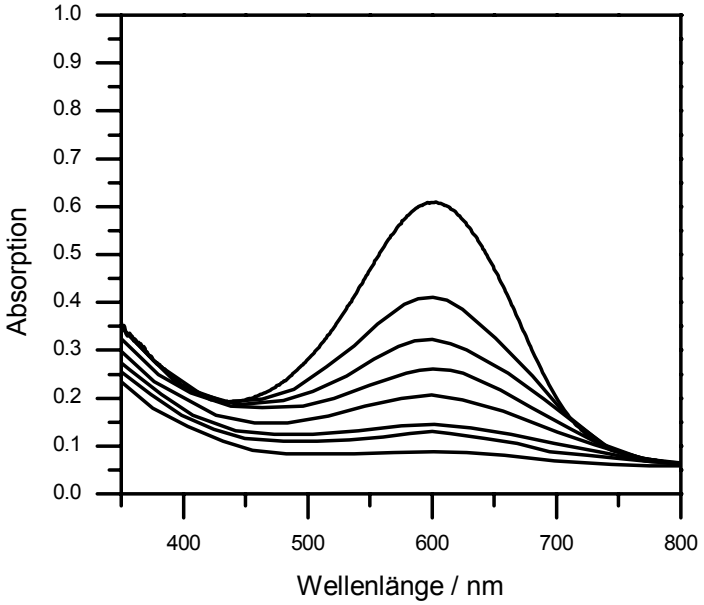


Abbildung 37: Absorptionsspektrum von DCIP während der photokatalytischen Reduktion mit 0.25 mg Hämatit beladen mit 5 Gew.-% Pt. Während der ersten Stunde Bestrahlung wurden die Messungen alle 15 Minuten ausgeführt. Anschließend nur noch alle 30 Minuten. Reaktionsbedingungen: 5×10^{-5} M 2,6-Dichlorindophenol, 1×10^{-2} M Kaliumnitrat und Wasser wurden mit einer UV(A) Licht Intensität von 100 W m^{-2} und einem Cut-Off Filter $\lambda > 360$ nm bestrahlt.

Die Konzentration von DCIP als Funktion der Bestrahlungszeit (vgl. **Abbildung 38**), kann über die Absorptionsbande, unter Verwendung des LAMBERT-BEERschen Gesetzes für verdünnte Lösungen berechnet werden. Es beschreibt die Beziehung zwischen Absorption *A* (auch Extinktion genannt), der Konzentration *c* und der durchstrahlten Schichtdicke *d* der Lösung.

$$A = lg\frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \qquad (16)$$

I_0 ist hierbei die Intensität der auf die Probe einfallenden Strahlung einer bestimmten Wellenlänge, *I* ist die Intensität nach Durchgang durch die Probe. Die Größe ε wird als molarer Absorptionskoeffizient (früher auch Extinktionskoeffizient) bezeichnet. Er hängt von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung ab und wird in L mol^{-1} cm^{-1} angegeben.[115]

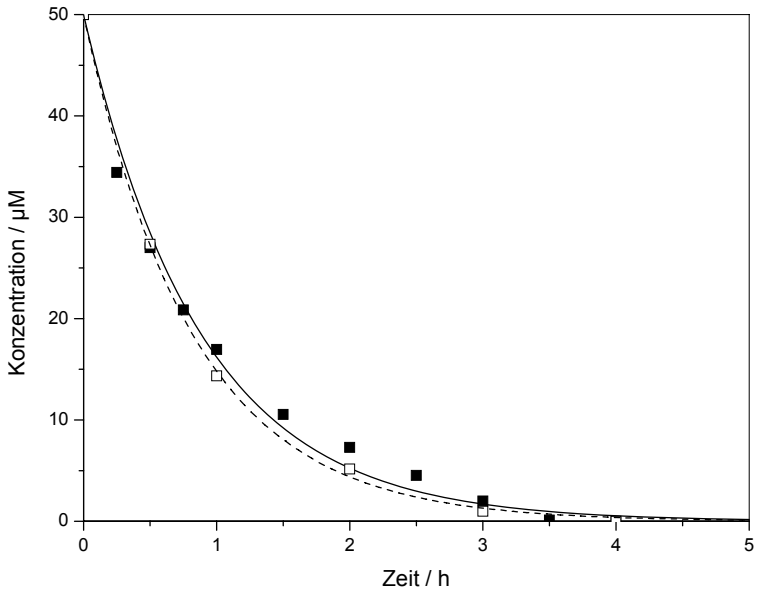


Abbildung 38: Vergleich von UV/VIS- (■) und HPLC-Messungen (□)zur Reduktion von DCIP mit 0.25 mg Hämatit beladen mit 5 Gew.-% Pt. Die durchgezogene Linie stellt die Berechnung der DCIP Konzentration aus UV/VIS-Messungen dar, während die gestrichelte Linie die berechnete DCIP Konzentration aus HPLC-Messungen kennzeichnet. Reaktionsbedingungen: 5×10^{-5} M 2,6-Dichlorindophenol, 1×10^{-2} M Kaliumnitrat und Wasser wurden mit einer UV(A)-Lichtintensität von 100 W m^{-2} und einem Cut-Off Filter $\lambda > 360$ nm bestrahlt.

Die photokatalytische Umsetzung von 2,6-Dichlorindophenol wurde zusätzlich durch HPLC-Messungen verfolgt (**Abbildung 41**). Einen Vergleich der Messung des Abbauprozesses von DCIP mittels UV/VIS-Spektroskopie und HPLC ist in **Abbildung 38** gezeigt. Wie deutlich zu sehen ist, stimmen die jeweiligen Werte gut überein. Unter Annahme einer Abbaukinetik erster Ordnung wurden die aus den UV/VIS- und HPLC-Messungen bestimmten Konzentrationen von 2,6-Dichlorindophenol gefittet. Die Geschwindigkeitskonstante k wurde somit aus der UV/VIS-Messung mit $1{,}88 \times 10^{-2}$ s^{-1} und aus den HPLC-Messungen mit $2{,}03 \times 10^{-2}$ s^{-1} bestimmt.

Eine häufig eingesetzte Methode, um photokatalytische Aktivitäten zu bestimmen und zu vergleichen, ist die Bestimmung der Photoneneffizienzen ξ. Die Photoneneffizienz beschreibt, wie viele der eingestrahlten Photonen an der jeweiligen Reaktion beteiligt sind und ist definiert als der Quotient aus Abbaurate und Photonenfluss bezogen auf die Fläche *A* und das bestrahlte Volumen *V*.

$$\xi = \frac{V \cdot \Delta c}{J \cdot A \cdot \Delta t} \tag{17}$$

Die anderen Parameter in Gleichung (17) beschreiben die Photonenflussdichte *J*, die Konzentrationsänderung *Δc* und die Änderung der Zeit *Δt*. Der Photonenfluss berechnet sich aus:

$$J = \int \frac{I(\lambda)}{N_A \cdot h \cdot c} d\lambda \tag{18}$$

Dabei ist I die Lichtintensität, λ die Wellenlänge, bei der das Emissionsspektrum der Lampe sein Maximum hat, N_A die AVOGADROkonstante, h das PLANCK'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit.

Die Photoneneffizienz ist also eine Kennzahl, die es ermöglicht, verschiedene durch Photonen katalysierte Reaktionen miteinander zu vergleichen.

Die Anfangsphotoneneffizienz der Abbaureaktion des Farbstoffes wurde aus dem Verhältnis der Abbaurate von 2,6-Dichlorindophenol und des Photonenflusses des UV(A) Lichtes bestimmt. Die Lichtintensität wurde bei 360 nm bestimmt (Cut-Off-Filter) Alle Werte dieser anfänglichen Photoneneffizienzen wurden aus den Geschwindigkeitskonstanten der kinetischen Auswertung erster Ordnung berechnet.
Die anfänglichen Photoneneffizienzen der Hämatit-Nanopartikel und der Nanodrähte, sowie deren Beladungen mit 1 bzw. 5 Gew.-% an Platin finden sich in **Abbildung 39** und in **Abbildung 40**.

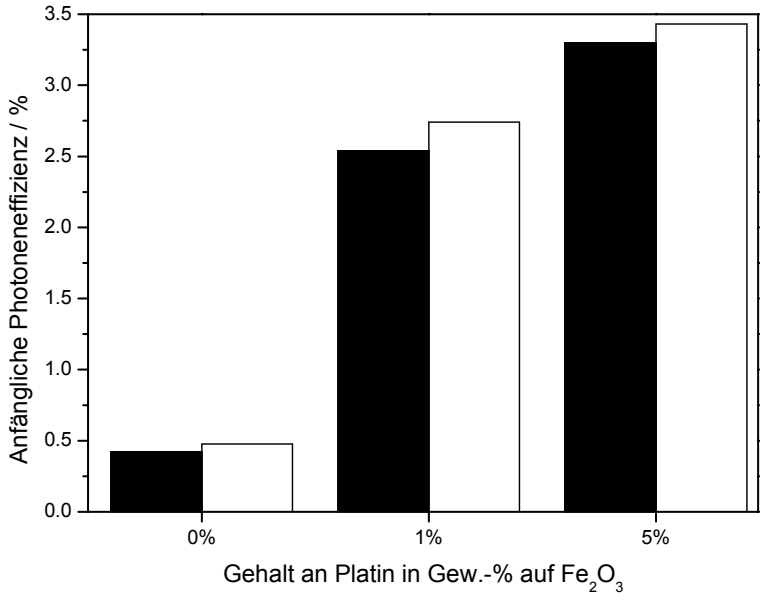


Abbildung 39: Einfluss verschiedener Platin-Beladungen von α-Fe_2O_3 Nanopartikeln auf die anfängliche Photoneneffizienz des 2,6-Dichlorindophenol-Abbaus, berechnet aus der Abnahme der UV/VIS- (schwarze Balken) und aus den HPLC-Messungen (weiße Balken) (vergleiche **Abbildung 38**).

Beide Abbildungen zeigen eine geringe anfängliche Photoneneffizienz für die reinen Hämatit-Nanomaterialien. Nach der Beladung der Nanopartikel mit 1 Gew.-% Platin wird ein deutlicher Anstieg der Photoneneffizienz beobachtet. Bei den Nanopartikeln beträgt dieser Anstieg nahezu 590 % und bei den Nanodrähten etwa 500 %. Bei

Beladung mit 5 Gew.-% Platin kommt es nochmals zu einer Erhöhung der Anfangsphotoneneffizienz (Nanopartikel 750 % und Nanodrähte 680 % gegenüber unbeladenem Hämatit).

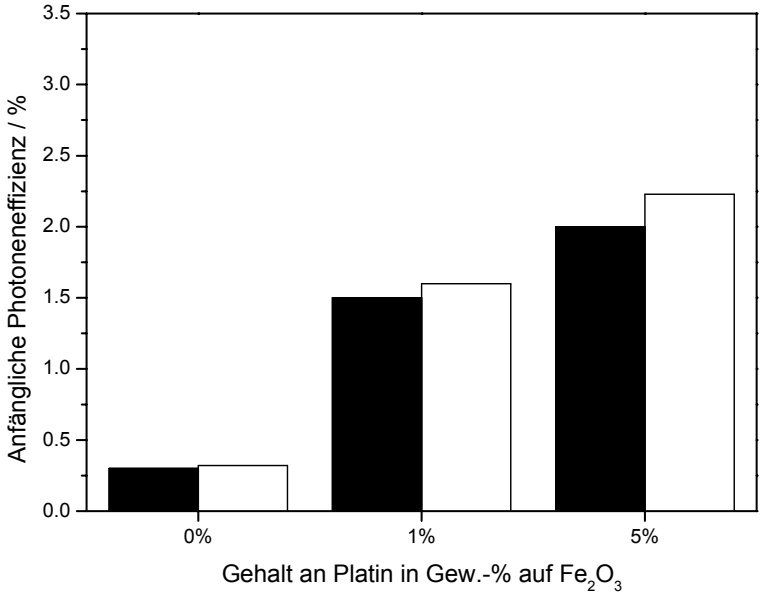


Abbildung 40: Einfluss verschiedener Platin-Beladungen von α-Fe_2O_3 Nanodrähten auf die anfängliche Photoneneffizienz des 2,6-Dichlorindophenol-Abbaus, berechnet aus der Abnahme der UV/VIS- (schwarze Balken) bzw. aus den HPLC-Messungen (weiße Balken).

Tabelle 12 fast die Mittelwerte der Anfangsphotoneneffizienzen noch einmal zusammen. Die Werte für die Nanodrähte liegen jeweils unter denen der Nanopartikel, wobei sich die Verläufe (wie bereits aus den beiden vorherigen Abbildungen erkennbar) gleichen.

Tabelle 12: Mittelwerte der Anfangsphotoneneffizienzen (ermittelt aus UV/VIS- und HPLC-Messungen) von 0,25 mg Hämatit-Nanomaterialien in Lösung mit und ohne Platinbeladung für die Reduktion von 5×10^{-5} M 2,6-Dichloroindophenol in Wasser und 1×10^{-2} M Kaliumnitrat bestrahlt mit UV(A) Licht mit einer Intensität von 100 W m^{-2} unter Verwendung eines Cut-Off-Filter $\lambda > 360$ nm.

Probenmaterial	Morphologie	Mittelwert der anfänglichen Photoneneffizienz / %	Standard-abweichung / %
α-Fe_2O_3	Nanopartikel	0,45	0,03
α-Fe_2O_3 + 1% Pt	Nanopartikel	2,64	0,10
α-Fe_2O_3 + 5% Pt	Nanopartikel	3,37	0,07
α-Fe_2O_3	Nanodrähte	0,31	0,01
α-Fe_2O_3 + 1% Pt	Nanodrähte	1,55	0,05
α-Fe_2O_3 + 5% Pt	Nanodrähte	2,12	0,12

Die durch UV/VIS Spektroskopie beobachtete Entfärbung beinhaltet jedoch keinerlei Informationen über die Bildung von Zwischenprodukten während der Reduktionsreaktion von 2,6-Dichlorindophenol. Einige Forschergruppen berichten von der Generierung eines leuko-Produktes,[111] während andere von einer Dechlorierung berichten.[113] Um die Reaktionsendprodukte und Zwischenprodukte zu identifizieren, wurden HPLC- und HPLC/MS-Messungen durchgeführt.

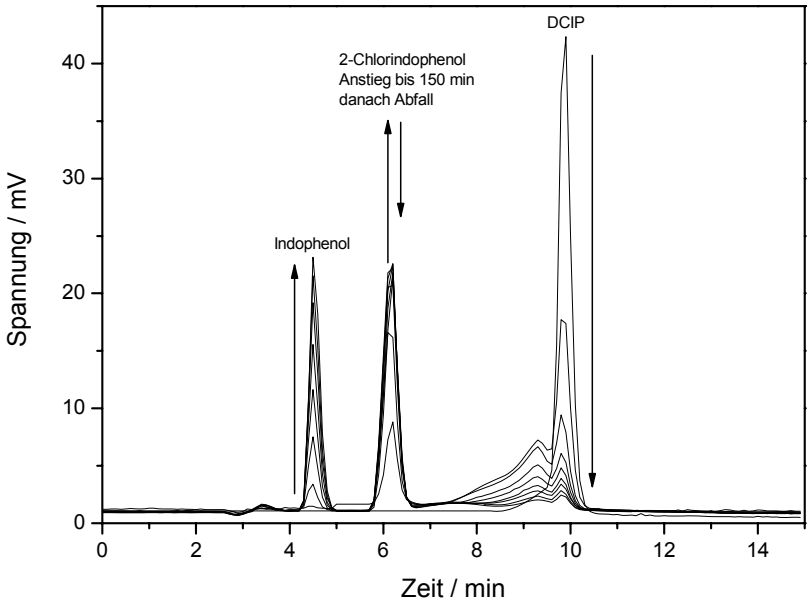


Abbildung 41: HPLC-Chromatogramme aufgenommen während des photokatalytischen Abbaus von DCIP durch Bestrahlung mit 0.25 mg Hämatit beladen mit 5 Gew.-% Platin unter gleichzeitiger Bildung bzw. Abbau des Zwischenproduktes 2-Chlorindophenol und auch der Entwicklung von Indophenol über eine Zeitspanne von 8 Stunden (Probennahme alle 30 Minuten). Reaktionsbedingungen: 5×10^{-5} M 2,6-Dichlorindophenol, 1×10^{-2} M Kaliumnitrat und Wasser wurden mit einer UV(A)-Lichtintensität von 100 W m^{-2}, und einem Cut-Off-Filter $\lambda > 360$ nm bestrahlt.

Abbildung 41 zeigt beispielsweise die HPLC-Chromatogramme der lichtinduzierten Transformation von 2,6-Dichlorindophenol durch Hämatit-Nanopartikel, beladen mit 5 Gew.-% Platin als Photokatalysator während der Bestrahlung mit UV(A)-Licht. Nach 30 Minuten Belichtungszeit wurde das Auftreten eines Peaks mit einer Retentionszeit von 6,2 Minuten beobachtet. Ein weiterer wurde nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten bei einer Retentionszeit von 4,5 Minuten detektiert. Die Verbindung bei RT (vom englischen: retention time) 6,2 Minuten wird nach 150 Minuten Bestrahlung wieder abgebaut. Der Peak bei RT 4,5 Minuten wurde durch Vermessung eines Standards als Indophenol identifiziert. Das Signal bei RT 6,2 Minuten konnte durch Massenspektrometrie dem mono-dechlorierten Zwischenprodukt 2-Chlorindophenol (CIP) zugeordnet werden. Die geringe Menge an Reaktionsvolumen verhinderte jedoch die Analyse der Chloridbildung durch Ionenchromatographie.

Das Massenspektrum der unbestrahlten Probe indiziert nur einen Peak bei m/z = 268,02, welcher mit 2,6-Dichloroindophenol $[M+H]^+$ übereinstimmt. Darüber hinaus zeigt das Massenspektrum der Probe, welche 4 Stunden mit UV(A)-Licht (100 W m^{-2}) bestrahlt wurde, dass der charakteristische Farbstoff-Peak von 2,6-Dichlorindophenol auf Kosten der $[M+H]^+$ Peakintensitätszunahme bei m/z = 270,01 (leuko-DCIP), m/z = 236,05 (leuko-2-Chlorindophenol), m/z = 234,03 (2-Chlorindophenol), m/z = 202,08 (leuko-Indophenol) und m/z = 200,07 (Indophenol) praktisch verschwunden ist. Das dazugehörige Massenspektrum befindet sich im Anhang.
Aus den HPLC-Chromatogrammen kann auf die Reaktionssequenz:

$$\text{2,6-Dichlorindophenol} \xrightarrow{k1} \text{2-Chlorindophenol} \xrightarrow{k2} \text{Indophenol} \tag{19}$$

geschlossen werden. Die kinetischen Betrachtungen werden am Beispiel von **Abbildung 42** gezeigt. Unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung für die jeder der genannten Reaktionsschritte, und der Vereinfachung, dass keinerlei andere Reaktionen stattfinden außer den aus den HPLC Messungen beobachteten, impliziert dieses Modell folgende Gleichungen für die Konzentrationen der verschiedenen Verbindungen:

$$c_1(t) = c_0 \cdot e^{-k_1 t} \tag{20}$$

$$c_2(t) = \frac{c_0 \cdot k_1}{k_1 - k_2} \cdot (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \tag{21}$$

$$c_3(t) = c_0 \cdot \left(\frac{k_2 \cdot e^{-k_1 t} - k_1 \cdot e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} + 1 \right) \tag{22}$$

c_1, c_2 and c_3 repräsentieren jeweils die Konzentrationen von 2,6-Dichlorindophenol, 2-Chlorindophenol und Indophenol, während c_0 der Anfangskonzentration von DCIP entspricht.

Die gemessenen Konzentrationen von DCIP und Indophenol wurden unter Verwendung eines nicht-linearen Levenberg-Marquardt-Algorithmus mit den oben genannten Modelgleichungen gefittet, um die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 zu berechnen. Für diese wurden Werte von $2{,}54 \times 10^{-2}$ s^{-1} und $4{,}35 \times 10^{-3}$ s^{-1} ermittelt.

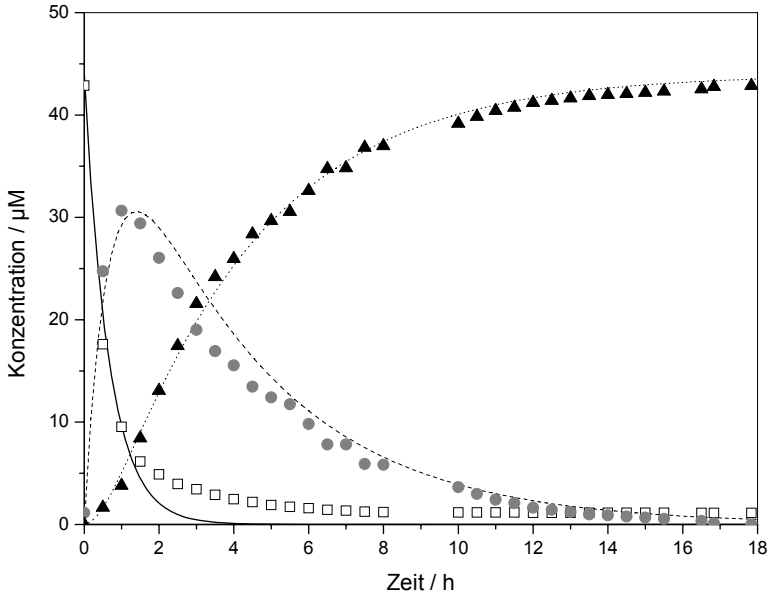


Abbildung 42: Berechnete und gemessene (HPLC) Konzentrationen für alle drei Indophenol Verbindungen während der photokatalytischen Reaktion in Gegenwart von 0.25 mg Hämatit beladen mit 5 Gew.-% Pt. Die gemessenen Konzentrationen warden graphisch durch Symbole dargestellt, während die berechneten Konzentrationen als Linien angezeigt werden. □, durchgezogene Linie: DCIP; ●, gestrichelte Linie: 2-Chlorindophenol; ▲, gepunktete Linie: Indophenol. Reaktionsbedingungen: 5×10^{-5} M 2,6-Dichlorindophenol, 1×10^{-2} M Kaliumnitrat und Wasser wurden mit einer UV(A)-Lichtintensität von 100 W m^{-2}, und einem Cut-Off-Filter $\lambda > 360$ nm bestrahlt.

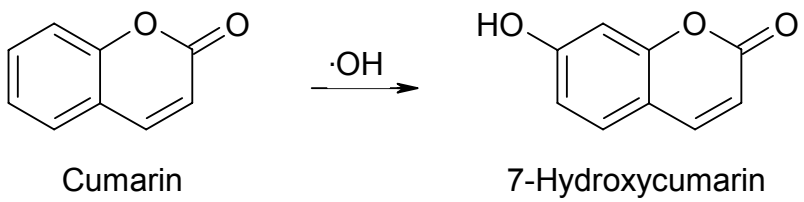
Abbildung 42 stellt sowohl die berechneten als auch die gemessenen Konzentrationen für alle drei Verbindungen dar. Es sollte beachtet werden, dass die Werte für 2-Chlorphenol nicht wirklich gemessen wurden, sondern unter der Annahme berechnet wurden, dass die Summe aller drei Konzentrationen stets gleich der Anfangskonzentration c_0 sein muss. Die berechneten Konzentrationskurven stimmen, unter der Annahme, dass die Reaktionen einer Kinetik erster Ordnung folgen, gut mit den wirklich beobachteten überein.

4.3.2 Oxidationsprozess

Wurde die Reaktion des Photokatalysators mit 2,6-Dichlorindophenol in Gegenwart von Phenol durchgeführt, so wurden nur geringe Änderungen der Anfangskonzentration von Phenol in den HPLC-Chromatogrammen beobachtet. Gleichzeitig wurden nur unwesentliche Mengen an Abbauprodukt des Phenols (4 µM Hydrochinon nach 4 Stunden Beleuchtungszeit in Gegenwart von Hämatit-Nanopartikeln beladen mit 5 Gew.-% Platin) gebildet.

Da eine Reduktion nie ohne eine Oxidationsreaktion auskommt und in dem hier untersuchten System die einzige anwesende oxidierbare Spezies Wasser darstellte,

wurde die Bildung entsprechender Produkte der Wasseroxidation untersucht. Um die Bildung von Hydroxylradikalen nachzuweisen, wurde eine wässrige Lösung aus 0,25 mg Hämatit-Nanomaterialien, die zusätzlich 5×10^{-5} M DCIP und 1×10^{-4} M Cumarin enthielt unter kontinuierlichem Rühren mit UV(A)-Licht bestrahlt ($\lambda > 360$ nm, 100 W m^{-2}). In Anwesenheit von Hydroxylradikalen wird hierbei das fluoreszierende Produkt 7-Hydroxycumarin gebildet. Die Reaktion wird in **Schema 1** gezeigt.



Schema 1: Reaktion von Hydroxylradikalen mit Cumarin zum fluoreszierenden Produkt 7-Hydroxycumarin. Reaktionsschema aus Ishibashi et al.[87] Nicht eingezeichnet ist das zur Komplettierung der Stöchiometrie nötige •H-Radikal.

