



HEINRICH HEINE
UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

**Entwicklung von
neuartigen Photokatalysatoren
zur Wasserspaltung**

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Thorsten Wilke

aus Neuss

Düsseldorf, Dezember 2012

Aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

gedruckt mit Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Karl Kleinermanns

Korreferent: Prof. Dr. Michael Schmitt

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Januar 2013

Die hier vorliegende Arbeit habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder ähnlichen Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 21. Dezember 2012

Thorsten Wilke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 2007 bis Dezember 2012 am Institut für Physikalische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Karl Kleinermanns angefertigt.

*Wohl Keime wecken mag der Regen,
der in die Scholle niederbricht,
doch golden Korn und Erntesege
reift nur heran bei Sonnenlicht.*

Theodor Fontane

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die zur Erstellung dieser Arbeit beigetragen haben. Mein ganz besonderer Dank gilt dabei zunächst meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Karl Kleinermanns, der durch die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Betreuung meiner Arbeit diese Dissertation und die erfolgreichen Publikationen, die zu dieser beigetragen haben, erst möglich gemacht hat.

Herrn Prof. Dr. Michael Schmitt danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Für die erfolgreiche Zusammenarbeit und die große Unterstützung bei der Durchführung der TEM und SEM Aufnahmen sowie der EDX Analysen möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Christian W. Lehmann sowie seinen Mitarbeitern Axel Dreier und Hans-Josef Bongard vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr bedanken.

Bei Daniel Ogermann, der mich in den Jahren, in denen diese Arbeit entstand, als Labor- und Büropartner begleitete, möchte ich für die freundschaftliche und erfolgreiche Zusammenarbeit bedanken. Ebenfalls danken möchte ich Dominika Radziejewski für die stets angenehme Zusammenarbeit.

Daniel Ogermann, Josefin Rolf, Daniela Schrickler und Michael Schneider danke ich für ihre Unterstützung bei der erfolgreichen Veröffentlichung unserer Ergebnisse.

Ganz besonders möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe der PC 1 für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre bedanken.

Klaus Kelbert und Rolf Lindner danke ich für die Unterstützung bei technischen Fragen und die unzähligen, meist erfolgreichen Ideen zur Problemlösung.

Bei Suresh David Tucker möchte ich mich ganz herzlich für seine Unterstützung und Hilfe bei EDV Problemen bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Ute und Werner Wilke, die mich während meines gesamten Studiums und darüber hinaus während der Arbeit an dieser Dissertation stets unterstützt und motiviert haben. Ihre finanzielle Unterstützung ermöglichte mir ein sorgenfreies Studium.

Und zu guter Letzt möchte ich mich noch bei Sergej Ramusovic für viele gemeinsame Kaffeepausen bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
2 Grundlagen	7
2.1 Theoretische Konzepte	7
2.1.1 Halbleiter	7
2.1.2 Quantenpunkte	10
2.1.3 Farbstoffe	13
2.1.4 Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC)	16
2.2 Grundlagen der verwendeten Methoden	19
2.2.1 UV-Vis Spektroskopie	19
2.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie	21
2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie	24
2.2.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie	26
3 Synthese Nanokristalliner Halbleiter	28
3.1 CdS _x Se _y /TiO ₂ solar cell prepared with sintered mixture deposition	28
3.1.1 Abstract	28
3.1.2 Introduction	28
3.1.3 Experiments	30
3.1.4 Results and discussion	33
3.1.5 Conclusions	39
3.1.6 Acknowledgements	40
3.1.7 Supplementary Material	40
3.2 Beiträge zur ersten Veröffentlichung	45
3.3 Laserablation zur Darstellung von Nanopartikeln	46
3.3.1 Titandioxid	47
3.3.2 Cadmiumselenid	50
3.3.3 Cadmiumselenosulfide	52
4 Photokatalytische Wasserspaltung	55
4.1 Solar water splitting by semiconductor nanocomposites and hydrogen storage with quinoid systems	55
4.1.1 Abstract	55
4.1.2 Introduction	56
4.1.3 Experiments	58

Inhaltsverzeichnis

4.1.4 Results and discussion	63
4.1.5 Conclusions	69
4.1.6 Acknowledgements	69
4.1.7 Supplementary Material	70
4.2 Beiträge zur zweiten Veröffentlichung	72
4.3 Photokatalytische Wasserspaltung mit Hilfe organischer Farbstoffe	73
4.3.1 Synthese der Photokatalysatoren	73
4.3.2 Photokatalytische Wasserspaltung	73
4.3.3 Bestimmung der Photostabilität	73
4.3.4 Resultate Ruthenium-535	74
4.3.5 Resultate TM-18	75
4.3.6 Resultate L12F	77
5 1,4-Hydroquinon als Brennstoff in Direktmethanolbrennstoffzellen	78
5.1 1,4-Hydroquinone is a hydrogen reservoir for fuel cells and recyclable via water splitting	78
5.1.1 Communication	78
5.1.2 Experimental Section	86
5.1.3 Supplementary Information	88
5.2 Beiträge zur dritten Veröffentlichung	89
6 Zusammenfassung	90
6.1 Synthese nanokristalliner Halbleiter	90
6.2 Photokatalytische Wasserspaltung	91
6.3 1,4-Hydrochinon als Brennstoff in Direktmethanolbrennstoffzellen	92
7 Summary	93
7.1 Synthesis of nano crystalline semi conductors	93
7.2 Photo catalytic water splitting	93
7.3 Conversion of 1, 4-hydroquinone in direct methanol fuel cells	94
8 Anhang	96
8.1 Chemikalienliste	96
8.2 Abkürzungsverzeichnis	98
8.3 Physikalische Fundamentalkonstanten	100
8.4 Abbildungsverzeichnis	101
8.5 Tabellenverzeichnis	105
9 Literaturverzeichnis	106

1 Einleitung

Die Versorgung mit Energie spielt eine zentrale Rolle in jeder modernen menschlichen Gesellschaft. Während man sich in der Vergangenheit nur wenig Gedanken über ihre Gewinnung machte und fast ausschließlich auf fossile Brennstoffe wie Kohle, Gas und Erdöl setzte, rückte zu Beginn des 21. Jahrhunderts das Bewusstsein um die Endlichkeit dieser fossilen Energiequellen und der aus ihrer unbesonnenen Nutzung resultierende Klimawandel verstärkt in die öffentliche Diskussion. Entscheidend zur Verhinderung eines drohenden Zusammenbruchs des Weltklimas ist die effiziente Eingrenzung der Kohlendioxid Emissionen der Industrieländer, die langfristig nur durch Entwicklung neuartiger regenerativer Energiequellen geleistet werden kann ¹.

Bis zum Jahr 2050 wird mit einer Verdopplung des Gesamtenergieverbrauchs gerechnet, da die Weltbevölkerung zunehmend wächst. Es erscheint vor diesem Hintergrund fraglos, dass selbst bei Weiterführung der alten Klimapolitik diese neuen Anforderungen nicht durch alleinige Nutzung fossiler Brennstoffe zu decken sind. Die vielversprechendste Alternative ist hierbei die Sonnenenergie, denn die Energiemenge, die in einer Stunde auf der Erde ankommt, ist größer als die, die die gesamte Menschheit in einem Jahr benötigt ². Ansätze, diese Energie durch den Einsatz photovoltaischer Zellen oder durch Wärmegewinnung aus Sonnenenergie zu nutzen, existieren bereits seit längerer Zeit. Bis heute gibt es jedoch noch keine Möglichkeit, diese Energie effizient zu nutzen oder zu speichern, denn die weit verbreiteten Silizium-Solarzellen sind durch ihre hohen Kosten in der Einsetzbarkeit begrenzt. Es muss daher nach preiswerten und auf der Erde in genügendem Maße verfügbaren Alternativen zum hochreinen Silizium gesucht werden.

Die Speicherung der Solarenergie ist z.B. durch Batterien und Kondensatoren möglich, aber im Vergleich zur chemischen Bindung haben diese Speichersysteme eine sehr geringe Energiedichte. Ein guter Energiespeicher in dieser Hinsicht ist der Wasserstoff. Er kann als Kraftstoff für Fahrzeuge genutzt oder mit Brennstoffzellen in elektrische Energie umgewandelt werden. Für dessen Erzeugung mittels Elektrolyse wird Energie benötigt, die z.B. mit Hilfe von Solarzellen gewonnen werden könnte, allerdings liegt der Wirkungsgrad bei großtechnischen Anlagen bei etwa 8 % ³, wodurch das Verfahren teuer und ineffizient ist. Eine Möglichkeit ist daher durch photolytische Wasserspaltung an passenden nanokristallinen Halbleitermaterialien Wasserstoff direkt zu erzeugen, ohne dabei auf die Energie aus Solaranlagen zurückzugreifen. Das Sonnenlicht spaltet hierbei das Wasser direkt und mit hohem Wirkungsgrad ^{2 4}.

Im Jahre 1999 stellte die Arbeitsgruppe um Michio Matsumura an der Universität in Osaka, Japan eine Versuchsanordnung vor, in der nanokristallines Titandioxid als Photokatalysator zur

Einleitung

Spaltung von Wasser verwendet wird ⁵. Der experimentelle Aufbau besteht aus zwei Reaktionssystemen. Beide Bereiche sind durch eine organische Schicht verbunden, die aus einer Lösung von 2,3-dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) und 2,3-dichlor-5,6-dicyano-1,4-hydrochinon (DDHQ) in einem organischen, nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel besteht. Das erste Reaktionsgefäß enthält den Katalysator Titandioxid suspendiert in einer wässrigen Eisen(III)-chlorid Lösung. Hier findet bei Bestrahlung mit UV Licht die photokatalytische Wasserspaltung statt bei der Sauerstoff als Gas entwickelt wird. Die Wasserstoffentwicklung findet im zweiten Reaktionsgefäß statt, das eine wässrige Lösung von Brom und Kaliumbromid enthält, in der platinbeschichtetes Titandioxid Nanopulver als Katalysator suspendiert ist. Das System aus Chinon und Hydrochinon dient als Wasserstofftransporter zwischen beiden Reaktionsbereichen.

Das von Matsumura vorgestellte Experiment lieferte einen wichtigen Grundlagenbeweis für die Anwendung von nanokristallinem Titandioxid als Photokatalysator zur solaren Wasserspaltung. Allerdings war die Menge an Wasserstoff, die sich auf diesem Wege erzeugen lässt, nur äußerst gering und konnte auch nur unter intensiver und langer Bestrahlung erzielt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die von der japanischen Arbeitsgruppe entwickelte Versuchsanordnung weiterentwickelt. Ein Zweiphasensystem aus wässriger und organischer Phase stellt den Versuchsaufbau dar, bei dem ein Eisen(III)-Eisen(II)-Redoxsystem als Elektronentransporter zwischen den Phasen dient. Da sich die Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff als nur wenig effizient erwies, wurden Konzepte entwickelt, den erzeugten Wasserstoff chemisch an Speicher-substanzen zu binden. Die chemische Speicherung von Wasserstoff ist auch von großem technischen Interesse, da sie den Umgang und die Lagerung des Energieträgers Wasserstoff deutlich erleichtert. Zur chemischen Speicherung des entstandenen Wasserstoffs eignen sich chinoiden Systeme. Vorbild ist hierbei die Natur, die bei der Photosynthese in grünen Pflanzen mit dem Plastochinon (Abbildung 1) ebenfalls auf ein chinoides System zur Wasserstoffübertragung zurückgreift ¹⁵.

Verwendet wurde hierbei das bereits von Matsumura eingesetzte 2,3-dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon, das in seinem Versuchsaufbau jedoch nur als Wasserstofftransporter verwendet wurde, sowie das unsubstituierte 1,4-Benzochinon.

Besonders interessant werden diese chinoiden Wasserstoffspeicher durch ihre Möglichkeit zum Umsatz in Brennstoffzellen. So konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich das mittels photokatalytischer Wasserspaltung gewonnene 1,4-Hydrochinon als Energieträger in Direkt-methanolbrennstoffzellen umsetzen, wobei 1,4-Benzochinon zurückgewonnen werden kann. Die elektrische Leistung der Zelle liegt dabei etwa bei der Hälfte der Leistung unter Methanol Betrieb. Es konnte so gezeigt werden, dass sich chinoiden Systeme als recycelbare Energieträger

in Brennstoffzellen umsetzen lassen. Ein Kreisprozess aus photokatalytischer Wasserspaltung und Brennstoffzelle könnte von großem praktischen Interesse sein.

Notwendige Voraussetzung für eine erfolgreiche Weiterentwicklung sind genaue Kenntnisse über die chemischen und physikalischen Vorgänge. In dieser Arbeit wird daher die Kinetik der Wasserstoffspeicherung vorgestellt und die UV-Vis Untersuchungen präsentiert, die zur Aufklärung der Kinetik dienen. Der Elektronentransport über ein Eisen(III)-Eisen(II)-Redoxsystem konnte ebenfalls mit Hilfe von zeitaufgelösten UV-Vis Untersuchungen verfolgt werden und wird in dieser Arbeit präsentiert.

Über eine einfache Farbreaktion konnten die direkten Vorgänge an der Oberfläche größerer Aggregate aus Titandioxid Nanopartikeln während der Wasserspaltung mittels eines Lichtmikroskops beobachtet werden.

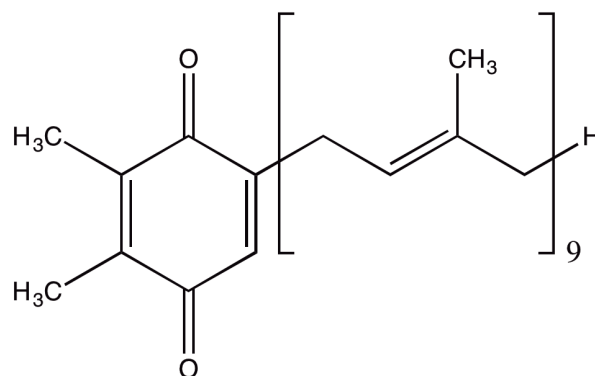


Abbildung 1. Struktur des Plastochinons

Neben diesen grundlegenden Untersuchungen an Titandioxid war die Entwicklung neuer Photokatalysatoren zur solaren Wasserspaltung zentrales Thema dieser Arbeit. Wichtiges Ziel war dabei die Verschiebung der Absorption zu größeren Wellenlängen, so dass der sichtbare Bereich des Sonnenspektrums effizienter genutzt werden kann. Hierzu wurden verschiedene nanokristalline Halbleiter, wie z.B. Cadmiumselenid, synthetisiert, charakterisiert und auf ihre photokatalytische Effizienz hin untersucht. Neben den klassischen nasschemischen Synthesewegen wurde dabei auch auf die physikalische Methode der Laserablation zur Herstellung von Nanomaterialien zurückgegriffen. Das bereits von Farbstoffsensibilisierten Solarzellen bekannte Konzept der Titandioxid Sensibilisierung mit geeigneten Quantenpunkten konnte auch für die solare Wasserspaltung erfolgreich eingesetzt werden.

Eine neue Klasse nanokristalliner Photokatalysatoren zur Wasserspaltung stellen die Cadmiumselenosulfide dar, für die im Rahmen dieser Arbeit Synthesewege entwickelt wurden. Diese

Einleitung

neuartigen Verbindungen wurden charakterisiert und zeigten gute Effizienzen bei der solaren Wasserspaltung.

Die Möglichkeit, Titandioxid mit geeigneten organischen Farbstoffen für die Ausnutzung des sichtbaren Bereichs des Sonnenspektrums zu sensibilisieren, ist bereits durch ihre Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen bekannt. Dass sich dieses Konzept auch auf die solare Wasserspaltung übertragen lässt, wurde hier am Beispiel drei verschiedener Farbstoffe gezeigt.

Aus den Ergebnissen sind drei Veröffentlichungen entstanden, die Teil dieser Arbeit sind.

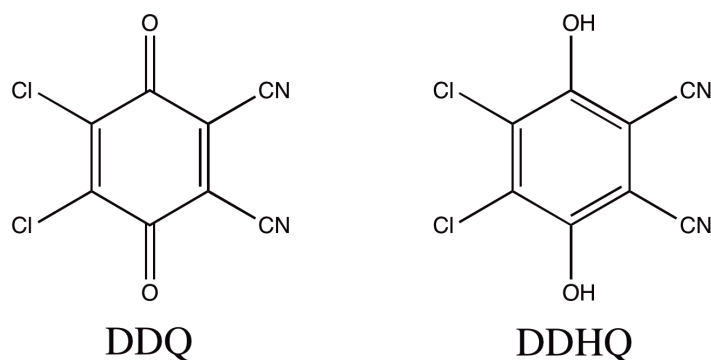


Abbildung 2. Struktur von DDQ und DDHQ

2 Grundlagen

2.1 Theoretische Konzepte

2.1.1 Halbleiter

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung neuartiger Photokatalysatoren zur solaren Wasserspaltung. Bei den untersuchten Katalysatoren handelt es sich um nanokristalline Halbleitermaterialien. Die thematische Auseinandersetzung mit Halbleitern wie Titandioxid und Quantenpunkten wie z.B. Cadmiumselenid steht daher im Zentrum dieser Arbeit. Die theoretische Behandlung von Halbleitern sowie die Theorie der Quantenpunkte finden sich in den gängigen Lehrbüchern⁶⁷⁸⁹, auf die an dieser Stelle verwiesen werden soll. An dieser Stelle sollen daher nur die wichtigsten Zusammenhänge dargestellt werden.

Leiter, Halbleiter, Isolator

Zur Beschreibung elektronischer Energiezustände in einem Festkörper dient das Bändermodell. In einem isolierten Atom liegen diskrete Energieniveaus vor. Verringert man den Abstand zwischen zwei Atomen kontinuierlich, kommt es ab einem bestimmten Abstand zu Wechselwirkungen auf Grund von elektrostatischen Wechselwirkungen. Ein Metall besteht aus einem drei-dimensionalen Atomgitter. Jedes der Metallatome besitzt ein 1s-Orbital mit einer diskreten Energie E. Durch Überlappung mit dem 1s-Orbital des Nachbaratoms kommt es zur Ausbildung von Molekülorbitalen, einem bindenden- und einem nicht-bindendem Molekül-

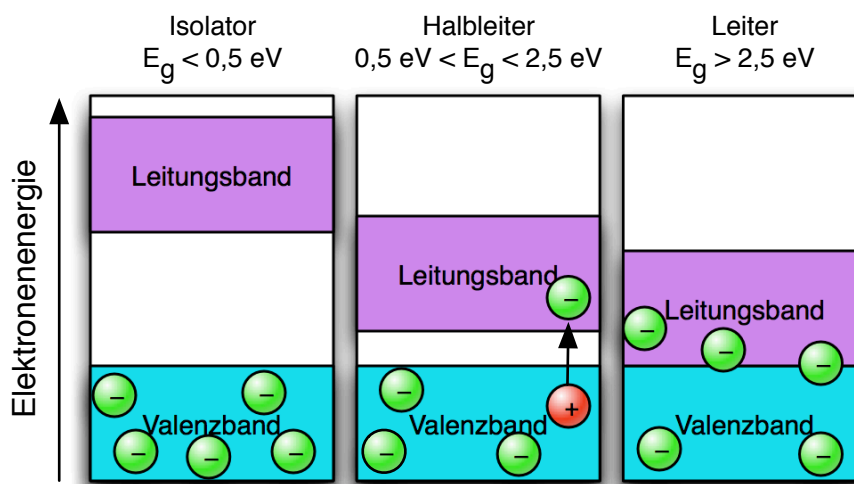


Abbildung 3. Schematische Darstellung von Leiter, Isolator und Halbleiter

Grundlagen

orbital. Dabei entstehen aus N Atomorbitalen N Molekülorbitale in dichten Abständen. Je mehr Atome mit einander wechselwirken, desto dichter werden die energetischen Abstände der Molekülorbitale, bis diese ein quasi-kontinuierliches Band bilden. Durch Überlappung zweier s -Orbitale kommt es zur Ausbildung von s -Bändern. Überlappende p -Orbitale bilden p -Bänder, die in der Regel energetisch höher liegen als die s -Bänder. Die energetische Lücke zwischen beiden Bändern wird als Bandlücke bezeichnet. Das energetisch niedriger liegende, mit Elektronen besetzte Band wird als Valenzband bezeichnet. Das unbesetzte Band wird Leitungsband genannt. Ist der Abstand zwischen dem obersten besetzten Niveau, Fermi-Niveau genannt, und dem unbesetzten Niveau nur sehr gering, zeigt der Festkörper eine gute elektrische Leitfähigkeit auf Grund der guten Beweglichkeit der Elektronen. Es handelt sich also um einen Leiter, wie dies zum Beispiel bei Metallen der Fall ist. Die Bandlücke ist hier maximal 0,5 eV breit.

Ist der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband größer als 2,5 eV, können die Elektronen die Bandlücke nicht mehr überwinden. Das Material zeigt keine elektrische Leitfähigkeit, es handelt sich also um einen Isolator.

Neben den beiden Grenzfällen Leiter und Isolator gibt es noch die Gruppe der halbleitenden Festkörper. Hier liegt die Bandlücke zwischen 0,5 eV und 2,5 eV. Diese Materialien zeigen ohne Zufügung von Energie keine elektrische Leitfähigkeit. Es ist jedoch möglich, Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband durch thermische Anregung oder durch Absorption von Photonen geeigneter Energie anzuregen.

Wasserspaltung an Halbleitern

Der Halbleiter Titandioxid besitzt eine Bandlücke von etwa 3,1 eV und sein Leitungsband liegt energetisch hoch genug zur photokatalytischen Wasserspaltung¹⁰. Durch Absorption von Photonen können Elektronen in einen angeregten Zustand übergehen, wodurch Elektronen-

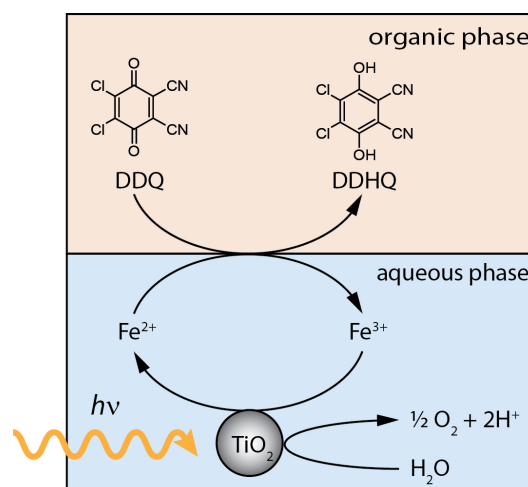
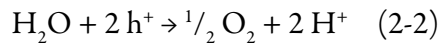


Abbildung 4. Wasserspaltung im Zweiphasensystem

Loch-Paare generiert werden, die anschließend unabhängig von einander an die Oberfläche der TiO₂-Partikel diffundieren.



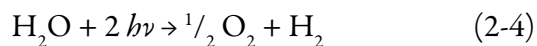
Die im Valenzband entstandenen Löcher sind in der Lage Moleküle, wie z.B. Wasser, zu oxidieren, um die Elektronenlücken aufzufüllen.



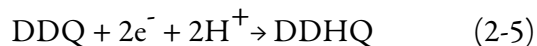
Zudem können die Elektronen, die ins Leitungsband angehoben wurden, Teilchen wie z.B. H⁺ zu Wasserstoff reduzieren, da das Reduktionspotential von TiO₂ hinreichend negativ ist (-0,65 V⁹⁵).



Für die Wasserspaltung an Titandioxid ergibt sich somit die folgende Gesamtreaktion



Diese photokatalytische Eigenschaft macht Titandioxid zu einem guten Oxidations- und Reduktionsmittel. Der Bereich, indem die TiO₂-Nanoteilchen Licht absorbieren, liegt je nach Teilchengröße¹² zwischen 350 und 380 nm. Je größer die Partikel sind, desto kleiner ist die Bandlücke, und die Absorption wird rotverschoben. Der größte Teil des UV Lichts der Sonne wird bereits von der Ozonschicht absorbiert, so dass der UV Anteil der Sonne auf der Erdoberfläche gering ist. Daher ist es von großem Interesse, die Absorption des Titandioxids in den sichtbaren Bereich zu verschieben. Cadmiumselenid Nanoteilchen weisen eine Bandlücke von etwa 2,1 eV¹³ auf und absorbieren im Bereich bis 600 nm¹⁴. Durch Sensibilisation von Titandioxid mit Cadmiumselenid Nanoteilchen ist ein deutlich effizienter Nutzen des Sonnenspektrums möglich. Die direkte Entwicklung von gasförmigen Wasserstoff zeigte sich als nicht effektiv⁵. Chinoide Systeme sind gute Wasserstoffakzeptoren, die ebenfalls in der Natur Anwendung finden¹⁵. Besonders geeignet ist hierfür das 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ), das unter Reduktion und Wasserstoffaufnahme in das korrespondierende Hydrochinon übergeht.



DDQ zeigt eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit und kann daher nicht direkt in wässriger Lösung verwendet werden. Man greift daher auf ein Zweiphasensystem zurück, bei dem das Chinon in einer organischen Phase aus n-Butyronitril gelöst ist. Die eigentliche Wasserspaltung

findet in der wässrigen Phase statt. Ein Eisen(II)- / Eisen(III)-System dient als Elektronentransporter zwischen den beiden Phasen.

2.1.2 Quantenpunkte

In den letzten Jahren ist die Nanotechnologie immer mehr zum Gegenstand wissenschaftlicher Forschung geworden. Auch in das Bewusstsein der Öffentlichkeit gerät die chemische Nanotechnologie zunehmend, nicht zuletzt weil Nanoteilchen immer häufiger Anwendung in alltäglichen Produkten wie Kosmetika, Klebstoffen, Lacken und medizinischen Produkten finden.

Der Name leitet sich vom griechischen Wort Nanos ab, was übersetzt Zwerg bedeutet. Bei Nanoteilchen handelt es sich um Verbände von bis zu einigen tausend Atomen oder Molekülen, die eine Größe von etwa 1 nm bis 100 nm besitzen. Auf Grund ihrer geringen Größe besitzen sie eine Reihe interessanter physikalischer und chemischer Eigenschaften^{16,17}. Freie Nanoteilchen neigen in Lösungen sehr schnell zur Aggregation. Daher müssen sie durch Zusatz eines Stabilisators geschützt werden, um ein Ausfallen zu verhindern.

$$\frac{N_S}{N} = \frac{4r}{R} = 4N^{-\frac{1}{3}} \quad (2-6)$$

N_S = Anzahl der Oberflächenatome

N = Anzahl Atome = $\left(\frac{R}{r}\right)^3$

r = Atomradius

R = Radius des Nanoteilchens

Halbleiter-Nanoteilchen, die aus etwa 10^3 bis 10^5 Atomen bestehen, werden auch als Quantenpunkte bezeichnet. Auf Grund ihrer geringen Größe ist die Anzahl der Oberflächenatome groß. Unter der Annahme einer kugelförmigen Struktur lässt sich die Anzahl der sich an der Oberfläche befindlichen Atome näherungsweise berechnen⁹.

Auf Grund ihrer großen Oberfläche zeigen Nanopartikel in der Regel eine höhere Reaktivität im Vergleich zum makroskopischen Verband. Einzelne Oberflächenatome sind leicht beweglich und aus dem Nanoverband entfernbar.

Die Synthese von Nanopartikeln kann grundsätzlich nach zwei verschiedenen Prinzipien erfolgen¹⁸. Zum einen kann von makroskopischen Materialien ausgegangen werden und diese durch Einfluss von meist physikalischen Methoden soweit zerkleinert werden, dass nanoskopische Materialien entstehen. Einen der bekanntesten Vertreter dieser Syntheseart stellt die Laserablation dar, bei der mit Hilfe von gepulster Laserstrahlung der Festkörper kurzzeitig auf

sehr hohe Temperaturen erhitzt wird. Es kommt zur Ausbildung eines Plasmas. Bindungsbrüche und Coulombexplosionen führen zur Ablösung einzelner Bruchstücke aus der Oberfläche des makrokristallinen Ausgangsmaterials¹⁹. Diese Methode bietet z.B. einen guten Zugang zu Cadmiumselenid^{20,21} oder Titandioxid^{22,23} Nanopartikeln. Durch die Anwendung geeigneter Stabilisatoren können die so entstehenden Partikel stabilisiert werden. Durch Absorption weiterer Laserimpulse kommt es zu einer fortführenden Zerteilung der abgelösten Teilchen bis zu einer Größe von wenigen Nanometern. Auf diese Art lassen sich sehr kleine Teilchengrößen mit einer relativ engen Größenverteilung realisieren.

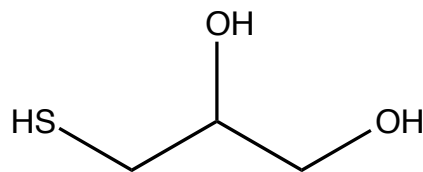


Abbildung 5. 1-Thioglycerol (TG)

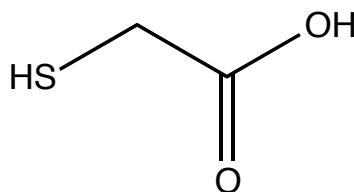


Abbildung 6. Thioglycolsäure (TGA)

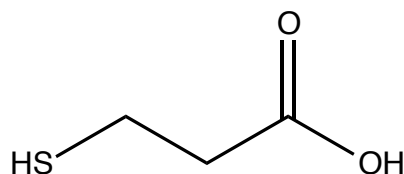


Abbildung 7. 3-Mercaptopropionsäure (MPA)

Der andere Ansatz zur Synthese von Nanomaterialien ist die kontrollierte Aggregation einzelner Atome zu Nanoverbänden. Auch hierbei ist der Einsatz geeigneter Stabilisatoren notwendig, um das Wachstum der Partikel zu kontrollieren und ein Ausfallen zu verhindern. Die hierbei am häufigsten verwendete Methode ist die so genannte „hot injection“ Synthese, bei der bei Temperaturen um 200 °C in organischen Lösungsmitteln gearbeitet wird. Von großer Bedeutung ist die Methode zur Synthese von Cadmiumchalkogeniden, eine Gruppe von vielseitig einsetzbaren Quantenpunkten. In der Regel finden dabei Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO)

als Lösungsmittel für eine geeignete Cadmiumverbindung Verwendung. Das gewünschte Chalkogen wird in Tri-n-octylphosfin (TOP) gelöst und schnell in die heiße Cadmiumlösung injiziert. Durch Variation der Reaktionsbedingungen lässt sich die Teilchengröße der Nanopartikel sehr gut einstellen. Die Zugabe eines separaten Stabilisators ist hier nicht notwendig, da sich die TOPO Moleküle an die Oberfläche der Nanoteilchen anlagern und somit selber als Stabilisator dienen. Die auf diesem Syntheseweg erhaltenen Nanoverbindungen sind jedoch auf Grund ihrer hydrophoben Hülle aus TOPO Molekülen nicht wasserlöslich, was für zahlreiche Anwendungen ein Problem darstellt. Nanoteilchen, deren Synthese in wässrigen Medien erfolgt, zeigen üblicherweise eine gute Wasserlöslichkeit. Jedoch neigen auf diesem Weg dargestellte Nanoteilchen zu einer starken Aggregation, was bis zum Ausfallen als makroskopischer Feststoff führen kann²⁴. Verhindert werden kann dies durch den Einsatz geeigneter Stabilisatoren. Dabei handelt es sich häufig um kurzkettige Thiole, die mit verschiedenen funktionellen Gruppen ausgestattet werden können²⁵. Diese binden sich über die Thiol-Funktion kovalent an die Oberfläche der Nanopartikel. Eine Carboxyl-Gruppe z.B. am Stabilisatormolekül, die im alkalischen Milieu deprotoniert und negativ geladen vorliegt, verhindert auf Grund von elektrostatischer Abstoßung die Aggregation der Teilchen in Lösung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierfür 1-Thioglycerol (TG), Thioglycolsäure (TGA) sowie 3-Mercaptopropionsäure (MPA) verwendet.

Neben Reaktionszeit und -temperatur hat die Wahl des Stabilisators einen starken Einfluss auf die Eigenschaften der dargestellten Nanoteilchen. Die Größe der Partikel sowie die Größenverteilung lassen sich über den Stabilisator bestimmen. Häufig möchte man Teilchen mit einer engeren Größenverteilung erzielen als die wässrige Synthese liefert. Durch fraktioniertes Ausfällen mit einem geeigneten Nicht-Lösungsmittel, wie z.B. Iso-Propanol, lassen sich verschiedene Größenfraktionen gezielt ausfällen und durch Zentrifugieren von der Reaktionslösung abtrennen²⁵. Durch vorsichtiges Trocknen lassen sich so Nanopulver gewinnen, die sich in definierter Konzentration wieder problemlos in Wasser lösen lassen.

Eine besonders auffällige Eigenschaft von Quantenpunkten in Lösung ist ihre meistens intensive Farbe. Die Absorption der Teilchen hängt dabei direkt von ihrer Größe ab. Je größer ein Teilchen ist, desto stärker verschiebt sich seine Absorption zu größeren Wellenlängen. Durch Absorption von Licht geeigneter Wellenlänge werden Elektronen im Halbleiter vom Valenz- in das Leitungsband angeregt, wobei im Valenzband ein Loch entsteht. Auf Grund der Coulomb-Kraft ziehen sich das ins Leitungsband angeregte Elektron und das positiv geladene Loch im Valenzband an. Es entsteht ein gebundenes Elektronen-Loch-Paar, ein Exziton, das sich quantenmechanisch ähnlich einem Wasserstoffatom verhält¹⁸. Solche Exzitonen bilden sich nun in einer Vielzahl der Halbleiterteilchen aus, die zusammen den Quantenpunkt bilden. Ähnlich

einem makroskopischen Kristall stellt das endliche Gitter des Quantenpunkts einen Potentialkasten dar, der die Ladungsträger eingrenzt. Es kommt zur Ausbildung quantisierter Zustände. Die Energie eines solchen Exzitons ergibt sich näherungsweise aus der kinetischen Energie und der Coulomb-Kraft.

$$E_{\text{Exziton}} = \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon R} \quad (2-7)$$

h = Planck'sches Wirkungsquantum

R = Radius des Nanoteilchens

$m_{e/h}$ = Masse des Elektrons / Lochs

e = Elementarladung

ϵ = Dielektrizitätskonstante

Die Energie eines Exzitons hängt also direkt von der Teilchengröße des Halbleiter-Nanoteilchens ab. Dieser Größenquantisierungseffekt erklärt das Absorptionsverhalten von Quantenpunkten.

2.1.3 Farbstoffe

Unter natürlichen Bedingungen ist Titandioxid als einzelner Photokatalysator zur solaren Wasserspaltung nur schlecht geeignet, da es auf Grund seiner relativ großen Bandlücke von $3,1 \text{ eV}^{10}$ nur den UV Anteil des Sonnenspektrums bis etwa 350 nm nutzen kann. Durch den Einsatz geeigneter Sensibilisatoren ist es möglich, das Absorptionsspektrum des Katalysators zu

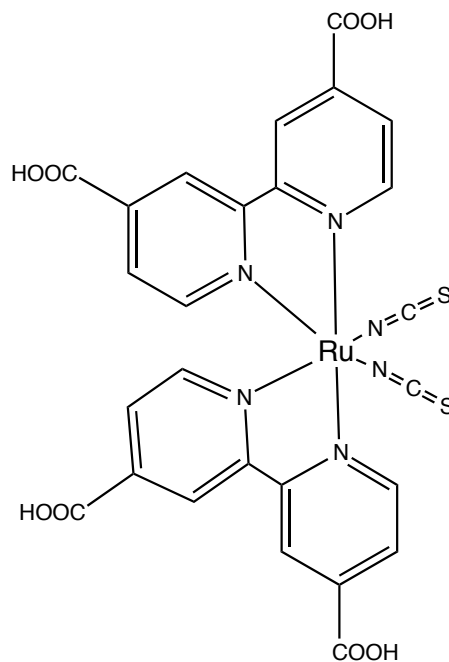


Abbildung 8. Struktur des Farbstoffes N3

Grundlagen

vergrößern. Neben den bereits erwähnten Quantenpunkten lassen sich hierfür auch verschiedene organische Farbstoffe verwenden. Die bekannteste Anwendung für dieses Verfahren sind die Farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSC), die im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Kleinermanns der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf ebenfalls entwickelt und untersucht werden. Eine detaillierte Beschreibung der Theorie Farbstoffsensibilisierter Solarzellen sowie der verwendeten Farbstoffe und ihre Synthesen sind den Veröffentlichungen^{26,27} zu entnehmen.