Das Fluoreszenzemissionsspektrum von Cumarin wurde über einen Zeitraum von 4 Stunden alle 30 Minuten (während der ersten Stunde alle 15 Minuten) vermessen, die Anregungswellenlänge betrug 332 nm (vgl. **Abbildung 43**).

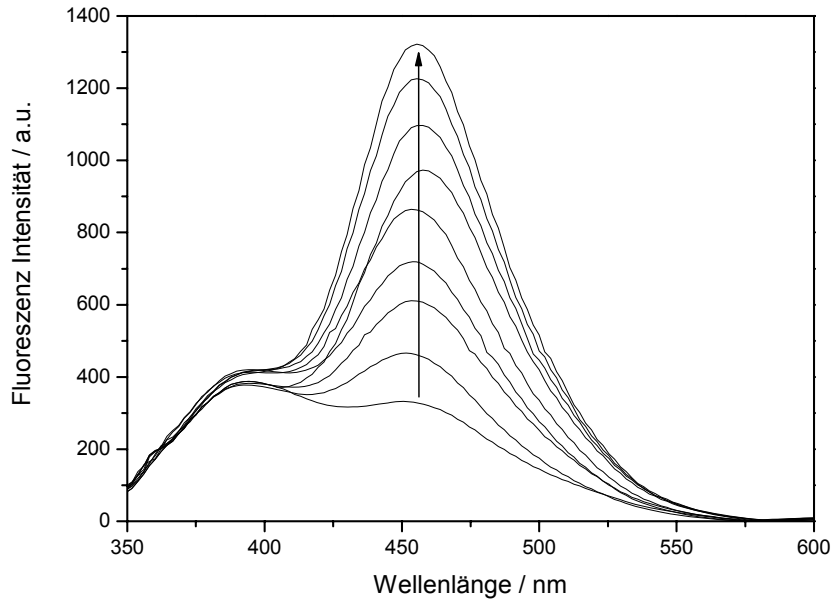


Abbildung 43: Spektrale Änderungen der Fluoreszenz während der Bestrahlung von 0.25 mg Hämatit beladen mit 5 Gew.-% Pt (Reaktionsbedingungen: 5×10^{-5} M 2,6-Dichlorindophenol, 1×10^{-2} M Kaliumnitrat und Wasser wurden mit einer UV(A) Licht Intensität von 100 W m^{-2}, und einem Cut-Off Filter $\lambda > 360$ nm bestrahlt) in 1×10^{-4} M wässriger Cumarin Lösung ($\lambda_{ex} = 332$ nm) über einen Zeitraum von 4 Stunden. (Probenahme alle 30 Minuten).

Wie aus **Abbildung 44** und **Abbildung 45** zu erkennen ist, wurden jeweils lineare Zunahmen der Konzentration von 7-Hydroxycumarin als Funktion der UV(A)-Belichtungszeit beobachtet. Die Beobachtung einer Zunahme des Fluoreszenzsignals erfolgte ausschließlich, wenn die Lösung belichtet worden war und sowohl Hämatit als auch 2,6-Dichloroindophenol anwesend waren.

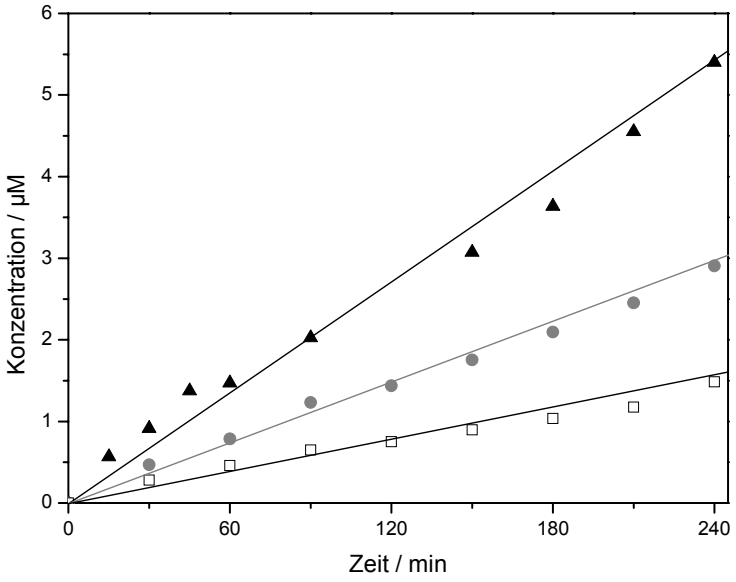


Abbildung 44: Konzentrationszunahme von 7-Hydroxycumarin als Funktion der Bestrahlungszeit (UV(A) Licht Intensität von 100 W m^{-2} und Cut-Off Filter $\lambda > 360$ nm) berechnet aus den Fluoreszenzmessungen von 1×10^{-4} M Cumarin mit Hämatit-Nanopartikeln (□), Hämatit-Nanopartikel mit 1 Gew.-% Pt (●) und Hämatit beladen mit 5 Gew.-% Pt (▲) (in Anwesenheit von 2,6-Dichlorindophenol).

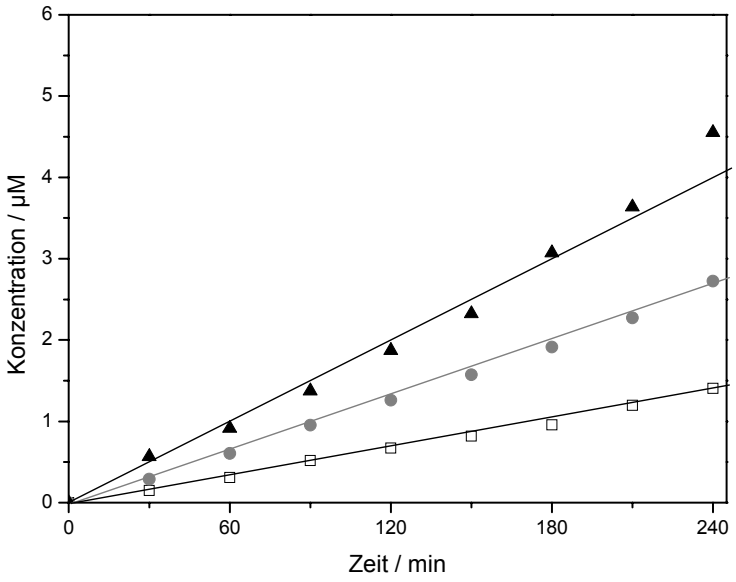
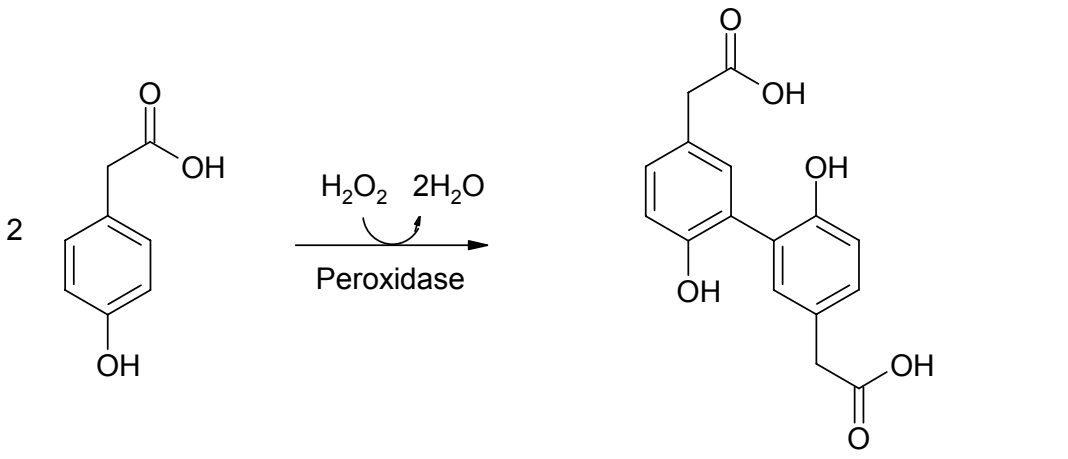


Abbildung 45: Konzentrationszunahme von 7-Hydroxycumarin als Funktion der Bestrahlungszeit (UV(A)-Lichtintensität von 100 W m^{-2} und Cut-Off-Filter $\lambda > 360$ nm) berechnet aus den Fluoreszenzmessungen von 1×10^{-4} M Cumarin mit Hämatit-Nanodrähten (□), Hämatit-Nanodrähten mit 1 Gew.-% Pt (●) und Hämatit beladen mit 5 Gew.-% Pt (▲) (in Anwesenheit von 2,6-Dichlorindophenol).

Die Konzentrationen von gebildetem 7-Hydroxycumarin sind sehr gering verglichen mit der theoretisch erreichbaren Menge an Hydroxylradikalen, die sich ergibt, wenn man die gleichzeitig gebildete Menge an Reduktionsprodukt als Berechnungsgrundlage nimmt. Die Photoneneffizienzen für die Reaktionen, die aus den Ergebnissen von **Abbildung 44** und **Abbildung 45** berechnet wurden sind ebenfalls sehr klein im Vergleich mit den Photoneneffizienzen der Reduktion von 2,6-Dichlorindophenol (vgl. **Tabelle 12**). Für unbeladene Hämatit-Nanopartikel wurden beispielsweise Photoneneffizienzen von nur $2{,}5 \times 10^{-4}$ % ($r = 9{,}28 \times 10^{-11}$ mol l^{-1} s^{-1}) gefunden, während für Nanopartikel mit 1 Gew.% Platinbeladung $5{,}2 \times 10^{-4}$ % ($r = 1{,}92 \times 10^{-10}$ mol l^{-1} s^{-1}) und für Nanopartikel mit 5 Gew.-% Platin $9{,}3 \times 10^{-4}$ % ($r = 3{,}43 \times 10^{-10}$ mol l^{-1} s^{-1}) erhalten wurden. Diese Werte finden sich zusammengefasst in **Abbildung 50** und **Abbildung 51** wieder. Es ist jedoch anzumerken, dass es sich hier (auf Grund der Linearität) um gemittelte Photoneneffizienzen handelt und nicht um Anfangsphotoneneffizienzen, wie bei **Tabelle 12**. Alle gemessenen Photoneneffizienzen sind noch einmal in **Tabelle 13** am Ende der Arbeit zusammengefasst.

Als weitere Testreaktion für die Bildung von Oxidationprodukten des Wassers, wurde die mögliche Wasserstoffperoxidbildung untersucht. Dazu wurde die Dimerisation von ~1052 µM *p*-Hydroxyphenylessigsäure in Gegenwart von H_2O_2 und Meerrettichperoxidase analysiert. Diese Reaktion ergibt ein nachweisbares fluoreszierendes Produkt (vgl. **Schema 2**).



p-Hydroxyphenylessigsäure 5,5'-Dicarboxymethyl-2,2'dihydroxybiphenyl

Schema 2: Reaktion von Wasserstoffperoxid mit *p*-Hydroxyphenylessigsäure und Meerrettichperoxidase zum fluoreszierenden Dimer und Wasser.

Abbildung 46 zeigt das Fluoreszenzspektrum des fluoreszierenden Dimers 5,5‘-Dicarboxymethyl-2,2-dihydroxybiphenyl bei Zugabe definierter Mengen von 32 %iger Wasserstoffperoxidlösung. Bis zu einer Konzentration von 350 µM besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und H_2O_2 Konzentration. Die dazugehörige Kalibrationsgerade ist in **Abbildung 47** dargestellt.

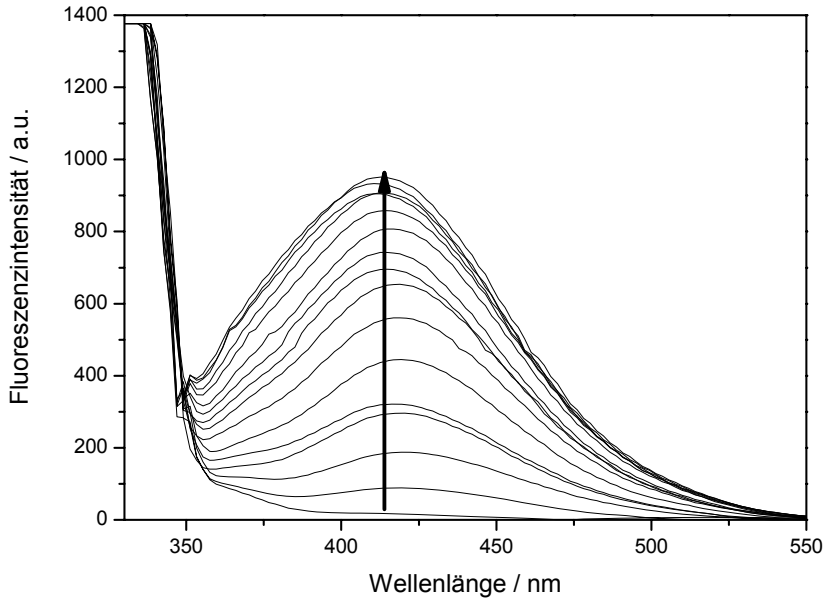


Abbildung 46: Konzentrationszunahme von fluoreszierendem 5,5’-Dicarboxymethyl-2,2-dihydroxybiphenyl (λ_{ex} = 312 nm, λ_{em} = 406 nm) durch Zugabe definierter Konzentrationen von Wasserstoffperoxid zu 0,1 mL *p*-Hydroxyphenylessigsäure-Reagenz (8 mg umkristallisierte *p*-Hydroxyphenylessigsäure (1052 µM), 2 mg Meerrettichperoxidase und 50 mL 0,1 M pH 8,8 Tris Puffer).

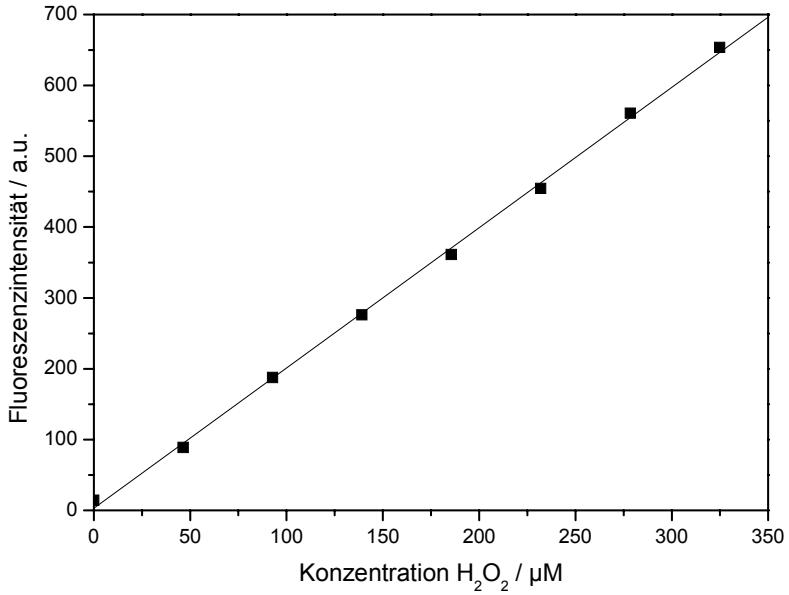


Abbildung 47: Lineare Kalibrationsgerade der Wasserstoffperoxidkonzentration (bis zu 350 µM) aus Fluoreszenzmessungen (**Abbildung 46**) von 5,5’-Dicarboxymethyl-2,2-dihydroxybiphenyl. Versuchsbedinungen: Zugabe von definierten Konzentrationen an Wasserstoffperoxid zu 0,1 mL *p*-Hydroxyphenylessigsäure-Reagenz (8 mg umkristallisierte *p*-Hydroxyphenylessigsäure (1052 µM), 2 mg Meerrettichperoxidase und 50 mL 0,1 M pH 8,8 Tris Puffer).

In Gegenwart einer Referenz-Lösung unter Ausschluss von Licht, wurde keine Fluoreszenz beobachtet. **Abbildung 48** und **Abbildung 49** zeigen eine lineare Zunahme der Wasserstoffperoxidkonzentration für alle Hämatit-Proben unter UV(A)-Bestrahlung. Im Vergleich mit der gebildeten Menge von Hydroxylradikalen, ist H_2O_2 eindeutig das Hauptprodukt des Oxidationsprozesses.

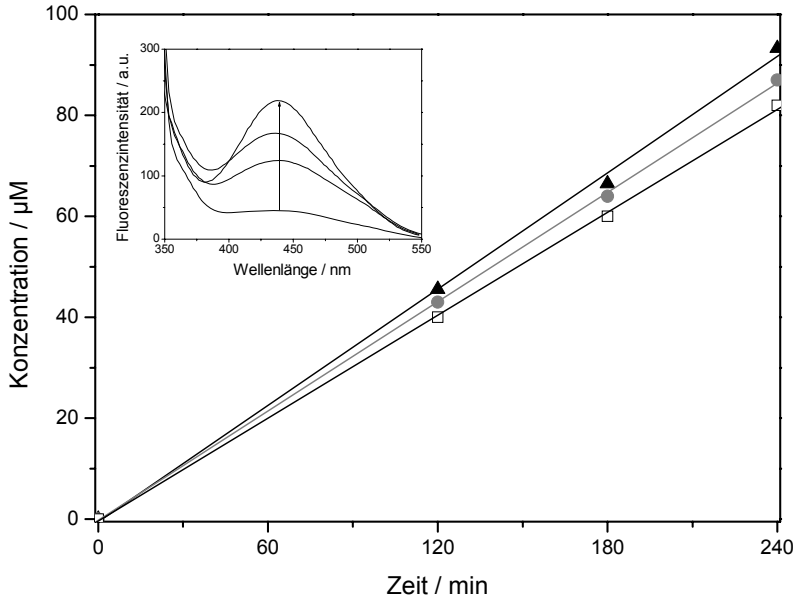


Abbildung 48: Konzentrationszunahme von Wasserstoffperoxid als Funktion der Belichtungszeit ((UV(A) Licht Intensität von 100 W m^{-2}, mit einem Cut-Off Filter $\lambda > 360$ nm) mit 0.25 mg Hämatit-Nanopartikeln (□), Hämatit-Nanopartikel beladen mit 1 Gew.-% Pt (●) und Hämatit-Nanopartikeln beladen mit 5 Gew.-% Pt (▲), aus Fluoreszenzmessungen der Dimerisation von *p*-Hydroxyphenylessigsäure (1052 µM) in Gegenwart von Meerrettichperoxidase. Die eingefügte Graphik zeigt die spektralen Änderungen der Fluoreszenz während der Belichtungszeit von Hämatit-Nanopartikeln beladen mit 5 Gew.-% Pt (in Anwesenheit von 2,6-Dichlorindophenol).

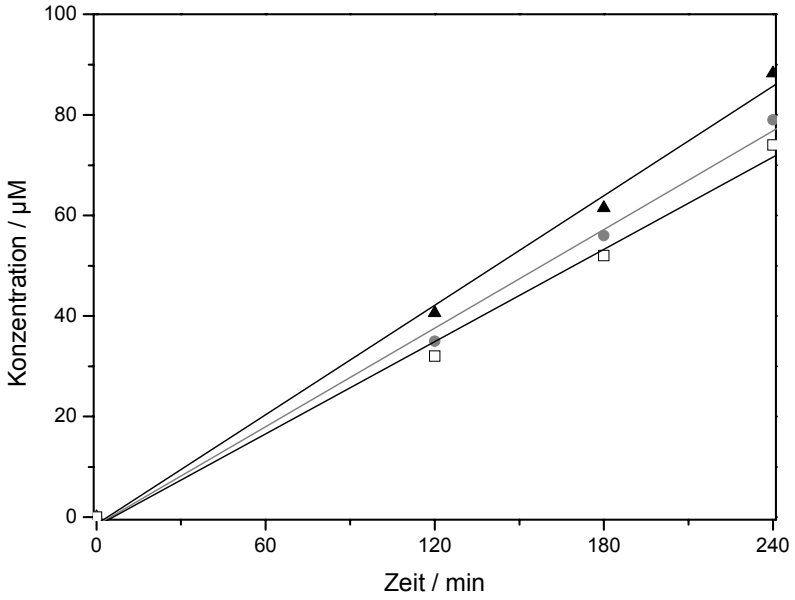


Abbildung 49: Konzentrationszunahme von Wasserstoffperoxid als Funktion der Belichtungszeit ((UV(A) Licht Intensität von 100 W m^{-2}, mit einem Cut-Off Filter $\lambda > 360$ nm) mit 0.25 mg Hämatit-Nanodrähten (□), Hämatit-Nanodrähten beladen mit 1 Gew.-% Pt (●) und Hämatit-Nanodrähten beladen mit 5 Gew.-% Pt (▲), aus Fluoreszenzmessungen der Dimerisation von p-Hydroxyphenylessigsäure (1052 µM) in Gegenwart von Meerrettichperoxidase (in Anwesenheit von 2,6-Dichlorindophenol).

Die gemittelten Photoneneffizienzen der Bildung der Oxidationsprodukte werden in **Abbildung 50** für die Hämatit-Nanopartikel dargestellt. Sie wurden berechnet aus Geschwindigkeitskonstanten für eine Kinetik nullter Ordnung (vgl. **Abbildung 44** und **Abbildung 48**). Die Dominanz der Wasserstoffperoxidbildung ist deutlich zu sehen. Zusätzlich zu diesen Daten ist auch jeweils die gemittelte Photoneneffizienz des DCIP-Abbaus mit angegeben. Die Anfangsphotoneneffizienzen für DCIP aus **Abbildung 39** und **Abbildung 40** bezieht sich nur auf den Anfang der Reaktion erster Ordnung. Deshalb sind diese Werte verglichen mit den Photoneneffizienzen der Reaktionen nullter Ordnung sehr hoch. Würde man in die Abbildungen für die gebildeten Stoffe Ausgleichsgeraden legen, so würden diese Geraden im Vergleich alle eine ähnliche Steigung aufweisen.

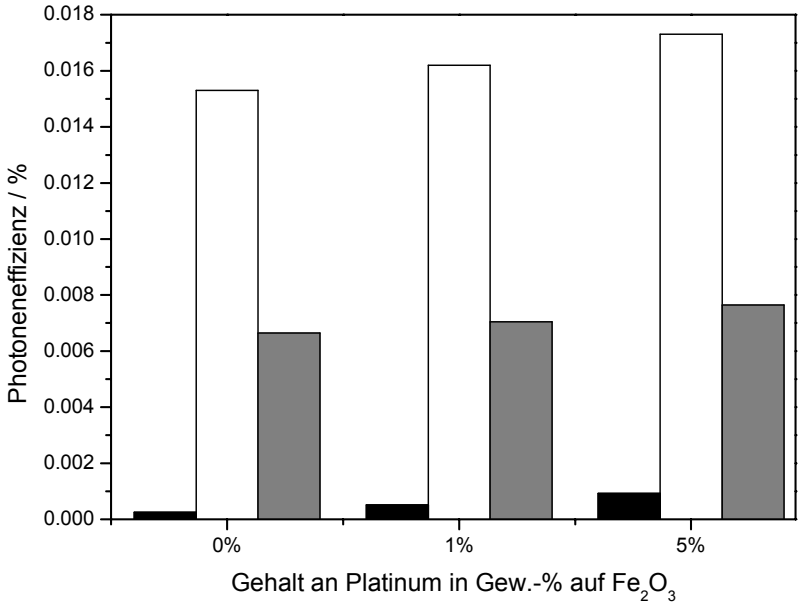


Abbildung 50: Einfluss verschiedener Platin-Beladungen von α-Fe_2O_3 Nanopartikeln auf die Photoneneffizienz der 7-Hydroxycumarinbildung durch Hydroxylradikale (schwarze Balken) aus **Abbildung 44** und die H_2O_2 Bildung (weiße Balken) berechnet aus den Fluoreszenzmessungen in **Abbildung 48**. Die Photoneneffizienz von DCIP (graue Balken) ergibt sich aus der Konzentrationsänderung über die Zeit.

Abbildung 51 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für die Hämatit-Nanodrähte und ihre jeweiligen Platinbeladungen.

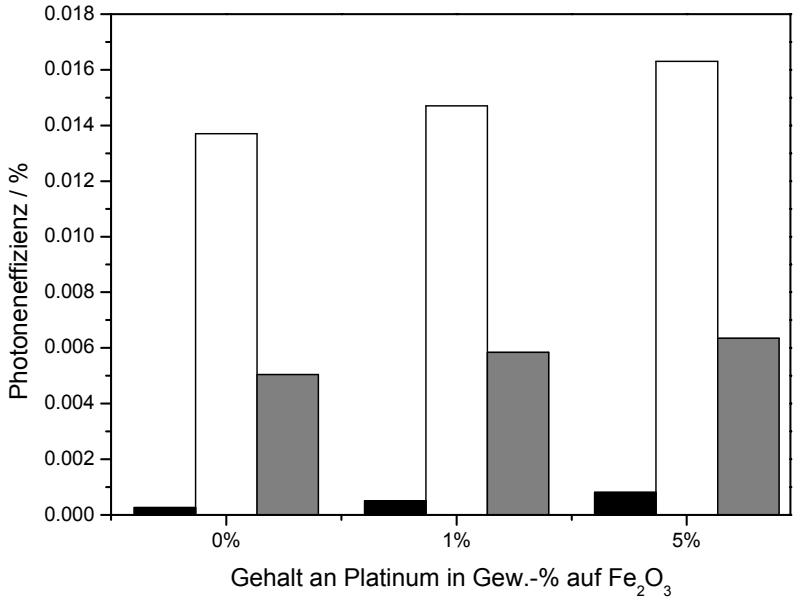


Abbildung 51: Einfluss verschiedener Platin-Beladungen von α-Fe_2O_3 Nanodrähte auf die Photoneneffizienz der 7-Hydroxycumarinbildung durch Hydroxylradikale (schwarze Balken) aus **Abbildung 45** und die H_2O_2 Bildung (weiße Balken) berechnet aus den Fluoreszenzmessungen in **Abbildung 49**. Die Photoneneffizienz von DCIP (graue Balken) ergibt sich aus der Konzentrationsänderung über die Zeit.

In **Tabelle 13** sind noch einmal alle Photoneneffizienzen und ihre Standardabweichungen zusammengefasst.

Tabelle 13: Photoneneffizienzen von 0,25 mg Hämatit-Nanomaterialien (Nanopartikel = NP, Nanodrähte = ND) in Lösung mit und ohne Platinbeladung für die Oxidation zu 7-Hydroxycumarin aus den Fluoreszenzmessungen von 1×10^{-4} M Cumarin; die Oxidation von *p*-Hydroxyphenylessigsäure mithilfe von Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Meerrettichperoxidase und die Reduktion von 5×10^{-5} M 2,6-Dichloroindophenol in Wasser und 1×10^{-2} M Kaliumnitrat bestrahlt mit UV(A)-Licht mit einer Intensität von 100 W m^{-2} unter Verwendung eines Cut-Off-Filter $\lambda > 360$ nm. Der Wert SD (von englisch standard deviation) gibt die dazugehörigen Standardabweichungen der gemittelten Photoneneffizienzen an.

Probenmaterial	7-Hydroxycumarin		Wasserstoffperoxid		2,6-Dichlorindophenol	
	PE / %	SD / %	PE / %	SD / %	PE / %	SD / %
NP α-Fe_2O_3	$2{,}5 \times 10^{-4}$	$1{,}5 \times 10^{-6}$	$1{,}5 \times 10^{-2}$	$2{,}0 \times 10^{-4}$	$6{,}7 \times 10^{-3}$	$2{,}0 \times 10^{-5}$
NP α-Fe_2O_3 + 1% Pt	$5{,}2 \times 10^{-4}$	$1{,}0 \times 10^{-6}$	$1{,}6 \times 10^{-2}$	$1{,}0 \times 10^{-4}$	$7{,}1 \times 10^{-3}$	$2{,}5 \times 10^{-5}$
NP α-Fe_2O_3 + 5% Pt	$9{,}3 \times 10^{-4}$	$1{,}5 \times 10^{-6}$	$1{,}7 \times 10^{-2}$	$1{,}5 \times 10^{-4}$	$7{,}7 \times 10^{-3}$	$3{,}0 \times 10^{-5}$
ND α-Fe_2O_3	$2{,}6 \times 10^{-4}$	$2{,}5 \times 10^{-6}$	$1{,}4 \times 10^{-2}$	0	$5{,}1 \times 10^{-3}$	$2{,}5 \times 10^{-5}$
ND α-Fe_2O_3 + 1% Pt	$5{,}0 \times 10^{-4}$	$3{,}0 \times 10^{-6}$	$1{,}5 \times 10^{-2}$	$1{,}5 \times 10^{-4}$	$5{,}9 \times 10^{-3}$	$1{,}0 \times 10^{-5}$
ND α-Fe_2O_3 + 5% Pt	$8{,}2 \times 10^{-4}$	$2{,}0 \times 10^{-6}$	$1{,}6 \times 10^{-2}$	0	$6{,}4 \times 10^{-3}$	$2{,}5 \times 10^{-5}$

4.4 Photoelektrochemische Wasserspaltung

Wird Hämatit nicht in kolloidaler Form als Nanopartikel-Ensemble genutzt, sondern als dünner Film auf ein geeignetes Trägermaterial aufgebracht, so besteht die Möglichkeit, durch Lichteinstrahlung generierte Photoelektronen aus dem Leitungsband in einen äußeren Stromkreis abzuziehen. Der Einsatz von Photoanoden aus Hämatit ermöglicht so die direkte Umwandlung von Licht in Photospannung oder Photostrom. Je größer die von der Photoelektrode zur Verfügung gestellte Photostromdichte ist, desto mehr Wasserstoff kann an der kathodischen Seite entwickelt werden. Aus einer Photostromdichte von 1 mA cm^{-2} pro Sekunde könnten theoretisch 18,6 µmol h^{-1} bzw. 0,41 ml h^{-1} Wasserstoff pro Stunde gewonnen werden.[116] Um die erzeugten Hämatit-Filme auf ihre Eignung als Elektrodenmaterial zur Wasserspaltung zu untersuchen, wurden die Photoströme der O_2-Bildung in einem geeigneten PEC-Zellaufbau gemessen.[1] Die hierfür eingesetzte Messanordnung beschreibt Kapitel 3.5. An dieser Stelle werden aus Übersichtsgründen nur einige ausgewählte Stromdichte-Spannungs-

[1] Für die Mitwirkung bei der experimentellen Arbeit danke ich Manuel Fleisch (Diplomarbeit: „Photoelektrochemische Wasserspaltung an Hämatitelektroden“, Universität Hannover 2011).

Kennlinien gezeigt, weitere Kurven befinden sich im Anhang dieser Arbeit. Die erhaltenen Photostromdichten werden am Ende dieses Kapitels für ein Potential von 0.6 V in einer Übersicht zusammengefasst. Alle Elektroden wurden doppelt vermessen und auch doppelt präpariert.

Zu Beginn wurden alle hergestellten Filme bei 400 °C calciniert. Das führte jedoch bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht (Cut-Off-Filter für Wellenlängen unterhalb 420 nm) nur zu sehr niedrigen Photoströmen. Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Photostroms von der Calcinationstemperatur der Filme zeigte, dass bei höheren Herstellungstemperaturen deutlich größere Photoströme erreichbar waren. Deshalb wurde ab diesem Zeitpunkt damit begonnen, alle erzeugten Filme bei 700 °C zu calcinieren.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der bei 400 °C calcinierten Hämatit-Nanopartikel-Filme auf FTO-Glas sind in **Abbildung 52** im relevanten Potentialbereich von 0,0 V bis 0,7 V (O_2-Bildung) dargestellt. Die Beschichtung wurde via Dip-Coating aus kolloidaler Lösung erzeugt. Da die Elektroden eine Fläche von 1 cm^2 aufweisen, lassen sich die gemessenen Ströme direkt in Stromdichten umrechnen. Die angegebenen Werte wurden immer für eine Spannung von 0,6 V ermittelt.

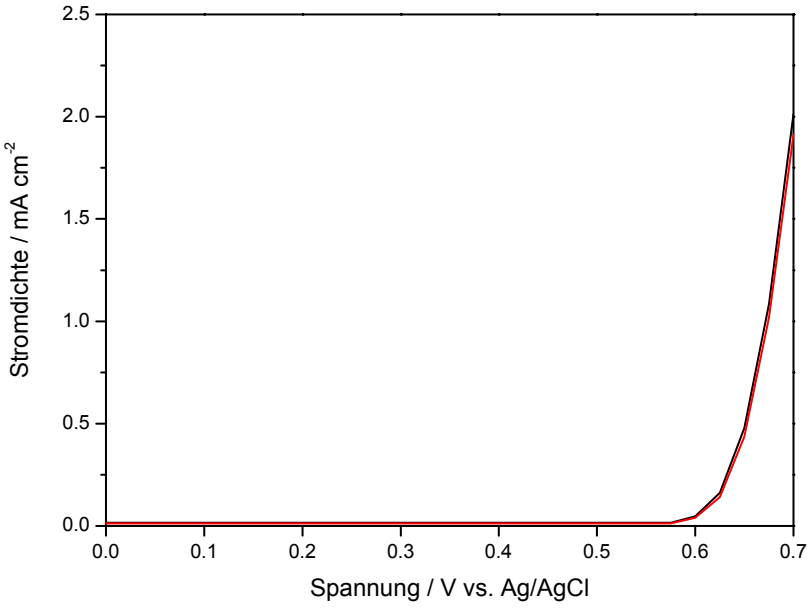


Abbildung 52: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Belichtung (schwarz) und im Dunkeln (rot) für Hämatit-Nanopartikel-Filme, erzeugt durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung, calciniert bei 400 °C, gemessen in 1 M NaOH bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

Es ist zu erkennen, dass die Kurven die jeweils unter Bestrahlung und im Dunkeln aufgezeichnet wurden, nahezu identisch verlaufen. Ab 0,58 V (gegen Ag/AgCl) ist dann

sowohl für den Photostrom als auch den Dunkelstrom der Einsatz der durch die angelegte externe Spannung erzwungenen Elektrolyse zu beobachten. Ein relevanter Photostrom wird hier nicht gemessen. Es wird nur eine kleine Photostromdichte von $6{,}8 \times 10^{-3}$ mA cm^{-2} nachgewiesen. Da dieses Resultat bei allen bei 400 °C calcinierten Materialien in ganz ähnlicher Größenordnung auftrat, wurde damit begonnen die Temperaturabhängigkeit der Photostromentwicklung von der Calcinationstemperatur zu untersuchen.

Abbildung 53 zeigt die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien für einen bei 700 °C calcinierten Hämatit-Nanopartikel-Film unter Bestrahlung. Zum besseren Vergleich sind auch die Dunkelstromdichten gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der bei 700 °C getemperte Film mehr Strom bei Belichtung generiert, als der bei 400 °C calcinierte Film in **Abbildung 52**. Des Weiteren steigt bei dem bei höherer Temperatur erzeugtem Film die Dunkelstromdichtekurve deutlich flacher an, als sie es bei Filmen tut, die bei niedrigeren Calcinationstemperaturen hergestellt wurden.

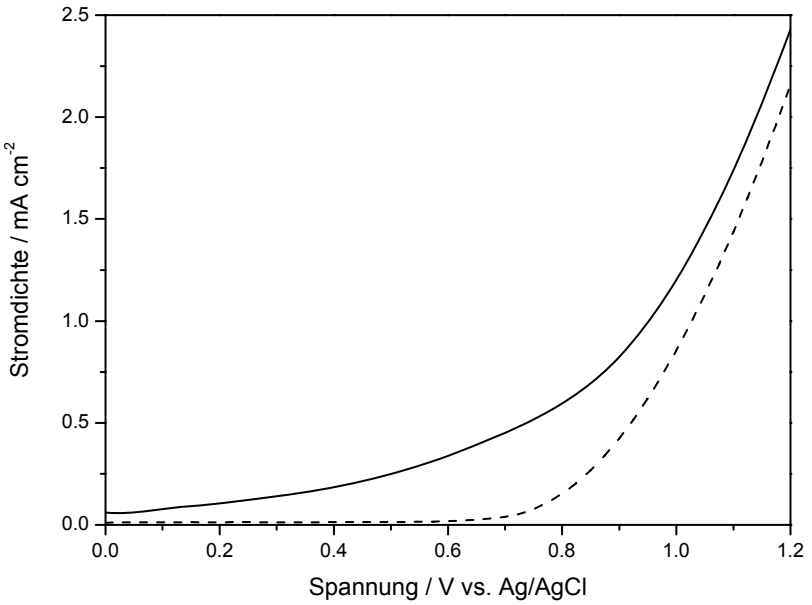


Abbildung 53: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Belichtung (durchgehende Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie) für Hämatit-Nanopartikel-Filme, erzeugt durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung, calciniert bei 700 °C, gemessen in 1 M NaOH bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

Gleichzeitig setzt ab -0,2 V (im Anhang befinden sich die vollständigen Stromdichte-Spannungs-Kurven – auch im negativen Spannungsbereich) gegen Ag/AgCl vergleichsweise früh ein signifikanter Photostrom ein (0,321 mA), der sich aus der Differenz der Dunkelstromkurve und der Strom-Spannungs-Kennlinie unter Bestrahlung ergibt. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden alle hiernach

präparierten Filme bei 700 °C calciniert. Da bei diesen Temperaturen die erzwungene Elektrolyse später einsetzt als sie es bei 400 °C calcinierten Hämatit-Nanopartikel-Filmen tut, wurde der Potentialbereich entsprechend auf 1,2 V erweitert.

Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien die für die Platinreihe (1 Gew.-% Platin und 5 Gew.-% Platin) erhalten wurden, sind im Vergleich mit einem unbeladenen Hämatit-Nanopartikel-Film in **Abbildung 54** dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass die gemessenen Stromdichten und deren Einsetzpunkte für alle Materialien sehr ähnlich und in der Größenordnung von reinem Hämatit sind. Eine Verbesserung der Photostromerzeugung durch eine Platinbeladung ist hier also nicht beobachtbar. Ab einem Potential von ca. 0,8 V vs. Ag/AgCl steigen die Dunkelstromdichten sehr stark an. Bei 1,2 V vs. Ag/AgCl liegen die Stromdichten zwischen 2 und 2,7 mA cm^{-2}. Im Vergleich dazu lag die Dunkelstromdichte bei den ohne Platin-Beladung hergestellten Nanopartikel-Proben immer unter 1,7 mA cm^{-2}.

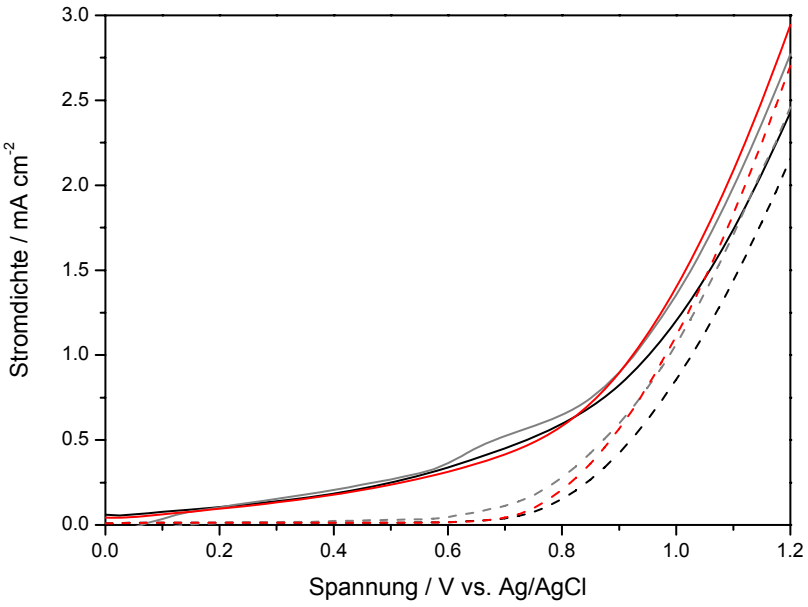


Abbildung 54: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Belichtung (durchgehende Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie) für Hämatit-Nanopartikel-Filme (schwarz), beladen mit 1 Gew-.% Pt (grau) und 5 Gew-% Platin (rot), erzeugt durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung, calciniert bei 700 °C, gemessen in 1 M NaOH bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der Nanodraht-Filme die nach der Syntheseroute von Vayssieres et al.[81] hergestellt wurden, zeigt **Abbildung 55**.

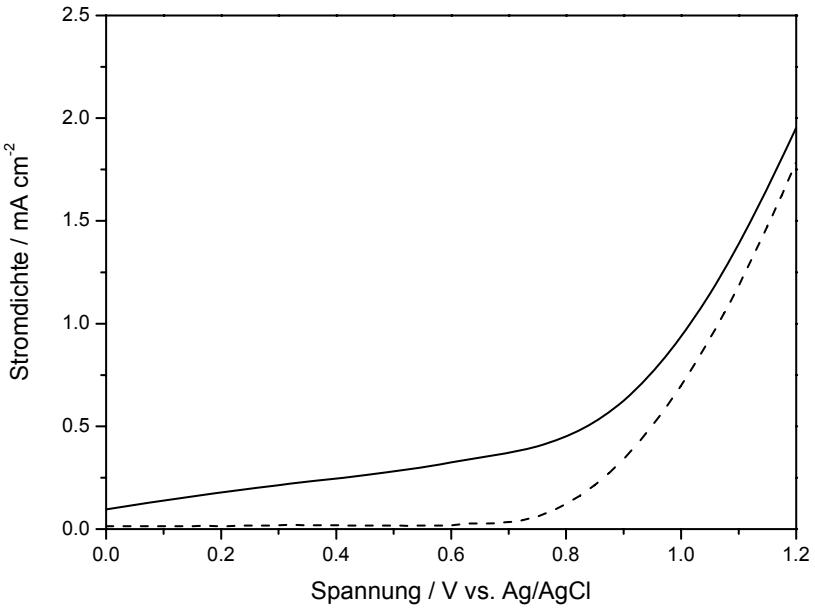


Abbildung 55: Strom-Spannungs-Kennlinien unter Belichtung (durchgehende Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie) von Hämatit-Nanodrähten auf FTO-Glas, erzeugt im Autoklaven bei 100 °C für 24 Stunden, calciniert bei 700 °C, gemessen in 1 M NaOH bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

Auch in diesem Fall liegt die gemessene Photostromdichte (0,305 mA cm^{-2}) in der Größenordnung der Hämatit-Nanopartikel-Filme bei 700 °C (0,321 mA cm^{-2}), die aus kolloidalen Lösungen dargestellt wurden.

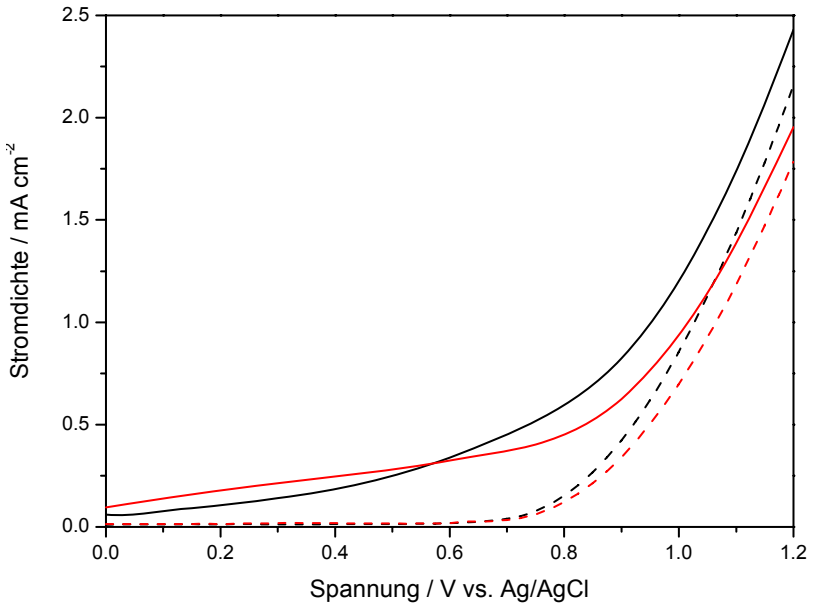


Abbildung 56: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Belichtung (durchgehende Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie) für Hämatit-Nanopartikel-Filme (schwarz) erzeugt durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung und Hämatit-Nanodrähten (rot) auf FTO-Glas, erzeugt im Autoklaven bei 100 °C für 24 Stunden calciniert bei 700 °C, gemessen in 1 M NaOH bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

Einen Vergleich dieser beiden Messungen wird in **Abbildung 56** gezeigt. Der Einsatzpunkt des Photostroms der Filmelektroden, die mit Nanodrähten beschichtet wurden, liegt bei -0.22 V vs. Ag/AgCl und ist folglich etwas kathodischer als der der Nanopartikel-Filme. Die Nanodraht-Morphologie scheint jedoch keine nennenswerte Erhöhung der Photoströme herbeizuführen.

Die erhaltenen Stromdichte-Spannungs-Kennlinien für die Platinreihe der Nanodraht-Elektroden (1 Gew.-% Platin und 5 Gew.-% Platin) im Vergleich zu einem unbeladenen Film aus Hämatit-Nanodrähten zeigt **Abbildung 57**. Diese Abbildung bestätigt, dass die gemessenen Stromdichten für alle Materialien sehr ähnlich und in der Größenordnung von den reinen Hämatit-Nanodraht-Filmen und somit auch der Hämatit-Nanopartikel-Filme sind. Eine Erhöhung der Photostromdichte-Erzeugung durch eine Platinbeladung ist ebenfalls nicht zu beobachten.

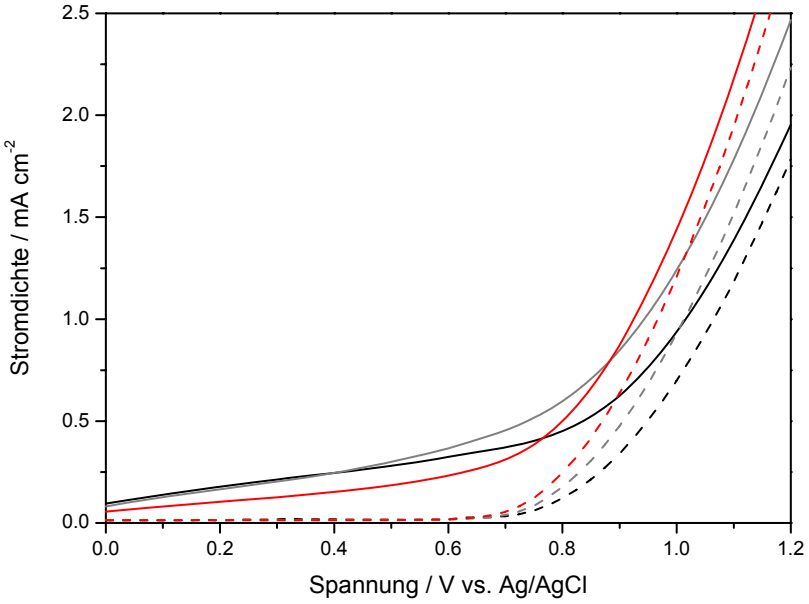


Abbildung 57: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Belichtung (durchgehende Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie) für Hämatit-Nanodraht-Filmen (schwarz), beladen mit 1 Gew-.% Platin (grau) und 5 Gew-.% Platin (rot), im Autoklaven bei 100 °C für 24 Stunden, calciniert bei 700 °C, gemessen in 1 M NaOH bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

Aus Gründen der Vergleichbarkeit soll **Tabelle 14** eine Übersicht über die relevanten vermessenen Materialien und die erreichten Photoströme geben. Da letzteres abhängig vom anliegenden Potential ist, werden alle Werte für 0,6 V gegen Ag/AgCl angegeben. Da sich alle Messungen immer auf eine bestrahlte Elektrodenfläche von einem Quadratzentimeter beziehen, entsprechen diese der Photostromdichte. Zusätzlich sind die Einsetzpunkte angegeben.

Tabelle 14: Übersicht der gemessenen Photostromdichten bei 0,6 V und ihre jeweiligen Einsatzpunkte vs. Ag/AgCl. Die Angaben beziehen sich auf Mehrfachmessungen der Elektroden bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

Probenmaterial	Morphologie	Temperatur	Photostromdichte / mA cm^{-2}	Einsatz des Photostroms / V vs. Ag/AgCl
α-Fe_2O_3	Nanopartikel	400 °C	$6{,}8 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-2}$	0,58
α-Fe_2O_3	Nanopartikel	700 °C	0,321 ± 0,060	-0,20
α-Fe_2O_3, 1% Pt	Nanopartikel	700 °C	0,316 ± 0,061	-0,17
α-Fe_2O_3, 5% Pt	Nanopartikel	700 °C	0,297 ± 0,102	-0,17
α-Fe_2O_3	Nanodrähte	700 °C	0,305 ± 0,045	0,27
α-Fe_2O_3, 1% Pt	Nanodrähte	700 °C	0,349 ± 0,174	-0,3
α-Fe_2O_3 5% Pt	Nanodrähte	700 °C	0,214 ± 0,046	-0,28

Die in **Tabelle 14** aufgeführten Photostromdichten sind die durchschnittlichen Photostromdichten (resultierend aus der Subtraktion der gemittelten Dunkelstromkurve von der gemittelten Strom-Spannungs-Kennlinie unter Bestrahlung bei 0,6 V) für den Mittelwert aus zwei Elektroden und deren Mehrfachbestimmungen. Die angegebene Standardabweichung resultiert aus der Standardabweichung der vermessenen bestrahlten Elektroden vom Mittelwert und anschließender Addition mit der Standardabweichung des Mittelwertes beider Elektroden im Dunkeln (jeweils bei einem Potential von 0,6 V).

Wie in **Abbildung 5** in Kapitel 2.1.2 gezeigt, können auch aus den Strom-Spannungs-Kurven die Werte für das Flachbandpotential erhalten werden. Für n-Halbleiter wie Hämatit werden sie am Wendepunkt des kathodischen Stroms abgelesen (siehe **Abbildung 5**). In den Abbildungen der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien in diesem Kapitel sind nur die für die Photoströme relevanten Bereiche angegeben. Daher sind die vollständigen Graphen (aus denen auch die Flachbandpotentiale abgelesen werden können) im Anhang dieser Arbeit abgebildet. Es sei noch angemerkt, dass sich die Flachbandpotentiale, die unter Belichtung bestimmt wurden, etwas von den aus den Dunkelstrommessungen erhaltenen Werten (wie bei den in dieser Arbeit durchgeführten Mott-Schottky Messungen) unterscheiden.[32] Dieses Phänomen kann dadurch erklärt werden, dass bei Belichtung Ladungstrennung auftritt und die Löcher zur Oberfläche des n-Halbleiters gelangen. Dadurch beeinflussen die Löcher an der

Halbleiteroberfläche die Kapazitätsmessungen – also die Potentialverteilung an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche. Im Dunkeln kommt es nicht zur Generierung von Elektron-Loch-Paaren, weshalb der Effekt hierbei nicht auftritt. In **Tabelle 15** werden die für die verschiedenen belichteten Elektroden ermittelten Flachbandpotentiale zusammengestellt.