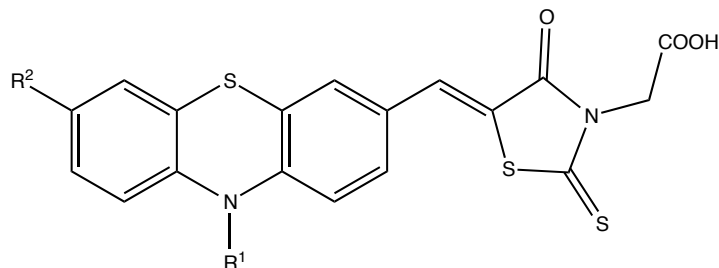


Abbildung 9. Struktur des Farbstoffes TM-18

R¹ = n-Hexyl

R² = 10-(n-Hexyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl

Dass sich Titandioxid Nanopartikel, die mit Hilfe dieser Farbstoffe für den sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums sensibilisiert wurden, prinzipiell auch als Photokatalysatoren zur solaren Wasserspaltung einsetzen lassen, wurde im Rahmen dieser Arbeit an Hand von drei verschiedenen Farbstofftypen exemplarisch gezeigt.

Der wohl bekannteste Vertreter der für Farbstoffsolarzellen verwendeten organischen Farbstoffe ist der sogenannten „Ru-535“ Farbstoff, auch N3 genannt, der bereits Anfang der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts von Michael Grätzel entwickelt wurde und beim Einsatz in Farbstoffsolarzellen Effizienzen von über 11% erzielte^{28,29,30,31}. Ru-535 ist ein typischer Vertreter

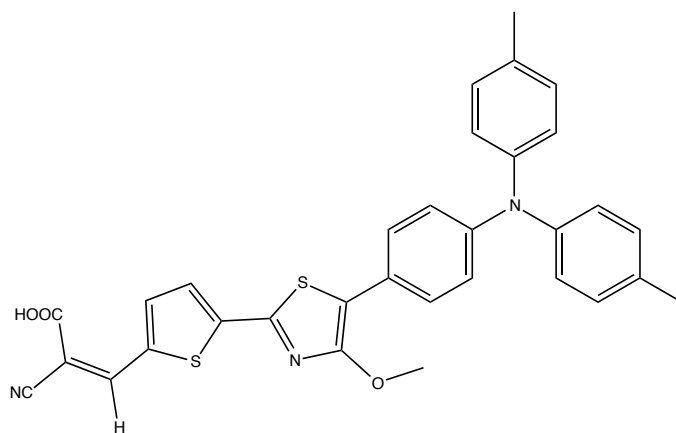


Abbildung 10. Struktur des Farbstoffes L12F

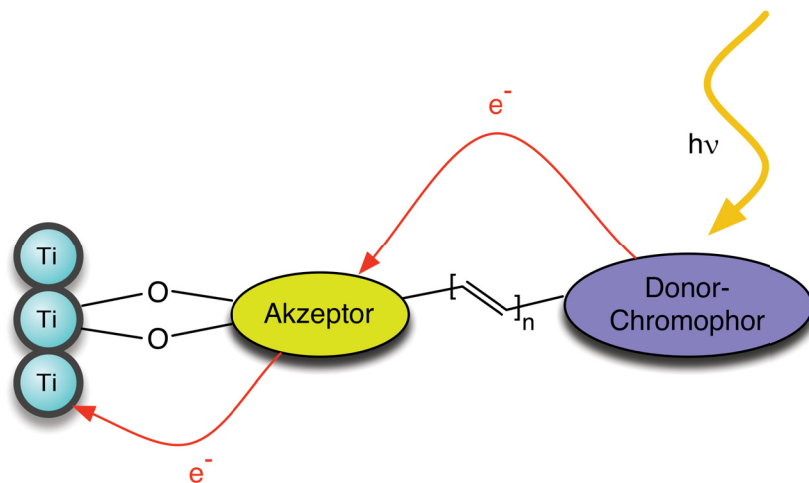


Abbildung 11. Energieübertragung in Akzeptor- Donorfarbstoffen

der Polypyridylruthenium(II)-Komplexe und wurde daher auch auf die Verwendung bei der solaren Wasserspaltung hin untersucht.

Von großem Interesse ist die Entwicklung metallfreier Farbstoffklassen, die sich kostengünstiger herstellen lassen und nicht auf teure Rohstoffe angewiesen sind. Im Rahmen zweier Kooperationen mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf sowie mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rainer Beckert an der Universität Jena wurden zwei neue Klassen metallfreier Farbstoffe auf ihre Verwendung in Farbstoffsolarzellen hin untersucht. Dabei handelt es sich um die Gruppe der Phenothiazin-Merocyanin Farbstoffe³² sowie um auf 1,3-Thiazol basierende Farbstoffe^{26,27}. Aus beiden Farbstoffklassen wurde jeweils der Farbstoff, der bei der Anwendung in Farbstoffsolarzellen die höchsten Effizienz erzielte, ausgewählt und auf seine Verwendung als TiO_2 -Sensibilisator bei der solaren Wasserspaltung hin untersucht.

Die hier untersuchten Donor-Akzeptor-Farbstoffe sind aus einer Donor- und einer Akzeptoreinheit aufgebaut. Einfallendes Licht wird vom Donor absorbiert, dieser stellt also den Chromophor des Farbstoffs dar. Hier kommt es zur Ladungstrennung und Bildung eines Exzitons. Die Ladung wird nun innerhalb des Moleküls auf den Akzeptorteil übertragen, von dem nun die Elektroneninjektion in das Leitungsband des Titandioxids erfolgt. Für diesen Vorgang ist ein enger Kontakt zwischen Farbstoff und Halbleiter wichtige Voraussetzung, der über eine

kovalente Bindung realisiert wird. Eine Carboxylgruppe an der Akzeptoreinheit des Farbstoffs bindet dabei an die Oberfläche der Titandioxidpartikel^{26 27}.

2.1.4 Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC)

Die Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) ist eine der wichtigsten Vertreter der Niedrigtemperaturbrennstoffzellen. Anstelle gasförmigen Wasserstoffs dient hier Methanol in Form einer wässrigen Lösung als Brennstoff, das mit Hilfe von Luftsauerstoff als Oxidationsmittel zu Kohlendioxid und Wasser unter Anwendung eines Katalysators oxidiert wird³³.

Kommerziell eingesetzte Direktmethanolbrennstoffzellen bestehen aus einer polymeren Protonen-Austausch-Membran (PEM), die zwischen Anode und Kathode eingebettet ist. In der Regel wird hierfür ein sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer verwendet, das von der Firma DuPont unter dem eingetragenen Markennamen „Nafion“ vertrieben wird. Der molekulare Aufbau dieser Verbindung ist in Abbildung 13 wiedergegeben. Sowohl Anode als auch Kathode sind aus drei unterschiedlichen Schichten aufgebaut: einer Katalysatorschicht, einer Diffusionsschicht sowie einer Trägerschicht. Als Katalysatoren werden üblicherweise Platin oder Platin-Ruthenium-Verbindungen verwendet. Die Diffusionsschicht hat die Aufgabe, den Sauerstoff an die Oberfläche des Katalysators zu transportieren. Sie besteht aus einer Mischung aus Kohlenstoff und Polytetrafluorethylen³³. Kommerziell verwendete Direktmethanolbrennstoffzellen werden in den meisten Fällen als sogenannte „air-breathing“ Brennstoffzellen

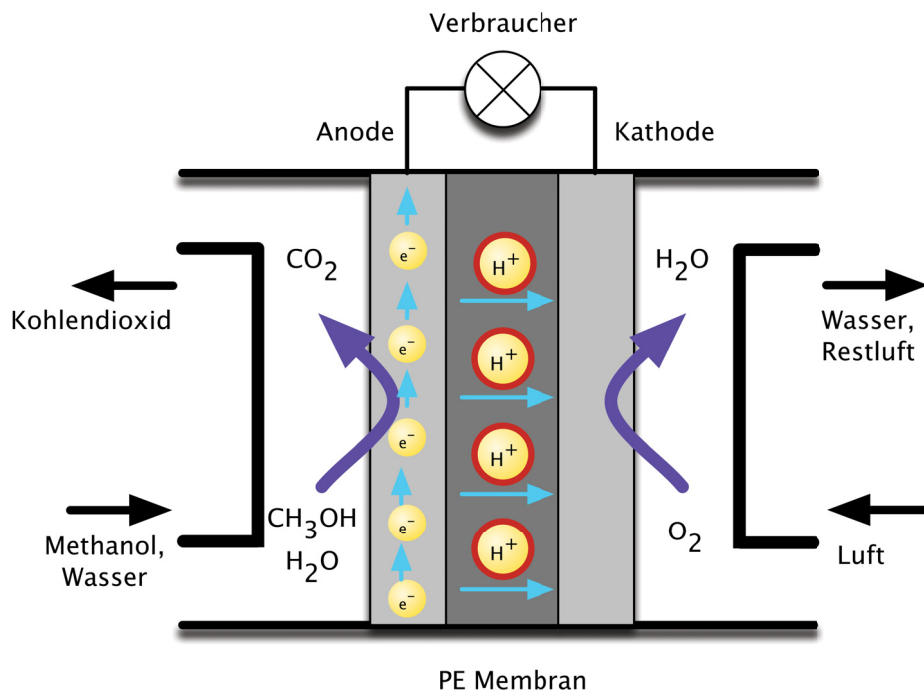
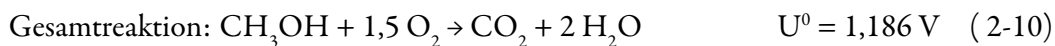
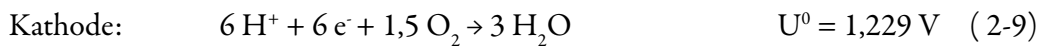
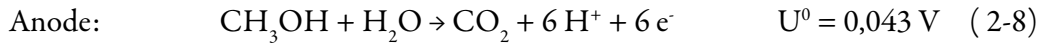


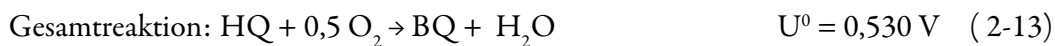
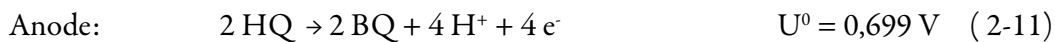
Abbildung 12. Schematischer Aufbau einer Direktmethanolbrennstoffzelle

betrieben, das heißt der benötigte Sauerstoff wird der umgebenden Luft entnommen. Er diffundiert dabei durch Öffnungen, die sich in der Kathode befinden³⁴. Ein maschinelles Ansaugen oder Einströmen der Luft ist im normalen Betrieb nicht notwendig. In der Katalysatorschicht finden nun die folgenden Redoxprozesse statt, die durch Platin bzw. Platin-Ruthenium katalysiert werden^{35 36 37}.



Der theoretische Wert von 1,186 V für die Leerlaufspannung U^0 lässt sich auf Grund von Überspannungsphänomenen an beiden Elektroden unter realen Bedingungen nicht erzielen.

Für die Elektrooxidation von Hydrochinon (HQ) zur Benzochinon (BQ) lassen sich die Elektrodenprozesse in ähnlicher Weise formulieren³⁷.



Auch hier spielen Überspannungseffekte an beiden Elektroden eine Rolle, so dass der unter

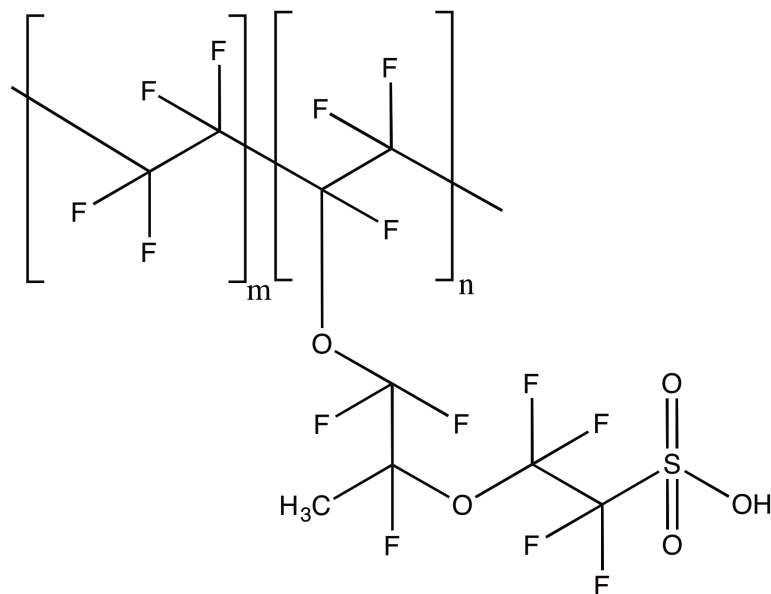


Abbildung 13. Nafion Struktur

Grundlagen

Laborbedingungen messbare Wert der Leerlaufspannung niedriger als die theoretisch zu erzielenden 0,530 V liegt.

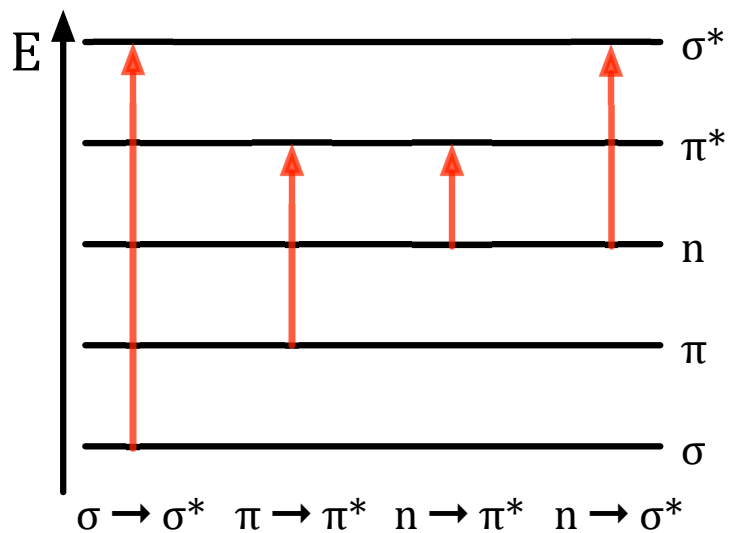


Abbildung 14. Mögliche Elektronenübergänge^{nach 39}

2.2 Grundlagen der verwendeten Methoden

2.2.1 UV-Vis Spektroskopie

Für die während dieser Arbeit durchgeführten UV-VIS Untersuchungen wurde ein CARY 300 der Firma VARIAN verwendet. Dabei wurden sowohl Messungen in Transmission als auch in Reflexion an der Probenoberfläche durchgeführt.

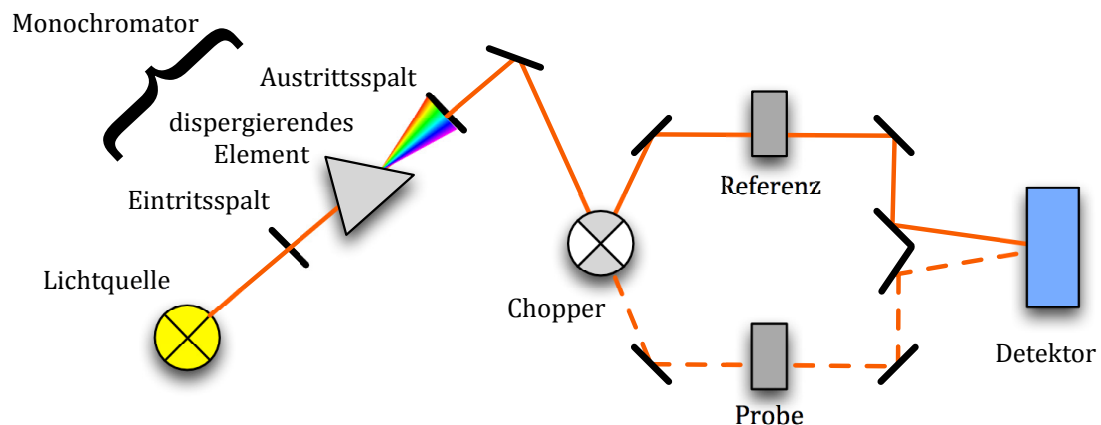


Abbildung 15. Schematischer Aufbau einer Zweistrahlordnung in Transmission ^{nach 40}

Als Strahlungsquelle dient im Bereich von 180 nm bis 350 nm eine Deuteriumlampe, für den Bereich von 300 nm bis 2000 nm steht eine Quarz-Halogen-Lampe zur Verfügung. Die Spektren wurden im Bereich zwischen 180 und 800 nm aufgenommen. Die UV/VIS Spektroskopie ist ein absorptionsspektroskopisches Verfahren, dessen Grundlage die Absorption von ultravioletter (180 nm bis 420 nm) und sichtbarer Strahlung (420 nm bis 800 nm) durch charakteristische funktionelle Gruppen, den so genannten Chromophoren, in Molekülen ist⁷. Der Begriff leitet sich vom griechischen Wort chromos für Farbe ab. Charakteristisch für diese Chromophore ist das Vorhandensein von Valenzelektronen (σ - und π -Elektronen) oder bei Heteroatomen von nicht-bindenden einsamen Elektronen-paaren (n-Elektronen), die sich durch Licht der oben genannten Spektralbereiche anregen lassen. Dabei gibt es eine Reihe von möglichen Übergängen, die durch die Absorption angeregt werden können. Typisch für viele organische Moleküle sind $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge, die typischerweise im Bereich zwischen 200

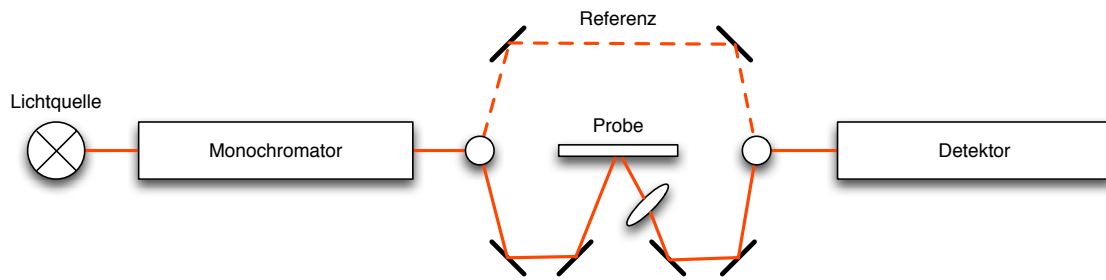


Abbildung 16. Schematischer Aufbau einer UV-VIS Messanordnung in Reflexion

und 700 nm liegen. Absorptionspeaks im Vakuum-UV-Bereich ($< 200 \text{ nm}$) treten zum Beispiel bei gesättigten Kohlenwasserstoffen auf, die nur σ -Elektronen besitzen.

Die Absorption A einer Probe ist das logarithmische Verhältnis zwischen der Intensität des Lichtstrahls vor und nach Durchlaufen der Probe.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2-14)$$

Diese hängt bei einer homogenen Probe neben stoffspezifischen Eigenschaften von ihrer Konzentration c , und der Schichtdicke der Probe l ab. Den mathematischen Zusammenhang liefert das Lambert-Beer'sche Gesetz⁷.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (2-15)$$

A = Absorption

c = Konzentration der Probe [$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$]

ε = molarer Extinktionskoeffizient [$\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$]

l = Weglänge [cm]

Mit Hilfe eines Primas oder eines Gitters wird aus dem polychromen Licht der Lichtquellen monochromatisches Licht erzeugt. Registriert wird die Absorption der Probe in Abhängigkeit der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes³⁸. Dabei wurde mit einer so genannten Zwei-strahlanordnung gearbeitet, bei der zu Beginn der monochromatische Lichtstrahl durch einen Chopper in zwei Strahlen aufteilt wird. Ein Strahl durchläuft nun die Küvette mit der Probe, der andere eine Referenzprobe in einer Küvette selber Bauart. Beide Strahlen werden anschließend wieder vereinigt, und es wird mit Hilfe eines Detektors die Intensität bestimmt, aus der das Spektrum errechnet wird. Als Referenzprobe dient im Allgemeinen das reine Lösungsmittel, um mögliche Lösungsmittelleffekte nicht mit aufzunehmen.

Neben der klassischen Messanordnung in Transmission wurden außerdem Messungen in Reflexion an der Oberfläche der Probe durchgeführt. Hierfür wurde der Probenraum des Varian

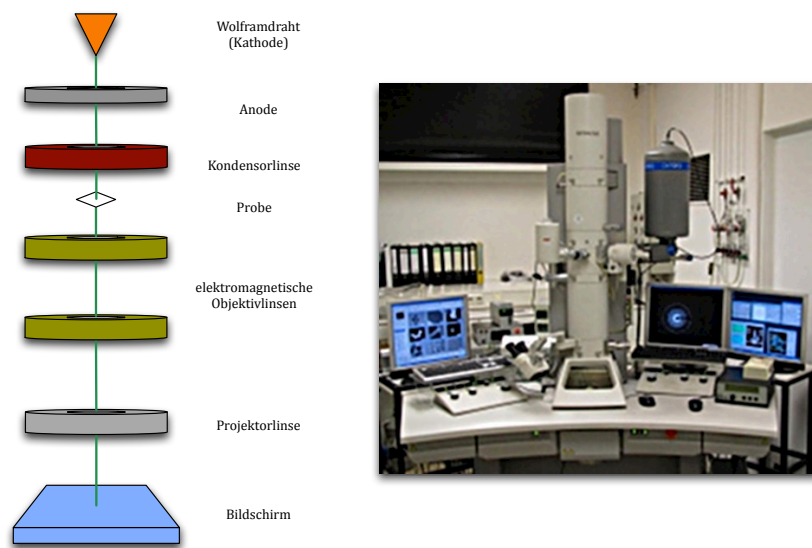


Abbildung 17. Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ^{nach 43, 44}

Cary 300 durch Einbau einer selbst konstruierten Reflexionsmessanordnung modifiziert. Der Messaufbau ist in Abbildung 16 schematisch dargestellt.

2.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten TEM-Bilder wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr mit Unterstützung der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Christian W. Lehmann aufgenommen. Verwendet wurde dabei ein TEM 7500 der Firma HITACHI mit einer maximalen Auflösung von 0,204 nm und eine Mega View II Kamera von Soft Imaging System.

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie handelt es sich um spezielles elektronenmikroskopisches Verfahren. Das Auflösungsvermögen bei der Elektronenmikroskopie ist, analog zur Lichtmikroskopie, von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung abhängig, hier also

Grundlagen

von der Wellenlänge des Elektronenstrahls. Diese wird durch die Beziehung von De-Broglie beschrieben⁹.

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (2-16)$$

λ = Wellenlänge [nm]

h = Planck'sches Wirkungsquantum [J s]

m = Masse [kg]

v = Geschwindigkeit [m/s]

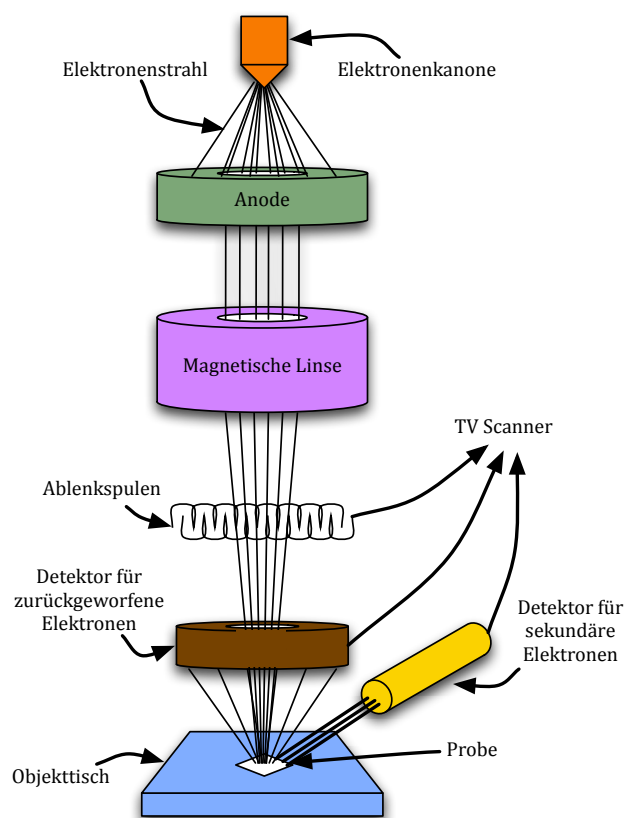


Abbildung 18. Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops^{nach 45}

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass Elektronen eine wesentlich geringere Wellenlänge besitzen als Licht des sichtbaren Spektrums. Das Auflösungsvermögen eines Elektronenmikroskops ist daher erheblich besser als das eines klassischen Lichtmikroskops (bis ca. 200 nm) und liegt im Bereich $< 1\text{ nm}$ ⁴¹.

Die zu untersuchende Probe wird vorher auf ein so genanntes Kohlenstoff-Grid sehr dünn aufgetragen. Auf diese Art und Weise lassen sich äußerst dünne Probenschichten realisieren. Zur

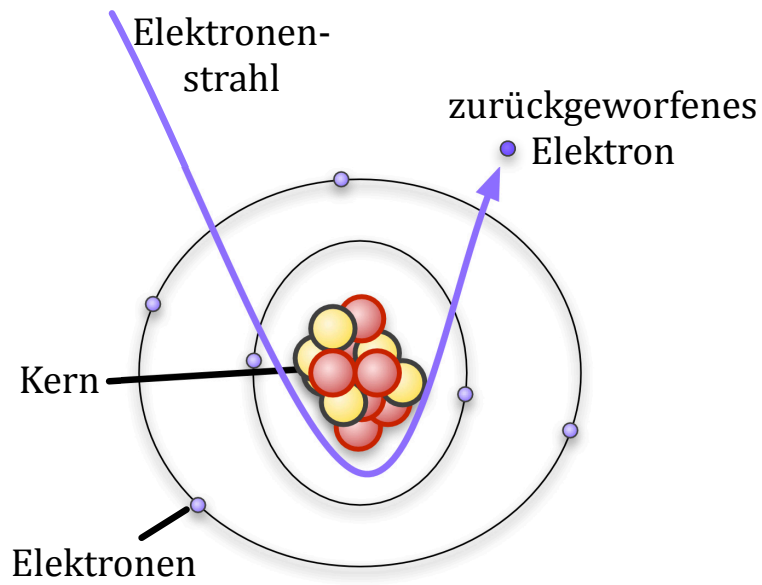


Abbildung 19. Zurückgeworfene Elektronen ^{nach 46}

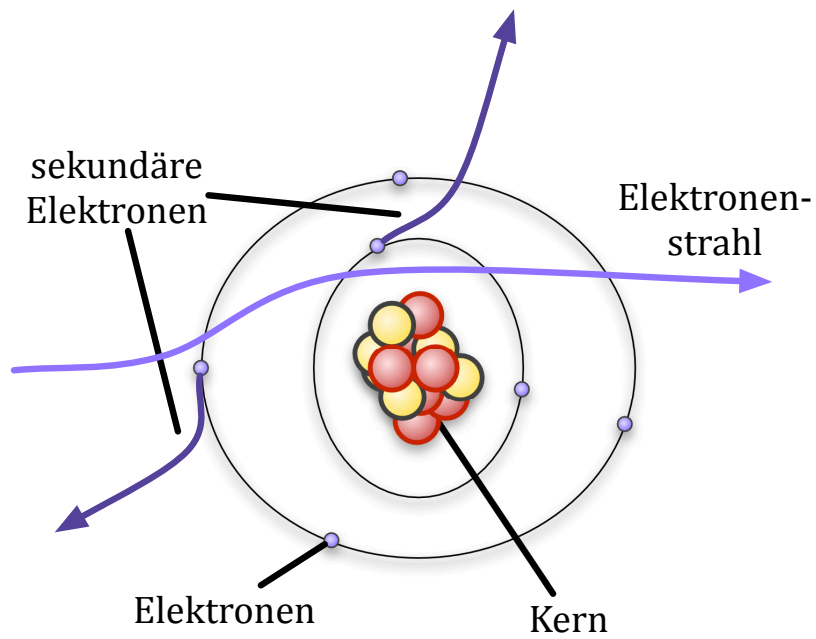


Abbildung 20. Sekundäre Elektronen ^{nach 47}

Grundlagen

Erzeugung des Elektronenstrahls findet eine Wolframkathode Verwendung. Die von ihr freigesetzten Elektronen werden im elektrischen Feld zwischen Kathode und Anode auf die Anode hin beschleunigt und mittels Magnetfeldern und Kondensatorlinsen auf die Probe fokussiert und durchlaufen sie. Die Elektronen, die nicht mit der Probe wechselwirkten, treffen auf einen Leuchtschirm und regen diesen örtlich begrenzt zur Fluoreszenz an.

Trifft der Elektronenstrahl jedoch auf ein Objekt, gibt es zwei Arten der Wechselwirkung. Zum einen können die Elektronen von den positiv geladenen Atomkernen abgelenkt werden. Diesen Vorgang bezeichnet man als elastische Streuung, da hier keine Energie nach Außen abgegeben wird. Wechselwirken die Elektronen jedoch mit der Elektronenhülle der Atome, so wird Energie in Form von Röntgenstrahlung abgegeben. Man spricht hierbei von inelastischer Streuung⁴², die jedoch für die Transmissionselektronenmikroskopie ohne Bedeutung ist.

Die gestreuten Elektronen treffen auf eine Blende und erreichen so den Leuchtschirm nicht, der an dieser Stellen dunkel bleibt. Atome höherer Ordnungszahlen sowie dicke Schichtdicken streuen den Elektronenstrahl stärker als leichte Atome in dünnen Schichten. Man bezeichnet diesen Effekt als Massendickenkontrast.

2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die hier gezeigten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr mit Unterstützung der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Christian W. Lehmann aufgenommen. Verwendet wurde ein S-3500N der Firma HITACHI mit einem Bildeinzugssystem von Prodas.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM) handelt es sich, wie bei der oben bereits beschriebenen Transmissionselektronenmikroskopie um ein spezielles elektronenmikroskopisches Verfahren. Die Grundlagen beider Verfahren sind daher sehr

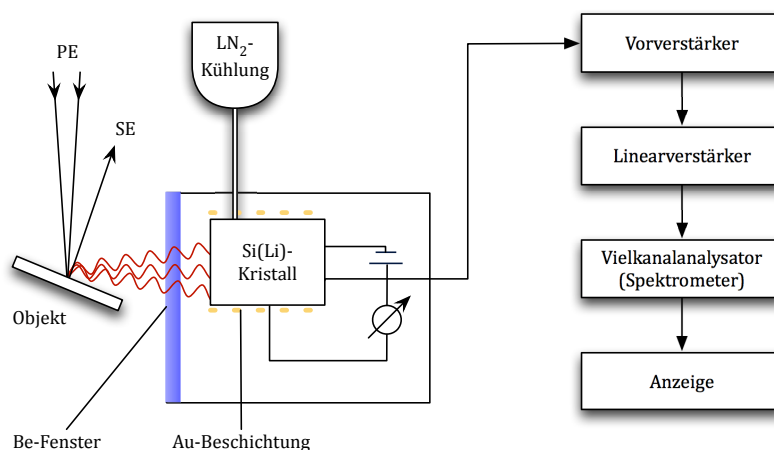


Abbildung 21. Schematischer Ablauf bei der EDX nach 50

ähnlich. Der Elektronenstrahl wird auch hierbei aus gegen eine Anode beschleunigten Elektronen, die von einer Wolframglühkathode freigesetzt werden, erzeugt. Die Fokussierung des Strahls auf die Probe erfolgt wiederum durch magnetische Felder, jedoch wird zusätzlich eine Magnetspule verwendet, mit deren Hilfe der Elektronenstrahl über die Oberfläche der Probe gerastert wird.

Trifft ein Elektron nun auf ein Atom der Probe, so gibt es zwei Arten der Wechselwirkung. Zum einen kann es mit den positiv geladenen Atomkernen wechselwirken, von denen es angezogen wird. Abhängig vom Eintrittswinkel können die Elektronen jedoch nicht direkt mit dem Kern wechselwirken. Stattdessen umkreisen sie ihn und werden wieder zurückgeworfen (backscattered electrons).

Die andere Art der Wechselwirkung findet mit der Elektronenhülle der Probeatome statt. Auf Grund der gleichen Ladung werden die Elektronen an der Hülle stark abgestoßen und aus der Probe geschleudert. Man spricht hierbei von sekundären Elektronen (secondary electrons).

Die von der Probenoberfläche abgegebenen Elektronen werden mit Hilfe eines Detektors registriert und ihre Intensität für jeden Rasterpunkt festgehalten. Zurückgeworfene und sekundäre Elektronen lassen sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Energie gut von einander unterscheiden. Aus den gemessenen Intensitäten wird am Computer automatisch ein 3-dimensionales Bild der Probenoberfläche berechnet. Im Gegensatz zur Transmissionselektronenmikroskopie, die lediglich 1-dimensionale Abbildungen liefert, erhält man bei diesem Verfahren also einen räumlichen Eindruck der Probe⁴⁸.

Um während der Aufnahme eine elektrostatische Aufladung der Probe zu verhindern, muss diese elektrisch leitend sein. Möchte man einen Isolator untersuchen, so muss das Material vorher mit einer dünnen Schicht eines leitfähigen Stoffes, in der Regel ist dies Gold oder Graphit, im so

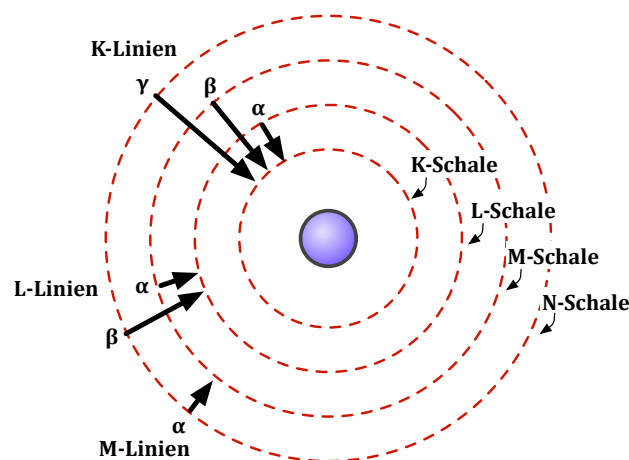


Abbildung 22. Ursprung der Linien im EDX-Spektrum ^{nach 51}

genannten Sputter Coater beschichtet werden ⁴⁹. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dazu Gold und Graphit verwendet.

2.2.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die hier gezeigten EDX-Spektren wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr mit Unterstützung der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Christian W. Lehmann aufgenommen. Angewendet wurde das Verfahren in Kombination mit SEM. Dabei wurde die Analyse direkt während der SEM-Messung mit Hilfe einer kombinierten Apparatur durchgeführt.