Die Messungen wurden bei einem pH-Wert von 13,6 (NaOH) gegen Ag/AgCl durchgeführt. In der Tabelle sind zusätzlich noch die umgerechneten Flachbandpotentiale für pH 7 und pH 1 angegeben. Die Berechnung erfolgte wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben. Die ermittelten Positionen des Flachbandpotentials bei pH 1 entsprechen sehr genau den von Grätzel[40] angegebenen Leitungsband-Positionen (vgl. **Abbildung 2**).

Tabelle 15: Übersicht der ermittelten Flachbandpotentiale der Hämatit-Nanomaterial-Elektroden aus den aufgenommenen beleuchteten Strom-Spannungs-Kennlinien. Die Flachbandpotentiale wurden auf verschiedene Referenzelektroden und pH-Werte berechnet.

Probenmaterial	Morphologie	Temperatur	E_{FB} / V vs. Ag/AgCl pH 13,6	E_{FB} / V vs. NHE pH 7	E_{FB} / V vs. NHE pH 1
α-Fe_2O_3	Nanopartikel	400 °C	-0,39	0,21	0,56
α-Fe_2O_3	Nanopartikel	700 °C	-0,55	0,05	0,40
α-Fe_2O_3, 1% Pt	Nanopartikel	700 °C	-0,58	0,02	0,37
α-Fe_2O_3, 5% Pt	Nanopartikel	700 °C	-0,59	0,01	0,36
α-Fe_2O_3	Nanodrähte	700 °C	-0,52	0,08	0,43
α-Fe_2O_3, 1% Pt	Nanodrähte	700 °C	-0,56	0,04	0,39
α-Fe_2O_3 5% Pt	Nanodrähte	700 °C	-0,59	0,01	0,36

5 Diskussion

In diesem Kapitel erfolgt die Diskussion der Ergebnisse. Der Aufbau des Kapitels orientiert sich hierbei an der Gliederung des Ergebnisteils. Im ersten Abschnitt wird die Charakterisierung der hergestellten Hämatit-Nanomaterialien in Lösung und die der zugehörigen Filme diskutiert. Dies wurde bereits mit Einschränkungen in den entsprechenden Unterkapiteln im Ergebnis-Teil ausgeführt, da es an mancher Stelle unvorteilhaft gewesen wäre, Ergebnisse und Interpretation zu trennen. Hier sollen nun die Zusammenhänge beschrieben und diskutiert werden. Im zweiten Teil wird die Anwendung von Hämatit in der Photokatalyse erörtert, während im dritten Abschnitt die Diskussion zum Einsatz von Hämatit in der photoelektrochemischen Wasserspaltung geführt wird.

5.1 Charakterisierung der Hämatit-Nanomaterialien in Lösung und als Film

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist die Synthese verschiedener Hämatit-Morphologien und deren Beladung mit Platin-Nanopartikeln. Die unterschiedlichen Morphologien und die Beladung sind hierbei mit dem Ziel einer Verringerung der Ladungsträger-Rekombination erfolgt. Eine Dotierung mit Platin hätte nach Huda et al.[47] im Vergleich dazu durch das Einbringen von Zwischenenergienieveaus sowohl eine verringerte Bandlücke als auch eine verminderte Rekombinationsrate zur Folge.

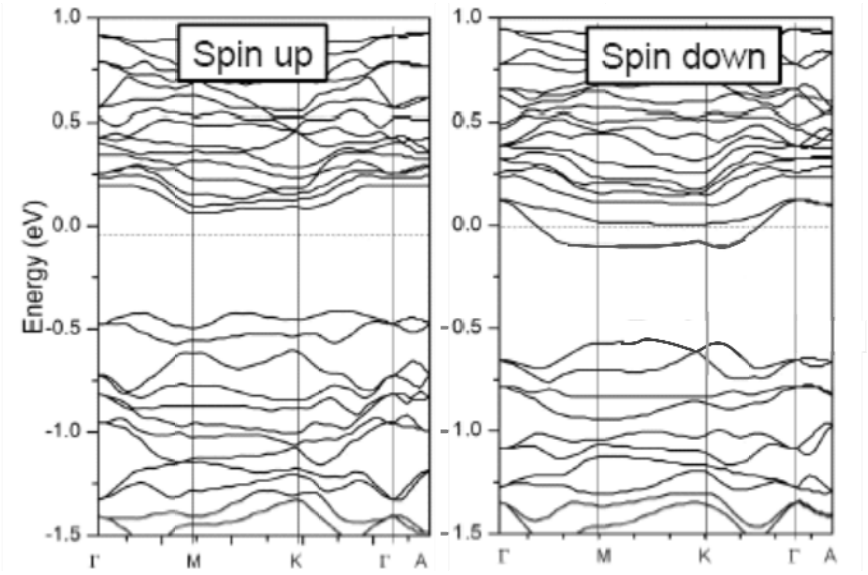


Abbildung 58: Berechnete Bandstruktur von Hämatit mit Platin Dotierung.[47]

Es sollte ebenfalls untersucht werden, ob Morphologieänderung oder die Platin-Beladung zu einer Veränderung der Bandlücke oder der Energiebänder führen.

Die Untersuchungen zur Kristallstruktur und zur optischen Absorption in Kapitel 4.1 beweisen, dass die Synthese nach Faust et al.[15] zuverlässig kolloidale Hämatit-Lösungen liefert, die mittels Dip-Coating auch zur Erzeugung von Hämatit-Nanopartikel-Filmen eingesetzt werden können. Die nach vierzig Tauchvorgängen erhaltenen Filme waren hierbei etwa 100 bis 150 nm dick. Die im REM und TEM untersuchten Partikel wiesen für gefriergetrocknete Pulver und bei 400 °C calcinierte Filme jeweils Durchmesser von 20 bis 30 nm (vgl. **Abbildung 14 a** und **Abbildung 25 A**) auf. Die durchschnittliche Partikelgröße aus DLS-Messungen lag etwas über den mit REM und TEM bestimmten Werten, da bei DLS-Messungen der hydrodynamische Durchmesser erhalten wird. Die Partikelgrößen entsprachen somit der erwarteten Größenordnung.[15] Die Oberfläche der so erzeugten Filme war allerdings nicht immer völlig homogen, da sich auf Grund der vielen Tauch- und Trocknungsschritte Risse auf der Oberfläche bildeten. Dieser Umstand ergab sich aus Volumenkontraktionen bei der Verdampfung des Lösungsmittels.

Die Synthese nach Vayssieres et al.[81] ist eine geeignete Methode zur Erzeugung nanoskaliger Hämatit-Drähte sowohl in Lösung als auch als Film. Unbefriedigend ist hierbei jedoch die Tatsache, dass die dargestellten Nanodraht-Filme ungeachtet der identischen Präparation teils stark variierende Qualitäten aufwiesen. Für die photoelektrochemischen Untersuchungen ist es notwendig, dass das abzuscheidende Material gut auf der Oberfläche des FTO-Substrats binden kann. Ansonsten würde man nicht den Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt untersuchen, sondern gegebenen falls auch die Grenzfläche leitfähiges-Substrat/Elektrolyt. Dies würde zu unauswertbaren Ergebnissen führen. Infolgedessen darf die Beschichtung beim Abspülen der Filme nicht abgetragen werden, da dies unbeschichtete Bereiche auf dem Substrat zurücklassen würde. Die Zeta-Potential Messung gibt somit wichtige Hinweise für die Haftung von Partikeln auf Oberflächen. Die größte Haftung ist dann gegeben, wenn Partikel und Substrat möglichst große Oberflächenladungen mit unterschiedlichen Vorzeichen aufweisen. Dies ist gerade für die Herstellung der Filme und Elektroden aus Hämatit-Nanomaterialen sehr aufschlussreich. Glas (Silica) hat ab pH 3 ein permanent ansteigendes negatives Zeta-Potential.[93] Die besten Beschichtungen mit Hämatit sollten demnach im Bereich von pH 5,5 bis ungefähr 7 entstehen (siehe Zeta-Potential-

Messung dargestellt in **Abbildung 18** aus Kapitel 4.1.2), bei dem das Zeta-Potential mit 45 mV am positivsten ist. Demnach sind im Grunde genommen ideale Bedingungen für eine gute Filmabscheidung gegeben. Die inhomogene Haftung der Schichten auf FTO-Glas könnte daher nur durch Reiniger-Rückstände während der Vorbehandlung des Substrates zustande kommen. Dies kann jedoch nachträglich nicht mehr nachvollzogen werden. Die im REM und TEM untersuchten Nanodrähte zeigten sowohl für gefriergetrocknete Pulver (**Abbildung 15**) als auch für bei 400 °C calcinierte Filme (**Abbildung 25 A** und **C**) Größenverteilungen von 20 bis 60 nm in der Breite und 200 bis 300 nm in der Länge. Auch hier lagen die durchschnittlichen DLS-Messwerte auf Grund des hierbei bestimmten hydrodynamischen Durchmessers etwas über den Ergebnissen aus den REM- und TEM-Aufnahmen.

Die Absorptionskante (siehe Kapitel 4.1.3) der Nanodraht-Lösung zeigte im Gegensatz zu der der Nanopartikel in Lösung einen Shift zu längeren Wellenlängen. Dieses Phänomen wird für derartige Lösungen auch in der Literatur beschrieben.[95] Es handelt sich dabei entweder um Streueffekte durch die Größe der Nanodrähte oder um existierende Zwischenniveaus in der Bandlücke.[96,97] Die Nanomaterial-Filme (**Abbildung 27** in Kapitel 4.2.3) wiesen angesichts der kompakten Schichten (bis zu 150 nm bei Partikel-Filmen und bis zu 300 nm bei Nanodraht-Filmen) höhere Absorptionsintensitäten auf, als es bei den 100 µM Lösungen (vgl. **Abbildung 19**) der Fall war. Der für die Filme bestimmte Absorptionskoeffizient von $5{,}4 \times 10^6\ cm^{-1}$ bestätigt die direkte Abhängigkeit der Absorption bzw. Transmission von der Schichtdicke. Die Absorptionsmessungen bestätigen sowohl für die Partikel als auch für die Drähte die für Hämatit typische Bandlücke von 2,2 eV. Somit hat die Morphologie der in dieser Arbeit erzeugten Nanomaterialien keine Änderung der Bandlücke und dementsprechend auch keine Veränderung des zur Anregung benötigten Photonenenergie-Betrages zur Folge.

Die Beladung der Proben mit Platin ergab durch TEM-Untersuchungen, dass die Edelmetall-Partikel 3 bis 5 nm groß sind. Auf den Hämatit-Partikeln liegen sie agglomeriert vor, während sie auf den Hämatit-Drähten homogen verteilt sind (vgl. **Abbildung 14 b** und **Abbildung 15 b**). Dies kann durch die unterschiedlichen Ionenstärken, die durch die verschiedenen Präparationsbedingungen von Partikeln und Drähten bedingt sind, begründet werden. So wurden bei den beladenen Nanopartikeln sowohl die Platin- als auch die Hämatit-Lösung erst nach der physikalischen Mischung

der beiden Suspensionen dialysiert (hohe Ionenstärke). Mit zunehmender Ionenstärke wird die Überschussladung reduziert, wobei die Aggregationsneigung der Partikel zunimmt.[117] Die Neigung Agglomerate zu bilden war somit bereits vor der Vermischung der beiden Lösungen vorhanden. Bei der Beladung der Nanodrähte dagegen, waren die Platin-Partikel bereits dialysiert (geringe Ionenstärke).

Die Schichtbildung der mit Platin beladenen Hämatit-Filme lieferte unterschiedliche Resultate. So wurden für Platin mit einem Fremdatomgehalt bis zu einem Gewichtsprozent Filme in der Qualität der reinen α-Fe_2O_3-Filme erzeugt. Dip-Coating aus Lösungen, die fünf Gewichtsprozent Platin enthielten, erzeugte deutlich ungleichmäßigere Filme, die geringe Schichtdicken (80 bis 100 nm) und teilweise unbeschichtete Areale aufwiesen. Durch die Zugabe eines Binders hätten möglicherweise bessere Ergebnisse erzielt werden können. Chemische Bindungen können durch die Cokondensation von funktionalisierten organischen Polymeren wie Pluronic F-127 ausgebildet werden.[118] Diese modifizieren als fixierter organischer Bestandteil das anorganische Netzwerk[119] und sorgen so für rissfreie Schichten.[120] Die Absorptionsspektren der beladenen Filme wiesen generell geringe Intensitäten auf (vgl.**Abbildung 28**). Dieses Phänomen wird auch von Kleiman-Shwarsctein et al. bei der Dotierung von Hämatit im Vergleich zu den reinen α-Fe_2O_3-Schichten beobachtet, ohne dafür eine Erklärung anzugeben.[101] Die geringere Absorptionsintensität bei den Filmen, die mit 5 Gew.-% Platin beladen wurden, ist durch die geringere Schichtdicke dieser Filme bedingt. Der bereits oben erwähnte Absorptionskoeffizient bestätigt dies auch in diesem Fall. So ergibt sich aus dem LAMBERT-BEERschen Gesetz (vgl. Formel (16)), das die Absorption mit geringerer Schichtdicke sinkt.

Um die Abhängigkeit des Photostroms von der Calcinationstemperatur des eingesetzten Hämatits zu untersuchen, wurden diverse Hämatit-Filme hergestellt und jeweils bei 400 bzw. 700 °C calciniert. Die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass Hämatit-Nanopartikel, wenn sie bei 400 °C calciniert werden, ihre erwartete[15] sphärische Gestalt und Größe (20 bis 30 nm) behalten (vgl. **Abbildung 25 A**). Bei einer Calcinationstemperatur von 700 °C sind die Partikel zwar noch zu erkennen, jedoch durch die hohe Temperatur deutlich vergrößert und zusammengesintert (vgl. **Abbildung 25 B**). Eine ähnliche Beobachtung wird auch für die erzeugten Nanodrähte gemacht. Sie verlieren durch Sinterprozesse ihre Struktur (vgl. **Abbildung 25 D**). Bei Betrachtung der Tauc-Plots der Filme fällt auf, dass die

Bandkante umso deutlicher hervortritt, je höher die Calcinationstemperatur ist. Dies deutet auf eine bessere Kristallinität der Proben hin. Die höheren Reflex-Intensitäten der XRD-Messungen bestätigen dies ebenfalls.

Der Vergleich der IPCE-Werte der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Elektroden aus Nanopartikeln und aus Nanopartikeln mit 5 Gew.-% Platin-Beladung zeigte eine deutlich höhere Effizienz (37 % bei 430 nm und 0,6 V angelegter Spannung), als die unter gleichen Bedingungen vermessenen Hämatit-Elektroden von McFarland et al.[11] (3,5 %). Andere Gruppen erhalten noch höhere IPCE-Werte als die in dieser Arbeit gemessenen Werte. Allerdings sind diese mit höheren Potentialen vermessen worden und zusätzlich noch mit Fremdatomen dotiert worden.[50] Die IPCE-Werte für Filme aus Nanodrähten sind generell sehr niedrig. So finden Wang et al.[104] bei einem angelegten Potential von 0,5 V nur IPCE-Werte von nur 0,02 %, während die von uns gemessenen Werte etwa 2 % betrugen. Beermann et al.[97] erreichen noch höhere Werte für Nanodrähte, wenn diese nicht wie hier durch die Elektrolyt/Elektroden Grenzfläche bestrahlt werden, sondern durch den „Rückseitenkontakt“, d.h., der Substrat (FTO)/Elektroden-Grenzfläche. Bei der Bestrahlung durch die Rückseite wird das Licht dicht am Rückseitenkontakt absorbiert, wodurch Ladungsträger entstehen, die gleich zum Potentiostaten „wandern“ können. Bei der hier angewandten Methode, die Probe durch die Elektrolyt/Elektroden Grenzfläche zu bestrahlen, kommt es zu Verlusten beim Transport der Elektronen von der äußeren Grenze der Nanodrähte bis hin zum Rückseitenkontakt.

Die in Kapitel 4.2.4 gemessenen Flachbandpotentiale aus den Mott-Schottky-Kapazitätsmessungen fielen im Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Werten um etwa 0,3 V zu positiv aus (0,66 bis 0,83 V bei pH 1 vs. NHE). Dies kann vielerlei Gründe haben. So bestimmt die Vorbehandlung der Elektroden, ob eine Elektrode raue oder glatte Oberflächen aufweist, was bei den Mott-Schottky-Messungen nachgewiesenermaßen zu unterschiedlichen Messergebnissen führen kann.[32] Darüber hinaus konnte kein unkompliziertes Ersatzschaltbild für das System entwickelt werden (maximal drei Impedanzelemente). Somit werden bei der Auswertung der Messungen nur die Kapazitäten eines theoretischen vorhandenen Kondensators im System verwendet. Dieser Sachverhalt ist jedoch auf Grund von existenten Widerständen in der Lösung und an der Halbleiter/Elektrolyt-Phasengrenze unrealistisch. Hinzu kommt die Tatsache, dass für die Mott-Schottky-Messungen die gleichen präparierten Elektroden

verwendet wurden, wie auch für die Versuche zur Wasserspaltung in Kapitel 4.4. Während für die zuletzt erwähnten Experimente geringe Schichtdicken von 100 nm (auf Grund kurzer Diffusionswege der Ladungsträger) von Vorteil sind, gilt dies jedoch nicht für die Impedanzmessungen. Liegt die Schichtdicke im Bereich der Raumladungszone (der Literatur zufolge ca. 100 nm),[49] so kann sich diese nicht vollständig ausbilden. Desweiteren ist es möglich, dass das System durch die geringe Schichtdicke nicht nur die Halbleiter/Elektrolyt Grenzfläche erfasst, sondern auch den Kontakt zwischen FTO-Glas und Hämatit. Dies würde eine weitaus schwierigere Interpretation eines Metall/Halbleiter/Elektrolyt Kontakts nötig machen. Die aus den Stromdichte-Spannungs-Kurven erhaltenen Flachbandpotentiale (die dazugehörige Diskussion befindet sich in Kapitel 5.3) ergeben glaubhaftere Werte. Die Leitungsbandpositionen der unterschiedlich präparierten Hämatit-Elektroden bei pH 1 entsprechen sehr genau denen, die Grätzel[40] ermittelt hat (vgl. **Abbildung 2**).

5.2 Photokatalyse

5.2.1 Reduktion von 2,6-Dichlorindophenol

Dieser Teilbereich der Arbeit hatte zum Ziel, einen photokatalytischen Abbautest zu entwickeln, mit dem die photokatalytische Aktivität von Hämatit nachgewiesen werden kann. Da Hämatit nicht das Potential besitzt Luftsauerstoff zu reduzieren, wurde stattdessen der Redoxindikator 2,6-Dichlorindophenol verwendet, dessen Redoxpotential eine Reduktion durch die in α-Fe_2O_3 photogenerierten Elektronen erlaubt.

Die Bestimmung des Flachbandpotentials aus den gemessenen Stromdichte-Spannungs-Kurven der Filme (siehe **Tabelle 15**) wird hier der Einfachheit halber auch auf die Hämatit-Nanomaterialien in Lösung übertragen. Unberücksichtigt bleibt dabei, dass die Elektroden eine Temperaturbehandlung erfahren haben, die Lösungen, aus nahe liegenden Gründen, jedoch nicht. Zusammen mit den vermessenen Bandlücken aus den Tauc-Plots bzw. der Kubelka-Munk-Funktion, lassen sich unter der Annahme, dass

$$E_{CB} = E_{FB} \tag{23}$$

und

$$E_{VB} = E_{FB} - E_g \tag{24}$$

gilt, die Positionen von Leitungs- und Valenzband bei beliebigen pH-Werten bestimmen. In **Abbildung 59** sind die Positionen der Bänder und die Redoxpotentiale von 2,6-Dichlorindophenol und H_2O/O_2 bei pH 7 (bei diesem pH-Wert wurde die Reaktion ausgeführt) angegeben. Durch diese Ergebnisse gelangt man zu dem Schluss, dass alle synthetisierten Hämatit-Proben in der Lage sein sollten, DCIP zu reduzieren und gleichzeitig Wasser zu oxidieren.

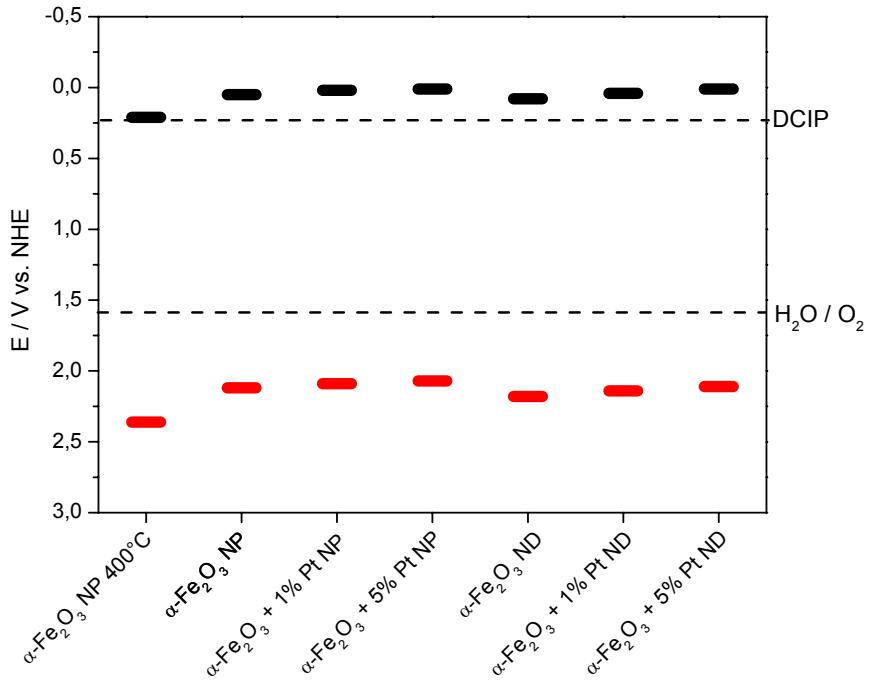


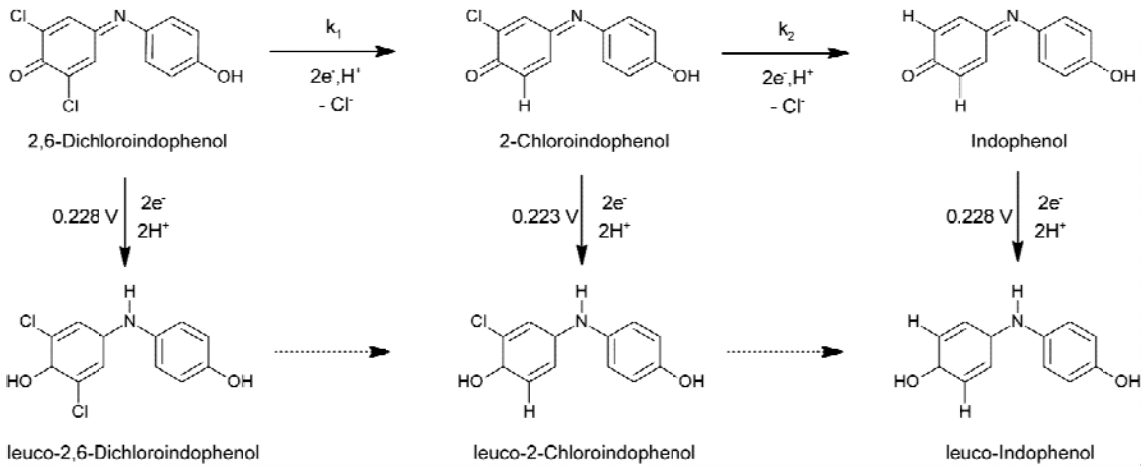
Abbildung 59: Energiebänderdiagramm der synthetisierten Nanomaterialien und der für die vorliegende Reaktion relevanten Redoxpotentiale bei pH 7 vs. NHE. Die Werte für die Leitungsbänder (schwarz) wurden den Ergebnissen der Flachbandpotential-Messungen der Strom-Spannungs-Kurven entnommen (vgl. **Tabelle 15**). Die Werte für die Valenzbänder (rot) ergeben sich aus diesen Werten und der Bandlückenbestimmung aus den Reflexionsmessungen (vgl. **Tabelle 8**).