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse lässt sich die elementare Zusammensetzung einer Probe in oberflächennahen Schichten bestimmen. Da auch hierbei zur Analyse ein Elektronenstrahl verwendet wird, wird dieses Verfahren gerne mit TEM- bzw. SEM-Aufnahmen kombiniert. In der Kombination mit SEM lässt sich so außerdem noch die örtliche Verteilung der elementaren Zusammensetzung der Probe bestimmen ⁵². Benötigt man eine bessere Auflösung des Ortes, so muss man auf die Kombination mit TEM zurückgreifen. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass man jeweils nur die Elementarzusammensetzung einer sehr kleinen Stelle der Oberfläche erhält, die nicht unbedingt für die gesamte Probe charakteristisch sein muss. Um eine Gesamtaussage über die Zusammensetzung einer Probe geben zu können, muss auch auf andere Analysemethoden, wie zum Beispiel der Verbrennungsanalyse, zurückgegriffen werden. Die Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Ablauf einer energiedispersiven Röntgenanalyse. Als Detektor findet ein Flüssigstickstoff-gekühlter Si(Li)-Kristall Verwendung. Dabei

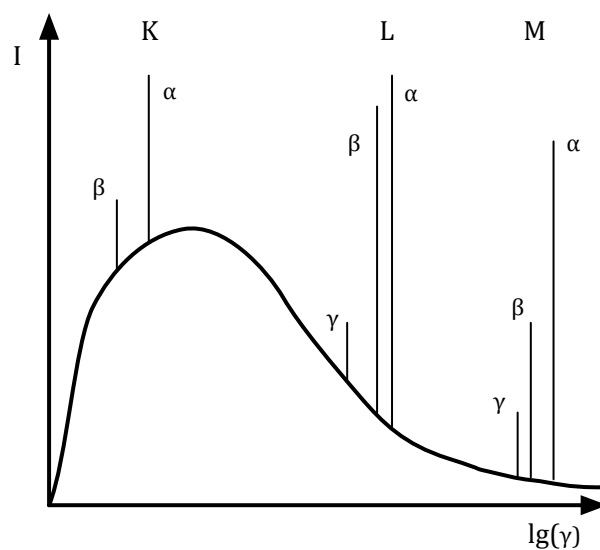


Abbildung 23. Charakteristisches Röntgenspektrum ^{nach 53}

handelt es sich um einen Si-Kristall mit einem definierten Anteil Li, der die Röntgenstrahlung absorbiert. Dabei entstehen Elektron-Loch-Paare im Kristall, deren Anzahl proportional zur Energie der Röntgenstrahlung ist. Der zur Analyse verwendete Elektronenstrahl wird in der bereits mehrfach erläuterten Art und Weise erzeugt und auf die Probenoberfläche fokussiert. Die auf die Probe auftreffenden Elektronen (Primärelektronen PE) durchdringen auf Grund ihrer hohen Energie die Probenoberfläche und schlagen kernnahe Elektronen, zum Beispiel der K-Schale, aus den Probeatomen. In die so entstandene Lücke fallen nun Elektronen äußerer Schalen, wobei die überschüssige Energie in Form von Röntgenphotonen⁸ abgegeben wird. Im oben genannten Beispiel, in dem ein Elektron aus der K-Schale herausgeschlagen wurde, bezeichnet man die im Spektrum erscheinenden Linien als K-Linien. Je nachdem aus welcher äußeren Schale Elektronen in die Lücke nachrücken, bezeichnet man die K-Linien mit den Indizes α , β , γ ect. Die genaue energetische Lage der Linien im EDX-Spektrum ist charakteristisch für das jeweilige Element. Anhand des so genannten charakteristischen Röntgenspektrums kann somit das Element, auf welches der Elektronenstrahl auftrifft, bestimmt werden.

Das vom Detektor registrierte Linienspektrum besteht in der Regel aus der Überlagerung der Linienspektren verschiedener Elemente. Mit Hilfe eines Computers wird daraus die elementare Zusammensetzung der Probe errechnet. Die Grundlage dafür liefert das Morsley-Gesetz. Es beschreibt den Zusammenhang zwischen Kernladungszahl Z und der Energie der K_α -Linie²⁴.

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{4} R_\infty (Z - 1)^2 \quad (2-17)$$

λ = Wellenlänge der K_α -Röntgenlinie [nm]

R_∞ = Rydberg-Konstante [cm^{-1}]

Z = Kernladungszahl (Ordnungszahl)

Aus den registrierten Intensitäten der einzelnen Linien lassen sich nun auch Aussagen über den prozentualen Anteil der aufgefundenen Elemente treffen.

3 Synthese Nanokristalliner Halbleiter

3.1 CdS_xSe_y/TiO₂ solar cell prepared with sintered mixture deposition

Daniel Ogermann; Thorsten Wilke; Karl Kleinermanns*

Institute of Physical Chemistry, Heinrich-Heine-University, Duesseldorf, Germany

*E-mail: *kleinermanns@uni-duesseldorf.de*

3.1.1 Abstract

Grätzel cells were prepared by using CdSe - and CdS_xSe_y - nanoparticles as sensitizer. The quantum dots were incorporated in various sizes and concentrations in a TiO₂ nanoparticle layer by a simple mixing procedure. The advantage of this method compared to anchoring of nanoparticles to TiO₂ by linker molecules or chemical bath deposition is that we are able to control the ratio between TiO₂ and CdSe or CdS_xSe_y more precisely and over a larger range of concentrations. TiO₂ solar cells sensitized by this technique achieved photon-to-current conversion efficiencies (IPCE) of ~ 40% in the range of 300 - 500 nm with a maximum IPCE of ~ 70% at 400 nm (sulphide / sulphate electrolyte). The best results at wavelengths above 500 nm were achieved with CdS_xSe_y /TiO₂ cells at a molar ratio of 6:1 (S:Se) with IPCE of 40% at 500 nm and still 15% at 800 nm. Quantum efficiencies obtained with iodine/iodide electrolyte were lower and lead to an overall efficiency of 0,32%. The CdS_xSe_y sensitized solar cells show enhanced stability compared to CdSe based systems and the use of the iodine/iodide electrolyte increases cell endurance further.

Keywords: Solar Cells, Nanocomposites, Cadmium Selenosulphide, Titanium dioxide

3.1.2 Introduction

About 20 years ago Grätzel and O'Regan demonstrated their concept of dye sensitized solar cells (DSC), as a promising alternative to p-n junction silicon cells²⁸. While the growth of the photovoltaic market over the last decade has been impressive, the cost of the photovoltaic electricity production is still too high to be competitive with fossil fuels. Dye-sensitized nano-porous TiO₂ photo-electrochemical cells with high IPCE and low cost are possible alternatives

to silicon solar cells in a solar powered future⁵⁴. The working cycle of this cell type consists of dye excitation, electron injection into the conduction band (CB) of titanium dioxide - a wide-bandgap semiconductor used for electron transport - and fast reduction of the oxidized dye by a redox couple. Ruthenium dye sensitized TiO₂ cells reached overall solar (standard AM 1.5) to current conversion efficiencies of 10% with stabilities of several months^{28 29}. Long term cell degradation due to corrosion caused by the redox electrolyte could be reduced using for example ionic liquid electrolytes⁵⁵.

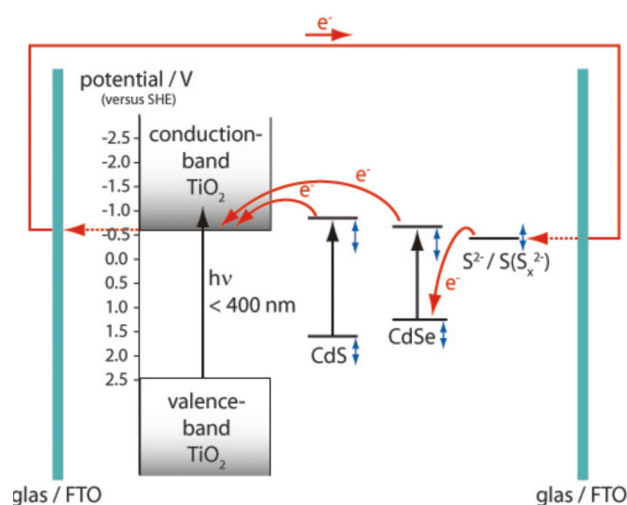


Figure 3-1. Scheme of the quantum dot solar cell. The working cycle consists of CdS or CdSe excitation, electron (e⁻) injection into the conduction band (CB) of titanium dioxide and fast reduction of the oxidized sensitizer h⁺ by a Na₂S/Na₂SO₄ redox couple. Redox potentials are given in Volts [V] against Standard Hydrogen Potential [SHE]. Variation of redox potentials due to NC size and preparation conditions as well as electrolyte concentration are indicated by vertical arrows.

During the last years different types of quantum dots (QD) like InP⁵⁶, PbS^{57 58}, Bi₂S₃^{57 59}, InAs⁶⁰, CdS^{57 61} and CdSe^{62 63} have been investigated for their possible use as photo sensitizer¹. Semiconductor QDs such as CdSe have several advantages as solar cell sensitizers. The working principle of the QD-sensitized solar cell (QDSC) is explained in and very similar to DSC. The energy gap of the QDs can in principle be controlled by the change of quantum confinement at different quantum dot size so that the absorption spectra can be tuned to match the spectral distribution of sunlight⁶⁴. QDs have large absorption cross sections accompanied by large dipole moments upon electronic excitation facilitating ultrafast charge separation.

Quantum yields higher than unity are possible due to hot electron impact ionisation leading to secondary electrons^{65 66 67 68}.

Efficient electron injection from the photoexcited QD into the TiO₂ conduction band requires close QD-TiO₂ contact. Deposition of CdSe-QD layers on a conducting transparent substrate (usually fluorine doped tin oxide – FTO) covered with nano-crystalline(NC)-TiO₂ by using simple dipping has been reported to be applicable (direct absorption - DA)^{69 70 71 72 73}. Anchoring QDs on TiO₂ by linker molecules containing both carboxylate and thiol functional groups is another approach to achieve close and stable contact (linker technique)^{63 71 74}. Direct or in layer reaction of the cationic and anionic QD precursors in the TiO₂ pores is a further preparation method called chemical bath deposition (CBD)^{75 76 77}. Electrodeposition of NC-semiconductor films by cathodic reduction^{78 79 80 81 82}, co-evaporation^{79 83 84} and screen printing^{85 86 87} are techniques for photosensitizing conducting electrodes with semiconductor QDs.

In this paper we introduce an alternative approach to achieve close QD-TiO₂ contact. We mix size-defined CdSe and CdS NCs as well as CdS_xSe_y nanocomposites with TiO₂ gel in defined volume ratios, deposit the mixture on FTO at defined thickness and anneal the sample at 450°C. We call this technique “sintered mixture deposition” (SMD) and found it to be more simple, versatile and reproducible than DA or anchoring by linker molecules. In particular it is possible to optimise IPCE by independently adjusting the QD size and volume ratio of the mixture. This technique however requires the development of QDs which are thermally stable and do not react with the electrolyte. Much of this paper describes our development and control of suitable QDs for SMD. Using SMD we attained optimum IPCE of 15-60% over an extended wavelength range in the visible spectral region which was not achievable before with single junction QDSCs to the best of our knowledge.

3.1.3 Experiments

Two routes to synthesize CdSe nanoparticles suitable for SMD were followed. The size of the CdSe nanoparticles made by *route 1* was in the range of 2 – 50 nm⁷⁰. As selenium source a 80 mM aqueous solution of sodium selenosulphate (Na₂SeSO₃) was prepared by stirring elemental selenium powder (63.2 mg, 0.8 mmol, Aldrich) with an excess of sodium sulfite (252 mg, 2 mmol, Aldrich) in 10 ml H₂O at 70°C for several hours until the Se⁰ powder was completely dissolved. The cadmium source was obtained by mixing 10 ml of a 80 mM aqueous cadmium sulphate solution (CdSO₄ · 8/3 H₂O, Fluka) with 120 mM nitrilotriacetic acid trisodium salt (Aldrich) dissolved in 10 ml H₂O. After combining the Se and Cd solution under rapid stirring, a light green colour appeared, which increased to an intense yellow colour within the

next 10 minutes, then changed to orange within 48 hours and finally shifted to red after one week. The CdSe suspension was centrifuged for 5 minutes at 13000 rpm, the aqueous phase was discarded and the residual solid was dried for 1 week in an exsiccator.

As first step of the synthesis **route 2**⁸⁸ we dissolved $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (985 mg, 2.35 mmol, Aldrich) in 125 mL water. Afterwards 5.7 mmol of the thiol-stabiliser 1-thioglycerol (TG, Aldrich), thioglycolic acid (TGA, Aldrich) or 3-mercaptopropionic acid (MPA, Aldrich) were added during stirring and the pH of the solution was adjusted between 11.2 and 11.8 by drop-wise addition of 1 M NaOH (Aldrich). Another three neck flask with Al_2Se_3 lumps (134 mg, 0.46 mmol, Aldrich) was connected and flushed with N_2 for about 30 minutes. The cadmium solution was deaerated in the same way. Subsequently 10 – 20 ml of 0.5 M H_2SO_4 (Aldrich) was added to the Al_2Se_3 lumps via a septum and the generated H_2Se gas was passed to the solution via a slow nitrogen flow for about 20 minutes. Depending on the stabiliser the colour of the solution changed due to the formation of CdSe particles (TG: yellow; TGA: orange; MPA: red). The CdSe precursors grew to CdSe nanocrystals under reflux (100°C, 24 hours). For precipitation of the CdSe NCs isopropanol (Fluka) was added. The suspension was centrifuged for 5 minutes at 13000 rpm, the aqueous phase was discarded and the residual solid was dried in an exsiccator for 1 week. This route gave particles with a size of 1 – 2 nm (TG), 2 - 4 nm (TGA) and 3 - 5 nm (MPA).

For comparison cadmium sulphide NCs were prepared with a size distribution of 2 – 4 nm⁹⁰. 1-thioglycerol (TG, 1.87 ml, 22 mmol, Aldrich) was added to 30 ml of a 80 mM aqueous cadmium sulphate solution ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fluka). During constant stirring for 5 minutes ammonium sulphide (12.4 ml, 36 mmol, 20% aqueous solution, Aldrich) was added. An intense yellow solution with yellow precipitation was obtained thereafter, which was centrifuged and dried for 1 week.

Cadmium selenosulphide nanocomposites were prepared according to **route 3**⁸⁹. In specific molar ratios 1:1 to 24:1 (S:Se) cadmium sulphide NCs and selenium powder were suspended in methanol. After 1 hour of stirring methanol was evaporated at 80°C. The resulting CdS:Se solid was sintered at 550 °C for 15 minutes. Depending on the molar ratio the colour of the CdSxSey composites ranged from yellow (24:1) to dark violet (1:1).

TiO_2 nanopowder (5 g Aearosil TiO_2 P25, Evonik) was suspended in nitric acid (1 N, Fluka) to prepare a suitable TiO_2 paste. This suspension was heated at 80°C for 24 hours. Afterwards the nitric acid was evaporated and the TiO_2 solid was dried for 3 days at 100°C. Finally the TiO_2

solid was treated with 25 ml water, acetylacetone (2.5 g, 24.97 mmol, Merck), Triton-X-100 (1.25 g, 1.92 mmol, Avocado) and polyethylene oxide (M.W. 100000, Alfa Aesar).

A colourless and clear solution of TiO₂ nanoparticles was prepared as follows⁹⁰. Titanium(IV) butoxide (8.5 ml, 0.025 mmol, Aldrich) was dissolved in ethanol (19 ml, Aldrich) and diethanolamine (2 ml, 20.8 mmol, Fluka). Subsequently 19 ml ethanol and 0.5 ml H₂O were added very slowly. The solution was stirred over night.

The SMD technique used for fabrication of QDSC will now be described in detail. For each type of CdSe-NP three different volume ratios of the solid QD-samples were mixed with the TiO₂-suspension (1:1, 1:3 and 1:5 QD:TiO₂). In the case of CdS_xSe_y 20 mg of the solid nanocomposite sample were mixed with 0.5 ml of the TiO₂ suspension. We used aluminoborosilicate glass coated with fluorine doped tin oxide (SnO₂:F) as conducting transparent substrate (resistivity ~ 10 ohm/cm²; Solaronix SA, Switzerland). The active area was masked with scotch tape and was coated with CdSe/TiO₂, CdS/TiO₂ or CdS_xSe_y/TiO₂ suspension by use of a glass scraper and dried at 80°C for 10 min. After removal of the scotch tape we measured ~11 μm deposit thickness. This primed photoelectrode was sintered in a muffle furnace for ~45 min at 450 °C. A thin platinumium layer was spread on the FTO coating of the counter electrode (Platisol; Solaronix SA, Switzerland). Few drops of an aqueous electrolyte mixture of 0.1M Na₂S (Alfa-Aesar) and 0.01M Na₂SO₄ (Aldrich) were added to the photoelectrode for reduction of the oxidized QDs. In case of the I-V measurements the active redox couple iodine/iodide (0.1 M lithium iodide (Fluka), 0.05 M iodine (Aldrich), 0.6 M tetrabutylammonium iodide (Aldrich) and 0.5 M 4-tert-butylpyridine (Aldrich) in acetonitrile (Aldrich)) was used. Finally the counter electrode was clamped to the photoelectrode/electrolyte system.

Measurements of the wavelength dependence of the short circuit current (j_{sc}) were carried out in a light-proof box with a 70 W Xenon lamp (Oriel, Germany) and a grating monochromator (Zeiss, Germany) in the spectral range of 300-800 nm at 1 nm resolution. Data were transmitted to a computer and processed there. The light intensity incident on the electrode (I_{inc}) was measured with a power meter (Coherent, USA). The IPCE is defined by the following expression⁹¹:

$$IPCE (\%) = \frac{j_{sc} (A / cm^2) \cdot 1240}{\lambda (nm) \cdot I_{inc} (W / cm^2)} \cdot 100 \quad (3-1)$$

The photocurrent-voltage (I-V) curves were measured using a 120 W Xenon lamp (Oriel, Germany) and a special filter, which was focused to give 100 mW/cm² (1 sun) at Air Mass (AM) 1.5 at the surface of the solar cell. The fill factors ff and overall efficiencies η were calculated

according to equations (2) and (3). Here MPP is the “maximum power point” and U_{oc} the open-circuit voltage⁹³.

$$ff = \frac{MPP(W/cm^2)}{j_{sc}(A/cm^2) \cdot U_{oc}(V)} \quad (3-2)$$

$$\eta (\%) = \frac{j_{sc}(A/cm^2) \cdot U_{oc}(V) \cdot ff}{I_{inc}(W/cm^2)} \cdot 100 \quad (3-3)$$

Optical absorption spectra of the synthesis products were recorded by using a Cary 300 UV-Vis spectrophotometer operated at a resolution of 1 nm. The absorption spectra of the electrodes were measured in a reflection arrangement. The particle size distribution was investigated by Transmission Electron Microscopy (HITACHI TEM 7500) at the Max-Planck institute for coal research (MPI Mülheim a.d. Ruhr).

3.1.4 Results and discussion

CdSe NCs synthesized via *route 1* exhibited nearly complete sulphide-selenide exchange with the electrolyte in QDSCs prepared with SMD, see Supplementary Material. We investigated

CdSe NCs synthesized via *route 2* for their stability against the electrolyte. Their TEM images are given in **Figure 3-2**. The size distribution dependent on the stabiliser is shown in the insets of **Figure 3-2**. Based on our electron microscope images we propose Ostwald ripening to be responsible for the formation of the nanoparticles.

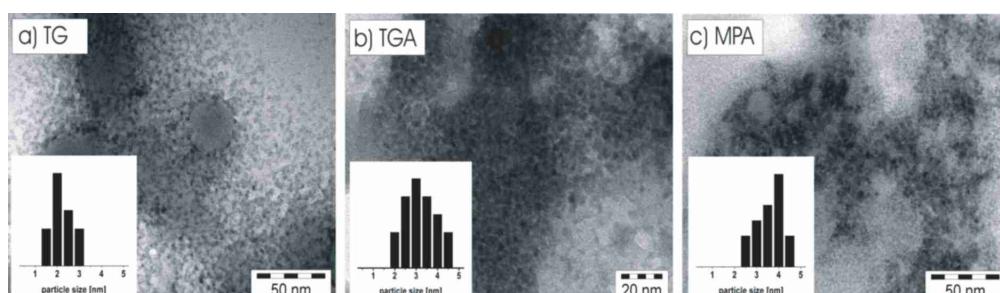


Figure 3-2. TEM images of CdSe NCs stabilised with three different reagents. Their synthesis is described in the experimental section (*route 2*). The insets indicate the size distribution as obtained from diameter measurements of 20-40 particles. Typical size ranges are 2 nm for the particles stabilised by TG, 2-4 nm by TGA and 4 nm by MPA.

Figure 3-3 shows the absorption spectra of CdSe NCs protected with different stabilisers in solution. As expected the absorption shifts to the red with increasing particle size⁹³. The size of the CdSe-NPs influences the performance of the QDSCs significantly and thus the size distribution is a decisive factor to prepare QDSCs with high efficiencies. For solar cells the absorption

of the sintered mixture is more important than the absorption spectra of the QDs in aqueous solution. **Figure 4** shows the absorption spectra of the mixtures of TGA-stabilised CdSe NCs with TiO₂ on FTO coated glass as obtained by reflection spectroscopy. The absorption of pure TiO₂ nanoparticles is already subtracted here. Before annealing the characteristic absorption of CdSe/TGA NCs is in the range of 400-600 nm.

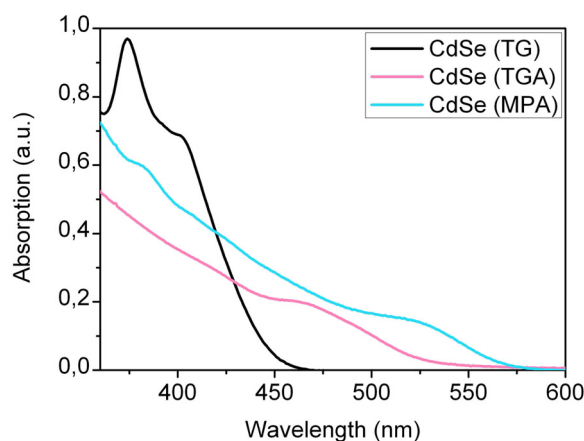


Figure 3-3. Absorption spectra of CdSe NCs (*route 2*) of different size measured in solution (after 24 hours heating).

After annealing the orange coloured CdSe/TiO₂ sheets change its colour to purple. In contrast to the reflection spectrum of the CdSe NPs synthesized by *route 1* (**Figure S3**) there is still considerable absorption in the range up to 700 nm. Obviously, after contact with the Na₂S/Na₂SO₄ electrolyte only very little selenide-sulphide exchange takes place. The main difference between *route 1* and *2* is the use of sulphur-containing stabilisers in *route 2*. Probably CdS layer is formed on the surface of *route 2* QDs during the sintering process at 450°C leading to core-shell particles. This CdS layer prevents a large selenide-sulphide exchange. The CdSe particles stabilised by TG and MPA show the same behaviour. Hence *route 2* QDs are promising candidates for SMD coated QDSCs. **Figure 3-5** displays IPCE curves of CdSe particles stabilised with TG, TGA and MPA in volume ratios of 1:1, 1:3 and 1:5 (CdSe:TiO₂) and Na₂S/Na₂SO₄ as redox couple. The smallest CdSe particles with a size of 2 nm (stabilised with TG) in a 1:1 volume ratio with TiO₂ exhibit the highest IPCE (**Figure 3-5 a**). In the range of 350 – 450 nm the IPCE reaches a value over 70%. But for the more interesting range of 500 – 700 nm a volume ratio of 1:3 shows the best result. Here an IPCE of about 20% is observed. The volume ratio 1:5 is only photoelectrically sensitive up to ~ 470 nm. For TGA as stabiliser the spectra in **Figure 3-5 b**) show an opposite behaviour in the range up to 500 nm. The IPCE increases with increasing volume ratio of TiO₂. A 1:5 volume ratio shows a maximum IPCE of 65% at ~ 370 nm and 10 – 20 % in the range 450 – 600 nm. **Figure 3-5 c**) shows IPCEs when MPA stabiliser is used. Volume ratios of 1:3 and 1:5 have IPCE values of 45% at about 370 nm and 5 - 10 % at 450 – 700 nm. In summary the smaller NCs obtained by use of TG stabiliser show the best

IPCE. Probably they are more easily intercalated between the TiO_2 nanoparticles and therefore homogeneously mixed in large quantities with TiO_2 . A possible however speculative explanation is that larger NCs do not fit into the TiO_2 lattice cavities. In larger quantities they might form NC layers which electrically isolate TiO_2 . Whereas the smallest NCs show the best IPCE their absorption in the visible spectral range is limited due to their size (quantum confinement). We therefore looked for small NCs which absorb further to the red and simultaneously show good temperature and electrolyte stability for effective sintered mixture deposition.

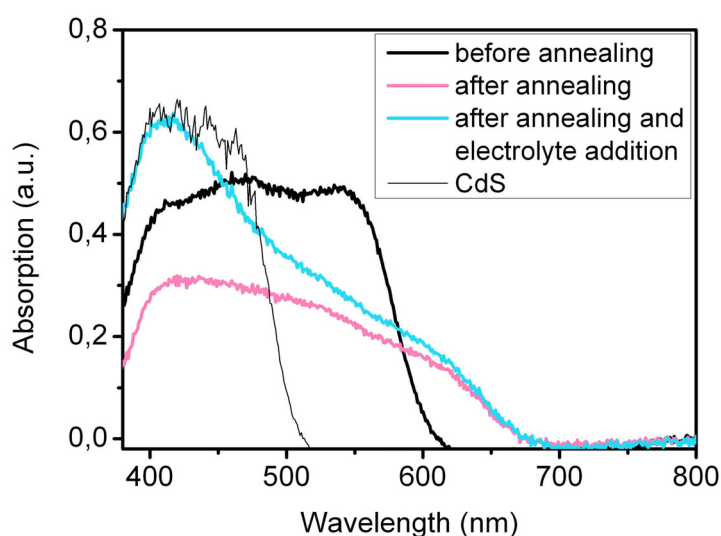


Figure 3-4. Absorption spectra of CdSe NCs (route 2) stabilised by TGA and CdS NCs measured in reflection before or after annealing at 450°C and electrolyte ($\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$) contact. After contact with the $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ electrolyte only very little selenide-sulphide exchange can be observed.

Cadmium selenosulphide CdS_xSe_y nanocomposites proved to be an excellent alternative. Because of their synthesis at 550°C in *route 3* they are stable during the preparation of the $\text{CdS}_x\text{Se}_y/\text{TiO}_2$ solar cells with SMD. In contrast to CdSe NCs CdS_xSe_y nanocomposites are not soluble in standard solvents. This impedes the analysis of their size distribution and composition by TEM. Due to the high affinity of CdS_xSe_y to TiO_2 a part of them however binds to the surface of TiO_2 NPs in a colourless, clear ethanolic TiO_2 solution, see Experiments. Now it is possible to obtain meaningful TEM images. **Figure 3-6** displays images of the $\text{CdS}_{12}\text{Se}_1$ particles in contact with TiO_2 . The composite particles exhibit a size of about 50 nm. Elemental analysis by local energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) indeed showed that the composite particles contain Ti, Cd, S and Se.

Figure 3-7 and **Figure 3-8** display the absorption spectra of CdS_xSe_y particles with different S:Se ratios mixed with TiO_2 paste on FTO coated glass as obtained by reflection spectroscopy. The absorption of pure TiO_2 nanoparticles was subtracted. Before sintering (**Figure 3-7**) a

broad absorption band in the range of 400 – 700 nm is observed. In the case of the 6:1 and 12:1 ratios (S:Se) absorption extends up to 800 nm. After annealing at 450°C and contact with the $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ electrolyte the samples still show some absorption up to 800 nm (**Figure 3-6**).

Only very little selenide-sulphide exchange could be observed. With increasing ratio of sulphur the absorption spectra are more similar to the spectrum of pure CdS NCs (**Figure 3-4**). The CdS-NCs exhibit absorption only up to 500 nm.

Figure 3-9 compares the different TiO_2 sensitizers using SMD for cell preparation. Clearly the CdS_6Se_1 sensitizer shows the best results. At shorter wavelengths (400 – 600 nm) an IPCE of ~ 40% (520 nm) is observed. No single junction CdSe/ TiO_2 solar cell shows comparable efficiencies in the range of 500-800 nm to the best of our knowledge.

Figure 3-9 shows that the sulphide/sulphate electrolyte leads to approximately two times higher IPCE values than the iodine/iodide electrolyte. When however using sulphide/sulphate as electrolyte the photocurrent decreases rapidly under irradiation at AM 1.5. A record of the

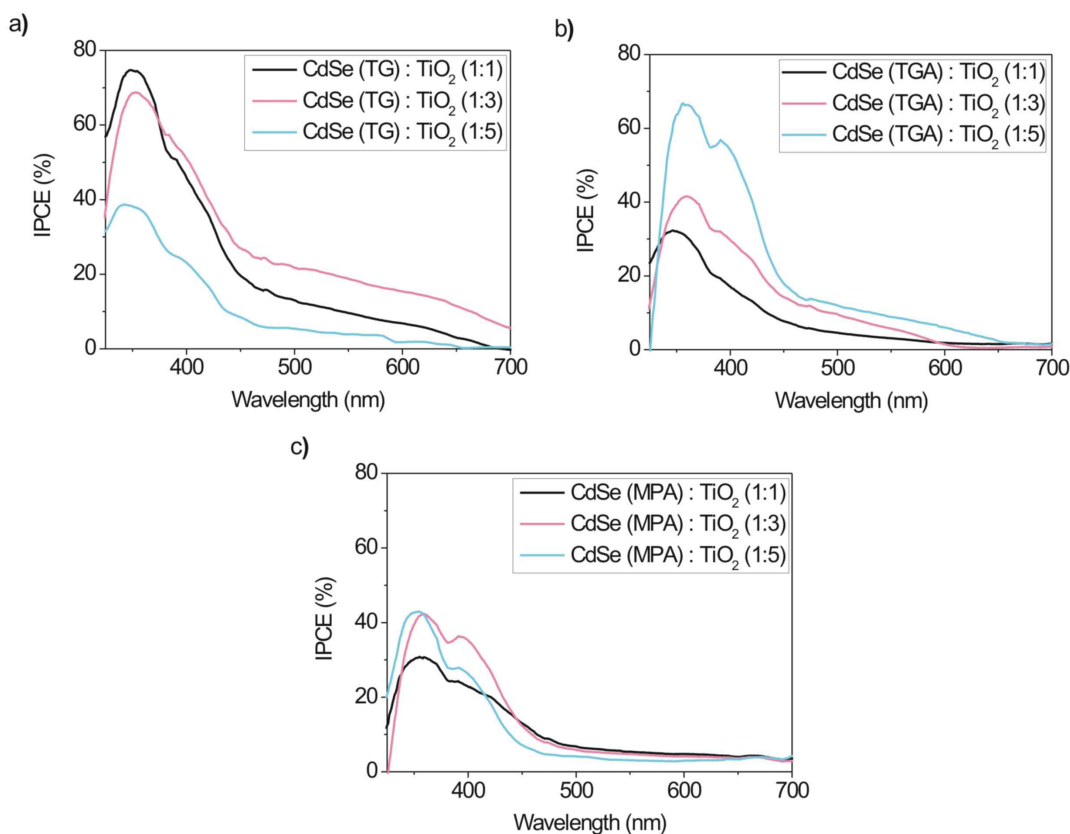


Figure 3-5. Comparison of the incident photon-to-current efficiencies (IPCE) of CdSe solar cells working with $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ redox couple. CdSe NCs of different size (depending on the stabiliser (a) TG, (b) TGA and (c) MPA (route 2)) and different NC/ TiO_2 volume ratios of 1:1, 1:3 and 1:5 were used.

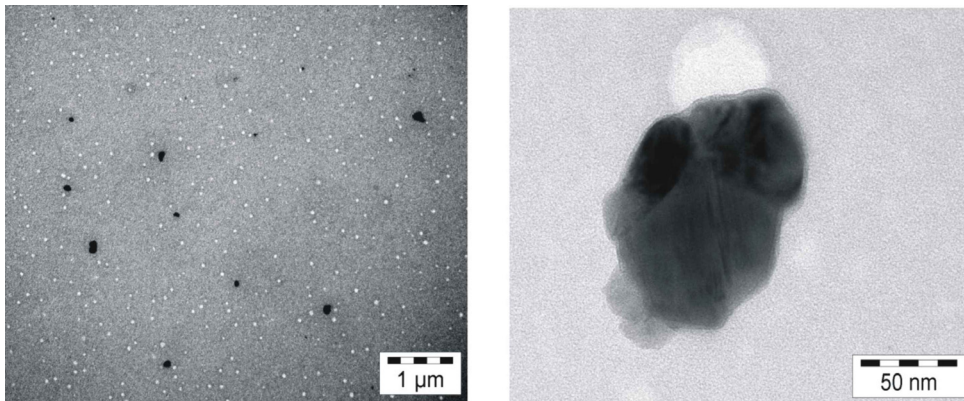


Figure 3-6. TEM images of $\text{CdS}_{12}\text{Se}_1/\text{TiO}_2$ nanocomposites obtained from dispersion of $\text{CdS}_{12}\text{Se}_1$ QDs in a colourless, clear TiO_2 solution (black spots in the left image; one of the spots is magnified in the right image).

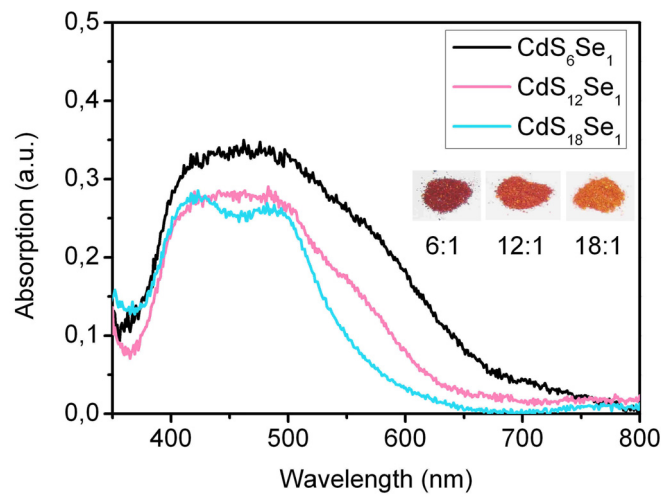


Figure 3-7. Absorption spectra of CdS_xSe_y particles (route 3) of different molar ratios measured in reflection before annealing at 450°C . The inset shows the photograph of three samples with different S:Se molar ratios.

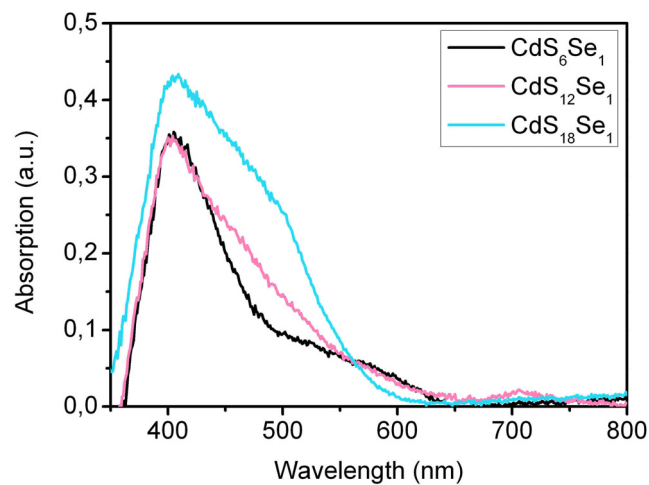


Figure 3-8. Absorption spectra of CdS_xSe_y NCs (route 3) of different molar ratios measured in reflection after annealing at 450°C and electrolyte ($\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$) contact.

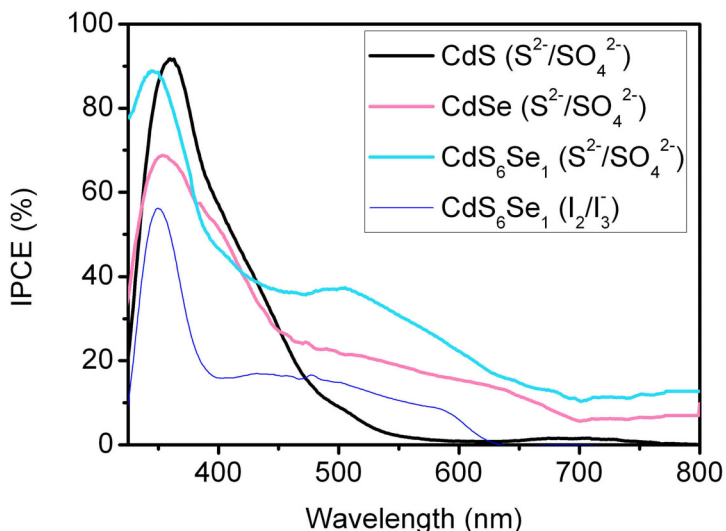


Figure 3-9. Comparison of the incident photon-to-current efficiencies (IPCE) of CdS_6Se_1 , CdSe and CdS sensitized solar cells. A $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ redox couple and in the case of CdS_6Se_1 also I_2/I_3^- were used as electrolyte.