Die durchgeführten Blindproben in Abwesenheit von Hämatit und in Gegenwart von Hämatit im Dunkeln zeigten keinen Abbau von 2,6-Dichlorindophenol im UV/VIS-Spektrum. Somit kann von einer photokatalytischen Umwandlung von DCIP durch photo-angeregtes Hämatit ausgegangen werden. Infolgedessen kann eine reduktive Dechlorierung der organischen Halogenverbindung durch elementares Eisen ausgeschlossen werden.[24]

Die Photoneneffizienzen der Reduktion wurden aus den Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion erster Ordnung berechnet. Die Anfangsphotoneneffizienzen liegen für die Hämatit-Partikel in einem Bereich zwischen 0,45 % ohne Platinbeladung und 3,4 % für Nanomaterialien mit 5 Gew.-% Platin (vgl. **Abbildung 39**). Dies stellt eine Verbesserung durch die Platinbeladung von beinahe 750 % dar. Eine ähnlich deutliche

Verbesserung wird auch für die Nanodrähte gefunden. Hier beträgt die Steigerung in etwa 680 %. Augenscheinlich ist das Platin somit der Grund für eine deutlich verbesserte photokatalytische Aktivität, indem die Rekombinationsrate der Ladungsträger verringert wird. Ähnliches wird von einer Reihe von Arbeitsgruppen gefunden.[46]

Im Gegensatz zu den HPLC-Untersuchungen, die keine Hinweise auf weitere entstandene Verbindungen neben 2-Chlorphenol und Indophenol gaben, zeigte das HPLC/MS-Spektrum neben dem Edukt und den dechlorierten Produkten auch die Bildung der drei leuko-Produkte. Daraus ergibt sich der in **Schema 3** zusammengefasste Reduktionsprozess. Die gestrichelten Reaktionspfeile schlagen dabei einen möglichen, aber unbewiesenen Reaktionsverlauf vor. Die in dem Schema angegebenen Redoxpotenziale bestätigen, dass die Reduktionsschritte durch Hämatit thermodynamisch durchführbar sind.



Schema 3: Photokatalytische Dechlorierung und Reduktionswege von 2,6-Dichlorindophenol. Die gestrichelten Reaktionspfeile geben einen möglichen aber unbewiesenen Reaktionsweg an. Die angegebenen Reduktionspotentiale für pH 7 wurden aus W. Mansfield Clark entnommen.[121]

Somit ist sowohl die von Mills et al.[111] nachgewiesene Generierung eines einzigen leuko-Produktes, als auch die von Bezděková et al. [113] berichtete Dechlorierung jede für sich betrachtet unzutreffend. Allerdings sind die von diesen Autoren untersuchten Systeme nicht vollständig analog zu dem hier durchgeführten Experiment. Zum einen verwendeten beide Arbeitsgruppen Titandioxid als Photokatalysator und zum anderen untersuchten sie ihr Testsystem lediglich mittels UV/VIS-Spektroskopie. Somit ist es nicht ausgeschlossen, dass im Titandioxidsystem ebenfalls alle fünf Reduktionsprodukte entstehen. Da die hier nachgewiesenen farblosen leuko-Formen nur in Spuren vorhanden sind (und im Gegensatz dazu viel mehr 2-Chlorphenol bzw. Indophenol

entsteht), lässt sich die per UV/VIS-Spektroskopie beobachtete Entfärbung des 2,6-Dichloroindophenol (vgl. **Abbildung 37**) trotzdem adäquat auswerten. Das Abbauprodukt Indophenol weist in höheren Konzentrationen (ab 500 µM) eine schwach bräunliche Färbung auf. Bei Konzentrationen im Bereich von 50 µM erscheint es jedoch farblos. Es kann in diesem Konzentrationsbereich ausschließlich im UV-Bereich des Absorptionsspektrums detektiert werden. Zum Absorptionsbereich des Zwischenprodukts 2-Chlorphenol können indes keine Angaben gemacht werden, da es kaum Literaturwerte über diese Substanz gibt.

Die in **Abbildung 42** dargestellten Konzentrationen von DCIP und Indophenol wurden unter Verwendung eines nicht-linearen Levenberg-Marquardt-Algorithmus mit den oben genannten Modelgleichungen (Formel (20) bis (22)) gefittet. Damit wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 berechnet. Es wurden folgende Werte ermittelt: $k_1 = 2{,}54 \times 10^{-2}\ s^{-1}$ und $k_2 = 4{,}35 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. Der Wert für k_1 stimmt gut mit den aus **Abbildung 38** berechneten k_1 Werten überein. Aus dem Vergleich der erhaltenen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 folgt, dass der zweite Reaktionsschritt mindestens 6mal langsamer ist als der erste.

Die Abweichung von gemessener und berechneter Konzentration von 2,6-Dichlorindophenol in **Abbildung 42** nach längeren Reaktionszeiten, kann der Tatsache zugeschrieben werden, dass der zweite Reaktionsschritt auch Löcher verbrauchen kann und somit die Reaktionsrate verringert wird. Das geschieht dann, wenn es zu einer Rückreaktion von 2-Chlorphenol zu DCIP kommt. Das für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten angewandte Model berücksichtigt dies jedoch nicht und geht von einer konstanten Konzentration der Löcher aus.

$$r = kc_{h^+} + c_{DCIP} \quad \text{wobei} \quad kc_{h^+} = k' \tag{25}$$

Die Rückreaktion von 2-Chlorphenol zu DCIP durch atmosphärischen Sauerstoff ist jedoch keine hinreichende Erklärung dafür, dass die berechnete Kinetik erster Ordnung für die 2-Chlorindophenol-Bildung nicht exakt passt. Bekanntermaßen haben Mills et al.[111] gezeigt, dass es viele Stunden in der Dunkelheit dauert, bevor die Färbung der Reaktionslösung auch nur teilweise zurückkehrt.

5.2.2 Oxidationsprozess

Anfängliche Versuche wurden zusätzlich zu 2,6-Dichlorindophenol und den Hämatit-Nanomaterialien in Gegenwart von 100 µM Phenol als oxidierbare Spezies durchgeführt. Phenol wird häufig als Modelsubstanz für photokatalytische Abbauprozesse verwendet.[69,80,122] Phenol wird zuerst zu Hydrochinon und anschließend zu Benzochinon und zu Benzkatechin oxidiert. Folglich ist zu erwarten, dass die Phenolkonzentration im Verlauf des Experiments sinkt, während die der Abbauprodukte ansteigen sollte. Jedoch wurden im Verlauf der Bestrahlung nur geringe Änderungen der Anfangskonzentration von Phenol beobachtet. Entsprechend wurden nur unwesentliche Mengen Abbauprodukt (4 µM Hydrochinon nach 4 Stunden Beleuchtungszeit mit Hämatit-Nanopartikeln beladen mit 5 Gew.-% Platin) gebildet. Auf den ersten Blick stehen diese Resultate im Widerspruch zu früheren Studien. Jedoch unterscheiden sich die experimentellen Bedingungen, die hier eingesetzt wurden, beträchtlich von denen anderer Arbeitsgruppen, was diese offensichtlichen Unterschiede erklärt. Die Menge des eingesetzten Photokatalysators war beispielsweise bei Gondal et al.[122] und Pradhan et al.[69] mindestens 120 % größer als in dieser Arbeit. Zusätzlich wurden höhere Lichtintensitäten oder sogar Laser-Flash-Photolyse eingesetzt.[122] Pradhan et al.[69] erzielten ihre höchsten Aktivitäten mit platinbeladenen Nanodrähten. Pradhan erklärt den Vorteil gegenüber sphärischen Partikeln durch kanalisierte Transportprozesse im eindimensionalen Nanodraht, welche folglich die Elektron-Loch Rekombination senkt. Die in dieser Arbeit verwendeten Platin beladenen Nanodrähte zeigen jedoch keine erhöhten Photoaktivitäten im Vergleich mit den sphärischen Nanopartikeln. Die von Pradhan et al.[69] eingesetzte Hydrothermalsynthese wurde bei höheren Temperaturen und längerer Reaktionsdauer durchgeführt als es in dieser Arbeit der Fall war. Die Nanodraht-Abmessungen waren indessen recht ähnlich. Abgesehen von den Laser-Flash Experimenten, war die Abbau-Effizienz von Phenol unter Verwendung von Hämatit immer sehr gering. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen deutlich, dass unter den gegebenen Umständen Phenol nicht der Elektronendonor ist. Da außer Wasser und Phenol keine anderen oxidierbaren Verbindungen anwesend gewesen sind und Phenol nachweislich kaum oxidiert wurde, wurde daher untersucht, inwiefern eine direkte Wasseroxidation hier als anodischer Teilprozess abläuft.

Tabelle 16: Mögliche Reaktionswege für die Reduktion von DCIP und die Oxidation von Wasser mit Hämatit als Photokatalysator, sowie Nachweisreaktionen für sowohl Hydroxylradikale als auch Wasserstoffperoxid.

Prozess	Reaktion	Nr.
Initiation	$\alpha\text{-}Fe_2O_3 + h\nu \rightarrow e^-_{CB} + h^+_{VB}$	(26)
	$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$	(27)
Erster Reduktionsschritt von DCIP mit e^-	$e^-_{CB} + DCIP \rightarrow CIP^\bullet + Cl^-$	(28)
	$CIP^\bullet + e^-_{CB} + H^+ \rightarrow CIP$	(29)
Bildung von $^\bullet OH$ und H_2O_2	$h^+_{VB} + OH^-_{aq} \rightarrow {}^\bullet OH_{surf}$	(30)
	$^\bullet OH_{surf} + {}^\bullet OH_{surf} \rightarrow H_2O_2$	(31)
	$^\bullet OH_{surf} \rightleftharpoons {}^\bullet OH_{aq}$	(32)
Nachweisreaktionen für $^\bullet OH$ und H_2O_2	$^\bullet OH_{aq} + \text{Cumarin} \rightarrow \text{7-Hydroxycumarin}$	(33)
	$H_2O_2 + \text{PHPA} + \text{Peroxidase} \rightarrow 2H_2O + \text{PHPA-Dimer}$	(34)
Bildung von $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$	$h^+_{VB} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H^+_{aq}$	(35)
	$HO_2^\bullet \rightleftharpoons O_2^{\bullet-} + H^+_{aq}$	(36)
	$HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} + H^+_{aq} \rightarrow O_2 + H_2O_2$	(37)
Erster Reduktionsschritt von DCIP mit $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$	$HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-} + DCIP \rightarrow CIP^\bullet + Cl^- + (O_2 + H^+_{aq})/O_2$	(38)
	$HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-} + CIP^\bullet \rightarrow CIP + (O_2 + H^+_{aq})/O_2$	(39)
Photo-Fenton	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	(40)
	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow {}^\bullet OH + OH^- + Fe^{3+}$	(41)

Wie aus **Abbildung 48** und **Abbildung 49** ersichtlich ist, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration von 7-Hydroxycumarin und der UV(A) Bestrahlungszeit für die Cumarin enthaltenden Lösungen, die außerdem Hämatit-Nanomaterialien und 2,6-Dichlorindophenol beinhalten. Die 7-Hydroxycumarin-Bildung wird nur beobachtet, wenn die Lösung belichtet wurde und zusätzlich Hämatit sowie. 2,6-Dichlorindophenol anwesend war. Diese Resultate lassen vermuten, dass 7-Hydroxycumarin durch die Reaktion des Cumarins mit $^{\bullet}$OH-Radikalen gebildet wird (vgl. Gleichung (33) in **Tabelle 16**), welche während der Photooxidation von Wasser (vgl. Gleichungen (30) und (32) in **Tabelle 16**) entstehen. Die lineare Zunahme lässt sich erklären, wenn davon ausgegangen wird, dass der reaktionsbestimmende Schritt die Bildung der Hydroxylradikale ist und nicht die Erzeugung von 7-Hydroxycumarin. Eine fortwährende Bildung der $^{\bullet}$OH-Radikale während des photokatalytischen Prozesses muss dabei berücksichtigt werden.

In Gegenwart von 100 µM Phenol wurde keine 7-Hydroxycumarin-Bildung beobachtet. Es wird angenommen, dass es sich dabei um eine Konkurrenzreaktion zwischen Phenol und Cumarin um die Hydroxylradikale handelt.

Wenn Wasser oxidiert wird, entstehen $^{\bullet}$OH, H_2O_2, $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ und letztendlich O_2.[123] Die Fluoreszenzinduktion von 7-Hydroxycumarin wird spezifisch durch Hydroxylradikale verursacht. Andere Radikale, wie $O_2^{\bullet-}$ und $HO_2^{\bullet}$ und auch H_2O_2 (gebildet durch die Interaktion zweier Hydroxylradikale), beeinflussen die verursachte Fluoreszenz kaum. Folglich kann die Erzeugung des fluoreszierenden Produktes 7-Hydroxycumarin der Reaktion zwischen photogenerierten $^{\bullet}$OH-Radikalen und Cumarin zugeschrieben werden.

Es besteht die Möglichkeit, dass Licht induzierte Löcher direkt mit Cumarin reagieren. Dabei würde ein Radikal-Kation gebildet werden, welches sofort über die Reaktion mit OH^-_{aq} in das beobachtete beständige hydroxylierte Produkt umgewandelt wird.[87] Allerdings kommt es vorzugsweise nur dann zu dieser Reaktion, wenn die Konzentration von Cumarin sehr hoch ist, also in einem Bereich von 1×10^{-1} - 10^{-2} M. Die Literatur beschreibt, dass aromatische Verbindungen viel schneller durch $^{\bullet}$OH-Radikale oxidiert werden, als durch photogenerierte Löcher – zumindest in der TiO_2 Photokatalyse.[87] Ist die Konzentration der aromatischen Verbindung auch noch sehr gering (weniger als 1×10^{-3} M), kann die Adsorption des Aromaten an die Oberfläche des Photokatalysators ebenfalls vernachlässigt werden. Dies spricht zusätzlich für eine

Oxidation durch $^{\bullet}OH_{aq}$ (vgl. Gleichung (33) in **Tabelle 16**).[124] Die durch UV-Licht verursachte Fluoreszenzintensität erhöht sich linear mit der Bestrahlungszeit (vgl. **Abbildung 48** und **Abbildung 49**). Infolgedessen ist die Konzentration der gebildeten $^{\bullet}OH$-Radikale, unter Berücksichtigung einer Reaktionskinetik nullter Ordnung, proportional zur Menge der beobachteten Photonen.

Auf Grund der Tatsache, dass in gaschromatographischen Messungen keine Sauerstoffbildung nachgewiesen werden konnte (vgl. Gleichung (37) bis (39) in **Tabelle 16**), ist der Current-Doubling Prozess aus Gleichung (35) und (36) in **Tabelle 16** unwahrscheinlich, obwohl $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ bessere Reduktionsmittel sind als während der Bestrahlung von α-Fe_2O_3 generierte Elektronen (vgl. Gleichung (26) in **Tabelle 16**). Die Reduktionsraten von Fe(III) zu Fe(II) auf Eisenoxid-Oberflächen werden durch Bestrahlung mit Licht erhöht.[125,126] Die in geringen Mengen als Photokatalysator eingesetzten Hämatit-Nanoteilchen konnten nach Versuchsende jedoch nicht isoliert, und auf Fe(II)-Anteile untersucht werden. Das Vorhandensein von Fe(II) auf Eisenoxid-Oberflächen ist grundlegend für eine hohe Aktivität gegenüber Reaktionen mit H_2O_2.[127] Der klassische Photo-Fenton Oxidationsprozess nutzt die Reaktion von wässrigem Fe(II) mit Wasserstoffperoxid, um Hydroxylradikale zu erzeugen, welche dann chemische Reaktionen ausführen können. Auf Grund der Tatsache, dass in dieser Arbeit nur geringe Mengen dieser Radikale ermittelt wurden, wird angenommen, dass die Photo-Fenton-Reaktion hier ein vernachlässigbarer Faktor ist.

Die Photoneneffizienzen des reduktiven Abbaus von 2,6-Dichlorindophenol stimmen gut mit den Ergebnissen des gleichzeitig gebildeten Wasserstoffperoxids überein. Die Werte sind in etwa halb so groß wie die der Photoneneffizienz der Bildung von H_2O_2, bedingt durch die Tatsache, dass parallel zur Peroxid-Bildung auch noch die Reduktion von 2-Chlorphenol zu Indophenol stattfindet.

5.3 Photoelektrochemische Wasserspaltung

Ein Bestandteil dieser Arbeit waren die photoelektrochemischen Untersuchungen, deren Ergebnisse in Kapitel 4.4 zusammengefasst sind. Bei den bei 700 °C calcinierten Hämatit-Nanopartikel-Elektroden wurden bedeutend höhere Photostromdichten (Faktor 500) festgestellt als bei den bei 400 °C calcinierten Elektroden. Sivula et al.[128], die ebenfalls ein solches Phänomen beobachteten, vermuteten, dass bei Temperaturen unter 650 °C nicht umgewandeltes Goethit dafür verantwortlich ist, dass Hämatit aus

wässrigen Systemen nur geringe Photoströme generieren kann. Sie begründeten dies damit, dass bereits geringe Mengen an Hydroxylgruppen einen signifikanten Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Hämatits haben. Eigene XRD-Untersuchungen lieferten jedoch keinen Hinweis auf das Vorhandensein von Goethit. Daher erscheint dieser Erklärungsansatz hier nicht relevant zu sein. Es wird viel mehr angenommen, dass die beobachtete Änderung der Hämatit-Morphologie durch die hohen Calcinationstemperaturen einen Einfluss auf die photoelektrochemischen Eigenschaften hat (vgl. **Abbildung 25**). So könnte die elektrische Leitfähigkeit des Materials durch Sinterungsprozesse verbessert worden sein. Ein weiterer Ansatzpunkt ist eine Wechselwirkung von Hämatit mit der Fluor dotierten Zinnoxidschicht des eingesetzten Glassubstrats. Aroutiounian et al.[129] beschreiben in einer Publikation von 2007, dass Zinn einen positiven Einfluss auf die photoelektrochemischen Eigenschaften von Hämatit hat. Es wird sowohl von einer Verbesserung der Leitfähigkeit als auch von besseren IPCE-Werten für Dotierungsgrade bis zu einem Prozent Zinn berichtet. Auch Fluor ist in der Lage die Leitungseigenschaften von Halbleitern zu verbessern.[130] Das mit Fluor dotierte Zinn(II)-oxid könnte daher in die Hämatitschicht diffundieren und dort, ähnlich einer Dotierung wirken.

Betrachtet man die im Anhang befindlichen Stromdichte-Spannungs-Kurven der Blindproben von reinen FTO-Elektroden, die jeweils bei 400 °C und 700 °C calciniert wurden, so fällt auf, dass bei den höher calcinierten Proben sowohl die Kurve unter Beleuchtung als auch die Dunkelkurve viel steiler und bereits bei geringeren Spannungen ansteigt. Dieser Umstand kann damit erklärt werden, dass der Widerstand von Fluor dotierten Zinnoxidschichten bei höheren Temperaturen steigt.[130] Es kann aber leider nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, dass dieser Effekt auch die Erklärung für die ansteigenden Photostromdichten der Hämatit-Elektroden ist. Dazu hätten Blindversuche durchgeführt werden müssen, bei denen nachträglich auf die bei 700 °C behandelten FTO-Substrate Hämatit aufgetragen und dann bei 400 °C calciniert wurde.

Die im Verlauf dieser Arbeit gemessenen Photostromdichten von etwa 0,34 mA cm^{-2} aus Sol-Gel-Versuchen sind geringer als die der aktuell höchsten ermittelten Photoströme von Kay et al.[50] (3 mA cm^{-2}). Allerdings wurde von diesen Autoren auch eine andere Beschichtungsmethode eingesetzt (APCVD engl. atmospheric pressure chemical vapor deposition), um die mit acht Molprozent Silicium dotierten Hämatit-Filme darzustellen. Souza et al.[131] haben nanostrukturierte Hämatit-Filme mittels Spin-

Coating hergestellt und erreichten dabei nur Photostromdichten von etwa 70 μA cm^{-2}. Der Vergleich gemessener Photostromdichten zwischen unterschiedlichen Arbeitsgruppen ist generell sehr schwierig. Gründe hierfür sind nicht exakt reproduzierbare Bedingungen oder unvollständige Angaben der Autoren. Dadurch, dass sehr viele Parameter wie Lichtintensität, eingesetzte Wellenlängenbereiche, Abstände der Elektroden zueinander, Zusammensetzung des Elektrolyten und die eingesetzten Referenzelektroden die Messungen beeinflussen, kann es zu großen Messabweichungen kommen. Ebenfalls ist die Angabe der angelegten Spannung relevant für die Höhe der Photostromdichten.

Die für die mit Platin beladenen Hämatit-Nanopartikel-Filme gemessenen Photostromdichten liegen alle in der Größenordnung des undotierten Hämatits (0,32 mA cm^{-2} bei 0,6 V angelegter Spannung) bei Calcinationstemperaturen von 700 °C (vgl. **Tabelle 14**). Für eine Dotierung mit Platin wurde jedoch von Hu et al.[11] eine Verbesserung der photoelektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Hämatit-Filme berichtet. Diese wurden allerdings elektrochemisch abgeschieden und dabei dotiert (und nicht wie in dieser Arbeit aus bereits mit Platin beladenen Partikeln gebildet). Generell ist festzuhalten, dass bei den in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen die Beladungen mit Platin oberhalb von einem Gewichtsprozent ein Problem darstellt, d.h., die erhaltenen Filme werden inhomogen und dünn. Es ist daher bemerkenswert, dass die Photoströme dieser Materialien trotz geringerer Generierung von Elektron-Loch-Paaren, in der gleichen Größenordnung wie die der homogenen Filme liegen.

Die gemessenen Photoströme der aus Hämatit-Nanodrähten dargestellten Filme entsprechen in etwa denen der unbeladenen Hämatit-Nanopartikel-Filme, die bei 700 °C calciniert wurden (siehe **Tabelle 14**). Im Vergleich zu den anderen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Materialien wurden bei den Nanodraht-Elektroden mit 1 Gew.-% Platin Beladung die höchsten Photostromdichten gemessen (0,349 mA cm^{-2}). Jedoch liegen auch alle anderen Werte nahezu in dieser Größenordnung. Daher konnte der prognostizierte Vorteil der Nanodrähte gegenüber den sphärischen Partikeln, die Elektron-Loch Rekombination durch kanalisierte Transportprozesse im eindimensionalen Nanodraht zu senken,[69] nicht eindeutig bestätigt werden. Es zeigt sich zudem, dass eine große Oberfläche allein nicht ausreicht, um hohe Photostromdichten zu erzielen. Möglicherweise besitzen die ca. 300 nm langen, kristallinen Nadeln zu

große Kontaktflächen untereinander. Wie auf der REM-Aufnahme in **Abbildung 25 C** zu sehen ist, haben sich auf den vertikal zur Substratoberfläche gewachsenen Nanodrähten noch kleinere Nanodrähte aus der autoklavierten Lösung angelagert. Dieser Umstand kann den interpartikulären Ladungstransport erschweren.

Die in dieser Arbeit bei einem Potential von 0,6 V gemessenen Photostromdichten von 0,349 mA cm^{-2} sind im Vergleich zur Arbeit von Sartoretti et al.[132] verhältnismäßig gering. Für Hämatit-Elektroden werden in dieser Publikation hohe Photostromdichten >0,5 A cm^{-2} aber erst für stark positive Polarisierungen >1,2 V vs. NHE bei einer Lichtintensität von 100 mW cm^{-2} erreicht.[132] Verantwortlich dafür, dass erst bei vergleichsweise starker Polarisierung hohe Photostromdichten erzielt werden, sind nach den Angaben der Autoren geringe Ladungsträger-Transferraten sowie hohe Elektron-Defektelektron-Rekombinationsraten.

Bei allen Proben, die bei 700 °C calciniert wurden, verschiebt sich der Einsatzpunkt des Photostromes zu kathodischeren Potentialen. Zwei Gründe kommen in Frage, um dieses Phänomen zu erklären. Zum einen sollte es (auch wegen der Beladung mit Platin) weniger Rekombinationszentren in diesen Filmen geben, wodurch die Rekombinationrate gesenkt würde. Diese Tatsache führt zum früheren Einsetzen des Photostroms.[44] Zum anderen kann durch das Injizieren von sehr vielen Elektronen in das Leitungsband des α-Fe_2O_3, sei es durch die Beladung mit Platin oder durch Dotierung mit Zinn aus dem FTO-Glas, das Fermi-Niveau angehoben werden. Dadurch steigt die Differenz zwischen dem Fermi-Niveau und dem Redoxpotential des Elektrolyten und somit auch die erreichbare Photospannung. Dies sollte ebenfalls zu einem früheren Einsetzen des Photostroms führen.[44]

Die hohen beobachteten Dunkelströme können ebenso durch zwei verschiedene Mechanismen erklärt werden. Zum einen kann es durch das metallische Platin auf der Oberfläche der Filme zu einem Kurzschluss der Elektrode kommen. Ein weiterer Grund ist die Korrosionsanfälligkeit von α-Fe_2O_3-Elektroden. Dieser bekannte Nachteil von Hämatit führt zu vergleichsweise hohen Dunkelströmen von 0,25 mA cm^{-2} bei Potentialen >1,6 V/RHE.[133]

Wenn man sich noch einmal die relative Lage der Bänder der Nanomaterial-Elektroden in Erinnerung ruft (**Abbildung 60**), so ist es leicht zu verstehen, warum gerade α-Fe_2O_3-

Nanopartikel-Elektroden, die bei 400 °C calciniert wurden, so niedrige Photoströme liefern.

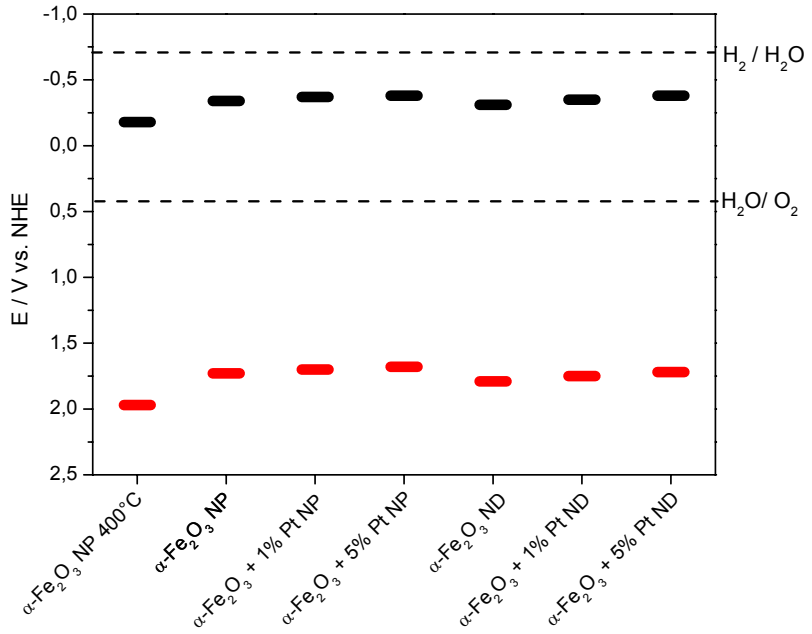


Abbildung 60: Energiebänderdiagramm der synthetisierten Nanomaterial-Elektroden und der für die Wasserspaltung relevanten Redoxpotentiale bei pH 13,6 vs. NHE. Die Werte für die Leitungsbänder (schwarz) wurden aus den Ergebnissen der Flachbandpotential-Messungen (vgl. **Tabelle 15**) aus den Strom-Spannungskurven entnommen. Die Werte für die Valenzbänder (rot) ergeben sich aus diesen Werten und der Bandlückenbestimmung aus den Reflexionsmessungen (vgl. **Tabelle 8**).

Die Lage des Leitungsbandes der bei 400 °C calcinierten Probe ist von allen untersuchten Materialien am anodischsten, so dass eine Injektion von Elektronen aus dem Leitungsband des α-Fe_2O_3 zum Wasser gerade bei diesem Material am unwahrscheinlichsten erscheint. Deswegen ist es überraschend, dass in diesem Fall überhaupt noch Photoströme beobachtet wurden, auch wenn diese vergleichsweise niedrig sind. Die Graphik (**Abbildung 60**) zeigt allerdings auch, dass alle hier untersuchten Proben aufgrund der Position ihrer Leitungsbänder nicht in der Lage sind, ohne Anlegen einer externen Spannung Wasser photoelektrochemisch zu spalten. Bei angelegter Spannung verschieben sich die Bandkanten zu negativeren Potentialen, so dass sowohl das Redoxpotential von H_2/H_2O, als auch das von H_2O/O_2 innerhalb der Bandlücke von Hämatit liegen.

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit hatte zum Ziel, das Halbleitermaterial Hämatit (α-Fe_2O_3) auf seine potentiellen Anwendungen in zwei Teilbereichen der Photoelektrochemie, der Photokatalyse und der photoelektrochemischen Wasserspaltung, zu untersuchen. Dazu wurden Hämatit-Nanomaterialien unterschiedlicher Morphologie hergestellt. Zur Reduzierung der Rekombinationsraten wurden die erzeugten Nanopartikel und Nanodrähte zusätzlich mit Platin-Partikeln (1 und 5 Gew.-%) beladen.

Die Ergebnisse aus den beiden Teilprojekten der Arbeit werden nun getrennt voneinander zusammengefasst und hinsichtlich zukünftiger Untersuchungen diskutiert.

Im ersten Teil der Arbeit wurde zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von Hämatit erstmalig die Testmethode der Dechlorierung von 2,6-Dichlorindophenol eingesetzt. Dazu wurden ausschließlich Lösungen der erzeugten Hämatit-Nanomaterialien verwendet.

Um die Partikelgrößenverteilung der eingesetzten Hämatit-Lösungen bestimmen zu können, wurden mittels REM- und TEM-Untersuchungen sowie der DLS-Methode Partikelgrößenbestimmungen durchgeführt. Hierbei ergaben sich für die kolloidalen Hämatit-Suspensionen durchschnittliche Partikelgrößen von 20 bis 30 nm,[15] während die Nanodrähte die erwartete bimodale Größenverteilung mit 20 bis 60 nm für den Querschnitt und 200 bis 300 nm für die Länge der Drähte aufwiesen. Ein Teil der Proben wurde zusätzlich mit Platin-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 3 bis 5 nm beladen. Auf den Hämatit-Partikeln liegen diese Platin-Partikel agglomeriert vor, während sie auf den Hämatit-Drähten homogen verteilt sind. Die Messung der UV/VIS-Absorptionsspektren (vgl. Kapitel 4.1.3) zeigte für die Lösungen der Hämatit-Nanomaterialien das typische Absorptionsverhalten. Die entsprechenden Reflexionsspektren bestätigten die erwartete Bandlücke von 2,2 eV.

In der Regel werden zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von Halbleitern Reaktionen untersucht, die eine Reduktion von Luftsauerstoff voraussetzen. Die Lage des α-Fe_2O_3 Leitungsbandes ist allerdings zu positiv, um diese Reaktion zu ermöglichen. Daher wurde hier die photokatalytische Reduktion des Redoxindikators 2,6-Dichlorindophenol entwickelt, um die Reaktivität der Leitungsbandelektronen zu messen. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, unter normalen

Umgebungsbedingungen in Anwesenheit von Luftsauerstoff mit dem Farbstoff zu arbeiten und seinen Abbau auch durch Farbänderungen verfolgen zu können.

Es konnte gezeigt werden, dass die Photoneneffizienten stiegen, wenn mehr Platin auf den Hämatit-Nanomaterialien abgeschieden wurde. Dabei erwiesen sich die Nanopartikel im Vergleich zu den Nanodrähten als die etwas aktivere Morphologie. Verglichen mit den unbeschichteten Hämatit-Proben konnten Effektivitätssteigerungen von über 750 % erreicht werden.

Der Mechanismus der photokatalytischen Reduktion von 2,6-Dichlorindophenol wurde in dieser Arbeit eingehend untersucht. Hierbei wurden sowohl die Dechlorierungsprodukte 2-Chlorphenol und Indophenol, als auch deren leuko-Formen nachgewiesen. Ausgehend von diesen erstmalig nachgewiesenen Produkten wurde ein entsprechender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen. Die Kinetik der zugrunde liegenden Dechlorierung wurde als Reaktion erster Ordnung bestimmt.

Die einzige oxidierbare Verbindung in diesem System ist Wasser. Auch hier wurden geeignete Nachweismethoden eingesetzt, um mögliche Oxidationsprodukte nachzuweisen. So wurde die Produktion von Hydroxylradikalen durch deren Reaktion mit Cumarin belegt. Die Bildung von Wasserstoffperoxid konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Die quantitative Analyse der Ergebnisse zeigt, dass hauptsächlich Wasserstoffperoxid gebildet wird. Die Stöchiometrie von Oxidation zu Reduktion ist präzise erfüllt. Die Kinetik der Oxidationsreaktionen ist nullter Ordnung. Andere Produkte wie $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ und Reaktionswege wie Current-Doubling und photo-Fenton konnten ausgeschlossen werden. Damit steht eine neue Methode zur Verfügung, die photokatalytische Aktivität von Materialien zu bestimmen, deren Leitungsbandelektronen nicht in der Lage sind, Sauerstoff zu reduzieren.

Der photoelektrochemischen Erzeugung von Sauerstoff durch die Hämatit-Nanomaterialien war der zweite Teilbereich dieser Arbeit gewidmet. Dazu wurden aus den synthetisierten Hämatit-Lösungen Elektroden gefertigt, an denen elektro- und photoelektrochemische Untersuchungen durchgeführt wurden.

Die durch das Dip-Coating-Verfahren (Nanopartikel) und in situ Wachstum (Nanodrähte) hergestellten Hämatit-Filme wurden jeweils bei 400 und 700 °C im Ofen calciniert.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der dargestellten Filme zeigten, dass die Nanomaterial-Filme die bei 400 °C calciniert wurden, dasselbe Aussehen und Größe der aus den Lösungen untersuchten Materialien aufweisen. Bei Temperaturen von 700 °C zeigte sich jedoch, dass die aus kolloidaler Lösung erzeugten sphärischen Partikeln sich vergrößern und zusammenzusintern. Im Fall der Nanodraht-Filme bilden sich korallenartige Verwachsungen aus. In allen Fällen ist Hämatit jedoch die einzige nachweisbare Eisenoxidphase.

Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der angefertigten Hämatit-Filme zeigen für alle Materialien einen interessanten Zusammenhang zwischen der Filmcalcinationstemperatur und den resultierenden Photoströmen, die innerhalb von 400 bis 700 °C mit steigenden Temperaturen zunehmen. Die genaue Ursache für dieses Verhalten konnte nicht geklärt werden. Darüber hinaus zeigte sich, dass die erhaltenen Photostromdichten der mit Platin beladenen Materialien in denselben Größenordnungen liegen, wie die Photoströme der undotierten Materialien. Die Nanodrahtfilme zeigen Photostromdichten ähnlich der Hämatit-Nanopartikel-Filme. Im Vergleich mit veröffentlichten Photostromdichten, die ebenfalls an Elektroden gemessen wurden, die mittels Sol-Gel hergestellt wurden, gehören die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zu den höchsten (0,34 mA cm^{-2} bei 0,6 V angelegter Spannung gegen Ag/AgCl).

Für eine effiziente Wasserspaltung müssten nach Vayssiers[58] Photostromdichten von etwa 10 mA cm^{-2} (entspricht einem Wirkungsgrad von 12,5 %) ohne angelegtes Potential und bei einer Lichtintensität von 100 mW cm^{-2} erreicht werden. Damit bleibt festzuhalten, dass in dieser Arbeit zwar photostromerzeugende Hämatit-Filme dargestellt werden konnten, aber diese auf Grund zu geringer Photostromdichten im Vergleich zu anderen Halbleiter-Materialien ungünstige Elektrodenmaterialien für die photoelektrochemische Wasserspaltung sind.

Es sind noch weitere Untersuchungen nötig, um zu klären, welchen Einfluss auf eine mögliche Effizienzsteigerung die Dotierung, die Größe der Partikel und damit die Größe der Gesamtoberfläche, die Beweglichkeit der Ladungen innerhalb einer Schicht oder die Anzahl an Defekten innerhalb der Partikel und an ihrer Oberfläche haben. Darüber hinaus wäre es interessant, Untersuchung von Rekombinationseffekten und Photostromsättigung durch lichtstärkenabhängige Photostrommessungen durchzuführen. Ebenso sollten die Photoströme in verschiedenen Elektrolyten und bei verschiedenen pH-Werten gemessen werden. Interessant wäre auch die Betrachtung der

resultierenden Hysteresekurve in Cyclovoltamogrammen. Diese Messmethode liefert Hinweise auf den vorliegenden Elektronentransfer.[116] So könnte diese Methode zeigen, ob die vermessenen Elektroden sowohl anodische als auch kathodische Photoströme zeigten, d.h. positive Photoströme bei positiven Potentialen und negative Photoströme bei negativen Potentialen (jeweils vom Umschlagspunkt gesehen). Die materialspezifische Eindringtiefe des Lichtes (Absorptionskoeffizient) sowie die ebenfalls materialspezifisch begrenzte Diffusionslänge der Ladungsträger in den Halbleiter-Kristalliten führen dazu, dass es für jede Materialklasse ein Optimum zwischen Elektroden-Schichtdicke und maximal erreichbarer Photostromdichte gibt. Daher sollten auch Schichtdickenveränderung vorgenommen werden, um daraus Aussagen zum Leistungsoptimum und zu möglichen Fehlerquellen treffen zu können.[44]

Literaturverzeichnis

(1) Das, D.; Veziroglu, T.N. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 13-28.

(2) Kamat, P.V. Meeting the clean energy demand: Nanostructure architectures for solar energy conversion. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2834-2860.

(3) *Verordnung über Fahrverbote und Geschwindigkeitsbegrenzungen für Motorfahrzeuge*; Bundesgesetzblatt 1973 Teil 1, 1973; p. 1676.

(4) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37-38.

(5) Zou, Z.G.; Ye, J.H.; Arakawa, H. Photocatalytic water splitting into H_2 and/or O_2 under UV and visible light irradiation with a semiconductor photocatalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* **2003**, *28*, 663-669.

(6) Zou, Z.G.; Arakawa, H. Direct water splitting into H_2 and O_2 under visible light irradiation with a new series of mixed oxide semiconductor photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, *158*, 145-162.

(7) Zou, Z.G.; Ye, J.H.; Sayama, K. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature* **2001**, *414*, 625-627.

(8) Yamakata, A.; Ishibashi, T.; Kato, H. Photodynamics of $NaTaO_3$ catalysts for efficient water splitting. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14383-14387.

(9) Abe, R.; Higashi, M.; Zou, Z.G. Photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 over R_3TaO_7 and R_3NbO_7 (R = Y, Yb, Gd, La): Effect of crystal structure on photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 811-814.

(10) Abe, R.; Higashi, M.; Sayama, K. Photocatalytic activity of R_3MO_7 and $R_2Ti_2O_7$ (R = Y, Gd, La; M = Nb, Ta) for water splitting into H_2 and O_2. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2219-2226.

(11) Hu, Y.S.; Kleiman-Shwarsctein, A.; Forman, A. Pt-doped alpha-Fe_2O_3 thin films active for photoelectrochemical water splitting. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3803-3805.

(12) Cesar, I.; Kay, A.; Martinez, A.G.; Gra, M. Translucent Thin Film Fe_2O_3 Photoanodes for Efficient Water Splitting by Sunlight: Nanostructure-Directing Effect of Si-Doping. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *2*, 4582-4583.

(13) Schrebler, R.; Llewelyn, C.; Vera, F.; Cury, P.; Muñoz, E.; Río, R.; Gómez Meier, H.; Córdova, R.; Dalchiele, E.A. An Electrochemical Deposition Route for Obtaining α-Fe_2O_3 Thin Films. *Electrochem Solid-State Lett.* **2007**, *10*, D95.

(14) Gondal, M.; Hameed, A.; Yamani, Z.; Suwaiyan, A. Production of hydrogen and oxygen by water splitting using laser induced photocatalysis over FeO. *Appl. Catal., A* **2004**, *268*, 159-167.

(15) Faust, B.C.; Hoffmann, M.R.; Bahnemann, D.W. Photocatalytic oxidation of sulfur-dioxide in aqueous suspensions of alpha-Fe_2O_3. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6371-6381.

(16) Cherepy, N.J.; Liston, D.B.; Lovejoy, J.A. Ultrafast studies of photoexcited electron dynamics in gamma- and alpha-Fe_2O_3 semiconductor nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 770-776.

(17) Björksten, U.; Moser, J.; Grätzel, M. Photoelectrochemical studies on nanocrystalline hematite films. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 858-863.

(18) Gardner, R.F.G.; Tanner, D.W.; Sweett, F. Electrical properties of alpha ferric oxide-II. *J. Phy. Chem. Solids* **1963**, *24*, 1183-1196.

(19) Wang, H.; Beermann, N.; Vayssieres, L.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.E. Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *71*, 231-243.

(20) Hahn, N.T.; Ye, H.C.; Flaherty, D.W. Reactive Ballistic Deposition of alpha-Fe_2O_3 Thin Films for Photoelectrochemical Water Oxidation. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1977-1986.

(21) Bielski, B.H.J.; Cabelli, D.E.; Arudi, R.L. Reactivity of HO_2/O_2 radicals in aqueous-solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*, 1041-1100.

(22) Abe, R.; Takami, H.; Murakami, N. Pristine simple oxides as visible light driven photocatalysts: Highly efficient decomposition of organic compounds over platinum-loaded tungsten oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7780-7781.

(23) Wardman, P. Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Rev. Data* **1989**, *18*, 1637-1755.

(24) Tratnyek, P.G.; Reilkoff, T.E.; Lemon, A.W.; Scherer, M.M.; Balko, B.A.; Feik, L.M.; Henegar, B.D. Visualizing Redox Chemistry: Probing Environmental Oxidation/Reduction Reactions with Indicator Dyes. *Chem. Educ.* **2001**, *6*, 172-179.

(25) Mills, A.; McGrady, M. A study of new photocatalyst indicator inks. *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *193*, 228-236.

(26) Serpone, N.; Emeline, V. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *Int. J. Photoenergy* **2002**, *4*, 91-131.

(27) Bahnemann, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Sol. Energy* **2004**, *77*, 445-459.

(28) Riedel, E. *Anorganische Chemie*; 5th ed. de Gruyter: Berlin [u.a.], 2002.

(29) Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The iron oxides*; 2nd ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

(30) Gerischer, H. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1677-1699.

(31) Wrighton, M.S. Photoelectrochemistry: Inorganic photochemistry at semiconductor electrodes. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 877.

(32) Rimmasch, J. Die Untersuchung von Ladungstransferprozessen an der Phasengrenzfläche Titandioxid/Elektrolyt, Hamburg, 1992.

(33) Hamann, C.H.; Vielstich, W. *Elektrochemie*; 4th ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2005.

(34) Morrison, S.R. *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*; Plenum Pr.: New York u.a., 1980.

(35) Pleskov, Y.V.; Gurevich, Y.Y. *Semiconductor Photoelectrochemistry*; Plenum Pr.: New York, N.Y., 1986.

(36) Bard, A.J.; Stratmann, M. *Semiconductor electrodes and photoelectrochemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.

(37) Thiruvenkatachari, R.; Vigneswaran, S.; Moon, I.S. A review on UV/TiO_2 photocatalytic oxidation process (Journal Review). *Korean J. Chem. Eng.* **2008**, *25*, 64-72.

(38) Schmickler, W. *Grundlagen der Elektrochemie*; Vieweg: Braunschweig [u.a.], 1996.

(39) Xu, Y.; Schoonen, M. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 543-556.

(40) Grätzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, *414*, 338-344.

(41) Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253-278.

(42) Kanani, N. *Galvanotechnik*; 2nd ed. Hanser: München [u.a.], 2009.

(43) Woodhouse, M.; Parkinson, B. Combinatorial approaches for the identification and optimization of oxide semiconductors for efficient solar photoelectrolysis. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 197-210.

(44) Thomalla, M. Entwicklung einer Nano-Komposit Solarzelle mit WS 2 Absorber, Freie Universität Berlin, 2007.

(45) Müller, R. *Grundlagen der Halbleiter-Elektronik*; 7th ed. Springer Berlin / Heidelberg, 1995.

(46) Tryk, D.; Fujishima, A.; Honda, K. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2363-2376.

(47) Huda, M.N.; Walsh, A.; Yan, Y.F.; Wei, S.; Al-Jassim, M.M. Electronic, structural, and magnetic effects of 3d transition metals in hematite. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 123712-1 - 123712-6.

(48) Lindgren, T.; Wang, H.L.; Beermann, N. Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *71*, 231-243.

(49) Memming, R. *Semiconductor electrochemistry*; Wiley-VCH: Weinheim [u.a.], 2001.

(50) Kay, A.; Cesar, I.; Grätzel, M. New benchmark for water photooxidation by nanostructured alpha-Fe_2O_3 films. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15714-15721.

(51) Wagemann, H.G.; Schmidt, A. *Grundlagen der optoelektronischen Halbleiterbauelemente*; Teubner Verlag, 1998; p. 111.

(52) Schmidt, U. *Professionelle Viedeotechnik*; Springer Berlin / Heidelberg, 2009; p. 356.

(53) McGregor, K.G.; Calvin, M.; Otvos, J.W. Photoeffects in Fe_2O_3 sintered semiconductors. *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 369.

(54) Yeh, L.-S.R.; Hackerman, N. Iron Oxide Semiconductor Electrodes in Photoassisted Electrolysis of Water. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 833-836.

(55) Kennedy, J.H.; Anderman, M.; Shinar, R. Photoactivity of Polycrystalline alpha-Fe_2O_3 Electrodes Doped with Group IVA Elements. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 2371-2373.

(56) Kennedy, J.H.; Shinar, R.; Ziegler, J.P. alpha-Fe_2O_3 Photoanodes Doped with Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 2307-2309.

(57) Shinar, R.; Kennedy, J.H. Photoactivity of doped alpha-Fe_2O_3 electrodes. *Solar Energy Materials* **1982**, *6*, 323-335.

(58) Vayssieres, L. *On solar hydrogen & nanotechnology*; Wiley (Asia): Singapore, 2009.

(59) Khan, S.U.M.; Zhou, Z.Y. Photoresponse of undoped and iodine-doped iron oxide thin film electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *357*, 407-420.

(60) Majumder, S.A.; Khan, S.U.M. Photoelectrolysis of water at bare and electrocatalyst covered thin film iron oxide electrode. *Int. J. Hydrogen Energy* **1994**, *19*, 881-887.

(61) Duret, A.; Grätzel, M. Visible light-induced water oxidation on mesoscopic alpha-Fe_2O_3 films made by ultrasonic spray pyrolysis. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17184-17191.

(62) Agrawal, A.; Chaudhary, Y.S. A new route to the synthesis of titanium-doped photosensitive haematite. *Current Science* **2003**, *85*, 371-374.

(63) Miyake, H.; Kozuka, H. Photoelectrochemical properties of Fe_2O_3-Nb_2O_5 films prepared by sol-gel method. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17951-6.

(64) Frank, S.N.; Bard, A.J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 303-304.

(65) Frank, S.N.; Bard, A.J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1484-1488.

(66) Kesselman-Truttmann, J.M.; Hug, S.J. Photodegradation of 4,4‘-Bis(2-sulfostyryl)biphenyl (DSBP) on Metal Oxides Followed by in Situ ATR-FTIR Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 3171-3176.

(67) Kormann, C.; Bahnemann, D.W.; Hoffmann, M.R. Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: α-Fe_2O_3, ZnO, TiO_2. *J. Photochem. Photobiol., A* **1989**, *48*, 161-169.

(68) Miyauchi, M.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2812-2816.

(69) Pradhan, G.K.; Parida, K.M. Fabrication, growth mechanism, and characterization of α-Fe_2O_3 nanorods. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 317-323.

(70) Li, L.; Koshizaki, N. Vertically aligned and ordered hematite hierarchical columnar arrays for applications in field-emission, superhydrophilicity, and photocatalysis. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2972-2978.

(71) Zhou, W.; Lin, L.; Wang, W.; Zhang, L.; Wu, Q.; Li, J.; Guo, L. Hierarchial Mesoporous Hematite with “Electron-Transport Channels” and Its Improved Performances in Photocatalysis and Lithium Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7126-7133.

(72) Tong, G.; Guan, J.; Zhang, Q. Goethite hierarchical nanostructures: Glucose-assisted synthesis, chemical conversion into hematite with excellent photocatalytic properties. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *127*, 371-378.

(73) Huang, X.; Guan, J.; Xiao, Z.; Tong, G.; Mou, F.; Fan, X. Flower-like porous hematite nanoarchitectures achieved by complexation–mediated oxidation–hydrolysis reaction. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *357*, 36-45.

(74) Pulgarin, C.; Kiwi, J. Iron Oxide-Mediated Degradation, Photodegradation, and Biodegradation of Aminophenols. *Langmuir* **1995**, *11*, 519-526.

(75) Bandara, J.; Mielczarski, J.A.; Lopez, A.; Kiwi, J. Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light Comparison with titanium oxide. *Appl. Catal., B* **2001**, *34*, 321-333.

(76) Leland, J.K.; Bard, A.J. Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5076-5083.

(77) Litter, M.; Navio, A. Comparison of the photocatalytic efficiency of TiO_2 , iron oxides and mixed Ti(IV)-Fe(III) oxides: photodegradation of oligocarboxylic acids. *J. Photochem. Photobiol., A* **1994**, *84*, 183-193.

(78) Pa, B.; Sharon, M. Preparation of iron oxide thin film by metal organic deposition from Fe(III)-acetylacetonate: a study of photocatalytic properties. *Thin Solid Films* **2000**, 83-88.

(79) Chun, H.; Yizhong, W.; Hongxiao, T. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere* **2000**, *41*, 1205-1209.

(80) Valenzuela, M.A.; Bosch, P.; Jiménez-Becerrill, J.; Quiroz, O.; Páez, A.I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe_2O_3 and $ZnFe_2O_4$. *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *148*, 177-182.

(81) Vayssieres, L.; Beermann, N.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A. Controlled Aqueous Chemical Growth of Oriented Three-Dimensional Crystalline Nanorod Arrays: Application to Iron(III) Oxides. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 233-235.

(82) Brugger, P.A.; Cuendet, P.; Grätzel, M. Ultrafine and specific catalysts affording efficient hydrogen evolution from water under visible light illumination. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2923-2927.

(83) Allmann, R. *Powder Diffraction*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2008.

(84) Kubelka, P.; Munk, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. Tech. Phys.* **1931**, *12*, 593-601.

(85) Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B* **1966**, *15*, 627-637.

(86) Gilbert, B.; Frandsen, C.; Maxey, E.; Sherman, D. Band-gap measurements of bulk and nanoscale hematite by soft x-ray spectroscopy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2009**, *79*, 1-7.