I-V curves is not possible. During the irradiation the sulphate/sulphide electrolyte decomposes. The sheets show yellow coloured parts from elemental sulphur.

Figure 3-10 presents the I-V curves of CdS and CdS_xSe_y based QDSCs measured with an iodine/iodide redox system. The resulting fill factors and overall efficiencies are shown in Table 1. Solar cells prepared with CdSe -NP's by using the SMD method show only the typical TiO_2 IPCE-spectrum. We have achieved a best efficiency η of 0,32% with a fill factor of 0,34 for QDSCs based on CdS_6Se_1 -NCs and the iodine/iodide electrolyte. The order of the short-circuit photocurrent densities are in agreement with the trends of the IPCE-values ($\text{CdS}_6\text{Se}_1 >$

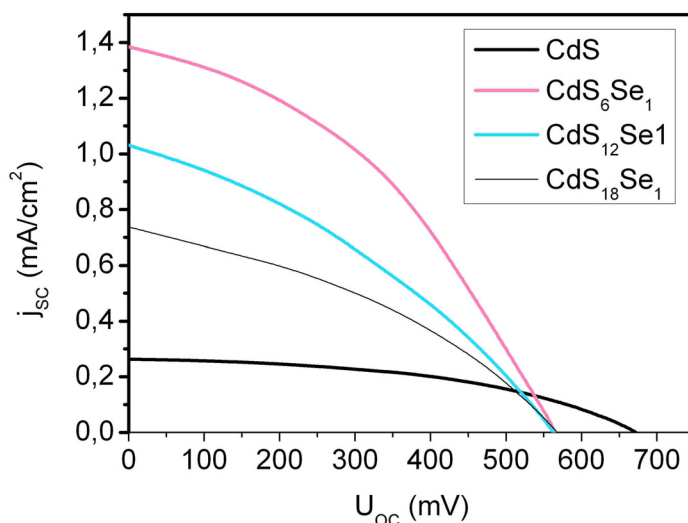


Figure 3-10. Photocurrent density vs. voltage curves for QDSCs based on CdS - and CdS_xSe_y -NCs with iodine/iodide electrolyte under irradiation at AM 1.5 simulated solar light ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

$\text{CdSe}_{12}\text{Se}_1 > \text{CdS}_{18}\text{Se}_1$). The open-circuit photovoltages of these nanocomposites are similar. In comparison with QDSCs based on CdS the overall efficiencies and the photocurrents of CdS_xSe_y sensitized QDSCs are substantially higher because CdS nanoparticles absorb only in a small range of the solar spectrum.

Table 1. Photovoltaic performance of QDSCs based on CdS_xSe_y .

QDs	$j_{sc} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	U_{oc} / mV	ff	$\eta / \%$
CdS	0,26	672	0,47	0,08
CdS_6Se_1	1,38	565	0,34	0,32
$\text{CdS}_{12}\text{Se}_1$	1,03	563	0,31	0,20
$\text{CdS}_{18}\text{Se}_1$	0,73	567	0,38	0,16
TiO_2	0,05	53	0,32	0,001

3.1.5 Conclusions

We synthesized thiol-stabilised cadmium selenide nanocrystals by passing selenium hydrogen gas in an aqueous solution of cadmium ions, precipitation and drying in order to get a solid CdSe nanopowder. In contrast to other preparation methods for QDSC we are able to control the ratio between titanium dioxide and CdSe more precisely in a large range by mixing them in defined quantities using SMD. In order to enlarge the absorption range of the solar cells we investigated nanoparticles of CdS_xSe_y type, which are quite promising. The best results were achieved with $\text{CdS}_6\text{Se}_1/\text{TiO}_2$ solar cells. These cells show reasonable IPCE values up to 800 nm. However, the overall efficiencies of our QDSCs are quite low in comparison with cells, which

were prepared by the linker method. Nevertheless our SMD method is a great alternative for unsolvable sensitizers, which are not suitable for the common techniques.

3.1.6 Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Dr. Christian W. Lehmann and his group for the implementation of the TEM measurements at the Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

3.1.7 Supplementary Material

Figure S1 displays TEM images of the CdSe NCs synthesized as described in the experimental section (*route 1*). The size distributions and fluorescence colours are indicated in the insets of **Figure S1**.

Figure S2 shows the absorption spectra of the CdSe NCs of different size measured in an aqueous solution.

Samples were taken from the same reaction batch at different reaction times. The particles grew with time, so 1-2 nm sized particles are obtained after 1 minute, particles with a size of 30 nm after 2 days. The absorption increases and shifts with larger particles to the red.

Figures S3 a) and **b)** show the absorption spectra of mixtures of CdSe NCs of different sizes with TiO₂ on FTO coated glass as obtained by reflection spectroscopy. The absorption of pure TiO₂ nanoparticles is already subtracted here. **Figure S3 a)** exhibits the absorption spectra of the samples before annealing at 500°C. The CdSe NCs up to a size of 10 nm show a fairly good absorption in the range from 350 to 650 nm. The CdS NCs which were prepared for comparison have a twice as large absorption in the range 350 – 500 nm compared to the CdSe samples. **Figure S3 b)** shows the situation after annealing at 500°C and contact with the Na₂S/Na₂SO₄ electrolyte. All reflection spectra up to a particle size of 10 nm are similar to the CdS spectrum. The emergence of the 400-500 nm band demonstrates that a selenide-sulphide exchange had taken place in the smaller CdSe particles. After sintering the TiO₂/CdSe sheets was colourless and they change to yellow upon addition of the electrolyte was visible to the naked eye. Presumably SeO₂ was formed and evaporated during the annealing at 500°C. The remaining cadmium ions reacted with the electrolyte to CdS. From these results we expect CdS to be the main TiO₂-photosensitizer at >400 nm.

Figure S4 displays IPCE curves with CdSe particles of different size (*route 1*) in volume ratios of 1:1, 1:3 and 1:5 (CdSe:TiO₂) and Na₂S/Na₂SO₄ as redox couple. For smaller particle sizes (green and yellow samples) IPCE increases with increasing volume ratio of NCs while larger

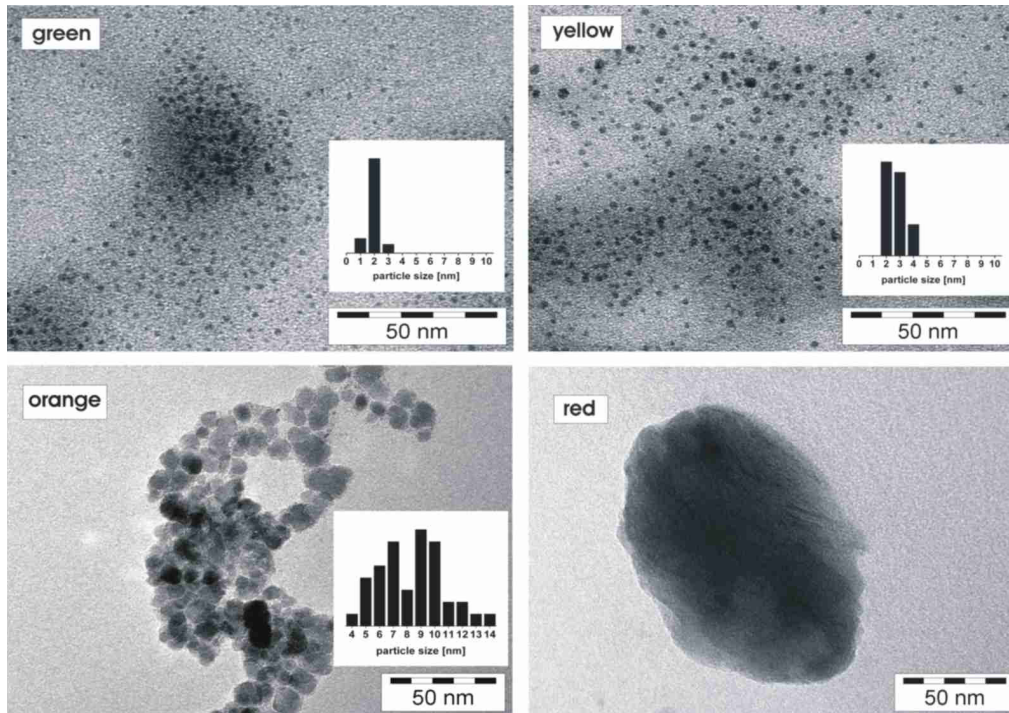


Figure S 1. TEM images of CdSe NCs of different size and colour. Their synthesis is described in the experimental section (*route 1*). The insets indicate the size distribution as obtained from diameter measurements of 20-40 particles. Typical size ranges are 1-2 nm for the green fluorescing particles, 2-4 nm for the yellow, 6 – 12 nm for the orange and 30 - >50 nm for the red fluorescing particles.

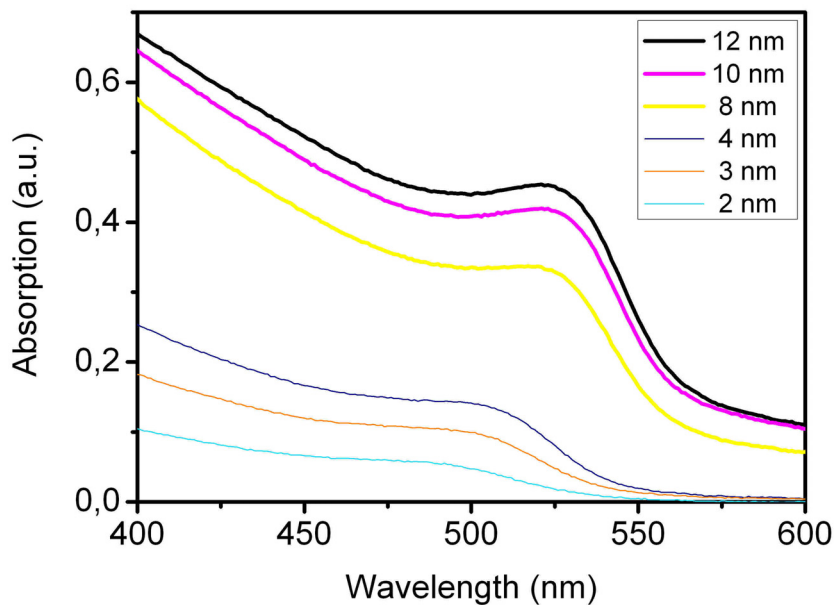


Figure S 2. Absorption spectra of CdSe NCs (*route 1*) of different size and CdS NCs measured in reflection (a) before annealing at 500°C and (b) after annealing at 500°C and electrolyte ($\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$) contact. Due to $\text{Se}^{2-} \leftrightarrow \text{S}^{2-}$ exchange CdS is the main absorber in a CdSe/ TiO_2 sintered mixture with electrolyte contact.

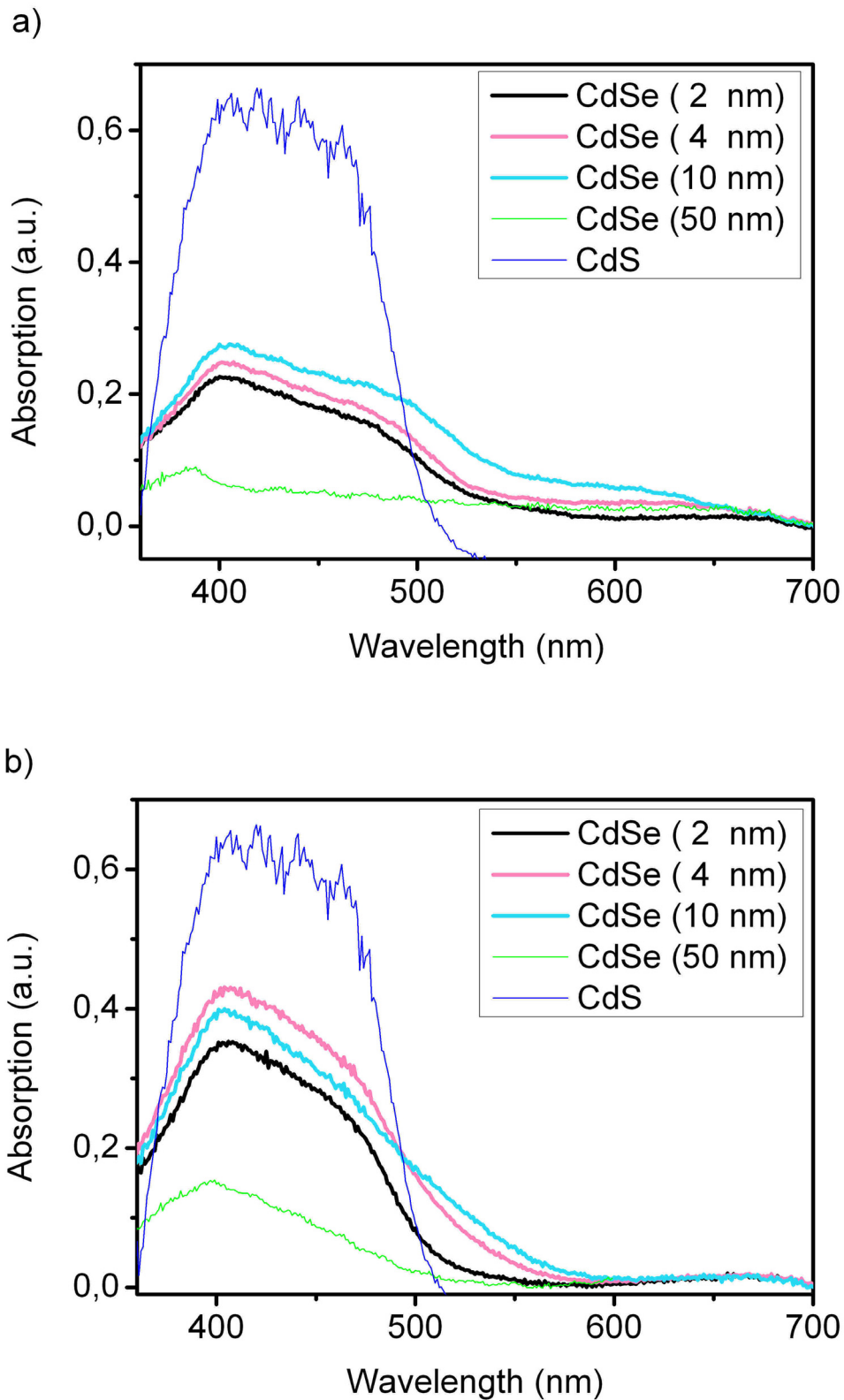


Figure S3. Absorption spectra of CdSe NCs (route 1) of different size and CdS NCs measured in reflection (a) before annealing at 500°C and (b) after annealing at 500°C and electrolyte ($\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_4$) contact. Due to $\text{Se}^{2-} \leftrightarrow \text{S}^{2-}$ exchange CdS is the main absorber in a CdSe/ TiO_2 sintered mixture with electrolyte contact.

particles (orange and red samples) show an opposite behaviour. This can be explained by an easier intercalation of the smaller NCs between the TiO₂ nanoparticles. Therefore these particles can be mixed homogeneously in great quantities into the TiO₂ using the SMD procedure. Larger NCs do not fit into the free space between the TiO₂ particles. In larger quantities they form NC layers which electrically isolate TiO₂. The smallest CdSe particles of size 1-2 nm in a 1:1 volume ratio with TiO₂ exhibit the largest IPCE of about 40 % with a photoelectrical sensitivity up to $\lambda \sim 500$ nm.

In **Figure S5** the best IPCE spectrum of the TiO₂/CdSe samples is compared with a TiO₂/CdS solar cell. The IPCE spectral developing reflects the wavelength dependence of the CdS absorption in **Figure S3 a)** pointing again to CdS Se²⁻ ↔ S²⁻ exchange and CdS as main sensitizer in a CdSe/TiO₂//Na₂S,Na₂SO₄ solar cell fabricated by sintered mixture coating. Synthesis of CdSe QDs via *route 1* is therefore not suitable for SMD and we used *route 2* synthesis for further work, see paper.

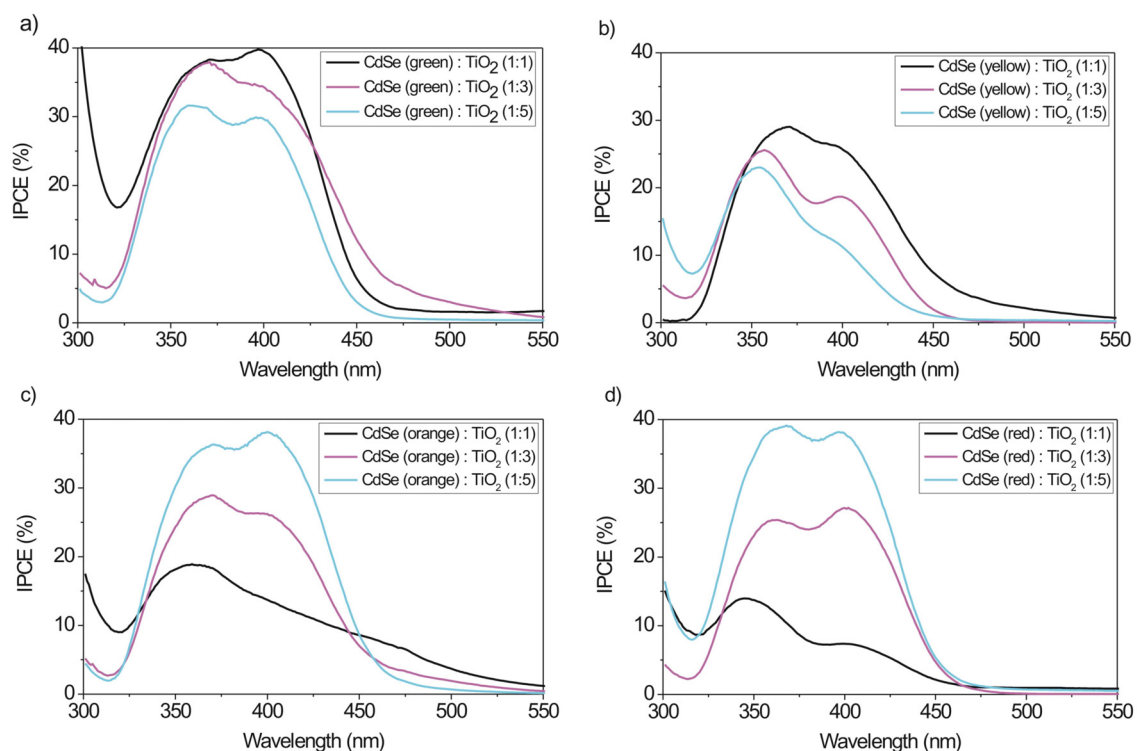


Figure S 4. Comparison of the incident photon-to-current efficiencies (IPCE) of CdSe solar cells working with Na₂S/Na₂SO₄ redox couple and CdSe NCs of different size (*route 1*). NC/TiO₂ volume ratios of 1:1, 1:3 and 1:5 were used.

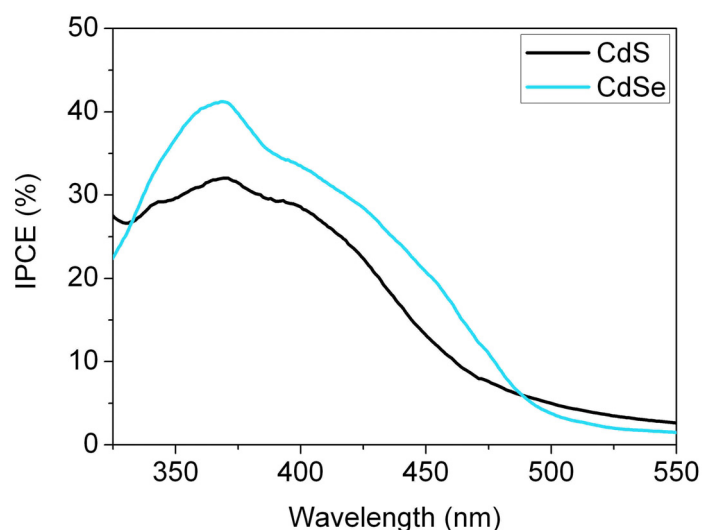


Figure S5. Comparison of the incident photon-to-current conversion efficiencies (IPCE) of CdSe and CdS solar cells working with a Na₂S/Na₂SO₄ redox couple, 1-2 nm NCs and 1:1 NC/TiO₂ volume ratio. Due to Se²⁻ ↔ S²⁻ exchange CdS is the main sensitizer in a CdSe/TiO₂//Na₂S, Na₂SO₄ solar cell fabricated by sintered mixture coating of the photocathode.

3.2 Beiträge zur ersten Veröffentlichung

Titel: CdS_xSe_y/TiO₂ solar cell prepared with sintered mixture deposition

Autoren: Daniel Ogermann, Thorsten Wilke und Karl Kleinermanns

Angenommen von: Open Journal of Physical Chemistry (Impact Factor: 0,17)

Dieser Zeitschriftenartikel wurde im Februar 2012 in der oben genannten Zeitschrift veröffentlicht. Er beschreibt die zwei nasschemischen Synthesewege, nach denen die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Cadmiumselenid Nanopartikel synthetisiert worden sind, sowie die chemische Synthese der von uns untersuchten Cadmiumsulfid Nanoteilchen. Die Synthesen basieren teilweise auf bereits aus der Literatur bekannten Methoden und wurden von Daniel Ogermann und mir überarbeitet und unseren Anforderungen angepasst. Die Durchführung der Synthesen erfolgte ebenfalls von Daniel Ogermann und mir.

Die Synthese der neuartigen Cadmiumselenosulfide wurde gemeinsam von Daniel Ogermann und mir entwickelt und durchgeführt. Die Idee zur Entwicklung dieser Verbindungen sowie die Erarbeitung der ersten Darstellungswege stammt dabei hauptsächlich von mir. Die Ausarbeitung und Verbesserung des Synthesewegs erfolgte im wesentlichen durch Daniel Ogermann. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte gemeinsam durch Daniel Ogermann und mir in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christian W. Lehmann am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr unter fachlicher Unterstützung von Axel Dreier und Hans-Josef Bongard.

Die Verwendung dieser nanokristallinen Verbindungen in Solarzellen wurde im wesentlichen von Daniel Ogermann untersucht, der die Solarzellen sowohl präpariert als auch vermessen hat. Die Entwicklung der in diesem Artikel beschriebenen Versuchsaufbauten zur Charakterisierung der Solarzellen erfolgte durch Daniel Ogermann und mich.

Der Artikel wurde verfasst von Daniel Ogermann und mir unter Mitwirkung von Prof. Dr. Karl Kleinermanns, der die zu dieser Veröffentlichung beitragenden Arbeiten betreute.

3.3 Laserablation zur Darstellung von Nanopartikeln

Neben den bereits beschriebenen nasschemischen Methoden zur Synthese von Nanoteilchen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Nanopartikel auf physikalischem Weg mittels Laserablation dargestellt. Hierzu wurde ein Spitligh 600 Nd:YAG Laser der Firma InnoLas verwendet. Der Laser emittiert Lichtpulse mit einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Pulslänge von 12 ns. Er lässt sich jedoch auch mit 532 nm, 355 nm, 266 nm und 213 nm betreiben. Bei den hier beschriebenen Versuchen zur Laserablation wurde der Laser bei einer Wellenlänge von 355 nm betrieben und nicht weiter modifiziert. Die Energie wurde auf etwa 100 mJ / Puls eingestellt.

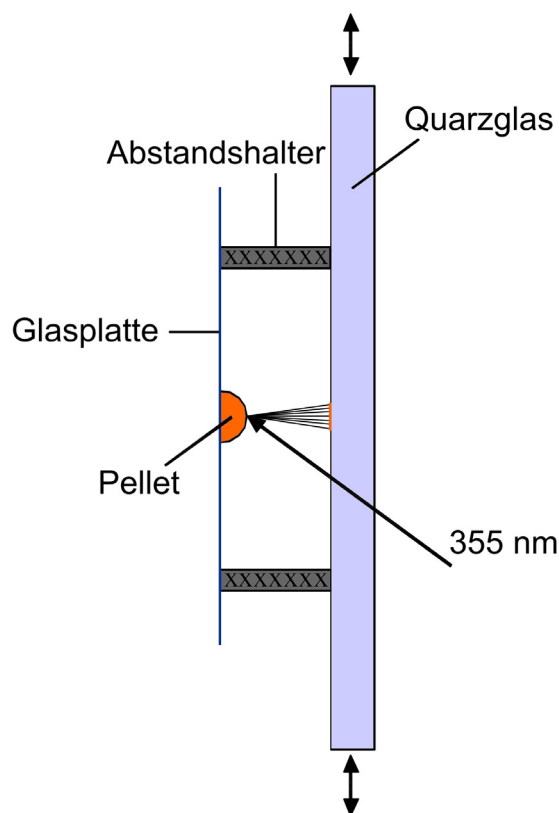


Abbildung 24. Versuchsaufbau zur Laserablation an Luft

Die Durchführung der Laserablation makroskopischer Materialien erfolgt in zwei verschiedenen Versuchsaufbauten: Der Ablation an Luft mit direktem Abscheiden der entstehenden Nanopartikel auf der Oberfläche einer Quarzglasscheibe sowie der Ablation in Wasser unter Anwesenheit eines geeigneten Thiol-Stabilisator. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 24 und Abbildung 25 dargestellt.

Das zu ablatierende makroskopische Material wird zunächst mit Hilfe einer Hydraulikpresse, die üblicherweise zur Erzeugung von KBr Presslingen in der Infrarotspektroskopie Verwendung

findet, unter einem Druck von ca. 10 Tonnen zu einem etwa 1 mm starken Pellet gepresst. Dieses wird nun auf einem Glsträger mit doppelseitigem Klebeband fixiert. Unter zur Hilfenahme von zwei Teflonabstandshaltern wird eine Quarzglasplatte über dem Pellet befestigt, durch diese die Bestrahlung mit dem Laser erfolgt. Innerhalb weniger Minuten scheidet sich eine dünne Schicht nanokristallinen Materials auf der Oberfläche der Quarzplatte ab.

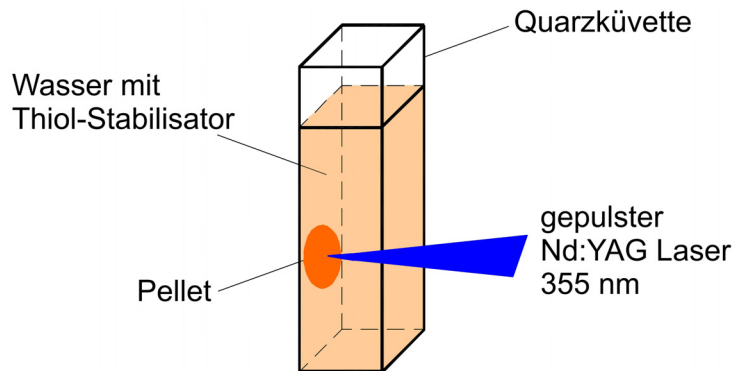


Abbildung 25. Versuchsaufbau zur Laserablation in Wasser

Auch im Fall der Laserablation in Wasser liegt das zu ablatierende Material in Form eines Pellets vor. Dieses wird in einer handelsüblichen Quarzglasküvette mit 1 cm Kantenlänge, wie sie üblicherweise in der UV-VIS Spektroskopie verwendet werden, fixiert. Die Küvette wird nun mit destilliertem Wasser unter Zusatz einer geringen Menge Stabilisators befüllt und das Pellet durch die Quarzscheibe der Küvette mit dem Laser bestrahlt. Als Stabilisator wird 1-Thioglycerol verwendet. Eine Variation der Stabilisatorkonzentration zeigt keine messbaren Effekte.

Mit Hilfe der Laserablation wurden TiO_2 , CdSe sowie CdS_xSe_y Nanopartikel hergestellt.

3.3.1 Titandioxid

Ausgehend von makrokristallinem Titandioxid werden Nanoteilchen durch Laserablation an Luft erzeugt. Die Abbildung 26 zeigt den direkten Vergleich des Absorptionsspektrums der entstandenen Nanopartikel mit der Absorption kommerziell erhältlicher Titandioxid Nanopartikel (P-25, Evonik). Die durch Laserablation erzeugte Schicht auf der Oberfläche der Quarzplatte ist sehr dünn und annähernd transparent und kann daher in Transmission gemessen werden. Ähnlich dünne Schichten lassen sich aus P-25 TiO_2 nicht herstellen, so dass diese in Reflexion vermessen werden. Im Vergleich zu P-25 TiO_2 ist die Absorption der durch Ablation hergestellten TiO_2 Nanoteilchen blau verschoben, das heißt, sie weisen eine größere Bandlücke

auf. Dies lässt darauf schließen, dass sie eine deutlich geringere Teilchengröße besitzen als P-25, dessen Partikel etwa 20 nm groß sind.

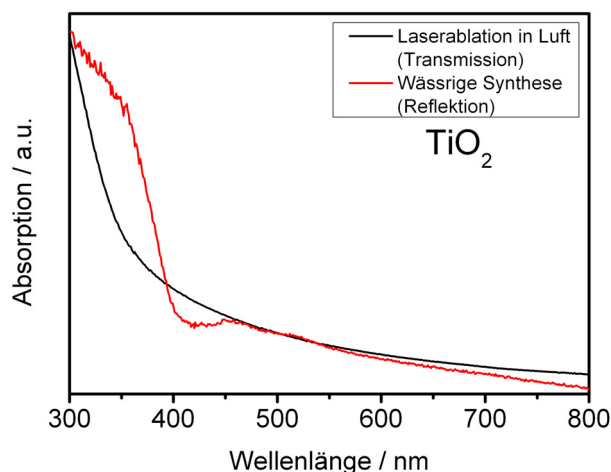


Abbildung 26. Vergleich der TiO₂ Nanopartikel aus Laserablation und nasschemischer Synthese

Die Ablation des TiO₂ Pellets in Wasser führt zu einer raschen Schwarzfärbung der Lösung unter Bildung eines schwarzen Niederschlags. Lässt man das Reaktionsgefäß einige Zeit ruhig stehen, so setzt sich dieser am Boden ab und eine klare Lösung entsteht. Durch vorsichtiges Zentrifugieren lässt sich der Niederschlag vollständig von der Lösung abtrennen. Die Abbildung 27 zeigt das UV-Vis Spektrum dieser Lösung. Ein Vergleich mit der Literatur⁹⁴ zeigt, dass sich entgegen unserer Erwartung bei der Ablation von TiO₂ in Wasser keine TiO₂ Nanopartikel bilden, sondern eine Reihe nicht stöchiometrisch zusammengesetzter Titanoxide, bei denen es

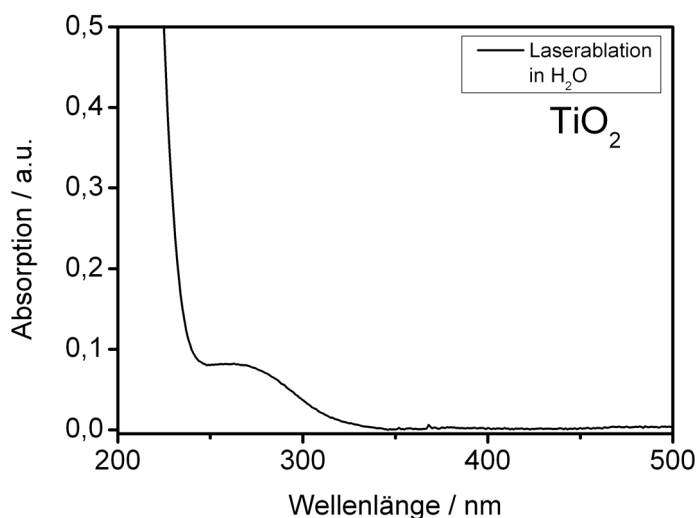


Abbildung 27. UV-Vis Spektrum der wässrigen Lösung nach Laserablation von TiO₂ in Wasser

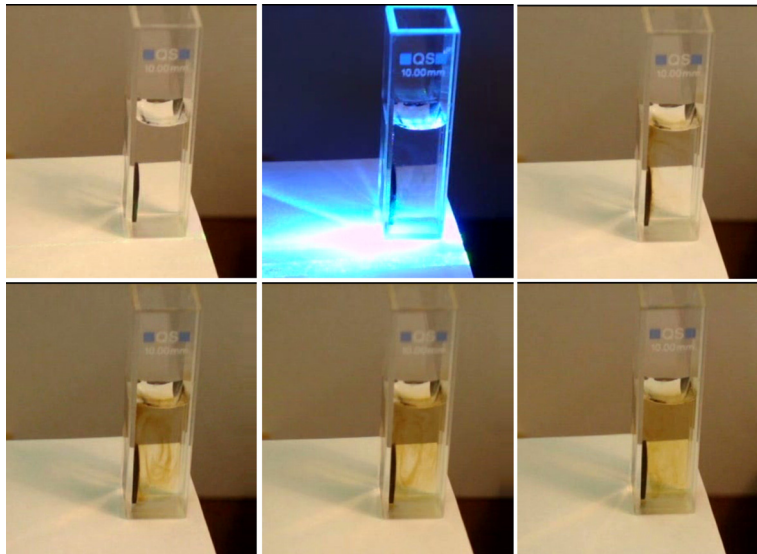


Abbildung 28. Ablationsexperiment zur Herstellung von CdSe Nanoteilchen in Wasser

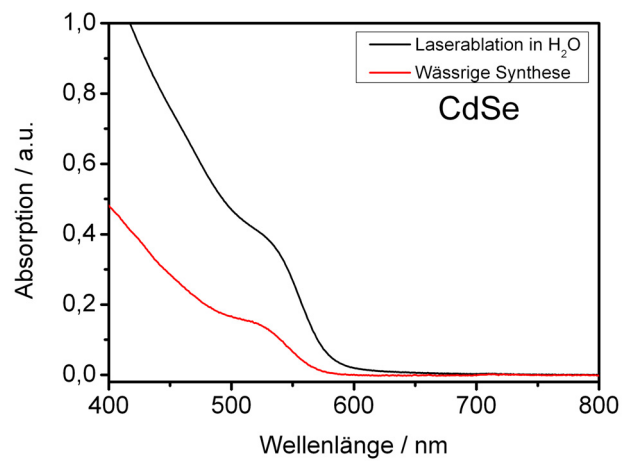


Abbildung 29. Vergleich der Laserablation und der nasschemischen Synthese von CdSe Nanoteilchen (Ablation an Luft)

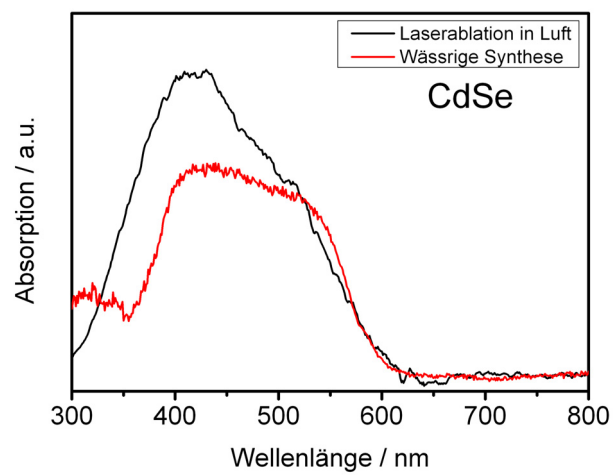


Abbildung 30. Vergleich der Laserablation und der nasschemischen Synthese von CdSe Nanoteilchen (Ablation in H₂O)

sich im wesentlichen um eine Mischung aus TiO , Ti_2O_3 und Ti_3O_5 handelt. Diese absorbieren deutlich blau verschoben zu Titandioxid und zeigen eine Absorptionsbande bei etwa 270 nm.