(87) Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Detection of active oxidative species in TiO_2 photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 207-210.

(88) Guilbault, G.G.; Brignac, P.J.; Juneau, M. Substrates for the fluorometric determination of oxidative enzymes. *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 1256-1263.

(89) Roller, T. Diindeno-Perylen als Absorber in organischen photovoltaischen Zellen, Univ., Diss., 2010 (Nicht für den Austausch): Stuttgart, 2010.

(90) JCPDS database no. 33-664. *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. -25* **1981**, *18*, 37.

(91) Pan, Z. Interactions of cationic dendrimers with hematite mineral. *Colloids Surf., A* **2004**, *238*, 123-126.

(92) Kumar, S.; Rawat, N.; Tomar, B.S.; Manchanda, V.K.; Ramanathan, S. Effect of humic acid on the sorption of technetium on hematite colloids using 95mTc and 96Tc as tracers. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2007**, *274*, 229-231.

(93) Esumi, K.; Idogawa, H.; Meguro, K. Mixed Colloidal Dispersions of Silica and Hematite. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2287-2290.

(94) Marusak, L. Optical absorption spectrum of hematite, α-Fe_2O_3 near IR to UV. *J. Phys. Chem. Solids* **1980**, *41*, 981-984.

(95) Zhang, Z.; Hossain, M.F.; Takahashi, T. Fabrication of shape-controlled α-Fe_2O_3 nanostructures by sonoelectrochemical anodization for visible light photocatalytic application. *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 435-438.

(96) Cao, J.; Kako, T.; Kikugawa, N.; Ye, J. Photoanodic properties of pulsed-laser-deposited α-Fe_2O_3 electrode. *J. Phys. D* **2010**, *43*, 325101.

(97) Beermann, N.; Vayssieres, L.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A. Photoelectrochemical Studies of Oriented Nanorod Thin Films of Hematite. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2456-2461.

(98) Sherman, D.M.; Waite, T.D. Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. *Am. Mineral.* **2000**, *70*, 1262-1269.

(99) Merziger, G.; Mühlbach, G.; Wille, D.; Wirth, T. *Formeln + Hilfen zur höheren Mathematik*; 3rd ed. Binomi: Springe, 1999.

(100) Selim, M. Electrical and optical properties of ferric oxide thin films prepared via a sol-gel method. *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 2123-2133.

(101) Kleiman-Shwarsctein, A.; Hu, Y.-S.; Forman, A.J.; Stucky, G.D.; McFarland, E.W. Electrodeposition of alpha-Fe_2O_3 doped with Mo or Cr as Photoanodes for Photocatalytic Water Splitting. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15900-15907.

(102) Glasscock, J.A.; Barnes, P.R.F.; Plumb, I.C.; Savvides, N. Enhancement of Photoelectrochemical Hydrogen Production from Hematite Thin Films by the Introduction of Ti and Si. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16477-16488.

(103) Hida, Y.; Kozuka, H. Photoanodic properties of sol-gel-derived iron oxide thin films with embedded gold nanoparticles: effects of polyvinylpyrrolidone in coating solutions. *Thin Solid Films* **2005**, *476*, 264-271.

(104) Wang, H.; Turner, J.A. Characterization of Hematite Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting in a Dual Photoelectrode Device. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, F173-F178.

(105) Camara, O.R.; Pauli, C.P.; Vaschetto, M.E.; Retamal, B.; Aquirre, M.J.; Zagal, J.H.; Biaggio, S.R. Semiconducting properties of TiO_2 films thermally formed at 400° C. *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 247-251.

(106) Di Paola, A. Semiconductor Properties of Passive Films on Stainless Steel. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 203-210.

(107) Schrebler, R.S.; Altamirano, H.; Grez, P.; Herrera, F.V.; Muñoz, E.C.; Ballesteros, L.A.; Córdova, R.A.; Gómez, H.; Dalchiele, E.A. The influence of different electrodeposition E/t programs on the photoelectrochemical properties of α-Fe_2O_3 thin films. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 6844-6852.

(108) Bishop, E. *Indicators*; Pergamon Press: Oxford [u.a.], 1972.

(109) Morosanova, E.I.; Marchenko, D.Y.; Zolotov, Y.A. Test determination of reducing agents using noncovalently immobilized quinonimine indicators. *J. Anal. Chem.* **2000**, *55*, 76-81.

(110) Tonomura, B.; Nakatani, H.; Ohnishi, M.; Yamaguchi-Ito, J.; Hiromi, K. Test reactions for a stopped-flow apparatus. Reduction of 2,6-dichlorophenolindophenol and potassium ferricyanide by L-ascorbic acid. *Anal. Biochem.* **1978**, *84*, 370-83.

(111) Mills, A.; McGrady, M.; Wang, J.; Hepburn, J. A Rapid Method of Assessing the Photocatalytic Activity of Thin TiO_2 Films Using an Ink Based on the Redox Dye 2,6-Dichloroindophenol. *Int. J. Photoenergy* **2008**, *2008*, 1-6.

(112) Sadik, W.A.; El-Demerdash, A.M.; Nashed, A.W. UV-Induced Decolorization of Indophenol by Heterogeneous Advanced Oxidation Processes. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2004**, *43*, 1649-1661.

(113) Bezděková, K.; Veselý, M.; Lapčík, L. Contribution to the Study of Quantum Efficiency of Photocatalytic Reaction of 2,6-Dichloroindophenol. *Chem. Papers* **1999**, *2*, 149-154.

(114) Schilke, B. Evidence for a conserved system for iron metabolism in the mitochondria of Saccharomyces cerevisiae. *Proc. Natl. Acad. Sci* **1999**, *96*, 10206-10211.

(115) Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*; 2nd ed. VCH: Weinheim [u.a.], 1996.

(116) Neumann, B. Entwicklung und Untersuchung einer photoelektrochemischen Membran für eine direkte Wasserstoffgewinnung aus wässrigen Elektrolyten, Freie Universität Berlin, 2007.

(117) Nirschl, H. Einfluss der Physikochemie auf die Abtrennung nanoskaliger Partikel aus Flüssigkeiten. *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 1797-1807.

(118) Wen, J.; Wilkes, G.L. Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol−Gel Approach. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1667-1681.

(119) Schubert, U.; Huesing, N.; Lorenz, A. Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010-2027.

(120) Schmidt, H. *Chemistry, spectroscopy and applications of sol-gel glasses*; Springer: Berlin [u.a.], 1992.

(121) Clark, W.M. *Oxidation-reduction potentials of organic systems*; William & Wilkins: Baltimore, 1960.

(122) Gondal, M.A.; Sayeed, M.N.; Alarfaj, A. Activity comparison of Fe_2O_3, NiO, WO_3, TiO_2 semiconductor catalysts in phenol degradation by laser enhanced photocatalytic process. *Chemical Physics Letters* **2007**, *445*, 325-330.

(123) Kormann, C.; Bahnemann, D.W.; Hoffmann, M.R. Photocatalytic production of hydrogen peroxides and organic peroxides in aqueous suspensions of titanium dioxide, zinc oxide, and desert sand. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 798-806.

(124) Goldstein, S.; Czapski, G.; Rabani, J. Oxidation of Phenol by Radiolytically Generated $^{\cdot}OH$ and Chemically Generated $SO_4^{\cdot-}$. A Distinction between $^{\cdot}OH$ Transfer and Hole Oxidation in the Photolysis of TiO_2 Colloid Solution. *J. Phy. Chem.* **1994**, *98*, 6586-6591.

(125) Siffert, C.; Sulzberger, B. Light-induced dissolution of hematite in the presence of oxalate. A case study. *Langmuir* **1991**, *7*, 1627-1634.

(126) Pehkonen, S.O.; Siefert, R.; Erel, Y.; Webb, S.; Hoffmann, M.R. Photoreduction of iron oxyhydroxides in the presence of important atmospheric organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2056-2062.

(127) Moura, F.; Oliveira, G.; Araujo, M.; Ardisson, J.; Macedo, W.; Lago, R. Highly reactive species formed by interface reaction between Fe0–iron oxides particles: An efficient electron transfer system for environmental applications. *Appl. Catal., A* **2006**, *307*, 195-204.

(128) Sivula, K.; Zboril, R.; Formal, F. Le; Robert, R.; Weidenkaff, A.; Tucek, J.; Frydrych, J.; Grätzel, M. Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7436-7444.

(129) Aroutiounian, V.; Arakelyan, V.; Shahnazaryan, G.; Hovhannisyan, H.; Wang, H.; Turner, J. Photoelectrochemistry of tin-doped iron oxide electrodes. *Sol. Energy* **2007**, *81*, 1369-1376.

(130) Gordon, R.G. Criteria for Choosing Transparent Conductors. *MRS Bull.* **2000**, *25*, 52-57.

(131) Souza, F.L.; Lopes, K.P.; Nascente, P.A.P.; Leite, E.R. Nanostructured hematite thin films produced by spin-coating deposition solution: Application in water splitting. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 362-368.

(132) Jorand Sartoretti, C.; Ulmann, N.; Alexander, B.D.; Augustynski, J.; Weidenkaff, A. Photoelectrochemical oxidation of water at transparent ferric oxide film electrodes. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *376*, 194-200.

(133) Khan, S.U.M.; Akikusa, J. Photoelectrochemical Splitting of Water at Nanocrystalline n-Fe_2O_3 Thin-Film Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7184-7189.

Anhang

Reflexionsspektren

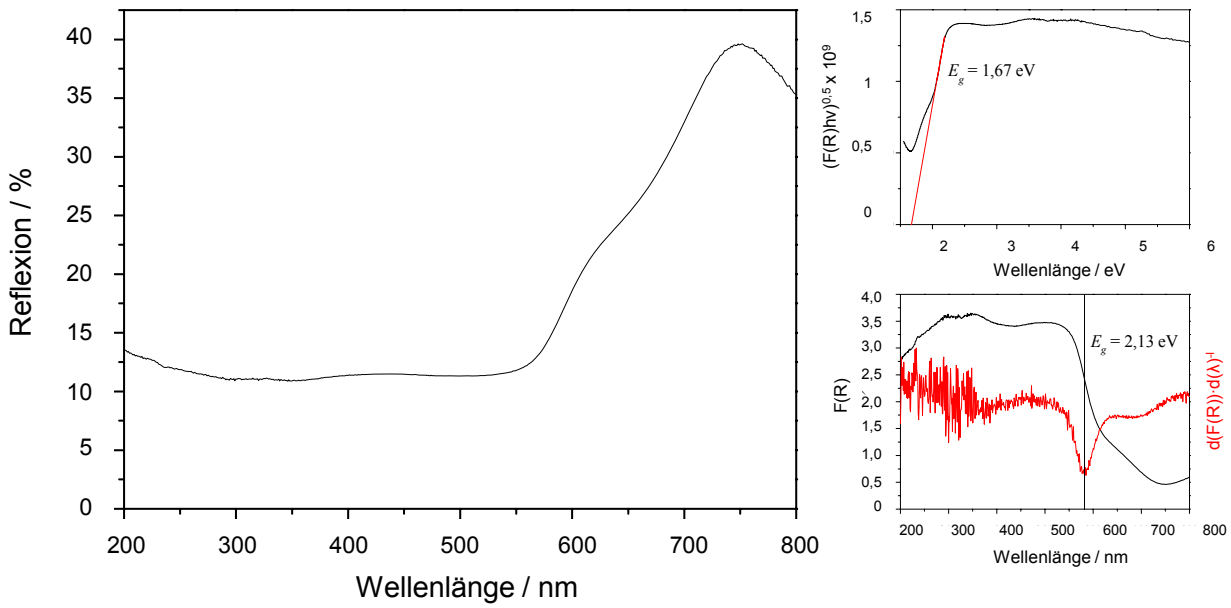


Abbildung 61: UV/VIS-Reflexionsspektrum von Hämatit Nanopartikeln in Lösung beladen mit 5 Gew.-% Platin. Rechts oben: Tauc-Plot; rechts unten: F(R) sowie Ableitung von F(R).

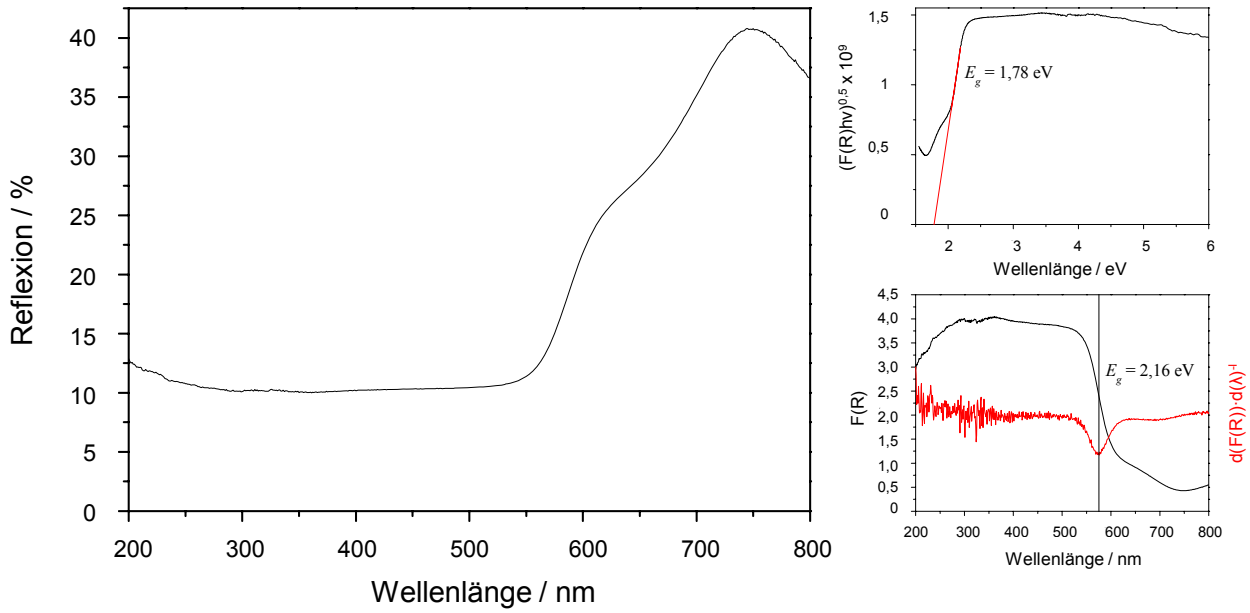


Abbildung 62: UV/VIS-Reflexionsspektrum von Hämatit Nanodrähten in Lösung beladen mit 5 Gew.-% Platin. Rechts oben: Tauc-Plot; rechts unten: F(R) sowie Ableitung von F(R).

Kapazitätsmessungen

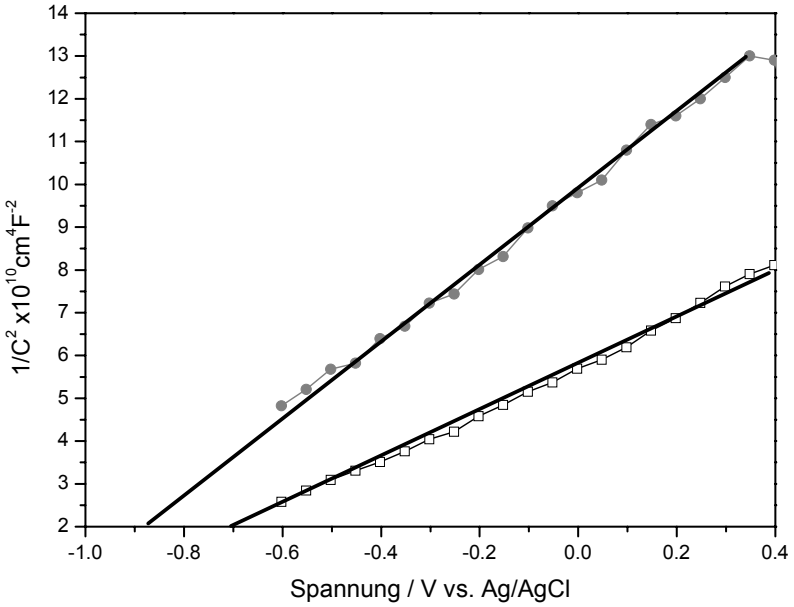


Abbildung 63: Mott-Schottky Plots für unbeschichtetes FTO-Glas (Blindproben) für 1000 Hz calciniert bei: 400 °C (□) und 700 °C (●). Gemessen wurde gegen Ag/AgCl in 1 M NaOH. Die Schnittpunkte der eingezeichneten Linien mit der x-Achse markieren die Flachbandpotentiale.

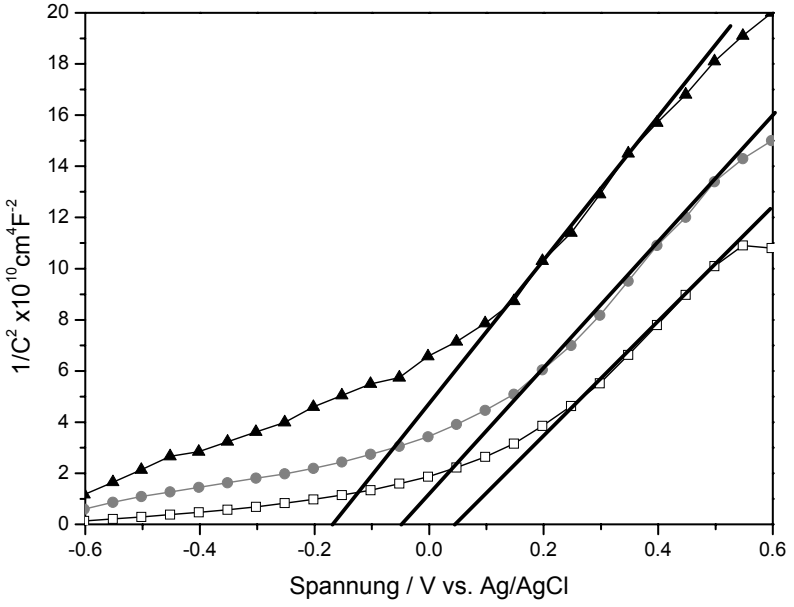


Abbildung 64: Mott-Schottky Plots für Elektroden aus Hämatit-Nanopartikeln (calciniert bei 700°C) bei verschiedenen Frequenzen: 100 Hz (□), 500 Hz (●) und 1000 Hz (▲).Gemessen wurde gegen Ag/AgCl in 1 M NaOH. Die Schnittpunkte der eingezeichneten Linien mit der x-Achse markieren die Flachbandpotentiale.

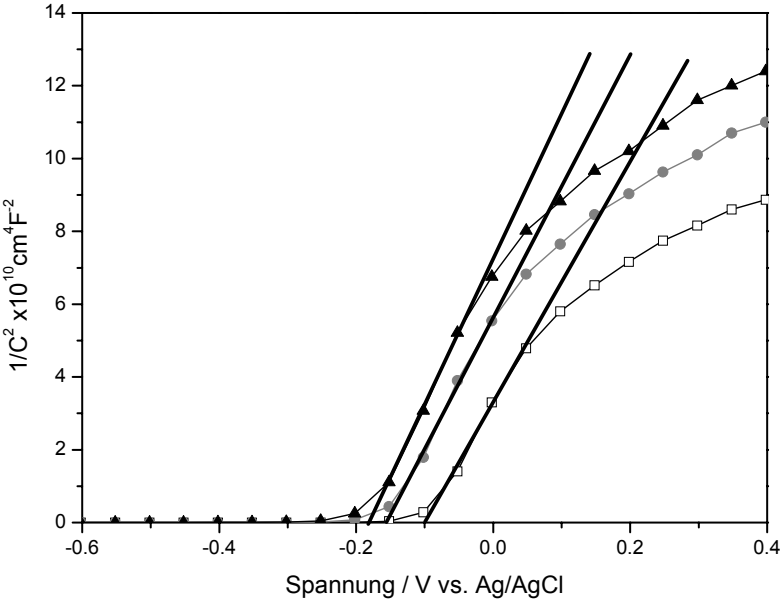


Abbildung 65: Mott-Schottky Plots für Elektroden aus Hämatit-Nanodrähten (calciniert bei 400°C) bei verschiedenen Frequenzen: 100 Hz (□), 500 Hz (●) und 1000 Hz (▲).Gemessen wurde gegen Ag/AgCl in 1 M NaOH. Die Schnittpunkte der eingezeichneten Linien mit der x-Achse markieren die Flachbandpotentiale.

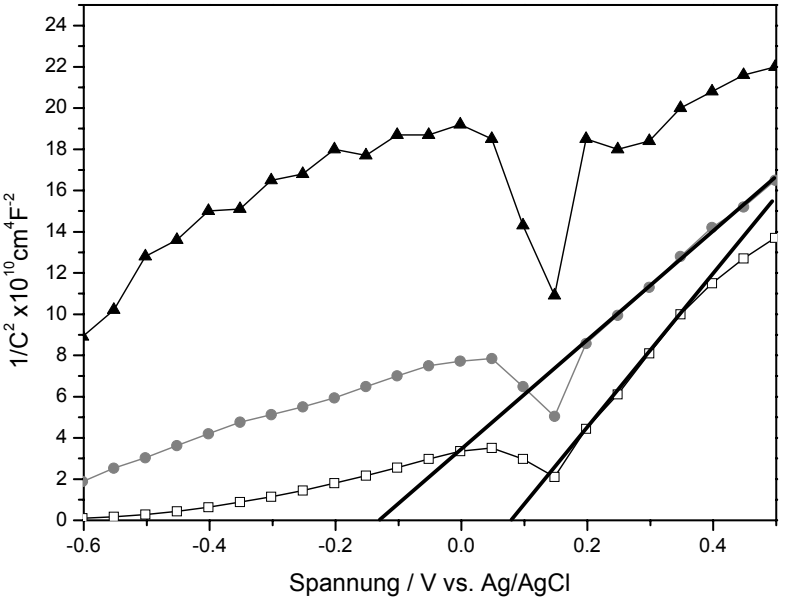


Abbildung 66: Mott-Schottky Plots für Elektroden aus Hämatit-Nanodrähten (calciniert bei 700°C) bei verschiedenen Frequenzen: 100 Hz (□), 500 Hz (●) und 1000 Hz (▲).Gemessen wurde gegen Ag/AgCl in 1 M NaOH. Die Schnittpunkte der eingezeichneten Linien mit der x-Achse markieren die Flachbandpotentiale.

Massenspektrum

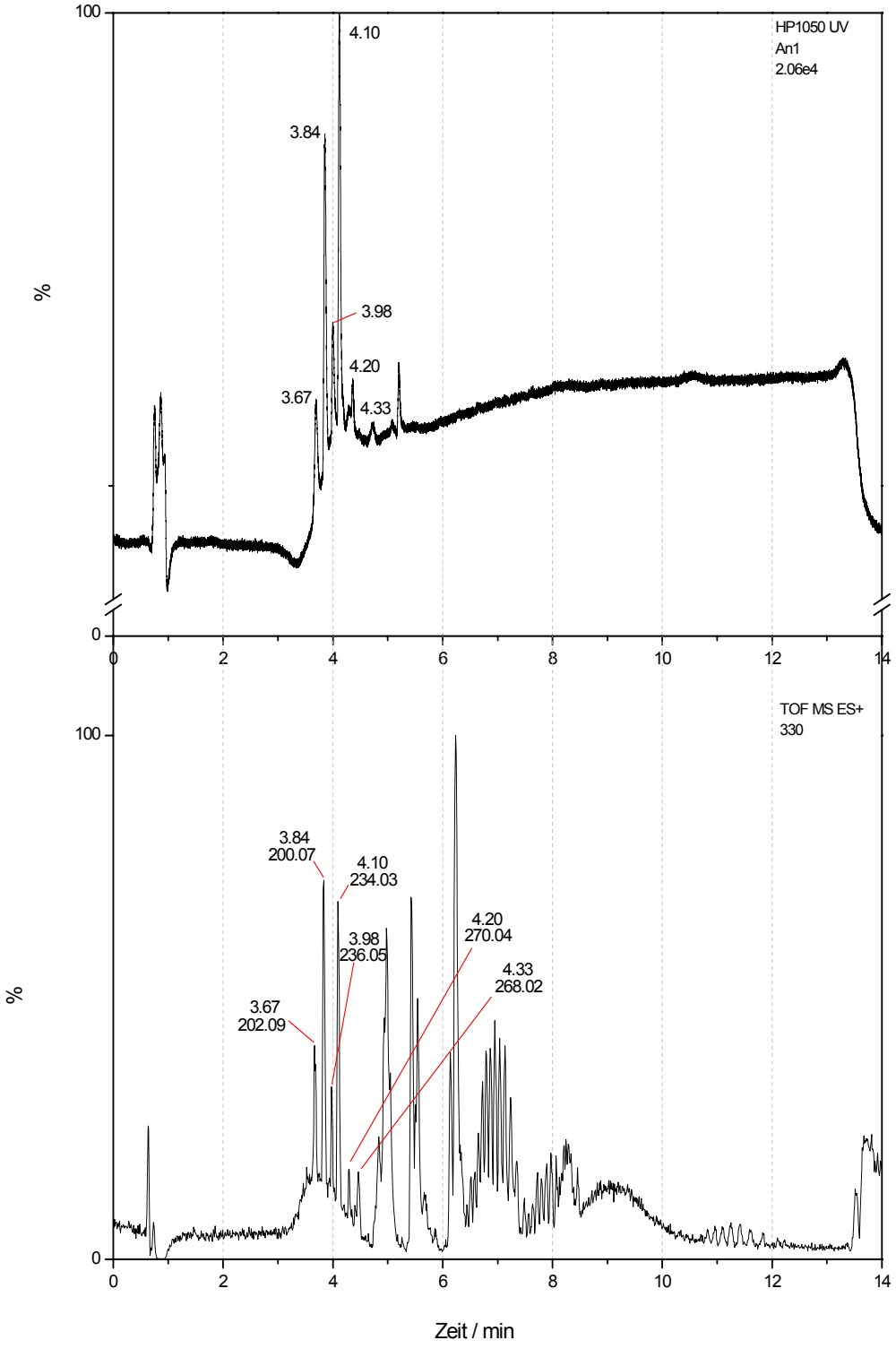


Abbildung 67: Massenspektrum der Reduktion von DCIP nach 3 stündiger Bestrahlung mit 0.25 mg Hämatit beladen mit 5 Gew.-% Pt unter gleichzeitiger Bildung des Zwischenproduktes 2-Chlorindophenol und der Entwicklung von Indophenol. (Reaktionsbedingungen: 5×10^{-5} M 2,6-Dichlorindophenol, 1×10^{-2} M Kaliumnitrat und Wasser wurden mit einer UV(A) Licht Intensität von 100 W m^{-2}, und einem Cut-Off Filter $\lambda > 360$ nm bestrahlt). Oben: UV-Spektrum, unten: TOF MS ES+.