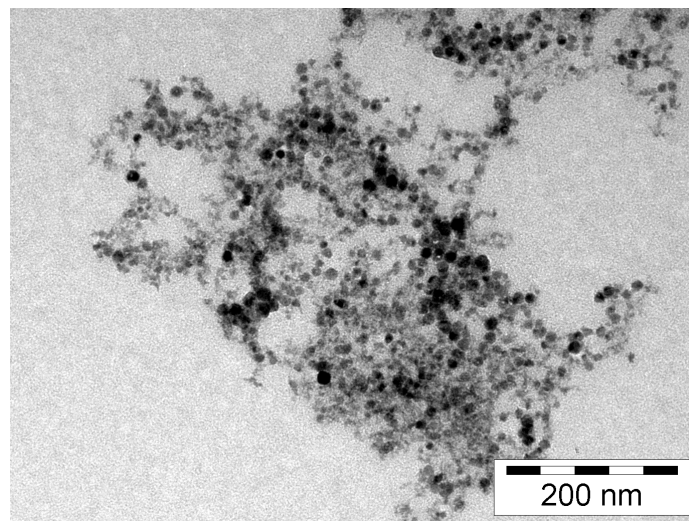


Abbildung 31. TEM Bild der CdSe Nanoteilchen aus der Laserablation

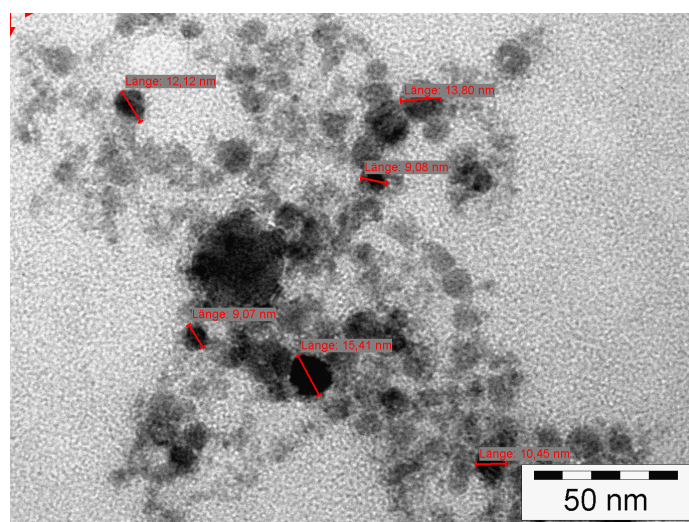


Abbildung 32. Größenverteilung der CdSe Nanoteilchen aus der Laserablation

3.3.2 Cadmiumselenid

Entsprechend der bereits bei der Ablation von Titandioxid beschriebenen Vorgehensweise werden Cadmiumselenid Nanoteilchen durch Ablation an Luft sowie in Wasser hergestellt. Die Abbildung 28 gibt einen Eindruck der optischen Veränderungen während des Ablationsvorgangs.

Auch hier werden Absorptionsspektren der wässrigen Lösung nach der Ablation aufgenommen und mit dem Absorptionsverhalten von CdSe Nanoteilchen verglichen, die aus der klassischen

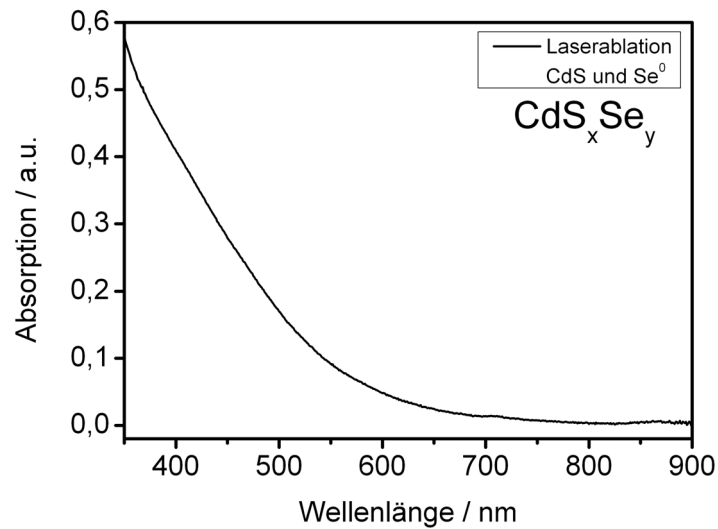


Abbildung 33. Absorptionsspektrum der CdS_xSe_y Nanoteilchen aus der Laserablation in wässriger Lösung

nasschemischen Synthese stammen. Wie die Abbildung 29 zeigt, liefern beide Synthesewege ähnliche Produkte. Dies gilt auch für die Ablation eines makrokristallinen CdSe Pellets an Luft.

Misst man die Absorption der nanokristallinen Schicht auf der Quarzplatte in Reflexion und vergleicht diese mit einer ebenfalls in Reflexion gemessenen Schicht aus nasschemisch hergestellten CdSe Nanoteilchen, so zeigt sich auch hier eine gute Übereinstimmung. Der Vergleich der beiden Spektren ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Größenverteilung der CdSe Nanoteilchen

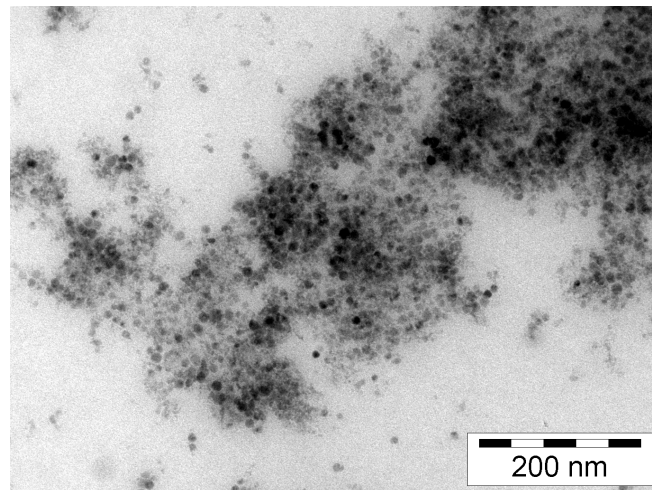


Abbildung 34. TEM Aufnahme der CdS_xSe_y Nanoteilchen aus der Laserablation

lässt sich gut mit Hilfe von transmissionselektroskopischen (TEM) Aufnahmen bestimmen. Die Abbildung 31 und Abbildung 32 zeigen diese TEM Aufnahme. Mit durchschnittlich 10 – 11 nm zeigen die aus der Ablation stammenden CdSe Nanoteilchen einen etwas größeren

Durchmesser als die aus der nasschemischen Synthese mittels H_2Se stammenden Partikel. Die Größenverteilung erweist sich jedoch als relativ schmal verglichen zur chemischen Synthese.

3.3.3 Cadmiumselenosulfide

Nanokristalline Cadmiumselenosulfide sind ebenfalls leicht über die Laserablationsmethode zugänglich. Anstelle der Verwendung von makrokristallinem CdS_xSe_y wird hierbei ein Pellet aus einer Mischung von Cadmiumsulfid und elementarem Selen verwendet. Durch die kurzzeitige hohe Temperatur während des Ablationsvorgangs kommt es zur Reaktion beider Substanzen unter Bildung von Cadmiumselenosulfiden. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch das Mischungsverhältnis zwischen CdS und Se bestimmen. Die Abbildung 33 zeigt das Absorptionsspektrum der erhaltenen Lösung von Cadmiumselenosulfid Nanoteilchen in Wasser. Es zeigt sich eine bis etwa 700 nm reichende Absorption. Cadmiumselenosulfide, die chemisch erzeugt werden, lassen sich nur durch Absorption an TiO_2 Teilchen in Lösung bringen und vermessen. Ein direkter Vergleich der Absorptionsspektren ist daher nicht möglich. Die Größenverteilung

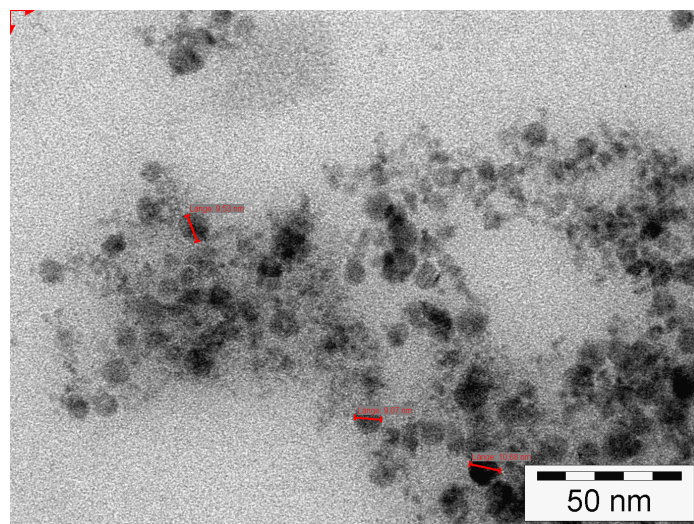


Abbildung 35. Größenverteilung der CdS_xSe_y Nanoteilchen aus der Laserablation

wird auch hier mit Hilfe von TEM Aufnahmen bestimmt, die in Abbildung 34 und Abbildung 35 wiedergegeben sind. Mit etwa 10 nm Durchmesser zeigen die durch Ablation hergestellten Teilchen eine deutlich geringere Größe als die auf chemischen Wege erhältlichen Materialien.

Die elementare Zusammensetzung der entstandenen Nanoteilchen wird mit Hilfe Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt. Hierzu wird mittels Transmissionsmikroskopie ein einzelnes Nanoteilchen ausgewählt und die elementare Zusammensetzung bestimmt. Das EDX Spektrum eines Nanoteilchens ist in Abbildung 36 dargestellt. Untersucht werden mehrere Partikel. Die elementare Zusammensetzung von drei verschiedenen Teilchen ist in

Tabelle 2 zusammengefasst. Deutlich ersichtlich ist, dass alle Partikel neben Cadmium sowohl Schwefel als auch Selen enthalten. Dies zeigt, dass es sich bei den erhaltenen Nanoteilchen um eine chemische Verbindung und nicht um eine Mischung von Se Partikeln und CdSe Teilchen handelt.

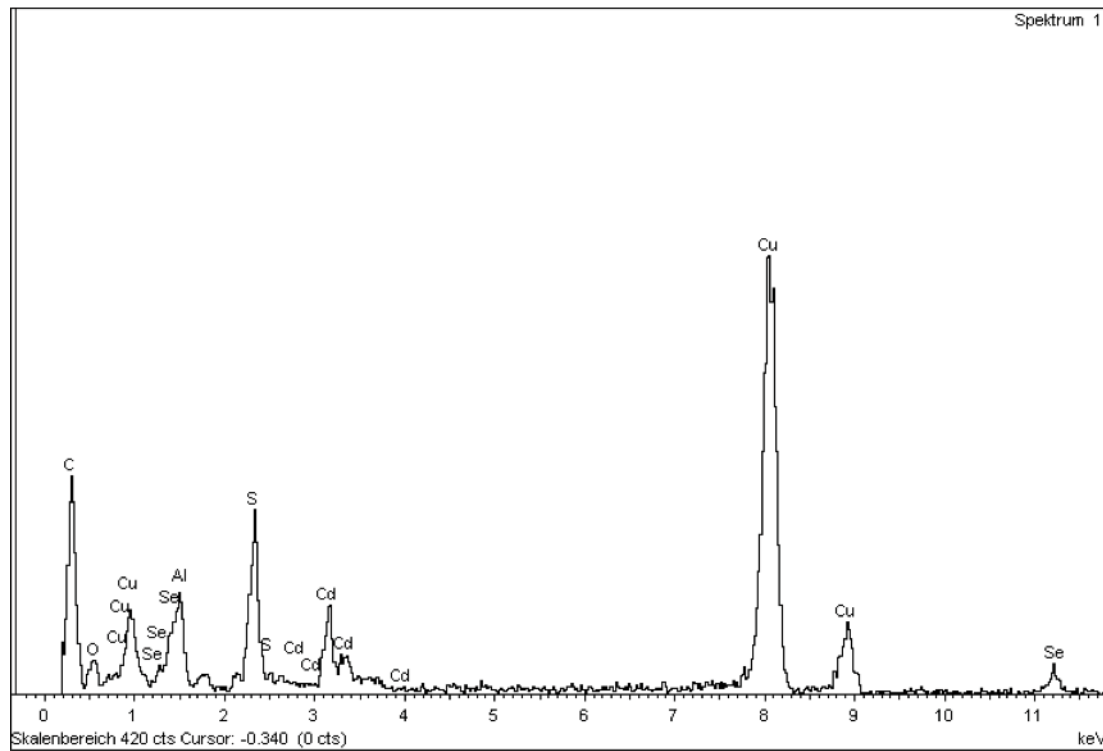


Abbildung 36. EDX Spektrum eines Cadmiumselenosulfid Nanoteilchens aus der Laserablation

Synthese Nanokristalliner Halbleiter

Tabelle 2. Elementare Zusammensetzung der Cadmiumselenosulfid Nanoteilchen aus der Laserablation

Prozessoption: Alle Elemente analysiert (Normalisiert)

Spektrum	In Statistik	C	O	S	Se	Cd	Summe
Spektrum 1	Ja	26.12	4.62	23.49	7.52	38.26	100.00
Spektrum 2	Ja	25.44	9.31	33.00	4.92	27.33	100.00
Spektrum 3	Ja	41.58	4.56	22.59	7.04	24.22	100.00
Durchschnitt		31.05	6.16	26.36	6.49	29.94	100.00
Standardabweichung		9.13	2.73	5.77	1.38	7.38	
Max.		41.58	9.31	33.00	7.52	38.26	
Min.		25.44	4.56	22.59	4.92	24.22	

Alle Resultate in Massen-%

4 Photokatalytische Wasserspaltung

4.1 Solar water splitting by semiconductor nanocomposites and hydrogen storage with quinoid systems

Thorsten Wilke; Daniela Schrickler; Josefin Rolf; Karl Kleinermanns*

*Institute of Physical Chemistry, Heinrich-Heine-University, Duesseldorf, Germany
E-mail: *kleinermanns@uni-duesseldorf.de*

4.1.1 Abstract

Photocatalytic splitting of water was carried out in a two-phase system. The efficiencies of different types of nanocrystalline semiconductors were investigated and compared with commercialised TiO₂ nanopowder. Generated hydrogen was chemically stored by use of a quinoid system, which seems to be useable for fuel cells. Solar light sensitive nanocomposites of CdSe/TiO₂ and CdS_xSe_y/TiO₂ type were prepared and their good photocatalytic performance was demonstrated. In the visible range of 400 – 600 nm CdS_xSe_y/TiO₂ composites show comparable good results as in the UV range, which is very promising for their use as solar light water splitters. The concept of sensitising TiO₂ with different kind of semiconductor nanoparticles, which is already known from quantum dot sensitised solar cells (QDSC), was demonstrated here for water splitting as well. Furthermore the kinetics of the storage reaction was investigated by UV-Vis spectroscopy and found to proceed via a consecutive reaction with an 1:1 charge transfer complex of quinone and hydroquinone as intermediate. The electron transfer process via a Fe²⁺/Fe³⁺ redox couple was investigated by UV-Vis spectroscopy as well as by a dye reaction on the TiO₂ surface. A light microscopic view of the surface of larger aggregates of TiO₂ nanoparticles indicated different areas of photocatalytic activity with photocatalysis preferentially at catalyst edges. The global electron transfer process could be traced by following the dye colour in real time.

Keywords: Water Splitting, Nanocomposites, Cadmium Selenosulphide, Titanium dioxide, Hydrogen Storage

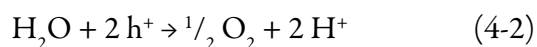
4.1.2 Introduction

By the year 2050 the total energy consumption is expected to double, as the world's population is steadily increasing. Fossil fuels are not able to meet this energy demand in the long term, therefore, renewable energy resources will come more sharply into focus. The most promising alternative is solar light, because the amount of energy that arrives on earth every hour from the sun is greater than the amount that is required by the entire humanity in one year². Yet, there is no practical way to transform and store this huge energy reserve efficiently, because the widely used silicon solar cells are of limited use here due to their high costs. Therefore it is necessary to look for less expensive and in sufficient quantities available alternatives to high-purity silicon. Storage of solar energy is possible for example by batteries and capacitors, but, compared to chemical bonds, these storage systems feature a low energy density. In this regard hydrogen is a good energy reservoir. It can be used as fuel for vehicles or can be converted into electrical energy by the use of fuel cells. The generation of hydrogen by electrolysis requires electrical energy, which could be obtained by use of solar cells, but the effectiveness is just approximately 8 % for large-scale facilities³. Thus, direct photolytic water splitting by the use of suitable and inexpensive nanocrystalline semiconductors would be a promising alternative. Here the water is split without use of electricity and with high efficiency by solar light^{2,4}.

The semiconductor titanium dioxide has a band gap of about 3 eV and its conduction band potential is high enough for water splitting¹⁰. By absorption of photons electrons can be promoted to the excited state and electron-hole pairs are generated, which diffuse separately on the surface of the TiO₂ particles:



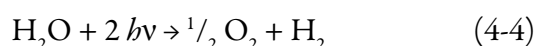
The formed holes in the valence band are able to oxidize molecules, for example water:



The electrons in the conduction band can reduce species, for example H⁺ to hydrogen because the reduction potential of TiO₂ is sufficiently negative (-0,65 V⁹⁵):



For water splitting by TiO₂ we finally obtain the following overall reaction¹⁵:



Depending on the particle size, TiO₂ nanoparticles (NPs) absorb at < 350 - 380 nm⁹⁶. Larger particles show smaller band gaps so that the absorption is red-shifted. Pure titanium dioxide can thus only use the UV part of the solar spectrum. However, most UV radiation is already

absorbed by the ozone layer, which means that its fraction on earth is low. Therefore, extension of TiO_2 's light absorption to the visible region is of great interest. Depending on particle size cadmium selenide nanoparticles have a band gap of about 2.1 eV¹³ and absorb in the range up to 600 nm⁹⁷. So by sensitization of titanium dioxide with cadmium selenide nanoparticles, a much better use of the solar spectrum is possible. An efficient electron injection from the photoexcited nanoparticle into the TiO_2 conduction band requires a close contact, which can not be achieved by simple mixing of both semiconductors. Therefore we prepared nanocomposites by annealing a homogenous mixture of TiO_2 and CdSe nanoparticles at 450°C.

Cadmium selenosulphide CdS_xSe_y are a novel class of photocatalysts. Their good ability as sensitizer in quantum dot solar cells (QDSC) has already been shown by our group. Their absorption depends strongly on the composition. The best results have been achieved with CdS_6Se_1 with an absorption up to 800 nm⁹⁵. In principle, organic dyes can be used for sensitisation as well^{98 26 27} and results obtained with this class of sensitisers for water splitting with solar light will be published elsewhere⁹⁹.

For the chemical storage of the generated hydrogen quinoid systems are suitable. Their use mimics natural processes, e.g. photosynthesis, which also use quinoid systems like plastoquinone for hydrogen transfer¹⁵.

2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) is known from literature as a good hydrogen acceptor⁵. An advantage of this benzoquinone derivate is that DDQ and DDHQ are well distinguishable by UV-VIS spectroscopy allowing rather easy quantitative analysis. The constraint of using DDQ is its high reactivity towards water resulting in the evolution of hydrocyanic acid. Because of this behaviour the water splitting must be carried out in a two-phase system.

In 1999 Matsumura et al. presented a photocatalytic reaction system for splitting water by use of TiO_2 nanoparticles⁵. The experimental setup consists of two compartments connected by an oil phase, which consists of DDQ and DDHQ dissolved in an organic solvent. The photocatalytic water splitting takes place in the first compartment containing TiO_2 as photocatalyst in an aqueous iron(III) solution, where gaseous oxygen is generated. In the second compartment hydrogen is generated by use of platinum-loaded TiO_2 nanoparticles in an aqueous bromine/bromide solution. DDQ/DDHQ serves as a hydrogen transporter between both compart-

ments. The group of Matsumura has given a proof of principle, however, their hydrogen yields were very low and could be achieved only by very long and intense irradiation.

In this paper we present a further development of the scheme used in Ref. ⁵ and its extension to use visible solar light for photocatalysis. We compared TiO₂, CdSe sensitised TiO₂ and CdS₆Se₁ sensitised TiO₂ for their efficiency of DDQ reduction by visible light. We also report investigations of the kinetics of the hydrogen storage reaction based on time-resolved UV-Vis investigations of DDQ conversion.

For a closer look at the processes on the surface of the nanocatalysts we recorded successive light microscopic images of TiO₂ aggregates in an aqueous suspension. For visual detection of the electron transfer process a simple dye reaction was used, which verified a fast conversion of Fe³⁺ to Fe²⁺ on the surface of TiO₂ aggregates. A magnification of the micrographs clearly visualised high active areas as bright spots on the surface of TiO₂ nanoparticle aggregates.

4.1.3 Experiments

This article is dealing with the investigation of titanium dioxide, cadmium selenide and cadmium selenosulphide nanoparticles as well as nanocomposites of TiO₂ with both semiconductors for their ability to split water photocatalytically.

Preparation of the photocatalysts

Titanium dioxide nanopowder (Aerosil TiO₂ P-25) was purchased by Degussa Evonik and used without any treatment.

Cadmium selenide nanoparticles are synthesised as follows⁸⁸: Cd(ClO₄)₂ · 6 H₂O (985 mg, 2.35 mmol, Aldrich) was dissolved in 125 mL water. Afterwards 5.7 mmol of thioglycolic acid (TGA, Aldrich) as thiol-stabilizer were added during stirring and the pH of the solution was adjusted between 11.2 and 11.8 by dropwise addition of 1 M NaOH (Aldrich). A three neck flask with Al₂Se₃ lumps (134 mg, 0.46 mmol, Aldrich) was connected and flushed with N₂ for about 30 minutes. The cadmium solution was deaerated in the same way. Subsequently 10 – 20 mL of 0.5 M H₂SO₄ (Aldrich) was added to the Al₂Se₃ lumps via a septum and the generated H₂Se gas was passed to the solution via a slow nitrogen flow for about 20 minutes. The colour of the solution changed to orange due to the formation of CdSe particles. The CdSe precursors grew to CdSe nanoparticles under reflux (100°C, 24 hours). For precipitation of the CdSe NCs, isopropanol (Fluka) was added. The suspension was centrifuged for 5 minutes at 13000 rpm, the

aqueous phase was discarded and the residual solid was dried in an exsiccator for 1 week. This route gave particles with a size of 2 – 4 nm.

As precursor for the preparation of cadmium selenosulphide nanoparticles, cadmium sulphide nanoparticles were prepared with a size distribution of 2 – 4 nm⁸⁹. 1-Thioglycerol (TG, 1.87 mL, 22 mmol, Aldrich) was added to 30 mL of a 80 mM aqueous cadmium sulphate solution ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$, Fluka). During constant stirring for 5 minutes ammonium sulphide (12.4 ml, 36 mmol, 20 % aqueous solution, Aldrich) was added. An intense yellow solution with yellow precipitation was obtained thereafter, which was centrifuged and dried for 1 week in an exsiccator.

Cadmium selenosulphide nanocomposites were prepared as follows: In a specific molar ratio of 6:1 (S:Se) cadmium sulphide nanoparticles and selenium powder (99,5 %, Aldrich) were suspended in methanol. After 1 hour of stirring the methanol was evaporated at 80°C. The resulting $\text{CdS}:\text{CdSe}$ solid was sintered at 550°C for 15 minutes. The colour of the remaining CdS_6Se_1 nanocomposite is intensive red.

CdS_6Se_1 is not soluble in common solvents, which precludes their direct TEM investigation. The CdS_6Se_1 nanoparticles were absorbed on the surface of small TiO_2 nanoparticles by mixing the finely grinded solid with a clear and colourless solution of TiO_2 nanoparticles. The resulting nanocomposites could be investigated by TEM and elementary analysis by EDX showed their composition.

The clear and colourless solution of TiO_2 nanoparticles was prepared as follows¹⁰⁰: titanium(IV)butoxide (8.5 mL, 0.025 mmol, Aldrich) was dissolved in ethanol (19 mL, Aldrich) and diethanolamine (2 mL, 20.8 mmol, Fluka). Subsequently 19 mL ethanol and 0.5 mL H_2O were added very slowly. The solution was stirred over night.

CdSe/TiO_2 respectively $\text{CdS}_6\text{Se}_1/\text{TiO}_2$ nanocomposites were prepared by mixing with a suitable TiO_2 paste. TiO_2 nanopowder (5 g Acarosil TiO_2 P25, Evonik) was suspended in nitric acid (1 N, Fluka). This suspension was heated at 80°C for 24 hours. Afterwards the nitric acid was evaporated and the TiO_2 solid was dried for 3 days at 100°C. Finally the TiO_2 solid was treated with 25 ml water, acetylacetone (2.5 g, 24.97 mmol, Merck), Triton-X-100 (1.25 g, 1.92 mmol, Avocado) and polyethylene oxide (M.W. 100000, Alfa Aesar) to give a homogenous paste. 40 mg of CdSe or CdS_6Se_1 were mixed with 1 mL of this TiO_2 suspension in an agate mortar to produce a smooth and uniformly coloured paste, which was dried in a ceramic crucible at 80°C

Photokatalytische Wasserspaltung

for 2 hours. Afterwards the solid was sintered at 450°C in a muffle furnace for about 30 minutes and ground to a fine powder.

Photocatalytic water splitting

2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (98 %, Aldrich), iron(III) chloride (>97 %, Aldrich) and n-butyronitrile (purum, ≥99.0 %, Fluka) was used without purification.

The water splitting experiments were carried out in a quartz cuvette of 2 x 4 x 4 cm size. 30 mg of the photocatalyst were dispersed in 16 mL of an aqueous iron(III) chloride solution (8.0 mM). 5 mL of a DDQ solution in n-butyronitrile (1.9 mM) was placed carefully on top of the aqueous phase to form the organic phase. In order to avoid an evaporation of the organic solvent, the cuvette was covered by a glass plate of adequate size. To avert heating of the reaction system during irradiation and to reduce diffusion of DDQ into the aqueous phase, the vessel was cooled to 15°C by a water flushed aluminium block, connected to the cuvette by a heat-conductive paste.

The irradiation was carried out for 90 minutes by a 80 W mercury-vapor lamp (Oriol, Germany), which was mildly focused to give 100 mW/cm².

To prevent irradiation of the organic phase and photodegradation of DDQ and DDHQ an aluminium mask of adequate size was used.

For investigation of the efficiency of the photocatalysts in the range of the visible solar spectrum, the water splitting experiment was performed by irradiation of the aqueous phase with the unfiltered Hg lamp spectrum and, for comparison, with a filtered lamp spectrum (400 – 600 nm). For this purpose a suitable cut-off filter (Edmund optics GmbH, Karlsruhe) was placed between lamp and reaction vessel.

To exclude contributions to the spectra, which were not due to the process of water splitting, a reference solution of the organic phase was kept in the dark without contact to the aqueous phase during irradiation.

After 90 min irradiation a sample of the organic phase was taken, diluted 1:25 with n-butyronitrile and analysed by UV-Vis spectroscopy.

Kinetics of the hydrogen storage reaction

The water splitting experiment described above was carried out with 30 mg of P-25 TiO₂. Irradiation of the aqueous phase was performed over 100 minutes with the unfiltered Hg lamp spectrum (100 mW/cm²). Every 10 minutes a 100 µL sample of the organic phase was taken at exactly the same position via a rigidly adjusted stainless steel cannula. The samples were

diluted 1:25 with n-butyronitrile and analysed by UV-Vis spectroscopy. The recorded spectra were processed by a peak analysing software (OriginPro 8G, OriginLab Cooperation, USA) to determine the exact absorption of the involved species and the change of their concentrations with reaction time.

Tracking of the electron transport process via UV-Vis spectroscopy

For tracking the electron transport process via $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ the aqueous phase was investigated by UV-Vis spectroscopy as well. A suspension of titanium dioxide nanoparticles in water shows strong light scattering, so that the kinetic analysis can not be performed with TiO_2 as photocatalyst. Therefore CdSe in a 10 times lower concentration (1 mg, dissolved in 16 mL of a 8.0 mM aqueous FeCl_3 solution) was used, which also photocatalytically splits water. Irradiation of the aqueous phase was performed for 90 minutes with an unfiltered Hg lamp spectrum ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$). Every 15 minutes a $100 \mu\text{L}$ sample of the aqueous phase was taken at exactly the same position via a rigidly adjusted stainless steel cannula. The samples were again analysed by UV-Vis spectroscopy to follow the reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} quantitatively.

Visual detection of the electron transfer process via a dye reaction

About 1 mL of a suspension of 30 mg P-25 TiO_2 nanoparticles in 16 mL of an aqueous solution of iron(III) chloride (8 mM) and potassium ferrocyanide(III) (8 mM) was placed on a glass slide. The slide was positioned under a light microscope and consecutive light microscopic images were taken at 500-times magnification while the sample was irradiated for 5 minutes by a 80 W Hg-Lamp. Bright spots from Prussian blue $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ indicate the positions of Fe^{3+} reduction on the surface of the TiO_2 aggregates.

Experimental equipment

The particle size distribution of the photocatalyst nanoparticles was investigated by transmission electron microscopy (TEM) measurements, which were performed with a HITACHI TEM 7500 microscope equipped with a Mega View II camera (Soft Imaging System) at the Max-Planck institute for coal research (MPI Mülheim a.d. Ruhr).

TiO_2 nanopowder has been obtained as a commercialised product from Degussa Evonik and was used without treatment. To verify the given properties transmission electron microscopy

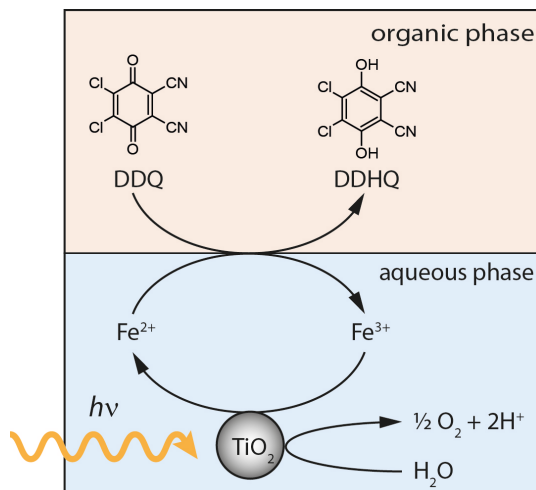


Figure 4-1. Experimental setup of the two-phase system. The photocatalyst nanopowder, e.g. TiO_2 , is suspended in a solution of FeCl_3 in water which forms the aqueous phase. It is covered with a layer of the organic phase, a solution of 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) in n-butyronitrile⁵. The reaction cell is tempered by a water cooling block to approximately 15°C to reduce diffusion of DDQ into the aqueous phase. The aqueous phase is irradiated by a Hg lamp, which is mildly focused to give $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Aluminium foil prevents irradiation of the organic phase. The TiO_2 nanoparticles are coated with CdSe or CdS_6Se_1 nanoparticles for sensitisation to solar light (not shown in the figure).

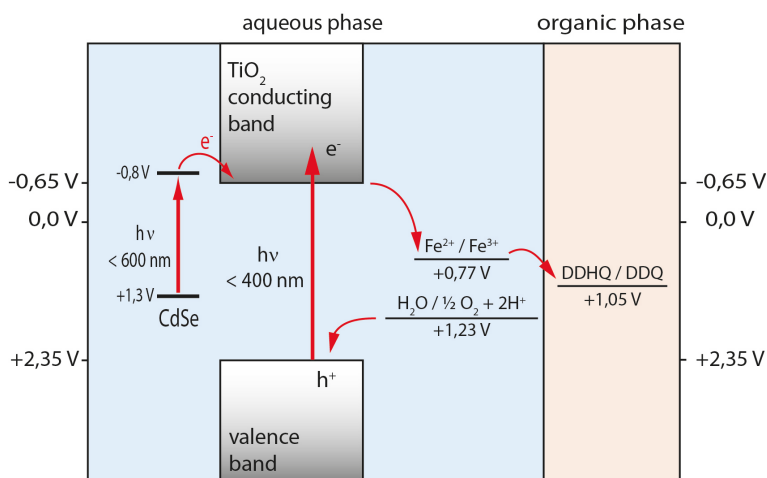


Figure 4-2. Energy scheme of the two-phase water splitting experiment. Redox potentials are given in Volts [V] against Standard Hydrogen Potential [SHE]. The working principle is based on excitation of the photocatalyst, e.g. TiO_2 . The excited electron (e^-) is stored by reducing Fe^{3+} to Fe^{2+} and transported to the interphase by diffusion. The electron transporter is regenerated to Fe^{3+} by reducing DDQ. Holes (h^+) in the valence band are filled by oxidation of water leading to O_2 and H^+ . DDHQ is formed at the interface by reaction of H^+ with the reduced DDQ.

(TEM) images has been taken. They are shown in **Figure S11**. An average particle size of 21 nm and a homogeneous size distribution have been found.

Optical absorption spectra of the organic phase were recorded by using a Cary 300 UV-Vis spectrophotometer operated at a resolution of 1 nm.

Light microscopic images have been taken by using an Olympus BX41M reflected-light microscope and an Aiptec AHD 720P digital camcorder.

4.1.4 Results and discussion

Our experimental setup is shown in **Figure 4-1**. A solution of DDQ in n-butyronitrile forms the organic layer and is located above the aqueous phase, in which the water splitting takes place. A Fe^{2+} - Fe^{3+} redox system transports the electrons between the two phases. The holes in the valence band of titanium dioxide oxidize water, while the excited electrons in the conduction band reduce the Fe^{3+} to Fe^{2+} ions. The reduced iron ions transport electrons to the interface, where quinone is subsequently reduced to semihydroquinone and hydroquinone by accepting electrons from Fe^{2+} and protons from water. Because of the spatial separation of reduction and oxidation processes in two different phases, electron-hole recombination can be minimized and the oxidation of DDHQ by TiO_2 -holes can be prevented. By this, a quantitative DDQ to DDHQ conversion can be realized.

The redox scheme in **Figure 4-2** confirms the energetic feasibility of this approach.

DDQ shows a strong absorption band with a maximum at 278 nm, while DDHQ shows absorption bands at 248 and 347 nm (**Figure 4-3**).

Figure 4-4 displays a TEM image of synthesized CdSe nanoparticles stabilised with thioglycolic acid (TGA). A narrow size distribution has been found and is presented in the inset. Typical size ranges are 2 – 4 nm. Based on our TEM images we propose Ostwald ripening to be responsible for the formation of the nanoparticles.

A TEM image of the CdS_6Se_1 nanocomposite in contact with TiO_2 is displayed in **Figure 4-5**. The composite particles show an average size of 50 nm. Elemental analysis by local energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) indeed showed that the composite particles contain Ti, Cd, S and Se.

The results of the water splitting experiments are presented in **Figure SI2 – SI4** and **Figure 4-6**. Compared are the UV-Vis spectra of the diluted organic phase after 90 minutes irradiation with the unfiltered Hg lamp spectra and a filtered Hg lamp spectrum (400 – 600 nm). Irradiation for < 90 minutes shows a significant slower conversion of DDQ to DDHQ when using the filtered Hg lamp and TiO_2 , TiO_2/CdSe or CdSe photocatalyst. The conversion of DDQ to DDHQ

proceeds via an intermediate 1:1 complex of DDQ and DDHQ. The reaction process can be described as follows:

DDHQ is formed by reduction of DDQ and acceptance of two protons.



A 1:1 charge-transfer complex is formed with remaining DDQ.



The complex is degraded by reducing and accepting two further protons and electrons to obtain two DDHQ molecules.

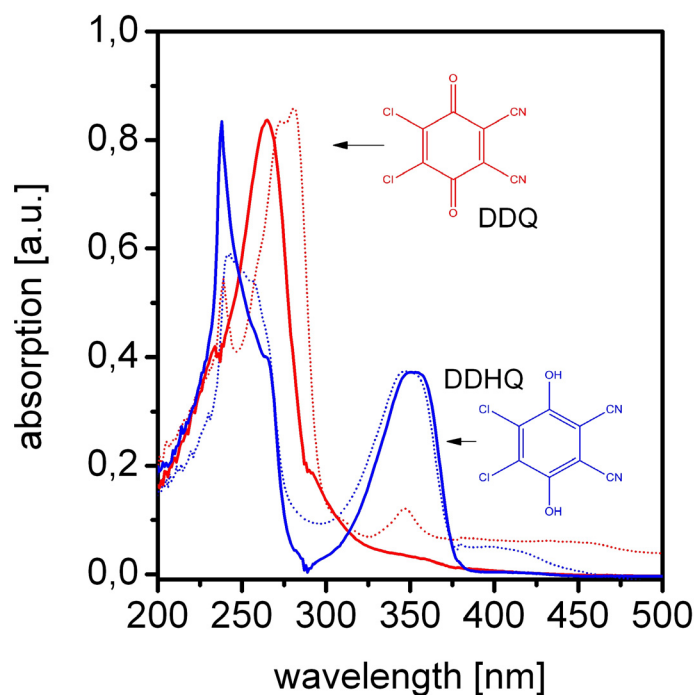
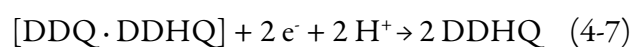


Figure 4-3. UV-Vis spectra of DDQ (red) and DDHQ (blue) measured in THF (solid curves) and n-butyronitrile (dotted curves). The spectra were obtained using a suprasil quartz cell with 1 cm path length and a double-beam UV-Vis spectrophotometer operated at a resolution of 1 nm.

The observed absorption bands, shown in **Figure SI2 – SI4** and **Figure 4-6**, can be assigned to these three different species. DDQ shows a strong absorption at 278 nm, whereas DDHQ has two different absorption bands at 248 nm and 347 nm. Therefore the absorption bands of educt and product can be distinguished. The intermediate charge-transfer complex $[\text{DDQ} \cdot \text{DDHQ}]$ exhibits a wide absorption in the range of 400 – 650 nm with absorption maxima at 448 nm,

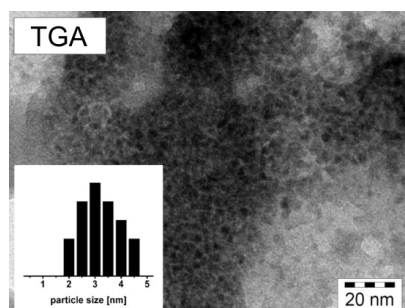


Figure 4-4. TEM images of CdSe nanoparticles stabilised with thioglycolic acid (TGA). The synthesis is described in the experimental section. The insets indicate the size distribution as obtained from diameter measurements of 20-40 particles. Typical size ranges are 2-4 nm.

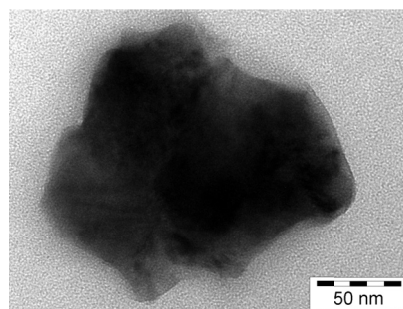


Figure 4-5. TEM image of CdS_xSe_y/TiO₂ nanocomposites obtained from dispersion of CdS_xSe_y particles in a colourless, clear TiO₂ solution.

509 nm, 552 nm and 593 nm. Efficient photocatalytic water splitting process and hydrogen storage by quinone reduction is indicated by a complete conversion of DDQ into DDHQ without remaining [DDQ · DDHQ] complex. The observed absorption of remaining free and complexed DDQ is a measure of the efficiency of the photocatalyst and the hydrogen storage system. Considering that the irradiation of the earth by the sun has only a small UV component, the performance of the catalyst using the visible part of the sun spectrum is of particular interest. This has been investigated by using a filtered Hg lamp spectrum in the range of 400 – 600 nm. The resulting spectrum is displayed as red line in **Figure SI2 – SI4** and **Figure 4-6**. The black line shows the absorption of the organic phase after irradiation of the aqueous phase with the unfiltered lamp spectrum. **Figure SI2** summarises the performance of TiO₂ nanoparticles without sensitiser. It can clearly be seen that the efficiency of TiO₂ in the visible range is very low. A strong absorption at 278 nm indicates a large amount of unconverted DDQ while the observed absorption bands of DDHQ at 248 nm and 347 nm are, compared with the result of the unfiltered irradiation, rather small. Weak absorptions at 448 nm, 509 nm, 552 nm and 593 nm are referring to a small [DDQ · DDHQ] complex concentration.

The performance of CdSe nanoparticles under the same conditions is presented in **Figure SI3**. For irradiation with a strong UV component a comparably good performance as TiO₂ could be demonstrated. Due to its absorption up to 600 nm the efficiency in the visible range is significantly higher compared to TiO₂. Nevertheless a complete DDQ conversion could not be achieved, which is clearly evident from the observed absorption of unconverted DDQ and complexed DDQ.

Quite contrary to these results, nanocomposites of titanium dioxide and cadmium selenide, characterised by a very close contact between both semiconductors, behave quite differently. Our results are given in **Figure SI4**. Even though a strong absorption in the range of 400 – 650

nm indicates a quite high complex concentration, the conversion of DDQ to DDHQ is higher compared to the exclusive use of CdSe.

This strategy to combine TiO_2 with its excellent properties for water splitting with a sensitising semiconductor for good absorption in the visible range is very promising. The efficiency can be further enhanced by using CdS_6Se_1 in close contact with TiO_2 . The performance of this $\text{TiO}_2/\text{Cd}_6\text{Se}_1$ nanocomposite is shown in **Figure 4-6**.

Compared to TiO_2/CdSe the efficiency is significantly higher. Even though $[\text{DDQ} \cdot \text{DDHQ}]$ can still be observed, its concentration is lower than the concentration, which was found by using TiO_2 , CdSe or TiO_2/CdSe for visible light catalysis. Taking the high concentration of formed DDHQ in account it can be clearly concluded that the conversion reaction is already far proceeded.

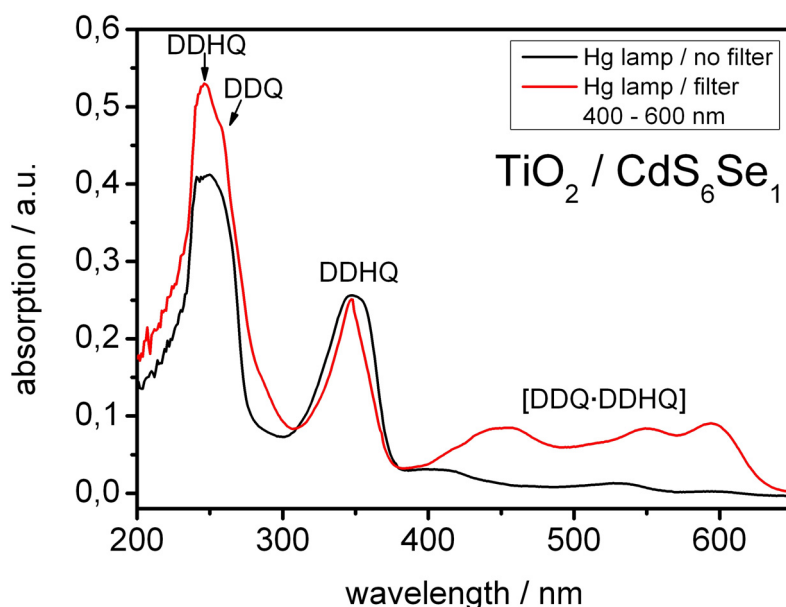


Figure 4-6. Water splitting by $\text{TiO}_2 / \text{CdS}_6\text{Se}_1$ nanocomposites as photocatalyst. Shown are the UV-Vis spectra of the organic phase after 90 minutes reaction time. The black line shows the conversion of DDQ to DDHQ after 90 minutes irradiation of the aqueous phase with the unfiltered Hg lamp spectrum. The red line shows the result after 90 minutes irradiation with a filtered lamp spectrum (400 – 600 nm) by using an optical glass filter. The recorded absorption bands can be assigned to three different species: DDQ (absorption at 278 nm), DDHQ (absorption at 248 nm, 347 nm) and complexed $[\text{DDQ} \cdot \text{DDHQ}]$ (absorption at 448 nm, 509 nm, 552 nm, 593 nm). The remaining DDQ and $[\text{DDQ} \cdot \text{DDHQ}]$ indicates the achieved conversion of DDQ and is a measure of the efficiency of the used photocatalyst for water splitting and hydrogen storage.

The progress of the conversion reaction from DDQ to DDHQ with time was studied via UV-Vis investigations of the organic phase as function of time for 100 minutes. The UV-Vis spectra are shown in **Figure 4-7**. The observed absorption bands can be assigned to the three species DDQ

(278 nm), DDHQ (248 nm, 347 nm) and [DDQ · DDHQ] (448 nm, 509 nm, 552 nm, 593 nm). The mechanism of the conversion reaction is described above. The spectra indicate a fast degradation of DDQ and a corresponding increase of [DDQ · DDHQ] as intermediate. After 20 minutes the absorption of complexed DDQ starts to decrease for about 1 hour until it is completely reduced to DDHQ. The absorption of DDHQ is found to increase simultaneously with the decrease of DDQ.

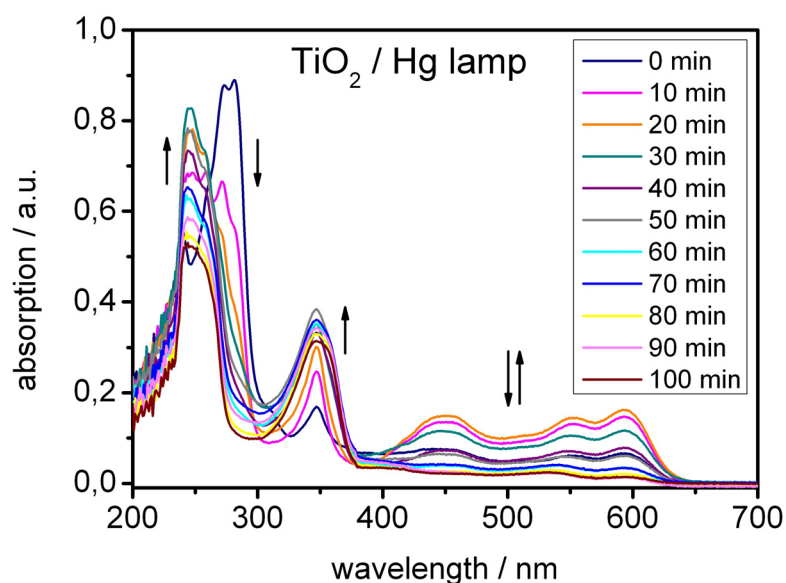


Figure 4-7. Temporal progress of the conversion reaction DDQ to DDHQ. Shown are the UV-Vis spectra of the organic phase measured over 100 minutes. The recorded absorption bands can be assigned to three different species: DDQ (absorption at 278 nm), DDHQ (absorption at 248 nm, 347 nm) and complexed [DDQ · DDHQ] (absorption at 448 nm, 509 nm, 552 nm, 593 nm). Increase and decrease of absorption bands are indicated by arrows. A decrease of the DDQ concentration and a simultaneous increase of the DDHQ concentration with time can be observed. Complexed [DDQ · DDHQ] is formed as an intermediate, whose absorption quickly emerges, increases within 20 minutes, afterwards decreases and completely vanishes after 80 minutes. The absence of isosbestic points indicates at least one further intermediate in the course of the reaction.

Based on these UV-Vis measurements the kinetics of the conversion reaction was assigned. The kinetic curves are presented in **Figure 4-8**. The temporal course is typical for a consecutive reaction. Contrary to our expectations a small decrease of the DDHQ concentration was observed at the end of the reaction. This can be explained as the result of a number of minor side reactions, which leads to loss of DDHQ, for example diffusion of DDHQ into the aqueous phase, photochemical degradation due to light scattering by the photocatalyst particles into the organic phase and/or hydrolysis of DDHQ at the interphase. Therefore we do not obtain a 100 % mass balance. A small quantity of DDHQ and [DDQ · DDHQ] was observed before irra-

diation which seems to be formed by a side reaction. This portion was assumed to be constant during irradiation and therefore subtracted from the measured concentrations.

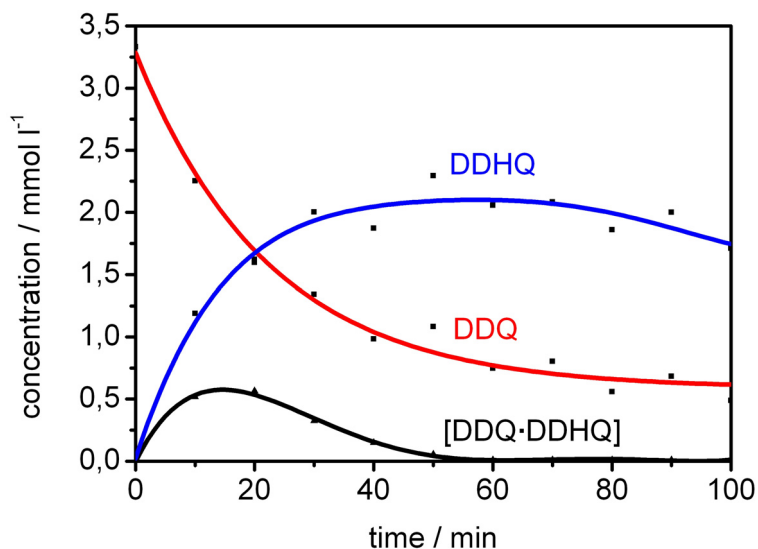


Figure 4-8. Kinetics of the hydrogen storage reaction. Illustrated are the time-depended changes in concentration of DDQ (red), DDHQ (blue) and DDQ-DDHQ complex (black). The shown kinetic curves are based on UV-Vis measurements of the organic phase for 100 minutes, see Figure 4-7. The kinetics complies with a typical consecutive reaction.

The results of our UV-Vis studies of the aqueous phase during the irradiation process are shown in Figure SI5. The electron transport via the redox couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ from the surface of the excited photocatalyst through the aqueous phase to the interface was tracked over 90 minutes. Due to an overlap of the absorption bands of Fe^{3+} and Fe^{2+} the absorption of Fe^{2+} can just be found as a shoulder in the absorption band of Fe^{3+} . For comparison the absorption maxima of Fe^{3+} and Fe^{2+} are indicated by arrows. A rapid decrease of the Fe^{3+} absorption was observed with irradiation time.

At ~ 90 min the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ concentration ratio does not change anymore with time (concentration equilibrium) because Fe^{2+} is not consumed anymore for DDQ reduction (nearly complete conversion to DDHQ).

Figure 4-9 and Figure SI6 gives a more detailed, spatially resolved view of the electron transfer at the surface of photoexcited TiO_2 . The transfer process was followed by a simple dye reaction. After irradiation an electron is transferred from the surface of an excited TiO_2 particle to an iron(III) ion to form an iron(II) ion, which is immediately trapped by potassium ferrocyanide(III). The so formed complex $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ is well-known as a stable and intensive blue coloured dye called Prussian blue. In our experiment it was used as a visual detector for the formation of Fe^{2+} at the surface of photoexcited TiO_2 particles. The dye reaction was followed

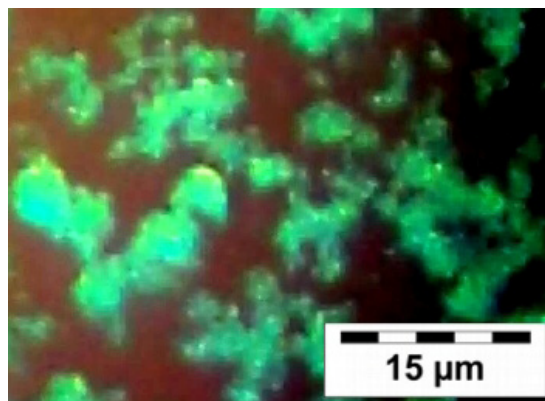


Figure 4-9. Enlarged detail of the light optical micrograph, see Figure SI6. Bright spots on the surface of the aggregated TiO₂ nanoparticles are clearly visible and indicate highly active areas.

by use of a light microscope. As single TiO₂ nanoparticles are much too small to be observable by light microscopic magnification, aggregates of TiO₂ nanoparticles with a size of 10 – 15 μm were used. The aggregates were formed by using a particularly highly concentrated TiO₂ suspension. Within the first two minutes a green and turquoise colour appears, which is due to a mixture of the yellow-orange colour of remaining FeCl₃ and the blue colour of already formed Prussian blue. After 5 minutes of irradiation the surface of the TiO₂ aggregates appears intensive blue coloured, see Supplementary Information.

It can be assumed that the surface of the TiO₂ aggregates is rough with different kind of edges. An enlargement of the light optical micrograph, which is presented in **Figure 4-9**, indicates high active reaction areas, which are visible as bright spots on the surface of the TiO₂ aggregates, mostly near edges. Edges therefore appear to be the areas of higher photoreduction activity.

4.1.5 Conclusions

We presented an experimental setup to investigate the performance of nanocrystalline semi-conductors for photocatalytic water splitting. Chemical storage of the generated hydrogen by quinoid systems seems to be a good alternative to evolution of gaseous H₂ as it is easy to handle and can be use as recyclable fuel for fuel cells, as we show in a further publication¹⁰¹.

4.1.6 Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Dr. Christian W. Lehmann and his group (Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) for the implementation of the TEM measure-

ments and Dr. Daniel Ogermann (Institute of Physical Chemistry, Heinrich-Heine-University, Düsseldorf) for his assistance in preparation of the photocatalyst samples.

4.1.7 Supplementary Material

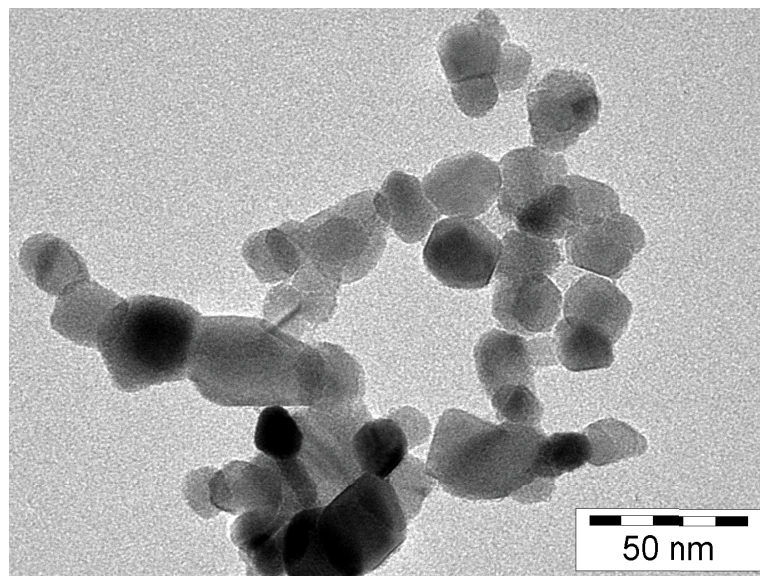


Figure S11. TEM image of TiO_2 nanoparticles with an average size of 21 nm obtained from Evonik (Aerosil TiO_2 P-25). It consists of a mixture of 80 % anatase and 20 % rutile with a specific surface area of approximately $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

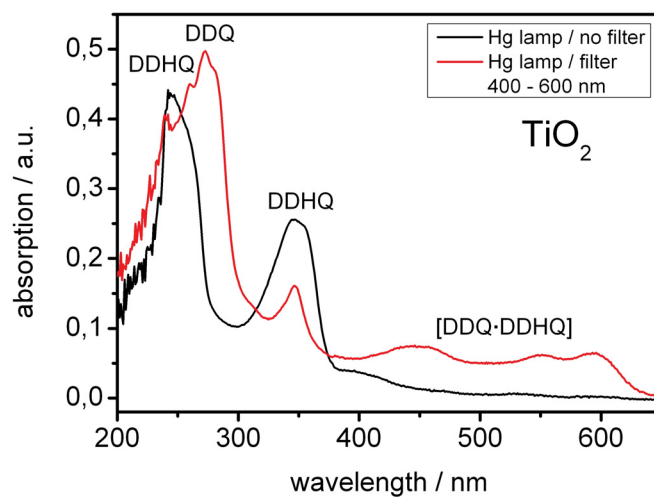


Figure S12. Water splitting by TiO_2 nanoparticles as photocatalyst. See Figure 4-6 for detailed explanation.

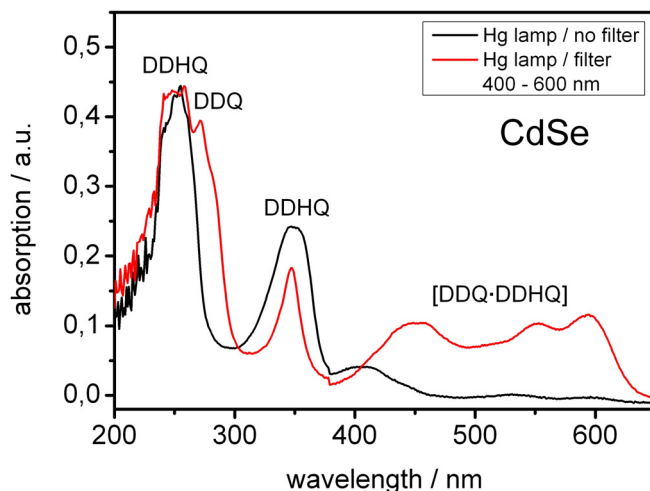


Figure SI3. Water splitting by CdSe nanoparticles as photocatalyst. See Figure 4-6 for detailed explanation.

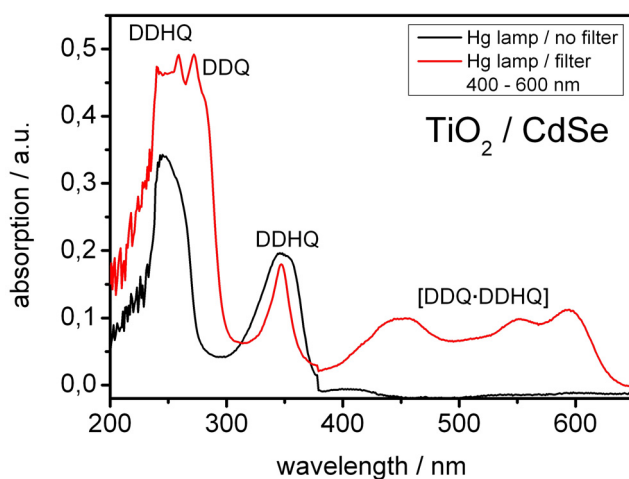


Figure SI4. Water splitting by TiO₂ / CdSe nanocomposites as photo-catalyst. See Figure 4-6 for detailed explanation.

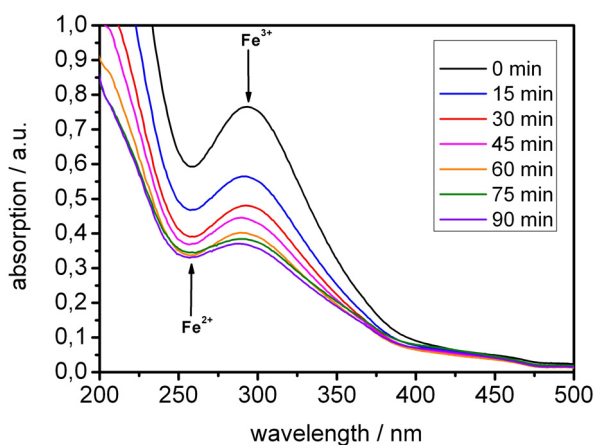


Figure SI5. Tracking of the electron transport process for TiO₂ irradiated with the unfiltered Hg lamp. Presented are UV-Vis spectra of the aqueous phase registered over 90 min. The absorption range of Fe³⁺ and Fe²⁺ are indicated by arrows. A rapid decrease of the Fe³⁺ concentration can be observed while the increasing absorption of Fe²⁺ is an evidence of the electron transport process.

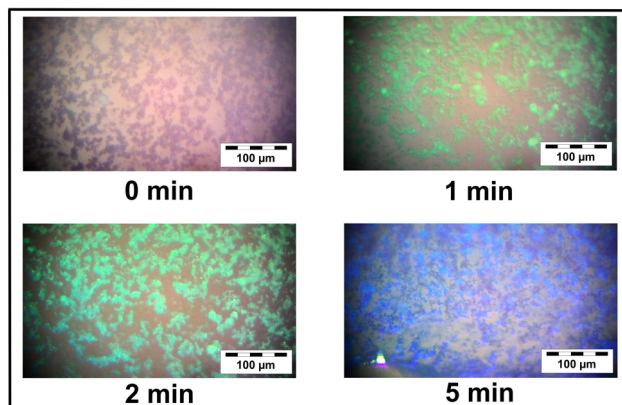


Figure SI6. Visual detection of the electron transfer process via a simple dye reaction. By addition of potassium ferrocyanide(III) to a suspension of TiO₂ nanopowder in water the Fe²⁺ formed during the irradiation is trapped by the ferrocyanide and intense coloured Prussian blue K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)₆] is formed on the surface of the TiO₂ aggregates. The green and turquoise colour visible after the first two minutes is based on the mixture of the yellow-orange colour of remaining FeCl₃ and the blue colour of already formed Prussian blue.

4.2 Beiträge zur zweiten Veröffentlichung

Titel: Solar water splitting by semiconductor nanocomposites and hydrogen storage with quinoid systems

Autoren: Thorsten Wilke, Daniela Schrickler, Josefin Rolf und Karl Kleinermanns

Angenommen von: Open Journal of Physical Chemistry (Impact Factor: 0,17)

Dieser Zeitschriftenartikel wurde im November 2012 in der oben genannten Zeitschrift veröffentlicht. Er beschreibt die Entwicklung eines Versuchsaufbaus zur photokatalytischen Wasserspaltung an nanokristallinen Halbleitermaterialien, bei dem der entstehende Wasserstoff chemisch mit Hilfe chinoider Systeme gespeichert wird. Es handelt sich dabei um eine entscheidende Weiterentwicklung eines grundlegenden Experiments zur photokatalytischen Wasserspaltung, das 1999 von Michio Matsumura vorgestellt wurde. Die Entwicklung dieser Versuchsanordnung erfolgte durch mich. Verschiedene selbst synthetisierte Photokatalysatoren wurden von mir in dieser Versuchsanordnung untersucht. Die in diesem Artikel präsentierten Messungen sowie deren Auswertung zur Aufklärung der Kinetik der Speicherreaktion erfolgte im Rahmen zweier Bachelorarbeiten durch Josefin Rolf und Daniela Schrickler unter meiner Betreuung sowie durch mich. Die Untersuchungen zur Aufklärung des Elektronentransports

zwischen beiden Phasen wurden von mir durchgeführt und ausgewertet. Die lichtmikroskopischen Untersuchungen an Titandioxid Aggregaten wurden ebenfalls von mir durchgeführt und ausgewertet.

Daniela Schrickler leistete einen weiteren Beitrag zu dieser Veröffentlichung durch Reproduktion einiger von mir bereits durchgeführten Messungen im Rahmen ihrer Bachelorarbeit.

Der Artikel wurde von mir verfasst mit Unterstützung von Prof. Dr. Karl Kleinermanns, der die zu diesem Artikel beitragenden Arbeiten betreute.

4.3 Photokatalytische Wasserspaltung mit Hilfe organischer Farbstoffe

Neben den bereits behandelten nanokristallinen Halbleitern und Quantenpunkten lassen sich auch geeignete organische Farbstoffe zur Sensibilisierung von Titandioxid verwenden. Untersucht wurde jeweils ein Vertreter der drei Klassen von organischen Farbstoffen, die im Arbeitskreis von Prof. Dr. Kleinermanns an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf bereits auf ihre Verwendung in Farbstoffsolarzellen untersucht worden sind.

4.3.1 Synthese der Photokatalysatoren

Zur Sensibilisierung der TiO_2 Nanopartikel werden 50 mg der TiO_2 Nanopulver (P-25 TiO_2 , Evonik) in 5 mL einer 0,2 mM Lösung des entsprechenden Farbstoffs suspendiert. Im Fall von Ru-535 wird Ethanol als Lösungsmittel verwendet. Die Farbstoffe TM-18 und L12F werden in Dichlormethan gelöst. Nach sorgfältigem Durchmischen der Suspension wird diese für ca. 30 Minuten lichtgeschützt stehen gelassen und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vorsichtig abgezogen. Das zurückbleibende farbstoffsensibilisierte TiO_2 wird im Mörser zu einem feinen Pulver zerkleinert.

4.3.2 Photokatalytische Wasserspaltung

Die Durchführung des Wasserspaltungsexperiments, die Aufnahme der UV-Vis Spektren sowie die Auswertung erfolgt analog zu den Untersuchungen des reinen Titandioxid bzw. der nanokristallinen Halbleiter. Eine ausführliche Beschreibung findet sich im Kapitel 2.1.1.

4.3.3 Bestimmung der Photostabilität

Zur Bestimmung der Photostabilität der eingesetzten Farbstoffe werden Proben des mit dem zu untersuchenden Farbstoff sensibilisierten Titandioxids vor und nach der Bestrahlung entnommen. Diese werden mit wenig destilliertem Wasser zu einer Paste vermischt und mit

Photokatalytische Wasserspaltung

Hilfe eines Glasspachtels auf einen Glaträger dünn aufgetragen. Nach sorgfältiger Trocknung der Schicht werden Absorptionsspektren in Reflexion an der Probenoberfläche aufgenommen und miteinander verglichen.

4.3.4 Resultate Ruthenium-535

Abbildung 37 zeigt die photokatalytische Effizienz des mit Ru-535 sensibilisierten Titandioxids. Verglichen wird der Umsatz von DDQ zu DDHQ bei Bestrahlung für 90 Minuten mit einer Hg-Lampe mit und ohne UV Anteil. Eine detaillierte Beschreibung mit Zuordnung der Banden findet sich im Kapitel 4.1. Mit Ru-535 sensibilisiertes Titandioxid zeigt auch bei Bestrahlung ohne UV Anteil einen fast vollständigen Umsatz nach 90 Minuten. Verglichen mit $\text{CdS}_6\text{Se}_1 / \text{TiO}_2$, dem besten der untersuchten anorganischen Photokatalysatoren, zeigt mit Ru-535 sensibilisiertes Titandioxid eine leicht gesteigerte Effizienz.

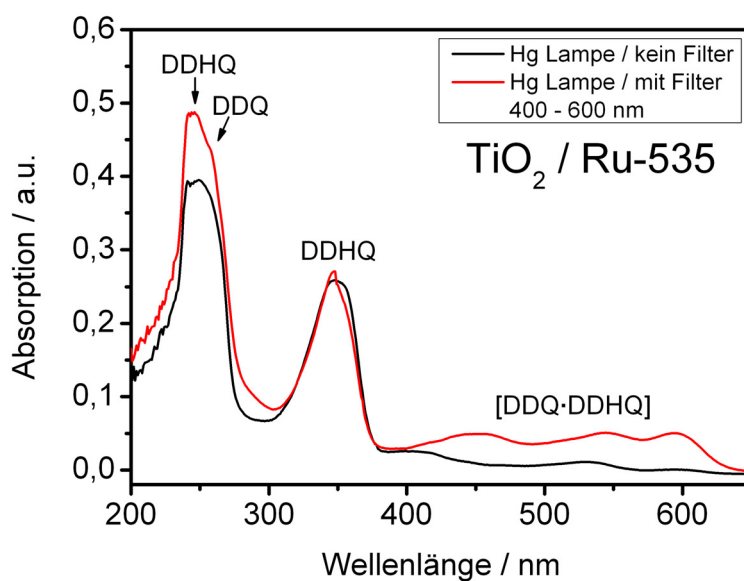


Abbildung 37. Photokatalytische Wasserspaltung an $\text{TiO}_2 / \text{Ru-535}$

Die Abbildung 3 zeigt die Absorptionsspektren des Ru-535 auf der Oberfläche des Titandioxids vor und nach der Bestrahlung. Die Absorption des Farbstoffs im Bereich von etwa 400 nm bis

650 nm zeigt sich auch nach 90 minütiger Bestrahlung in vergleichbarer Intensität und zeugt von einer hohen Photostabilität des Farbstoffs.

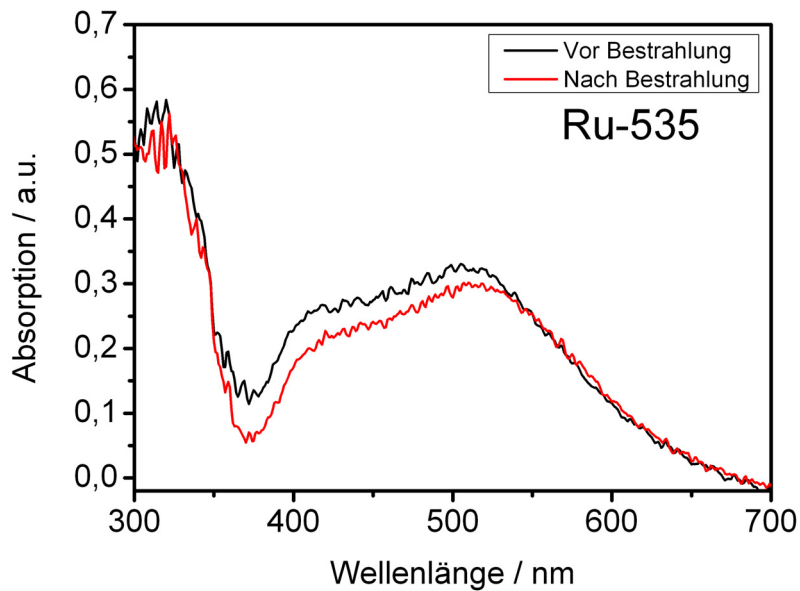


Abbildung 38. Photostabilität von Ru-535 auf TiO₂

4.3.5 Resultate TM-18

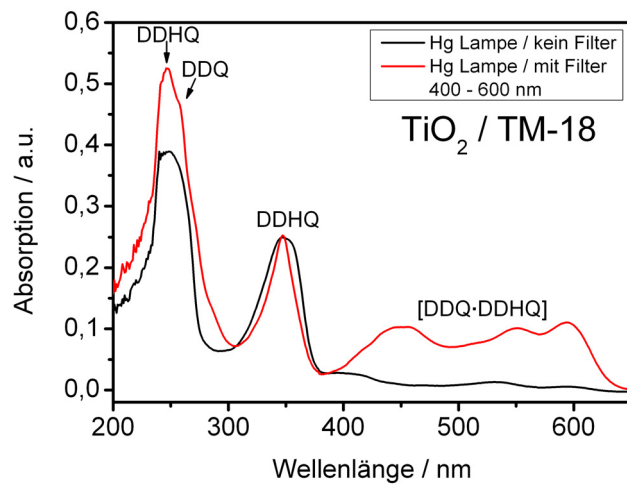


Abbildung 39. Photokatalytische Wasserspaltung an TiO₂ / TM-18

Die photokatalytische Effizienz des mit TM-18 sensibilisierten Titandioxids ist in Abbildung 39 dargestellt. Auch mit TM-18 beschichtetes TiO₂ zeigt bei Bestrahlung mit Licht ohne UV Anteil noch einen hohen Umsatz. Verglichen mit Ru-535 liegt dieser jedoch etwas geringer. Dies

Photokatalytische Wasserspaltung

erkennt man deutlich im Bereich zwischen 400 nm und 650 nm, in dem die Absorptionsbanden des Komplexes aus DDQ und DDHQ liegen. Das Vorhandensein größerer Konzentrationen des Komplexes zeugt von einem nicht vollständigen Umsatz von DDQ zu DDHQ.