Stromdichte-Spannungs-Kurven

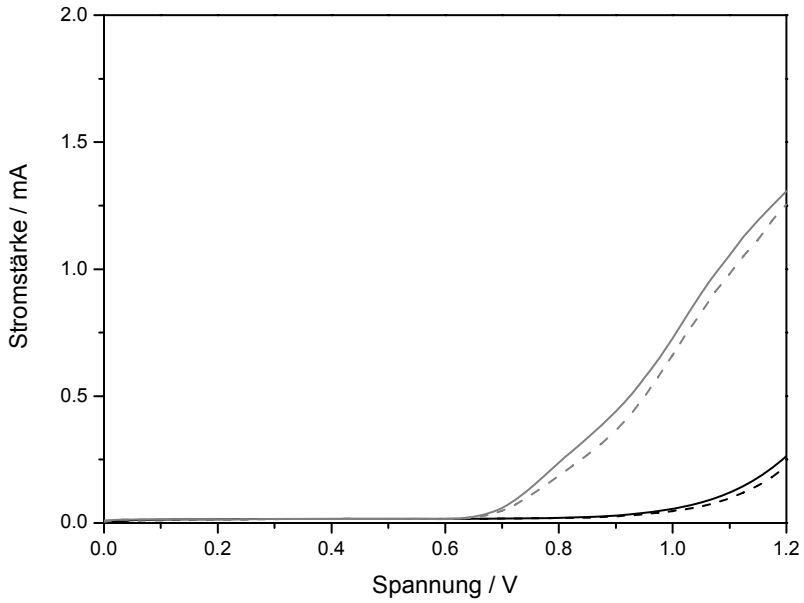


Abbildung 68: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Belichtung (durchgehende Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie) für die Blindproben mit unbeschichtetem FTO-Glas, calciniert bei 400 °C (schwarz) und 700 °C (grau). Gemessen in 1 M NaOH bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

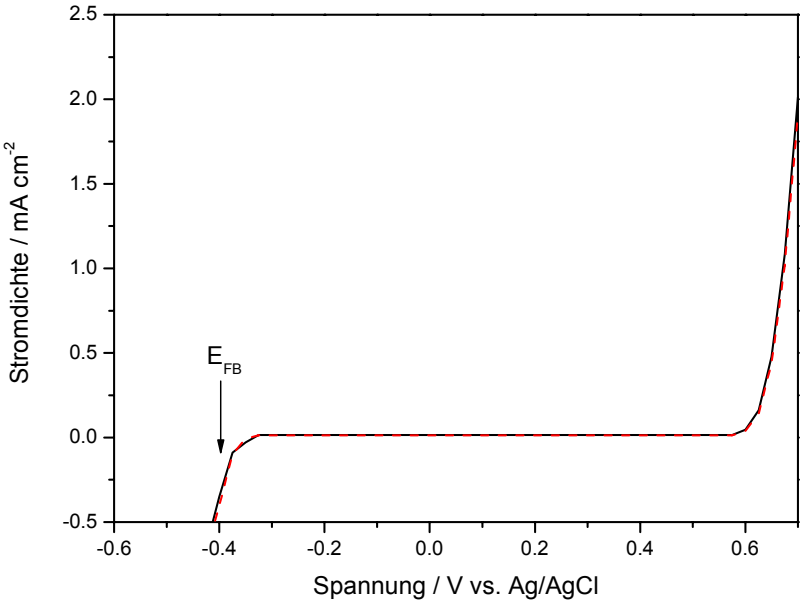


Abbildung 69: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Belichtung (schwarz) und im Dunkeln (rot) für Hämatit-Nanopartikel-Filme, erzeugt durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung, calciniert bei 400 °C, gemessen in 1 M NaOH bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

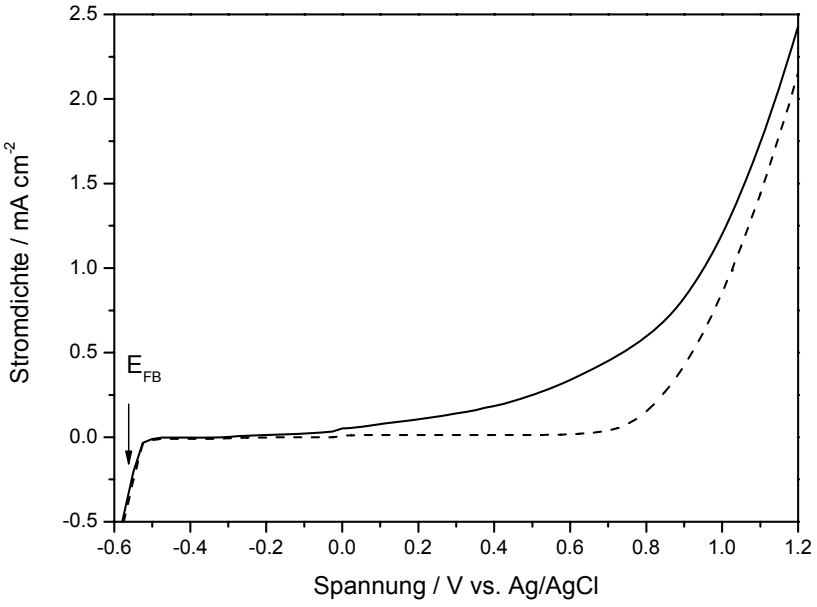


Abbildung 70: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Belichtung (schwarz) und im Dunkeln (gestrichelt) für Hämatit-Nanopartikel-Filme, erzeugt durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung, calciniert bei 700 °C, gemessen in 1 M NaOH bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

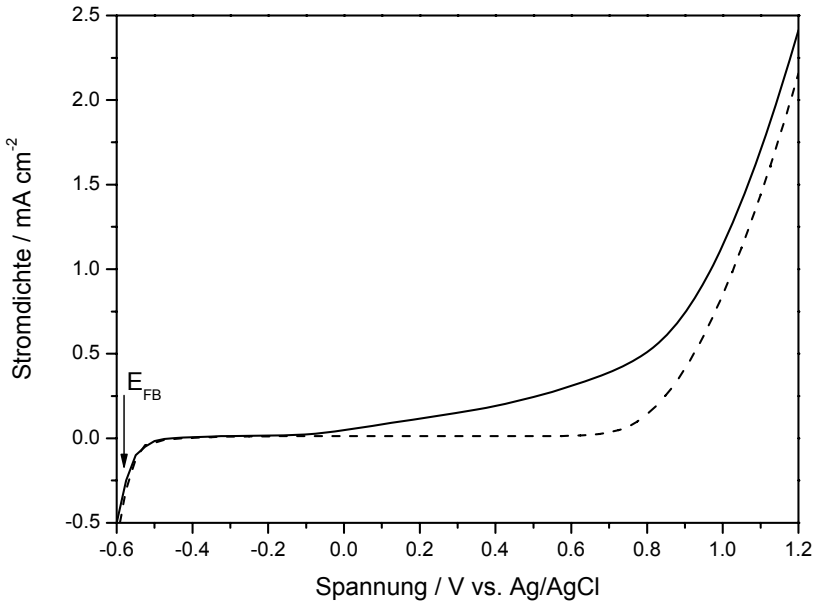


Abbildung 71: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Belichtung (schwarz) und im Dunkeln (gestrichelt) für Hämatit-Nanopartikel-Filme beladen mit 1 Gew-.% Platin, erzeugt durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung, calciniert bei 700 °C, gemessen in 1 M NaOH bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

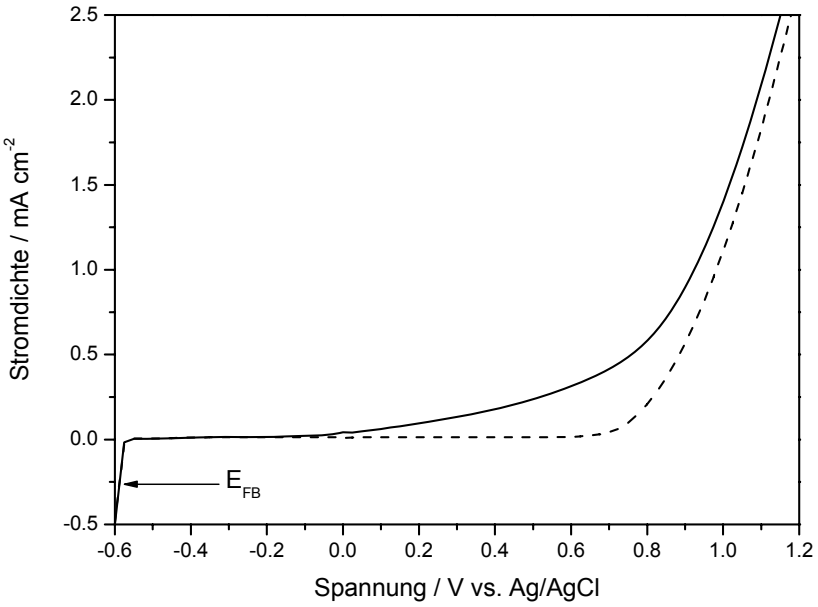


Abbildung 72: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Belichtung (schwarz) und im Dunkeln (gestrichelt) für Hämatit-Nanopartikel-Filme beladen mit 5 Gew-.% Platin, erzeugt durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung, calciniert bei 700 °C, gemessen in 1 M NaOH bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

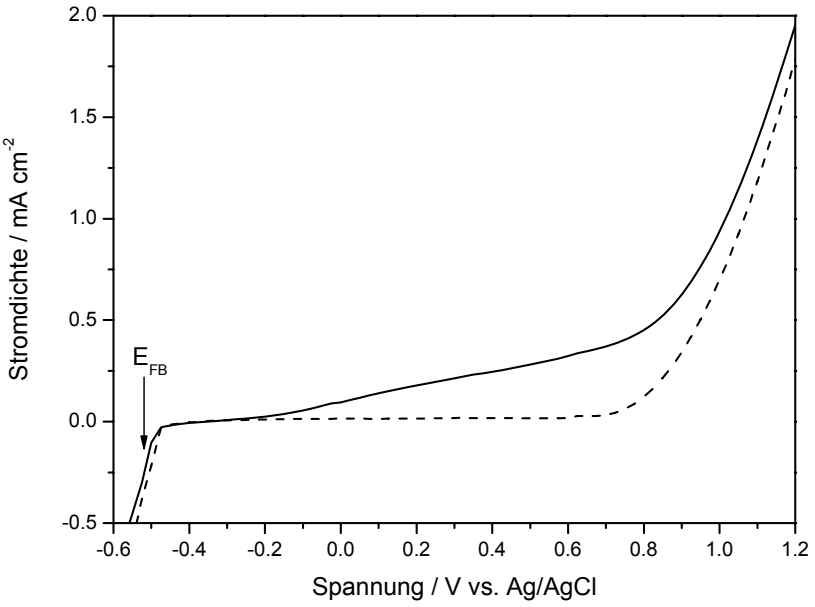


Abbildung 73: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Belichtung (schwarz) und im Dunkeln (gestrichelt) für Hämatit-Nanodraht-Filme, erzeugt durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung, calciniert bei 700 °C, gemessen in 1 M NaOH bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

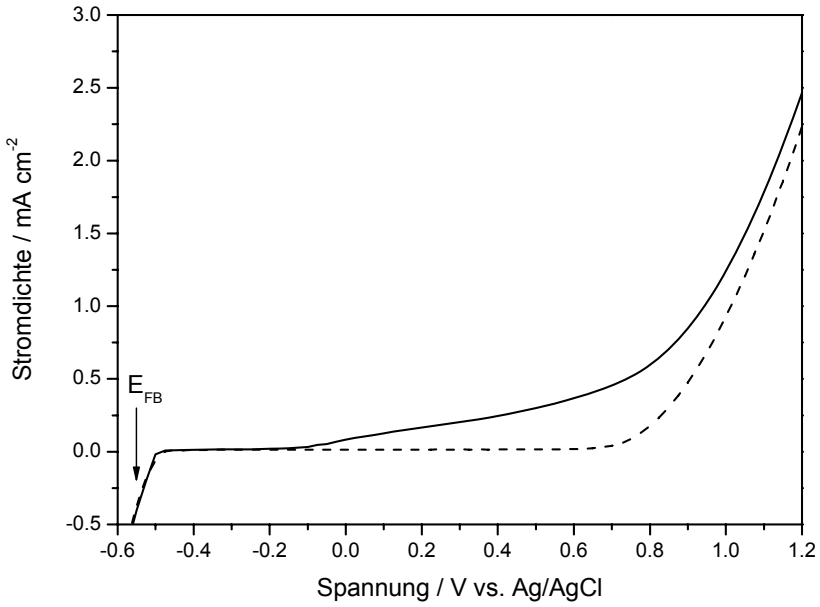


Abbildung 74: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Belichtung (schwarz) und im Dunkeln (gestrichelt) für Hämatit-Nanodraht-Filme beladen mit 1 Gew-.% Platin, erzeugt durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung, calciniert bei 700 °C, gemessen in 1 M NaOH bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

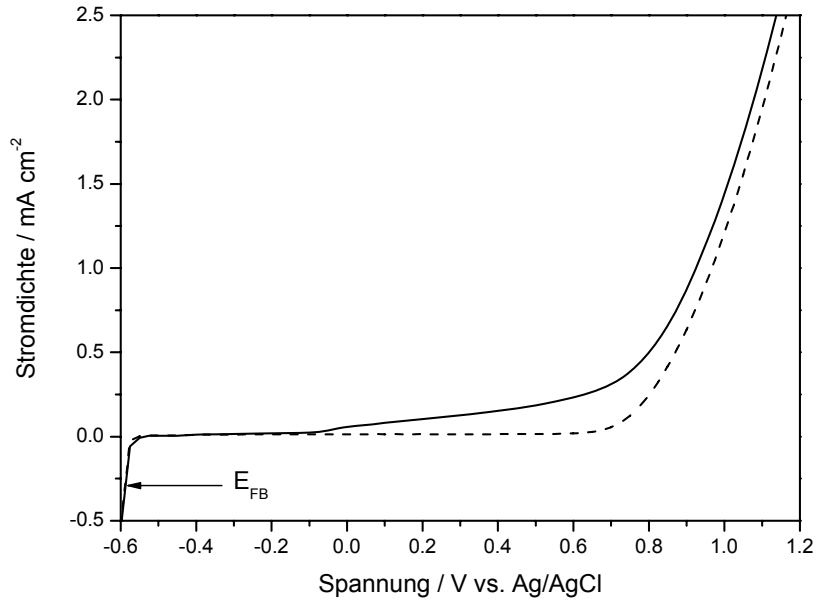


Abbildung 75: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Belichtung (schwarz) und im Dunkeln (gestrichelt) für Hämatit-Nanodraht-Filme beladen mit 5 Gew-.% Platin, erzeugt durch Dip-Coating aus kolloidaler Lösung, calciniert bei 700 °C, gemessen in 1 M NaOH bei einer Lichtintensität von ca. 150 mW cm^{-2} Cut-Off Filter $\lambda > 420$ nm.

Verwendete Chemikalien

Name	Hersteller	Reinheit
Acetonitril	Sigma-Aldrich	HPLC > 99.9 %
Cumarin	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Eisen(III)chlorid-Hexahydrat	Sigma-Aldrich	98-102 %
Essigsäure	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Hexachloroplatinsäure	Sigma-Aldrich	ACS
Hydrochinon	Sigma-Aldrich	99 %
4-Hydroxyphenylessigsäure	Fluka	> 98 %
7-Hydroxycumarin	Sigma-Aldrich	99.5 %
Indophenol	Sigma-Aldrich	> 30 %
Kaliumnitrat	Riedel de Haën	99 %
Meerrettichperoxidase	Sigma-Aldrich	140 U mg^{-1}
Natriumcitrat-Dihydrat	Riedel de Haën	99.5 %
Natrium-2,6-Dichlorindophenol-Hydrat	Sigma-Aldrich	k.A.
Natriumhydroxid	Sigma-Aldrich	99 %
Natriumnitrat	VWR	99 %
Phenol	Sigma-Aldrich	99 %
Salzsäure	Sigma-Aldrich	37 %
Tris-HCl	Merck	99.8 %
Wasserstoffperoxid	Sigma-Aldrich	32 %

Formelzeichen und Abkürzungen

Symbol	Beschreibung	Einheiten
A	Fläche	cm^2
c	Konzentration	mol L^{-1}
C	Raumladungskapazität	F
c	Lichtgeschwindigkeit	m s^{-1}
d	Abstand der Netzebenen	nm
e_0	Elementarladung	C
F	Faraday-Konstante	C mol^{-1}
f	Frequenz	Hz
h	Plancksches Wirkungsquantum	J·s
I	Lichtintensität	W m^{-2}
I	Spannung	A
J	Photonenflussdichte	mol s^{-1} m^{-2}
J_{ph}	Photostromdichte	mA cm^{-2}
k	Boltzmann-Konstante	J K^{-1}
M	Molmasse	g mol^{-1}
m	Masse	g
n	Stoffmenge	mol
N_A	Avogadro-Konstante	mol^{-1}
P	Leistung	W
R	Widerstand	Ω cm^{-1}
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
U	Spannung	V
V	Volumen	mL
v	Zieh- und Tauchgeschwindigkeit	mm min^{-1}
Δ	Differenz	-
ΔG°	freie Standardenthalpie	kJ mol^{-1}
ε	Extinktionskoeffizient	L mol^{-1} cm^{-1}
ε	stoffspezifische Dielektrizitätskonstante	-
$ε_0$	elektrische Feldkonstante	C^2 J^{-1} m^{-1}
λ	Wellenlänge	nm
ξ	Photoneneffizienz	%
σ	Leitfähigkeit	µS cm^{-1}

Abkürzung	**Bedeutung**
A	Akzeptor
AE	*Working electrode*, Arbeitselektrode
APCVD	*Atmospheric preasure chemical vapor deposition*, chemische Gasphasenabscheidung bei Atmosphärendruck
CB	*Conduction band*, Leitungsband
CE	*Counter electrode*, Gegenelektrode
CIP	2-Chlorindophenol
D	Donor
DCIP	2,6-Dichlorindophenol
DLS	*Dynamic light scattering*, Dynamische Lichtstreuung
E	Energie oder Potential
e^-	Elektron
E_F	Fermi-Energie
E_{FB}	Flachbandpotential
E_g	*Energy gap*, Bandlücke
E_H	Helmholtzenergie
E_L	Leitungsbandenergie
E_{Redox}	Redox-Potential
ESI	Elektrospray-Ionisation
et al.	*et alii* (m) bzw. *et aliae* (f), und andere
E_V	Valenzbandenergie
eV	Elektronenvolt
FTO	*Fluorine doped tin oxide*, Fluor dotiertes Zinnoxid
Gew.-%	Gewichtsprozent
h^+	Loch
HPLC	*High perfomance liquid chromatography*, Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IPCE	*Incident Photon Conversion Efficiency*, Externe Quantenausbeute
IR	Infrarot
LEI	*lower secondary electron image*
MS	Massenspektrometrie
MWCO	*Molecular weight cut off*, Molekulargewichtgrenzwert
ND	Nanodraht
NHE	*Normal hydrogen electrode*, Normalwasserstoffelektrode
NP	Nanopartikel

PEC	*Photoelectrochemical cell*, photoelektrochemische Zelle
PHPA	*p*-Hydroxyphenylessigsäure
r	Reaktionsrate
RE	*Reference electrode*, Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
RH	*Relative humidity*, relative Luftfeuchte
RHE	*Reversible hydrogen electrode*, Reversible Wasserstoffelektrode
RT	*Retention time*, Retentionszeit
S	*Semiconductor*, Halbleiter
SCE	*Saturated calomel electrode*, Kalomel Elektrode
SD	*Standard deviation*, Standardabweichung
SEI	*Secondary electron image*, Sekundärelektronenbilder
SP	Spraypyrolyse
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat
U_{fb}	Flachbandpotential
UPLC	*Ultra Performance Liquid Chromatograph*, Ultra Hochleistungs-Flüssigchromatographie
USP	Ultraschallspraypyrolyse
UV	Ultraviolet
VB	*Valence band*, Valenzband
VIS	visuell
XRD	*X-ray diffraction*, Röntgendiffraktometrie
η	Überspannung
η_d	Diffusionsüberspannung
η_D	Durchtrittsüberspannung
η_K	Kristallisationsüberspannung
η_R	Reaktionsüberspannung
η_W	Widerstandsüberspannung
φ	Austrittsarbeit

Publikationsliste

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

„TiO_2 Thin Film Electrodes: Correlation between Photocatalytic Activity and Electrochemical Properties"
Baumanis, C.; Bahnemann, D., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19097-19101

„Bi_2WO_6 Inverse Opals: Facile Fabrication and Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic and Photoelectrochemical Water-Splitting Activity"
Zhang, L.; Baumanis, C.; Robben, L.; Kandiel, T.; Bahnemann, D., *SMALL* **2011**, *7*, 2714-2720

„Hematite Photocatalysis: Dechlorination of 2,6-Dichloroindophenol and Oxidation of Water"
Baumanis, C.; Bloh, J.; Dillert, R.; Bahnemann, D. *J. Phys. Chem. C* accepted on 27.11.2011

Vorträge

„Nie wieder Putzen – Selbstreinigende Oberflächen"
Baumanis, C.; Stötzner, J., *Die Nacht, die Wissen schafft*, Hannover (Deutschland), 01.11.2008

Posterpräsentationen

„TiO_2 Thin Film Electrodes: Correlation between Photocatalytic Activity and Electrochemical Properties"
Baumanis, C.; Bahnemann, D., *Nano Day*, Hannover (Deutschland), 25.09.2008 und
7th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Szczyrk (Polen), 22.-25.3.2009

„Mesoporous α-Fe_2O_3 Films and Powders Synthesis and Photocatalysis"
Bittner, F.; Baumanis,C.; Bahnemann, D.; Wark, M.; Caro, J., *Nano Day,* Hannover (Deutschland), 30.9.2009

„Modified α-Fe_2O_3 and its Application as Visible Light Photocatalyst"
Baumanis, C.; Dillert, R.; Bahnemann, D., *14th International Conference on TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, Niagara Falls (USA), 05–08.10.2009

„Investigations of the cytotoxic effect of alpha-Fe_2O_3 Nanoparticles in different sizes and with different concentrations of Platinum using MTT-Test and Electric Cell-Substrate Impedance Sensing"
Wagner, S.; Baumanis, C.; Bahnemann, D.; Scheper, T.; Kasper, C., *2010 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology,* Sydney (Australien), 22–26.02.2010

„α-Fe_2O_3 and its Application as a Photocatalyst for the Reduction of Redox Indicators"
Baumanis, C.; Schweinefuß, M.; Dillert, R.; Steinke, T.; Bahnemann, D., *3rd International Conference on Semiconductor Photochemistry,* Glasgow (Schottland), 12–16.04.2010

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum:	12. Dezember 1980
Geburtsort:	Hannover
Nationalität:	deutsch

Studium

Juni 2008 – Dezember 2011	**Promotion** am Institut für Technische Chemie, Leibniz Universität Hannover: „Synthesewege und photoelektrochemische Eigenschaften von Hämatit-Nanomaterialien“
Oktober 2007 - April 2008	**Diplomarbeit** am Institut für Technische Chemie, Leibniz Universität Hannover: „Bestimmung der Halbleitereigenschaften von nanokristallinen Titandioxidfilmen mittels Impedanzspektroskopie“
2003 – 2008	**Diplomstudium** der Chemie an der Leibniz Universität Hannover

Ausbildung

2000 - 2003	**Ausbildung** zur Chemielaborantin bei der Solvay Pharmaceuticals GmbH

Allgemeine Hochschulreife

1993 - 2000	Gymnasium Ricarda-Huch-Schule Hannover