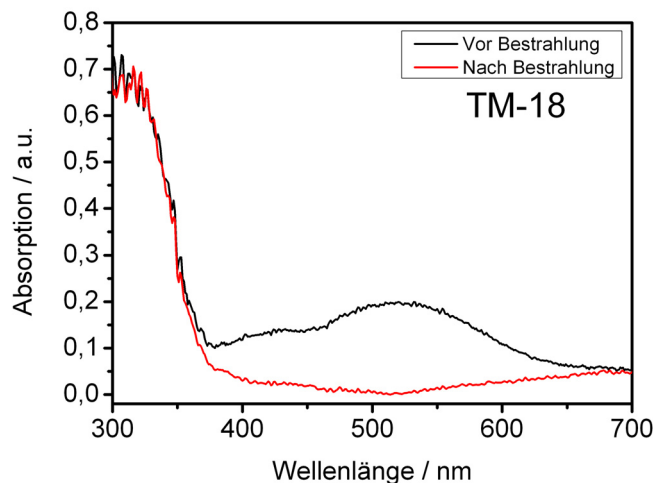


Abbildung 40. Photostabilität von TM-18 auf TiO_2

Ein Grund für den geringeren Umsatz im Vergleich zu Ru-535 liegt in der geringen Photosta-

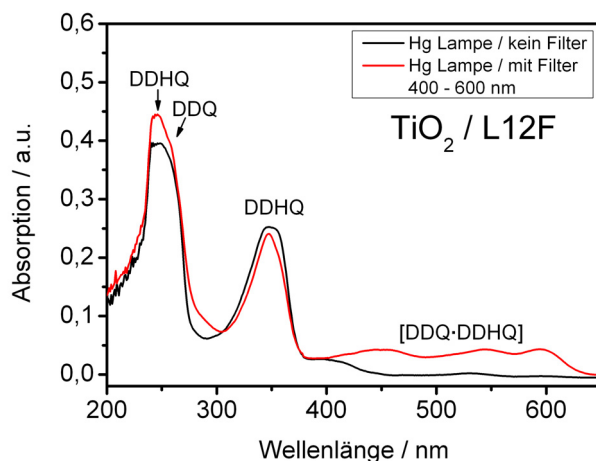


Abbildung 41. Photostabilität von L12F auf TiO_2

bilität des Farbstoffs. Vor der Bestrahlung zeigt dieser eine deutliche Absorption im Bereich von etwa 400 nm bis 620 nm. Nach 90 Minuten Bestrahlung ist diese Absorption nicht mehr messbar, und es zeigt sich ein reines TiO_2 Absorptionsspektrum. Verglichen mit reinem Titan-dioxid, das bei Bestrahlung ohne UV Komponente praktisch keinen Umsatz zeigt, ist die Leistung des mit TM-18 sensibilisierten TiO_2 deutlich höher. Es kann also davon ausgegangen

werden, dass der Farbstoff sich erst nach einiger Zeit zersetzt und vorher einen großen Beitrag zur photokatalytischen Effizienz leistet.

4.3.6 Resultate L12F

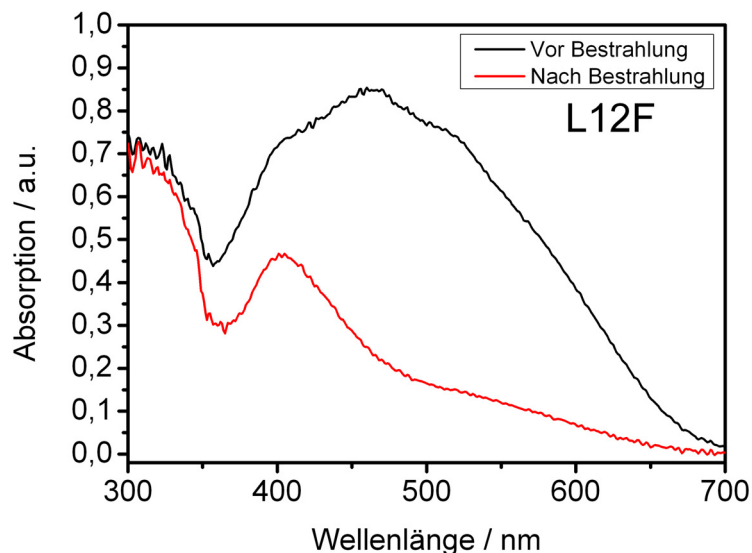


Abbildung 42. Photokatalytische Wasserspaltung an TiO_2 / L12F

Abbildung 42 zeigt das Ergebnis der Untersuchung mit L12F sensibilisiertem Titandioxid. Es zeigt sich ein praktisch vollständiger Umsatz nach 90 Minuten Bestrahlung ohne UV Komponente, der vergleichbar mit der Leistung von Ru-535 ist.

Die Photostabilität von L12F ist jedoch deutlich niedriger im Vergleich zu Ru-535. Nach 90 Minuten Bestrahlung zeigt sich eine Gelbfärbung des Katalysators. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um ein Zersetzungsprodukt. Vor der Bestrahlung zeigt der Photokatalysator eine breite Absorption im Bereich von etwas 400 nm bis knapp 700 nm. Nach der Bestrahlung nimmt diese deutlich ab. Stattdessen zeigt sich eine neue Bande bei ca. 400 nm, die sich wahrscheinlich dem Zersetzungsprodukt zuordnen lässt. Trotz hoher photokatalytischer Effizienz eignet sich L12F daher nicht für einen längeren Einsatz als Sensibilisator.

5 1,4-Hydrochinon als Brennstoff in Direktmethanolbrennstoffzellen

5.1 1,4-Hydroquinone is a hydrogen reservoir for fuel cells and recyclable via water splitting

Thorsten Wilke, Michael Schneider and Karl Kleinermanns

*Department of Physical Chemistry
Heinrich-Heine-University
Duesseldorf (Germany)
Fax: (+49) 211-8112179
E-Mail: kleinermanns@uni-duesseldorf.de*

Keywords: fuel cell; DMFC; water splitting; recyclable fuel; TiO₂; chemical hydrogen storage; quinoide systems

5.1.1 Communication

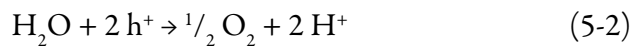
The total energy consumption is expected to double by the year 2050, as the world's population is steadily increasing. The fossil fuels are not able to meet this energy demand in the long term. Therefore, renewable energy resources will come more sharply into focus². Hydrogen is a good energy reservoir. Its generation by electrolysis requires electrical energy, which could be obtained by solar cells, but the effectiveness is just approximately 8 %³. Direct photolytic water

splitting by the use of nanocrystalline semiconductors like titanium dioxide¹⁰ is a promising alternative¹⁴¹⁰².

Absorption of UV light promotes electrons to the excited state of TiO₂ so that electron-hole pairs are generated



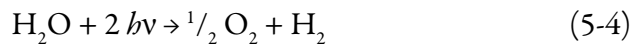
The formed holes in the valence band are able to oxidize molecules, for example water:



The electrons in the conduction band can reduce H⁺ to hydrogen as the reduction potential of TiO₂ is sufficiently negative (-0.65 V⁹⁵):



For water splitting by TiO₂ we finally obtain the following overall reaction¹⁵:



Depending on the particle size, TiO₂ nanoparticles (NPs) absorb at wavelengths smaller than 350 - 380 nm⁹⁵. Larger particles show smaller band gaps, thus the absorption is red-shifted.

For an efficient and safe chemical storage of the generated hydrogen quinoid systems are suitable. They mimic natural processes, e.g. photosynthesis, which also use quinoid systems like plastoquinone for hydrogen transfer¹⁵.

Substituted quinoides like 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) are known from literature as good acceptors of hydrogen obtained from water splitting. The photocatalytic water splitting takes place in an aqueous solution containing the TiO₂ photocatalyst and the electron transporter. It is covered with a solution of DDQ in n-butyronitrile, which forms the organic layer and serves as hydrogen storage system⁵¹⁰¹. 1,4-Benzoquinone is less efficient compared to substituted quinoides, but in contrary to DDQ it can be converted in a direct methanol fuel cell (DMFC), because of its relatively good chemical resistance to water. Benzo-

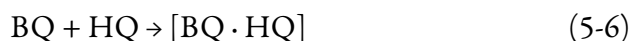
1,4-Hydrochinon als Brennstoff in Direktmethanolbrennstoffzellen

quinone and hydroquinone are well distinguishable by UV-VIS spectroscopy allowing rather easy quantitative analysis.

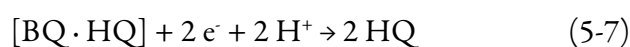
Hydroquinone is formed by reduction of benzoquinone and acceptance of two protons



Benzoquinone and hydroquinone form quinhydrone complexes [BQ · HQ]



Quinhydrone is a dark green 1:1 charge-transfer complex, which is moderately soluble in n-butyronitrile. Dissolved quinhydrone undergoes a consecutive reduction to hydroquinone



In this paper we show that quinones can be used as propellant for fuel cells. Hydroquinone is converted to benzoquinone in an air-breathing fuel cell normally used with methanol. Benzoquinone is converted back to hydroquinone by photocatalytic water splitting.

Commercialised direct methanol fuel cells (DMFC) consist of a polymer electrolyte ion exchange membrane embedded between the anode and the cathode. Both electrodes are composed of three layers: a catalytic, a diffusion and a backing layer, mostly based on Pt or

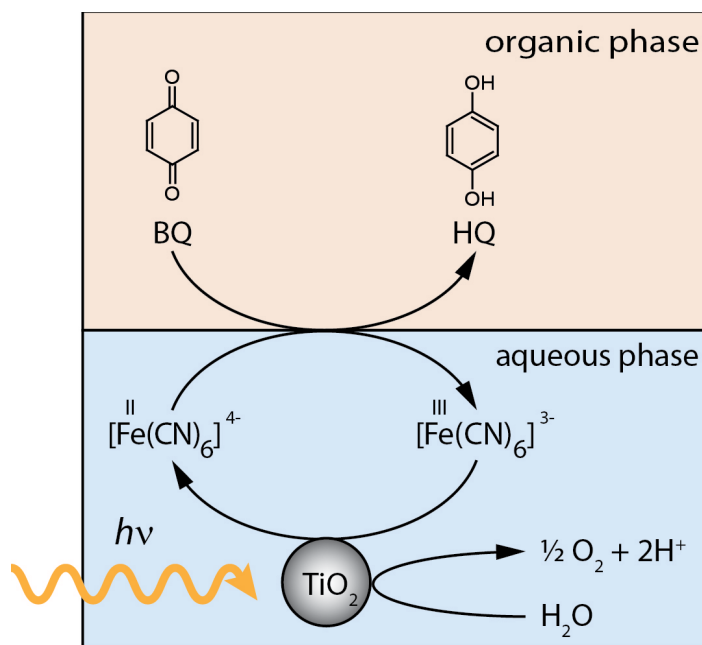
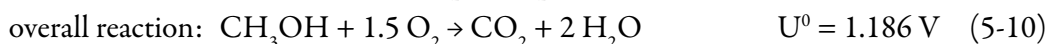
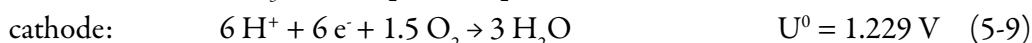
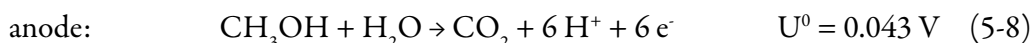


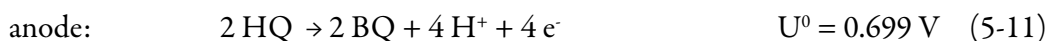
Figure 5-1. Experimental setup. The reaction is carried out in a two-phase system. Nanocrystalline TiO_2 is used as photocatalyst and is suspended in a solution of FeCl_3 in water, which forms the aqueous phase. It is covered with a layer of the organic phase, a solution of 1,4-benzoquinone (BQ) in n-butyronitrile⁵. The reaction cell is tempered by a water cooling block to approximately 15°C to reduce diffusion of BQ into the aqueous phase. The aqueous phase is irradiated by a Hg lamp, which is mildly focused to give $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Aluminium foil prevents irradiation of the organic phase.

PtRu as catalyst. For a successful transport of oxygen to the surface of the catalyst, a mixture of carbon and polytetrafluoroethylene is used as diffusion layer³³. In air-breathing DMFCs atmospheric oxygen is used without active blowing components by diffusion through open holes of the cathode³⁴. The following platinum catalysed reactions take place^{35 36 37}.



Under real conditions the open circuit voltage is always lower than the theoretical value, because of overpotential effects at both electrodes.

The electrooxidation of 1,4-hydroquinone can be described in similar way³⁷.



Due to overpotential effects the observed open circuit voltage is lower than the theoretical value.

Our experimental setup is shown in **Figure 5-1**. A solution of 1,4-benzoquinone in n-butyronitrile forms the organic layer and is located above the aqueous phase, in which the water splitting takes place. A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ - $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ redox system transports the electrons between the two phases. The holes in the valence band of titanium dioxide oxidize water, while electrons excited the conduction band reduce the $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ to $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ions. The reduced ferrocyanide ions transport electrons to the interface, where benzoquinone is subsequently reduced to semihydroquinone and hydroquinone by accepting electrons from $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ and protons from water. Because of the spatial separation of reduction and oxidation processes in two different phases, electron-hole recombination is minimized and the oxidation of hydroquinone by TiO_2 -holes prevented. The redox scheme in **Figure 5-2** confirms the energetic feasibility of this approach.

Figure 5-3 shows the UV-Vis spectra of 1,4-benzoquinone and 1,4-hydroquinone and their suitability for quantitative analysis of the reduction process.

The result of the water splitting experiment is presented in **Figure 5-4**. There the UV-Vis spectrum of the diluted organic phase before and after 90 minutes irradiation with the unfiltered Hg

1,4-Hydrochinon als Brennstoff in Direktmethanolbrennstoffzellen

lamp is shown. The strong absorption band at 244 nm can be assigned to benzoquinone. The absorption band at 296 nm, which is much weaker because of different absorption coefficients (1,4-benzoquinone: $\epsilon_{244\text{nm}} = 19204 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; 1,4-hydroquinone: $\epsilon_{244\text{nm}} = 3453 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), can be assigned to hydroquinone. A magnification of the hydroquinone absorption band is presented in the inset.

After irradiation for 90 minutes the absorption band at 244 nm is reduced by 32 % due to the conversion of benzoquinone to hydroquinone and some side reactions, which lead to a loss of quinone. The oxidative polymerisation of benzoquinone in water^{103,104} at the interphase between organic and aqueous phase is the most important side reaction: a small amount of quinone diffuses into the aqueous phase and undergoes condensation reactions leading to high-molecular species of humic acid type¹⁰³. After 90 minutes of irradiation 37 % of the consumed benzoquinone is converted to hydroquinone. Overall we achieved a total conversion rate benzoquinone to hydroquinone of about 12 %. Compared to other quinoid systems like 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ), which has been investigated by our group in the past¹⁰¹, the unsubstituted p-benzoquinone shows a significantly lower conversion rate. Contrary to water insoluble 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-hydroquinone (DDHQ) however, water-based 1,4-hydroquinone can be converted in a common direct methanol fuel cell (DMFC) into 1,4-benzoquinone. In this way, it is possible to achieve a cyclic process of photocatalytic water splitting for storage of solar energy and a fuel cell to convert it into electric energy.

The experimental setup is presented in **Figure 5-5**. To verify the given data, a solution of 3 % by weight of methanol in water was used. After 10 minutes reaction time an open circuit voltage of 500 mV and an electrical output power of 20 mW was observed. For the conversion of a 3 % by weight solution of 1,4-hydroquinone in water an open circuit voltage of 300 mV and an electrical output power of 9 mW was observed. The achieved cell power is thus about half the methanol fuel cell power. The operation of the fuel cell was carried out for 180 minutes under load. During operation hydroquinone is converted into benzoquinone.



Aside quinhydrone is formed (eq. 6) and some oxidative polymerisation of benzoquinone occurs. Quinhydrone is only poorly soluble in water. Therefore, precipitation of quinhydrone

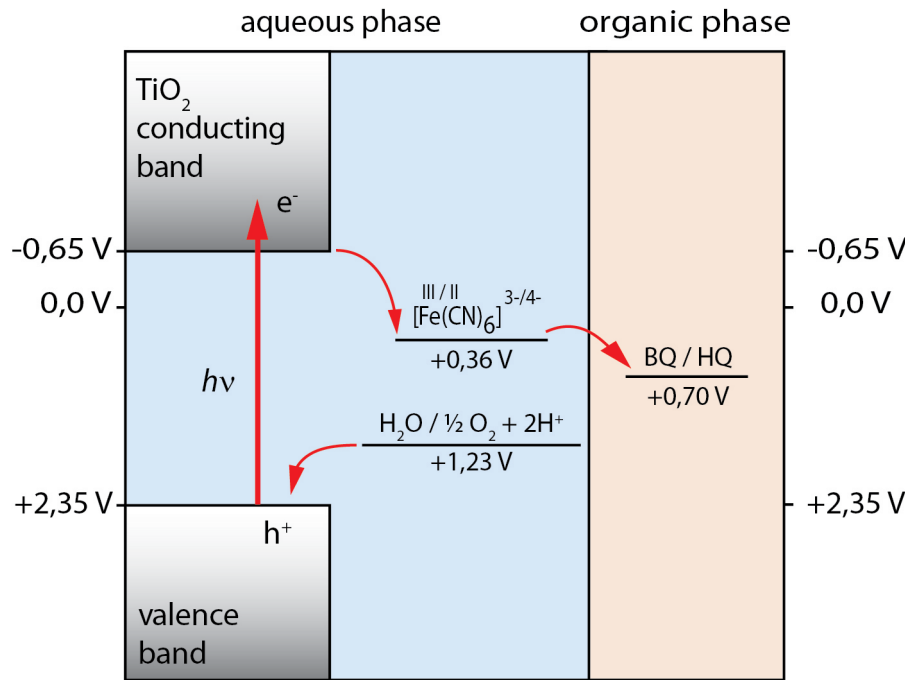


Figure 5-2. Energy scheme of the two-phase water splitting experiment. Redox potentials are given in Volts [V] against Standard Hydrogen Potential [SHE]. The working principle is based on excitation of TiO₂. The excited electron (e⁻) is stored by reducing [Fe(CN)₆]³⁻ to [Fe(CN)₆]⁴⁻ and transported to the interphase by diffusion. The electron transporter is regenerated to [Fe(CN)₆]³⁻ by reducing BQ. Holes (h⁺) in the valence band are filled by oxidation of water leading to O₂ and H⁺. HQ is formed at the interface by reaction of H⁺ with the reduced BQ.

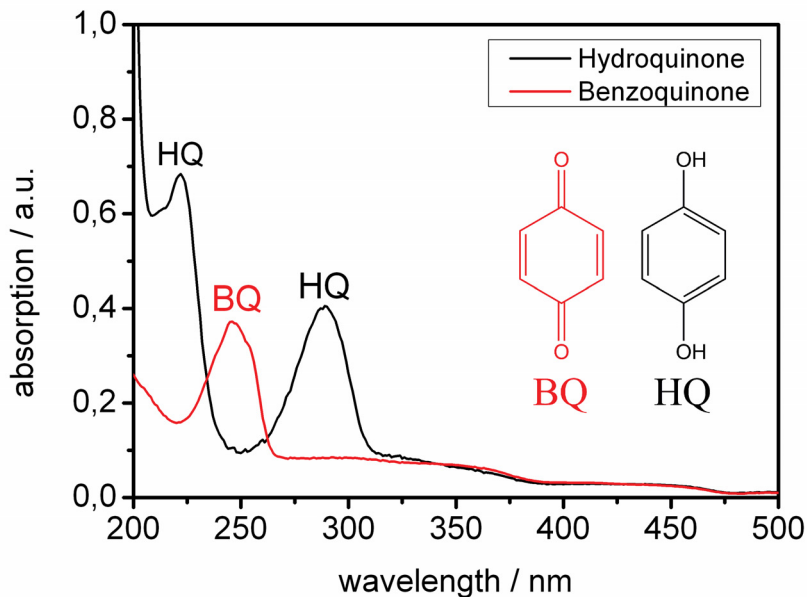


Figure 5-3. UV-Vis spectra of 1,4-benzoquinone (red) and 1,4-hydroquinone (black) measured in water in a 1:5 (BQ:HQ) concentration ratio. Benzoquinone shows strong absorption with a maximum at 244 nm, while hydroquinone absorption is considerably weaker with maxima at 222 nm and 296 nm. The spectra were obtained using a suprasil quartz cell with 1 cm path length and a double-beam UV-Vis spectrophotometer operated at a resolution of 1 nm.

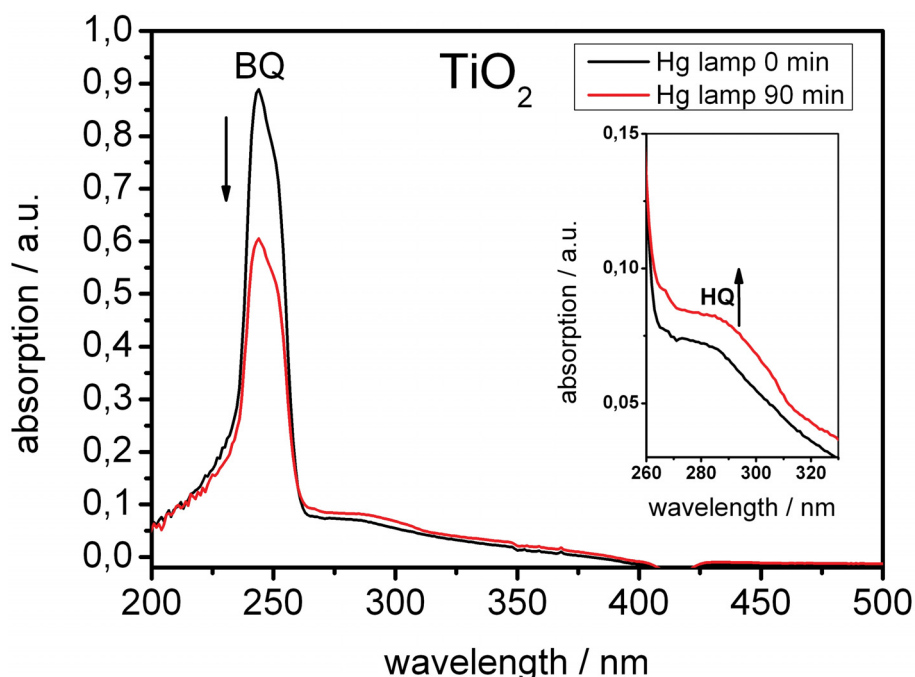


Figure 5-4. Water splitting with TiO_2 as photocatalyst. Shown are the UV-Vis spectra of the organic phase before (black line) and after irradiation (red line) of the aqueous phase with an unfiltered Hg lamp for 90 minutes. The recorded strong absorption at 244 nm can be assigned to benzoquinone. It decreases during irradiation due to the conversion of benzoquinone to hydroquinone. Hydroquinone shows absorption at 296 nm. Due to largely different absorption coefficients hydroquinone absorption is much weaker compared to benzoquinone. A magnification of the spectra is shown in the inset.

leads to a loss of quinone. An increasing greenish-brown colouring of the reaction solution and a fine precipitation was observed, which is shown in **Figure 5-5**.

The UV-Vis spectrum of the reaction mixture after conversion in the fuel cell for 180 minutes is presented in **Figure 5-6** (black line). The absorption bands at 222 nm and 296 nm can be assigned to unreacted hydroquinone. Only weak absorption of benzoquinone at 244 nm was observed because of the overlap with the absorption band of hydroquinone and underlying broad absorption of quinhydrone and polymerised benzoquinone. A difference spectrum of experiment and simulation is presented in the inset of **Figure 5-6**. The absorption of quinhydrone in water exhibits an absorption band at 420 nm¹⁰⁵, which can be found in the spectrum of the reaction solution as well. Condensation of benzoquinone leads to a wide variety of high-molecular products of humic acid type, which show broad absorption in the range of 300 to 500 nm¹⁰³.

In conclusion, we presented an experimental setup for photocatalytic water splitting by nano-crystalline titanium dioxide and chemical storage of the generated hydrogen by hydroquinone. The benzoquinone / hydroquinone system seems to be a good alternative to the

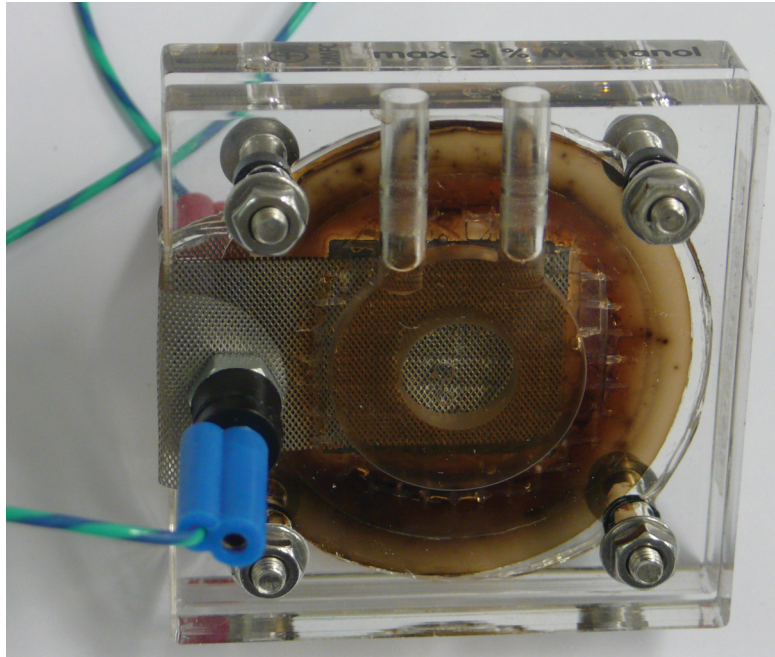


Figure 5-5. Picture of the fuel cell after 180 minutes reaction time. An open circuit voltage of 300 mV, a short circuit current of 30 mA and corresponding electrical power of 9 mW was observed, which is nearly half the methanol fuel cell power. An increasing greenish-brown colouring of the reaction solution and a fine precipitate is observed with reaction time due to the formation of quinhydrone and oxidative polymerized benzoquinone¹⁰⁴.

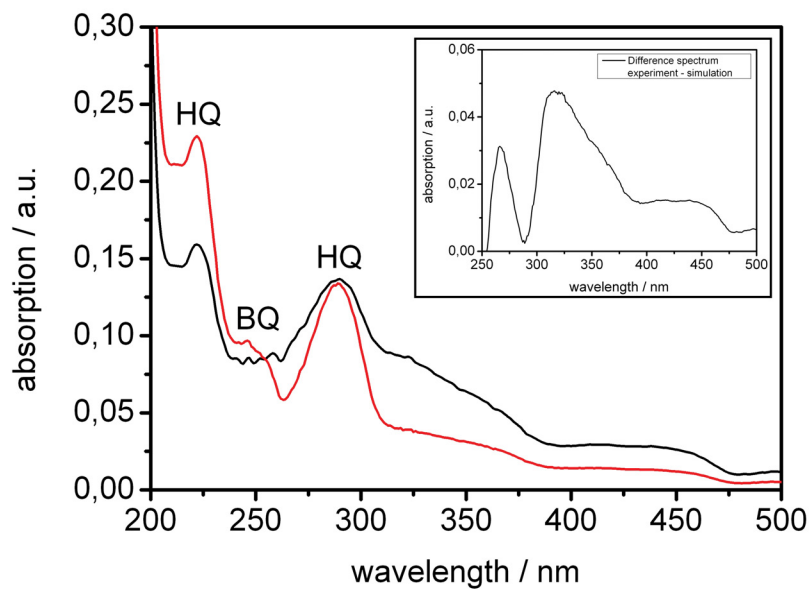


Figure 5-6. Conversion of hydroquinone in a common direct methanol fuel cell (DMFC). The black line shows the UV-Vis spectrum of an aqueous solution of hydroquinone (3% in mass) after conversion in a DMFC for 3 hours. The achieved cell power was about half compared to methanol (3% in mass) as fuel. The red line shows a simulated UV-Vis spectrum of benzoquinone and hydroquinone in water, achieved by addition of both spectra in a concentration ratio of 1:3 (BQ:HQ). The recorded absorption bands can be assigned to HQ (222 nm and 296 nm) and BQ (244 nm). The inset shows the difference spectrum of the experimental and the simulated UV-Vis spectrum.

1,4-Hydrochinon als Brennstoff in Direktmethanolbrennstoffzellen

formation of gaseous H₂ as it is easy to handle and can be used as propellant for fuel cells. This work is a proof of principle for the use of quinoid systems as a recyclable storage medium in a photocatalytic water splitting and fuel cell cyclic process. Further work has to be directed to the development of quinoid derivatives, which are water soluble and chemically resistant.

5.1.2 Experimental Section

Titanium nanopowder (Aerosil TiO₂ P-25, Degussa Evonik), 1,4-Benzoquinone (99.5 %, Aldrich), potassium hexacyanoferrate(III) (99 %, Aldrich), n-butyronitrile (purum, ≥99.0 %, Fluka) and 1,4-hydroquinone (≥99 %, Aldrich) were used without purification or other treatment.

Photocatalytic water splitting: The water splitting experiments were carried out in a quartz cuvette of 45 x 12.5 x 12.5 mm size. 30 mg TiO₂ nanopowder were dispersed in 16 mL of an aqueous potassium hexacyanoferrate(III) solution (8.0 mM). 2.29 ml of the dispersion was placed in the cuvette and was covered with 0.71 mL of a 1,4-benzoquinone solution in n-butyronitrile (1.9 mM) without mixing to form the organic phase. In order to avoid evaporation of the organic solvent, the cuvette was sealed with a PTFE plug. To prevent heating of the reaction system during irradiation and to reduce diffusion of BQ into the aqueous phase, the vessel was cooled to 15°C by a water flushed aluminium block, connected to the cuvette by a heat-conductive paste.

The irradiation was carried out for 90 minutes by a 80 W mercury-vapor lamp (Oriol, Germany), which was mildly focused to give 100 mW/cm².

To prevent irradiation of the organic phase and photodegradation of BQ and HQ an aluminium mask of adequate size was used.

To exclude contributions to the spectra, which were not due to the process of water splitting, a reference solution of the organic phase was kept in the dark without contact to the aqueous phase during irradiation.

After 90 min of irradiation a sample of the organic phase was taken, diluted 1:25 with n-butyronitrile and analysed by UV-Vis spectroscopy.

Conversion of 1,4-hydroquinone to 1,4-benzoquinone in a direct methanol fuel cell (DMFC): The reaction was carried out in a F111 direct methanol fuel cell purchased from H-TEC Education GmbH with an electrode area of 4 cm² and a maximal power output of 20 mW. The cell was

1,4-Hydrochinon als Brennstoff in Direktmethanolbrennstoffzellen

operated as an air-breathing fuel cell. Oxygen was obtained from the atmosphere by diffusion and convection.

To verify the given properties a 3 % by weight solution of methanol (99.9 %, Aldrich) in water was used.

A 3 % by weight solution of 1,4-hydroquinone in water was poured into the cell until the electrode was soaked. The electrical output of the cell was recorded by a VC-840 digital multimeter (Voltcraft, Germany) for 180 minutes reaction time.

Afterwards a sample of the reaction mixture was diluted with water and analysed by UV-Vis spectroscopy.

Furthermore, UV-Vis spectra of aqueous solutions of 1,4-benzoquinone and 1,4-hydroquinone in a 1:3 concentration value (BQ:HQ) were taken. A simulated UV-Vis spectrum of a 1:3 mixture of benzoquinone and hydroquinone in water was obtained by mathematical addition of the recorded spectra.

Experimental equipment: The particle size distribution of the TiO₂ nanopowder was investigated by transmission electron microscopy (TEM) measurements, which were performed with a HITACHI TEM 7500 microscope equipped with a Mega View II camera (Soft Imaging System) at the Max-Planck institute for coal research (MPI Mülheim a.d. Ruhr).

The TEM image of the TiO₂ nanoparticles is presented in **Figure 5-SI1**. An average particle size of 21 nm and a quite homogeneous size distribution were observed.

Optical absorption spectra of the organic phase were recorded by using a Cary 300 UV-VIS spectrophotometer operated at a resolution of 1 nm.

5.1.3 Supplementary Information

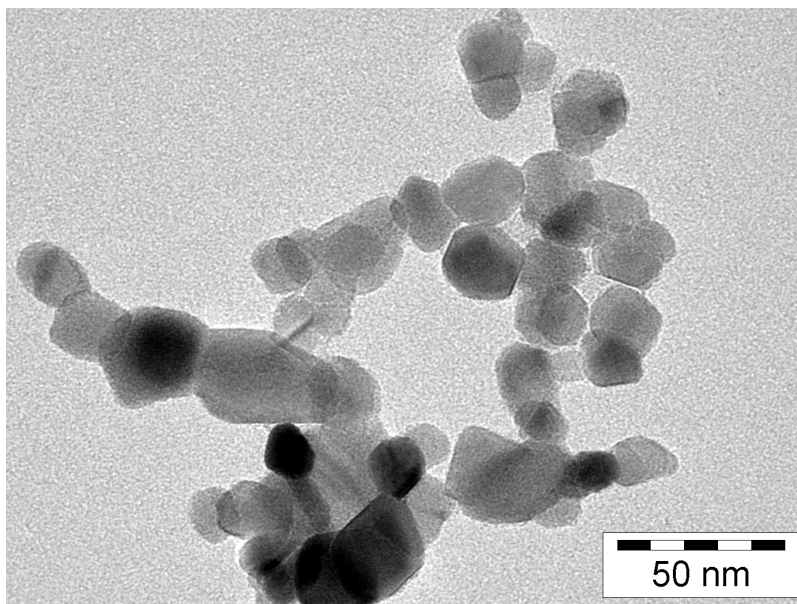


Figure 5-S11. TEM image of TiO_2 nanoparticles with an average size of 21 nm obtained from Evonik (Aerosil TiO_2 P-25). It consists of a mixture of 80 % anatase and 20 % rutile with a specific surface area of approximately $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.2 Beiträge zur dritten Veröffentlichung

Titel: 1,4-Hydroquinone is a hydrogen reservoir for fuel cells and recyclable via water splitting

Autoren: Thorsten Wilke, Michael Schneider und Karl Kleinermanns

Eingereicht bei: Angewandte Chemie International Editon (Impact Factor: 13,455)

Dieser Zeitschriftenartikel wurde im Dezember 2012 bei der oben genannten Zeitschrift zur Veröffentlichung eingereicht. Er beschreibt die Verwendung von 1,4-Benzochinon als alternatives System zur Wasserstoffspeicherung und zeigt die Umsetzung des daraus resultierenden 1,4-Hydrochinos in einer Direktmethanolbrennstoffzelle unter Gewinnung elektrischer Energie und teilweiser Regeneration des Wasserstoffspeichers. Die Verwendung von 1,4-Benzochinon als Wasserstoffspeicher wurde dabei von mir eingebracht. Die Messungen wurden hierzu ebenfalls von durchgeführt. Michael Schneider hat im Rahmen seiner Bachelorarbeit diese Messungen reproduziert. Die Experimente zur Umsetzung von 1,4-Hydrochinon in einer Direktmethanolbrennstoffzelle wurden von mir durchgeführt und ausgewertet.

Der Artikel wurde von mir verfasst unter Mitwirkung von Prof. Dr. Karl Kleinermanns, der auch die zu diesem Artikel beitragenden Arbeiten betreut hat.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Prinzip der photokatalytischen Wasserspaltung mit Hilfe von nanokristallinen Halbleitermaterialien untersucht und maßgeblich verbessert. Hierfür wurden neuartige Photokatalysatoren entwickelt und charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich grob in drei Abschnitte unterteilen.

6.1 Synthese nanokristalliner Halbleiter

Ein zentraler Aspekt dieser Arbeit stellt die Synthese nanokristalliner Halbleitermaterialien dar. Dabei wurden sowohl bereits aus der Literatur bekannte Synthesewege nachvollzogen als auch neue Methoden, die diese Materialien zugänglich machen, entwickelt. Mit Hilfe dieser nasschemischen Methoden wurden Cadmiumsulfid sowie Cadmiumselenid Nanopartikel unterschiedlicher Teilchengröße synthetisiert. Dabei erfolgte die Synthese sowohl ausgehend von Natriumselenosulfat als Selenquelle als auch unter Verwendung von Selenwasserstoff, das unter Anwesenheit eines geeigneten Stabilisators in eine wässrige Cadmiumlösung eingeleitet wurde. Die Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgte maßgeblich auf elektronenmikroskopischem Weg im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christian W. Lehmann am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr. Mit der Entwicklung nanokristalliner Cadmiumselenosulfide vom Typ CdS_xSe_y wurde erfolgreich eine neue Klasse von Photokatalysatoren zur solaren Wasserspaltung entwickelt. Es konnte gezeigt werden, dass die elementare Zusammensetzung maßgeblich die katalytischen Eigenschaften bestimmt. Ein Syntheseweg wurde entwickelt, der es erlaubt, die Zusammensetzung der Partikel zu kontrollieren. Die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) sowie transmissionelektroskopischen Aufnahmen zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung bzw. der Teilchengrößenverteilung.

Nasschemische Syntheseverfahren erwiesen sich dabei als relativ einfacher Zugang zu Nanoverbindungen, mit denen sich auch größere Mengen der Katalysatoren in Form stabiler Nanopulvern gewinnen ließen. Alternativ zu diesen nasschemischen Synthesewegen konnten die untersuchten Verbindungen auch auf physikalischem Weg durch Laserablation hergestellt werden. Der Erfolg dieser Methode konnte dabei mittels UV-Vis Spektroskopie gezeigt werden. Durch direkten Vergleich des Absorptionsverhalten der durch Laserablation und nasschemisch darge-

stellten Nanopartikel konnten Rückschlüsse über die Größe der Partikel gezogen werden, die mit Hilfe von TEM Aufnahmen bestätigt werden konnten.

6.2 Photokatalytische Wasserspaltung

Die Entwicklung dieser nanokristallinen Halbleiter erfolgte in Hinblick auf ihre Verwendung als Photokatalysatoren zur solaren Wasserspaltung. Zur Untersuchung ihrer katalytischen Effizienz wurde erfolgreich eine Versuchsanordnung zur photokatalytischen Wasserspaltung in einem Zweiphasensystem aus wässriger und organischer Phase entwickelt. Sie beruht auf einem bereits im Jahre 1999 von Michio Matsumura vorgestellten Experiment zur Wasserspaltung an Titandioxid Nanopartikeln⁵, stellt jedoch eine entscheidende Weiterentwicklung dar. Ein maßgeblicher Vorteil der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Anordnung ist die chemische Speicherung des entstehenden Wasserstoffs an chinoiden Systemen. Durch den Einsatz neuartiger Photokatalysatoren ist es gelungen, auch unter Bestrahlung mit Licht des sichtbaren Spektrums einen signifikanten Umsatz bei der Wasserspaltung zu erzielen. Dies ist in Hinblick auf den relativ geringen UV Anteil des Sonnenlichts, das auf der Erdoberfläche eintrifft, von erheblichem Vorteil. Im Vergleich dazu konnte die Arbeitsgruppe von Matsumura nur äußerst geringe Umsätze unter langer und intensiver Bestrahlung erzielen.

Die katalytische Effizienz von Cadmiumselenid, Nanokomposite aus Titandioxid und Cadmiumselenid sowie aus Titandioxid und Cadmiumselenosulfid konnte nachgewiesen und charakterisiert werden. Als erfolgreichste Verbindung zeigte sich dabei das Cadmiumselenosulfid. Ein enger Verband aus Titandioxid Nanopartikeln und Cadmiumselenosulfid Partikeln zeigte nach 90 Minuten Bestrahlung mit Licht im Bereich von 400 nm bis 600 nm bei einer Bestrahlungsintensität von 100 mW/cm² einen fast vollständigen Umsatz des chinoiden Speichersystems.

Das Hauptinteresse dieser Arbeit lag in der Entwicklung anorganischer Katalysatoren. Dass sich aber auch organische Farbstoffe, wie sie aus der Verwendung in Farbstoffsensibilisierten Solarzellen bekannt sind, als Sensibilisator für Titandioxid zur solaren Wasserspaltung eignen, konnte an Hand drei verschiedener Farbstoffe exemplarisch gezeigt werden.

Neben der Entwicklung neuartiger Photokatalysatoren stellte die Aufklärung der chemischen und physikalischen Prozesse während der Wasserspaltung und bei der chemischen Wasserstoffspeicherung an chinoiden Systemen einen wesentlichen Bereich dieser Arbeit dar. Durch zeitabhängige UV-Vis spektroskopische Untersuchungen konnte die Kinetik des Speicherprozesses, bei dem es sich um die Umsetzung einer chinoiden Verbindung in das korrespondierende Hydrochinon handelt, aufgeklärt werden. Es zeigte sich, dass die Kinetik in Form einer typischen Folgereaktion mit einem Charge-Transfer-Komplex aus Chinon und Hydrochinon als Intermediat verläuft. Der Elektronentransport zwischen wässriger und organischer Phase, der

Zusammenfassung

mit Hilfe eines Eisen(III)-Eisen(II)-Redoxsystems erfolgt, konnte ebenfalls unter Anwendung zeitabhängiger UV-Vis spektroskopischer Untersuchungen aufgeklärt werden. Der eigentliche Wasserspaltungsprozess an der Oberfläche des Katalysators konnte am Beispiel des Titandioxids indirekt beobachtet werden. Hierzu wurden lichtmikroskopische Aufnahmen größerer Aggregate aus Titandioxid Nanopartikeln, die in einer wässrigen Eisen(III)-Salz Lösung suspendiert waren, aufgenommen. Die unter Bestrahlung stattfindende Wasserspaltung an der Oberfläche des Titandioxids konnte nun mit Hilfe einer einfachen Farbstoffreaktion direkt auf der Oberfläche der Aggregate mikroskopisch beobachtet werden. Dies war möglich, da die Eisen(III)-Ionen während der Wasserspaltung reduziert werden und durch Reaktion mit einem zugesetzten Hilfsstoff (Kaliumhexacyanoferrat(III)) einen intensiv blauen Farbstoff (Berliner Blau) bilden. Dabei zeigte sich deutlich, dass die Spaltung der Wassermoleküle bevorzugt an Kanten auf der Oberfläche des TiO_2 erfolgt.

6.3 1,4-Hydrochinon als Brennstoff in Direktmethanolbrennstoffzellen

Die chemische Speicherung des während der Wasserspaltung entstehenden Wasserstoffs hat, verglichen mit der Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs, zahlreiche Vorteile. Besonders bei der Untersuchung unterschiedlicher Katalysatoren bietet sich durch die Verwendung eines Speichermediums eine deutlich einfachere Analysemöglichkeit für den entstandenen Wasserstoff. Aber auch in Hinblick auf eine spätere technische Anwendung bietet ein chemischer Wasserstoffspeicher viele Vorteile, die besonders in der einfachen und relativ gefahrlosen Aufbewahrungsmöglichkeit liegen. Diese anwendungsorientierten Gesichtspunkte machen jedoch nur Sinn, wenn es auch eine technische Möglichkeit zur Nutzung der gespeicherten Energie gibt. In dieser Arbeit konnte am Beispiel des 1,4-Hydrochinons gezeigt werden, dass sich die gespeicherte Energie durch den Umsatz in einer herkömmlichen Direktmethanolbrennstoffzelle nutzen lässt. Die elektrische Leistung, die eine solche Brennstoffzelle durch die Elektrooxidation von 1,4-Hydrochinon liefert, liegt etwa bei 50 % der Zellenleistung unter Methanolumsatz. Es muss jedoch erwähnt werden, dass in dem in dieser Arbeit vorgestellten Versuchsaufbau verschiedene Nebenreaktionen noch zu deutlichen Verlusten führen, so dass nur ein Teil des eingesetzten Hydrochinons zu Benzochinon umgesetzt und damit als Speichermedium regeneriert werden konnte. Die Ergebnisse zeigten jedoch deutlich, dass eine Verwendung chinoider Systeme als reversible Wasserstoffspeicher möglich ist. Eine Weiterentwicklung des Systems in Form eines Kreisprozesses zwischen einer Anordnung zur photokatalytischen Wasserspaltung und einer Brennstoffzelle wäre dabei von großem praktischen Interesse.

7 Summary

This work deals with the investigation of the principal of photo catalytic water splitting by nano crystalline semi conductors and its significant improvement. To achieve this a new class of photo catalysts were developed and characterised. The results can be classified in three categories.

7.1 Synthesis of nano crystalline semi conductors

Central part of this work was the synthesis of nano crystalline semi conductor materials. To achieve this not only methods of synthesis known from literature were used but also new methods developed. By way of wet chemical methods cadmium sulphides as well as cadmium selenide nano particles with different particle sizes were prepared. Starting points for the synthesis were sodium selenosulphate as selenium source as well as hydrogen selenide, poured into an aqueous cadmium solution in presence of an adequate stabilizer. The characterisation of these compounds were achieved mainly by electro microscopic investigations which were performed by the workgroup of Prof. Dr. Christian W. Lehmann at Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr. A new class of photo catalysts for solar water splitting were established by the development of nano crystalline cadmium selenosulphides of CdS_xSe_y type. It was shown that the catalytic properties depend strongly on the elemental composition. A synthesis route was established which allows to control the composition of the particles. The characterisation of the elementary composition and the particle size distribution were analysed by energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX) and by transmission electron microscopy (TEM).

Wet chemical synthesis procedures proved to be quite a simple path to nano compounds with which larger amounts of catalysts as chemically stable nano powder could be yielded. An alternative way of preparing the investigated compounds to the wet chemical route was the laser ablation as a physical path. The success of this method could be proved by UV-Vis spectroscopy. By direct comparison of the absorption properties of the nano particles prepared by laser ablation and by wet chemical synthesis, it was possible to draw conclusions of the particle sizes, which were proven by TEM investigation.

7.2 Photo catalytic water splitting

The nano crystalline semiconductors were developed in view of their use as photo catalysts for solar water splitting. The investigation of their catalytic performance took place in a two phase reaction system consisting of an aqueous and organic phase. This experimental setup is based upon a water splitting experiment using titanium dioxide nano particles already presented by Michio Matsumura in 1999⁵, but has been improved in major parts. One of the main advan-

Summary

tages of the experimental setup presented in this work is the chemical storage of the generated hydrogen by quinoid systems. By use of novel photo catalysts a significant water splitting efficiency for irradiation with visible light was achieved. Considering the low level of UV radiation reaching the earth surface from the sun this was a great success. This is in contrast to the results of the Matsumura work group which could only achieve an extremely low conversion with long and intensive radiation.

The catalytic performance of cadmium selenide, titanium dioxide/cadmium selenide nano composites as well as titanium dioxide/cadmium selenosulphides could be proved and characterized. Cadmium selenosulphide was found to be the most efficient compound. Titanium dioxide nano particles in close contact with cadmium selenosulphide particles showed an almost complete conversion of the quinoid storage system after 90 minutes irradiation with light in the range of 400 nm to 600 nm with an irradiation intensity of 100 mW/cm².

Even though the main intention of this work was the development of inorganic catalysts, it was shown exemplary with three different organic dyes, known from their use in dye sensitized solar cells, that they are suitable to sensitize titanium dioxide for solar water splitting.

Beside the development of novel photo catalysts the investigation of the chemical and physical water splitting processes and of the chemical storage reaction of the generated hydrogen with quinoid systems was a main part of this work. The storage process is a conversion of a quinoid system into its corresponding hydroquinone. The kinetics of this reaction was investigated by time dependent UV-Visible spectroscopy and showed to be a typical consecutive reaction with a charge-transfer complex of quinone and hydroquinone as an intermediate. The electron transport between aqueous and organic phase, which is performed by an iron^{III}-iron^{II} redox system was investigated by time dependent UV spectroscopy as well. The water splitting process itself could be indirectly observed at the surface of the titanium dioxide catalyst. This was performed by light microscopic investigation of larger aggregates of titanium dioxide particles, which were suspended in an aqueous iron³⁺ solution. The water splitting process at the surface of titanium dioxide induced by irradiation was followed microscopically by use of a simple dye reaction. During the water splitting process the iron³⁺ ions were reduced and formed an intensive blue dye by reacting with an additive. This reaction was best observed on the edges of the surface of the titanium dioxide, which seems to be the preferred reaction site.

7.3 Conversion of 1, 4-hydroquinone in direct methanol fuel cells

The chemical storage of the generated hydrogen has many advantages over the generation of gaseous hydrogen. Especially for the investigation of different catalysts the use of a storage system offers an easier analysis of the generated hydrogen. But also for future applications the

chemical hydrogen storage has many advantages, especially the simple and safe storage options. This application oriented aspects can only be useful if there are technical options to use the stored energy.

This work has shown for 1,4-hydroquinone as an example that the stored energy can be used in a commercialized direct methanol fuel cell. The electrical output of the fuel cell during electro oxidation of 1,4-hydroquinone was about 50% of the output for methanol conversion. It has to be mentioned that for the experimental setup presented in this work some side reaction occurred which lead to significant loss of quinone so that only a small part of the hydroquinone could be recycled to benzoquinone. However, the results show clearly that a quinoide system can be used as a reversible hydrogen storage system. Further development of circular processes, which consist of a device for photo catalytic water splitting and a fuel cell, would be of great practical interest.

8 Anhang

8.1 Chemikalienliste

Die folgende Tabelle zeigt die für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente verwendeten Chemikalien unter Angabe ihrer Reinheit und Hersteller.

Tabelle 3. Liste der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Aceton	mind. 99 %	Prolabo
Acetonitril	mind. 95,5 %	J. T. Baker
Acetylaceton	> 99 %	Merck KGaA
Aluminiumselenid	99 %	Alfa Aesar
Ammoniumsulfid	20 % in Wasser	Sigma-Aldrich
1,4-Benzochinon	99,5 %	Sigma-Aldrich
n-Butyronitril	> 97 %	Fluka
Cadmiumperchlorat-Dihydrat	> 99 %	Sigma-Aldrich
Cadmiumselenid	99,99 %	Sigma-Aldrich
Cadmiumsulfat-Hydrat	> 99 %	Sigma-Aldrich
2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon	98 %	Sigma-Aldrich
Dichlormethan	p.A.	Carlo Erba
Diethanolamin	> 99 %	Fluka
Eisen(II)-chlorid	98 %	Sigma-Aldrich
Eisen(III)-chlorid	> 97 %	Sigma-Aldrich
Ethanol	p.A.	Sigma-Aldrich
Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat	ca. 40 % Pt	Merck KGaA
1,4-Hydrochinon	> 99 %	Sigma-Aldrich
Iod	-	Sigma-Aldrich
Isopropanol	>99,8 %	Fluka
Kaliumhexacyanoferrat(II)	98,5 %	Sigma-Aldrich
Kaliumhexacyanoferrat(III)	> 99 %	Sigma-Aldrich
Kaliumiodid	99+ %	Acros Organics
Lithiumiodid	> 98 %	Fluka
3-Mercaptopropionsäure	> 99 %	Fluka
Methanol	p.A.	Sigma-Aldrich
Natriumborhydrid	mind. 97 %	J. T. Baker
Natriumhydroxid	mind. 99 %	Merck KGaA
Natriumnitriлотriacetat	mind. 98 %	Sigma-Aldrich

Natriumsulfit	98+ %	Sigma-Aldrich
Platisol T	-	Solaronix
Polyethylenoxid	-	Alfa-Aesar
Ruthenium-535	-	Solaronix
Salpetersäure	65 %	Prolabo
Salzsäure	37 %	Prolabo
Schwefelsäure	0,5 M	Merck KGaA
Selen	99,5+ %	Sigma-Aldrich
Thioglycolsäure	mind. 98 %	Sigma-Aldrich
1-Thioglycerol	> 97 %	Sigma-Aldrich
Titanbutoxid	97 %	Sigma-Aldrich
Titandioxid Nanopulver P-25	-	Evonik
Titandioxid Nanosuspension	-	Mansolar
Triton-X-100	-	Avocado

8.2 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 4. Verzeichnis der verwendeten Abkürzung

Abkürzung	Erläuterung
abs.	absolute (engl.)
bidest.	zweifach destilliert
BQ	1,4-Benzochinon
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DDHQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-hydrochinon
dest.	destilliert
DEA	Diethanolamin
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell (engl.)
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell (engl.)
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
FF, ff	Füllfaktor
FTO	Fluorine Doped Tin Oxid (engl.)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (engl.)
HQ	1,4-Hydrochinon
IPCE	Incident Photon-to-Current Efficiency (engl.)
ITO	Indium Doped Tin Oxid (engl.)
j_{sc}	Short-circuit Current Density (engl.)
Laser	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (engl.)
LB	Leitungsband
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (engl.)
NC	Nanocrystal (engl.)
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
MPA	3-Mercaptopropionsäure
MPP	Maximal Power Point (engl.)
NHE	Normal Hydrogen Electrode (engl.)
NP	Nanoparticle (engl.)
NTA	Nitrilotriacetat
PEO	Polyethylenoxid
QD	Quantum Dots (engl.)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SEM	Scanning Electron Microscopy (engl.)
SHE	Standard Hydrogen Electrode (engl.)
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

TG	1-Thioglycerol
TGA	Thioglykolsäure
TOP	Tri-n-octlyphosphin
TOPO	Tri-n-octlyphosphinoxid
U^0	Standardredoxpotential
U_{oc}	Open Circuit Voltage (engl.)
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband
Vis	Visible (engl.)

8.3 Physikalische Fundamentalkonstanten

Tabelle 5. Physikalische Fundamentalkonstanten ⁶

Symbol	Bezeichnung	Wert	Einheit
h	Planck-Konstante	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$	J s
e	Elementarladung	$1,60217733 \cdot 10^{-19}$	A s
m_e	Elektronenmasse	$9,1093897 \cdot 10^{-31}$	kg
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante	$8,85418787 \cdot 10^{-12}$	A s V ⁻¹ m ⁻¹
R_∞	Rydberg-Konstante	$1,0973731534 \cdot 10^7$	m ⁻¹

8.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Struktur des Plastochinons	5
Abbildung 2. Struktur von DDQ und DDHQ	6
Abbildung 3. Schematische Darstellung von Leiter, Isolator und Halbleiter	7
Abbildung 4. Wasserspaltung im Zweiphasensystem	8
Abbildung 5. 1-Thioglycerol (TG)	11
Abbildung 6. Thioglycolsäure (TGA)	11
Abbildung 7. 3-Mercaptopropionsäure (MPA)	11
Abbildung 8. Struktur des Farbstoffes N3	13
Abbildung 10. Struktur des Farbstoffes L12F	14
Abbildung 11. Energieübertragung in Akzeptor- Donorfarbstoffen	15
Abbildung 12. Schematischer Aufbau einer Direktmethanolbrennstoffzelle	16
Abbildung 13. Nafion Struktur	17
Abbildung 14. Mögliche Elektronenübergänge	18
Abbildung 15. Schematischer Aufbau einer Zweistrahlordnung in Transmission	19
Abbildung 16. Schematischer Aufbau einer UV-VIS Messanordnung in Reflexion	20
Abbildung 17. Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops	21
Abbildung 18. Ausbau eines Rasterelektronenmikroskops	22
Abbildung 19. Zurückgeworfene Elektronen	23
Abbildung 20. Sekundäre Elektronen	23
Abbildung 21. Schematischer Ablauf bei der EDX	24
Abbildung 22. Ursprung der Linien im EDX-Spektrum	25
Abbildung 23. Charakteristisches Röntgenspektrum	26
Figure 3-1. Scheme of the quantum dot solar cell	29

Anhang

Figure 3-2. TEM images of CdSe NCs stabilised with three different reagents	33
Figure 3-3. Absorption spectra of CdSe NCs of different size	34
Figure 3-4. Absorption spectra of CdSe NCs stabilised by TGA and CdS NCs	35
Figure 3-5. Comparison of the incident photon-to-current efficiencies (IPCE) of CdSe solar cells	36
Figure 3-6. TEM images of CdS ₁₂ Se ₁ /TiO ₂ nanocomposites	37
Figure 3-7. Absorption spectra of CdS _x Se _y particles of different molar ratios	37
Figure 3-8. Absorption spectra of CdS _x Se _y NCs of different molar ratios	37
Figure 3-9. Comparison of the incident photon-to-current efficiencies (IPCE) of CdS ₆ Se ₁ , CdSe and CdS sensitized solar cells	38
Figure 3-10. Photocurrent density vs. voltage curves for QDSCs based on CdS- and CdS _x Se _y -NCs	38
Figure S 1. TEM images of CdSe NCs of different size and colour	41
Figure S 2. Absorption spectra of CdSe NCs of different size and CdS NCs	41
Figure S3. Absorption spectra of CdSe NCs of different size and CdS NCs	42
Figure S 4. Comparison of the incident photon-to-current efficiencies (IPCE) of CdSe solar cells	44
Figure S5. Comparison of the incident photon-to-current conversion efficiencies (IPCE) of CdSe and CdS solar cells	44
Abbildung 24. Versuchsaufbau zur Laserablation an Luft	46
Abbildung 25. Versuchsaufbau zur Laserablation in Wasser	47
Abbildung 26. Vergleich der TiO ₂ Nanopartikel aus Laserablation und nasschemischer Synthese	48
Abbildung 27. UV-Vis Spektrum der wässrigen Lösung nach Laserablation von TiO ₂ in Wasser	48
Abbildung 28. Ablationsexperiment zur Herstellung von CdSe Nanoteilchen in Wasser	49
Abbildung 29. Vergleich der Laserablation und der nasschemischen Synthese von CdSe Nanoteilchen (Ablation an Luft)	49

Abbildung 30. Vergleich der Laserablation und der nasschemischen Synthese von CdSe Nanoteilchen (Ablation in H ₂ O)	49
Abbildung 31. TEM Bild der CdSe Nanoteilchen aus der Laserablation	50
Abbildung 32. Größenverteilung der CdSe Nanoteilchen aus der Laserablation	50
Abbildung 33. Absorptionsspektrum der CdS _x Se _y Nanoteilchen aus der Laserablation in wässriger Lösung	51
Abbildung 34. TEM Aufnahme der CdS _x Se _y Nanoteilchen aus der Laserablation	51
Abbildung 35. Größenverteilung der der CdS _x Se _y Nanoteilchen aus der Laserablation	52
Abbildung 36. EDX Spektrum eines Cadmiumselenosulfid Nanoteilchens aus der Laserablation	53
Figure 4-2. Energy scheme of the two-phase water splitting experiment	62
Figure 4-3. UV-Vis spectra of DDQ and DDHQ	64
Figure 4-4. TEM images of CdSe nanoparticles stabilised with thioglycolic acid (TGA)	65
Figure 4-5. TEM image of CdS _x Se _y /TiO ₂ nanocomposites	65
Figure 4-7. Temporal progress of the conversion reaction DDQ to DDHQ	67
Figure 4-8. Kinetics of the hydrogen storage reaction	68
Figure 4-9. Enlarged detail of the light optical micrograph	69
Figure SI1. TEM image of TiO ₂ nanoparticles with an average size of 21 nm	70
Figure SI2. Water splitting by TiO ₂ nanoparticles as photocatalyst	70
Figure SI3. Water splitting by CdSe nanoparticles as photocatalyst	71
Figure SI4. Water splitting by TiO ₂ / CdSe nanocomposites as photocatalyst	71
Figure SI5. Tracking of the electron transport process for TiO ₂ irradiated with the unfiltered Hg lamp	71
Figure SI6. Visual detection of the electron transfer process via a simple dye reaction	72
Abbildung 37. Photokatalytische Wasserspaltung an TiO ₂ / Ru-535	74
Abbildung 38. Photostabilität von Ru-535 auf TiO ₂	75
Abbildung 39. Photokatalytische Wasserspaltung an TiO ₂ / TM-18	75
	103

Anhang

Abbildung 40. Photostabilität von TM-18 auf TiO_2	76
Abbildung 41. Photostabilität von L12F auf TiO_2	76
Abbildung 42. Photokatalytische Wasserspaltung an TiO_2 / L12F	77
Figure 5-1. Experimental setup	80
Figure 5-2. Energy scheme of the two-phase water splitting experiment	83
Figure 5-3. UV-Vis spectra of 1,4-benzoquinone and 1,4-hydroquinone	83
Figure 5-4. Water splitting with TiO_2 as photocatalyst	84
Figure 5-5. Picture of the fuel cell after 180 minutes reaction time	85
Figure 5-6. Conversion of hydroquinone in a common direct methanol fuel cell (DMFC)	85
Figure 5-SI1. TEM image of TiO_2 nanoparticles with an average size of 21 nm	88

8.5 Tabellenverzeichnis

Table 1. Photovoltaic performance of QDSCs based on CdS_xSe_y .	39
Tabelle 2. Elementare Zusammensetzung der Cadmiumselenosulfid Nanoteilchen aus der Laserablation	54
Tabelle 3. Liste der verwendeten Chemikalien	96
Tabelle 4. Verzeichnis der verwendeten Abkürzung	98
Tabelle 5. Physikalische Fundamentalkonstanten	100

9 Literaturverzeichnis

1. **S. Rühle, M. Shalom, A. Zaban.** Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, Bd. 11, 2010, S. 2290 f.
2. **R. Pike, P. Earis.** Energy & Environmental Science, Bd. 3, Ausg. 2, 2010, S. 173 f.
3. **N. Kelly, T. Gibson, D. Ouwerkerk.** International Journal of Hydrogen Energy, Bd. 36, Ausg. 24, 2011, S. 15803 f.
4. **E. Durgun, S. Ciraci, W. Zhou, T. Yildirim.** Physical Review Letters, Bd. 97, Ausg. 22, 2006, S. 226102 f.
5. **T. Ohno, K. Fujihara, K. Sarukawa, F. Tanigawa, M. Matsumura.** Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd. 213, 1999, S. 165 f.
6. **W. Demtröder.** *Experimentalphysik 3 – Atome, Moleküle, Festkörper.* Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1996
7. **P. Atkins.** *Physikalische Chemie.* Weinheim: Wiley-VCH, 1996
8. **G. Wedler.** *Lehrbuch für Physikalische Chemie.* Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
9. **L. Bergmann, C. Schaefer.** *Lehrbuch der Experimentalphysik: Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten.* [Hrsg.] K. Kleinermanns. Berlin: de Gruyter GmbH & Co. KG, 2006
10. **M. Grätzel.** Nature, Bd. 414, Ausg. 6861, 2001, S. 338 f.
11. **A. Zaban, O. I. Micic, B. A. Gregg, A.J. Nozik.** Langmuir, Bd. 14, 1998, S. 3153 f.
12. **D. Ogermann, T. Wilke, K. Kleinermanns.** Open Journal of Physical Chemistry, Bd. 2, 2012, S. 47 f.
13. **D. R. Cooper, N. M. Dimitrijevic.** Nanoscale, Bd. 2, Ausg. 1, 2010, S. 114 f.
14. **I. Robel, M. Kuno, P. V. Kamat.** Journal of the American Chemical Society, Bd. 129, Ausg. 14, 2007, S. 4136 f.

15. **M. Kaneko, I. Okura.** *Photocatalysis – Science and Technology.* Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2002
16. **H. Paschen, C. Coenen, T. Fleischer, R. Grünwald, D. Oertel, C. Revermann.** *Nanotechnologie – Forschung, Entwicklung, Anwendung.* Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 2004
17. **G. Schmid.** *Nanoparticles.* Weinheim: Wiley-VCH, 2011
18. **M. Wautelet.** *Nanotechnologie.* München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2008
19. **C. R. Phipps.** *Laser Ablation and Its Applications.* Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2008
20. **N. G. Semaltianos, S. Logothetidis, W. Perrie, S. Romani, R. J. Potter, M. Sharp, P. French, G. Dearden, K. G. Watkins.** *EPL*, Bd. 84, Ausg. 4, 2008, S. 47001 f.
21. **S. Horoz, L. Lu, Q. Dai, J. Chen, B. Yakami, J. M. Pikal, W. Wang, J. Tang.** *Applied Physics Letters*, Bd. 101, Ausg. 22, 2012, S. 223902 f.
22. **F. Barreca, N. Acacia, E. Barletta, D. Spadaro, G. Currò, F. Neri.** *Applied Surface Science*, Bd. 256, Ausg. 21, 2010, S. 6408 f.
23. **A. Nath, S. S. Laha, A. Khare.** *Integrated Ferroelectrics*, Bd. 212, Ausg. 1, 2010, S. 58 f.
24. **E. Riedel.** *Moderne Anorganische Chemie.* Berlin: de Gruyter GmbH & Co. KG, 2007
25. **N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller.** *Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 106, 2002 S. 7177 f.
26. **T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller.** *Journal of Organic Chemistry*, Bd. 77, Ausg. 8, 2012, S. 3704 f.
27. **R. Menzel, D. Ogermann, S. Kupfer, D. Weiß, H. Görls, K. Kleinermanns, L. González, R. Beckert.** *Dyes and Pigments*, Bd. 94, Ausg. 3, 2012, S. 512 f.
28. **B. O'Regan, M. Grätzel.** *Nature*, Bd. 353, 1991, S. 737 f.
29. **M. Grätzel.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, Bd. 164, 2004 S. 3 f.

30. **Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han.** Japanese Journal of Applied Physics, Bd. 45, 2006, S. L638 f.
31. **G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, P. Wang.** Chemical Communication, 2009, S. 2198 f.
32. **A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle.** Angewandte Chemie International Edition, Bd. 48, 2009, S. 2474 f.
33. **A. S. Aricò, V. Baglio, V. Antonucci.** *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells.* Weinheim: Wiley-VCH, 2009
34. **I. Chang, M. Lee, J. Du, S. W. Cha.** International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, Bd. 13, 2012, S. 1141 f.
35. **H. Dohle, J. Mergel, D. Stolten,** Journal of Power Sources, Bd. 111, 2002, S. 268 f.
36. **A. S. Aricò, V. Antonucci, N. Giordano.** Journal of Power Sources, Bd. 50, 1994, S. 295 f.
37. **D. R. Lide, W. M. Haynes.** *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* London: Taylor & Francis, 2009
38. **J. B. Lambert, S. Gronert, F. Herbert, D. A. Lightner.** *Spektroskopie – Strukturaufklärung in der Organischen Chemie.* München: Pearson Studium, 2012
39. **S. Kubick.** <http://www.chemie.uni-kl.de/forschung/oc/kubik/index.php?lan=de&sc=&lev1=0tea&lev2=oc3&lev3=uvv&lev4=gru> [Online], Institut für Organische Chemie, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern
40. **C. Lange.** http://portal.uni-freiburg.de/janiak/Lehre/ac-pdf/v118_08 [Online], Institut für Organische Chemie, Universität Karlsruhe
41. **B. Fultz, J. Howe.** *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials.* Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 2007
42. **Zentrale Einrichtung Elektronenmikroskopie.** <http://uni-ulm.de/elektronenmikroskopie/TEM2001.html> [Online], Universität Ulm, Ulm
43. **Zentrale Einrichtung Elektronenmikroskopie.** <http://uni-ulm.de/elektronenmikroskopie/TEM.jpg> [Online], Universität Ulm, Ulm

44. **C. W. Lehmann.** <http://www.kofo.mpg.de/images/lehmann5.jpg+5+450+280+5.jpg> [Online], Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr
45. **Department of Material Science and Engineering.** <http://www-archive.mse.iastate.edu/microscopy/path2.html> [Online], Iowa State University, Iowa
46. **Department of Material Science and Engineering.** <http://www-archive.mse.iastate.edu/microscopy/backscat2.html> [Online], Iowa State University, Iowa
47. **Department of Material Science and Engineering.** <http://www-archive.mse.iastate.edu/microscopy/second2.html> [Online], Iowa State University, Iowa
48. **Kompetenzzentrum Universität Ulm.** <http://www.wmtech.de/html/ausstattung/pdf/Rem.pdf> [Online], Universität Ulm, Ulm
49. **Department of Material Science and Engineering.** <http://mse.iastate.edu/microscopy/prep2.html> [Online], Iowa State University, Iowa
50. **Department Chemie - Elektronenmikroskopie.** <http://www.ch.tum.de/em/emzentrum/methoden/rem-edx.htm> [Online], Technische Universität München, München
51. **Fels Werkstoffanalytik.** <http://www.reclot.de/kapitel/21edx.htm> [Online], Stuttgart
52. **J. Goldstein.** *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.* Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 2003
53. **M. Erdmann, F. Eisele.** Vorbereitung Diplomprüfung Experimentalphysik. <http://web.physik.rwth-aachen.de/~erdmann/diplomkurs/node31.html> [Online], Fachgruppe Physik, Rheinisch-Westfälische-Technische-Hochschule, Aachen
54. **M. Grätzel.** *Philosophical Transactions of the Royal Society: A - Mathematical Physical and Engineering Sciences*, Bd. 365, 2007, S. 993 f.
55. **D. B. Kuang, C. Klein, Z. P. Zhang, S. Ito, J. E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel.** *Small*, Bd. 3, 2007, S. 2094 f.
56. **A. Zaban, O. I. Micic, B. A. Gregg, A.J. Nozik.** *Langmuir*, Bd. 14, 1998, S. 3153 f.
57. **R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller.** *Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 98, 1994, S. 3183 f.

58. **R. Plass, S. Pelet, J. Krueger, M. Grätzel.** Journal of Physical Chemistry B, Bd. 106, 2002, S. 7578 f.
59. **L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, J. P. Waggett.** Journal of Physical Chemistry B, Bd. 107, 2003, S. 8378 f.
60. **P. Yu, K. Zhu, A. G. Norman, S. Ferrere, A. J. Frank, A. J. Nozik.** Journal of Physical Chemistry B, Bd. 110, 2006, S. 25451 f.
61. **L. M. Peter, D.J. Riley, E. J. Tull, K. G. U. Wijayantha.** Chemical Communication, Bd. 10, 2002, S. 1030 f.
62. **O. Niitsoo, S. K. Sarkar, C. Pejoux, S. Rühle, D. Cahen, G. Hodes.** Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry, Bd. 181, 2006, S. 306 f.
63. **I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P. V. Kamat.** Journal of the American Chemical Society, Bd. 128, 2006, S. 2385 f.
64. **W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng.** Chemistry of Materials, Bd. 15, 2003, S. 2854 f.
65. **R. D. Schaller, V. M. Agranovich, V. I. Klimov.** Nature Physics, Bd. 1, 2005, S.189 f.
66. **M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. R. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, A. J. Nozik.** Nano Letters, Bd. 7, 2007, S. 2506 f.
67. **A. J. Nozik.** Physica E - Low-Dimensional Systems & Nanostructures, Bd. 14, 2002, S.115 f.
68. **V. I. Klimov.** Annual Review of Physical Chemistry, Bd. 58, 2007, S. 635 f.
69. **K. C. Mandal, O. Savadogo.** Journal of Materials Science, Bd. 27, 1992, S. 4355 f.
70. **Q. Shen, T. Sato, M. Hashimoto, C. C. Chen, T. Toyoda.** Thin Solid Films, Bd. 499, 2006, S. 299 f.
71. **N. Fuke, L. B. Hoch, A. Y. Kuposov, V. W. Manner, D. J. Werder, A. Fukui, N. Koide, H. Katayama, M. Sykora.** American Chemical Society Nano, Bd. 4, 2010, S. 6377 f.
72. **S. Gimenez, I. Mora-Sero, L. Macor, N. Guijarro, T. Lana-Villareal, R. Gomez, L. J. Diguna, Q. Shen, T. Toyoda, J. Bisquert.** Nanotechnology, Bd. 20, 2009, S. 295 f.

73. **J. Chen, J. L. Song, X. W. Sun, W. Q. Deng, C. Y. Jiang, W. Lei, J. H. Huang, R. S. Liu.** Applied Physics Letters, Bd. 94, 2009, S. 153115 f.
74. **H. J. Lee, D. Y. Kim, J. S. Yoo, J. Bang, S. Kim, S. M. Park.** Bulletin of the Korean Chemical Society, Bd. 28, 2007, S. 953 f.
75. **S. Gorer, G. Hodes.** Journal of Physical Chemistry, Bd. 98, 1994, S. 5338 f.
76. **Y. Lee, Y. S. Lo.** Advanced Functional Materials, Bd. 19, 2009, S. 604 f.
77. **T. Toyoda, K. Oshikane, D. Li, Y. Luo, Q. Meng, Q. Shen.** Journal of Applied Physics, Bd. 108, 2010, S. 114304 f.
78. **T. Mahalingam, S. Thanikaikarasan, M. Raja, C. Sanjeeviraja, S. Lee, H. Moon, Y. D. Kim, P. J. Sebastian.** Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2007, Bd. 10, S. 33 f.
79. **R. Chandramohan, T. Mahalingam, J. P. Chu, P. J. Sebastian.** Solar Energy Materials and Solar Cells, Bd. 81, 2004, S. 371 f.
80. **X. Mathew, N. R. Mathews, P. J. Sebastian, C. O. Flores.** Solar Energy Materials and Solar Cells, Bd. 81, 2004, S. 397 f.
81. **X. Mathew, G. W. Thompson, V. P. Singh, J. C. McClure, S. Velumani, N. R. Mathews, P. J. Sebastian.** Solar Energy Materials and Solar Cells, Bd. 76, 2003, S. 293 f.
82. **T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, S. R. Srikumar.** Bulletin of Electrochemistry, 1996, Bd. 12, S. 148 f.
83. **P. Mahawela, G. Sivaraman, S. Jeedigunta, J. Gaduputi, M. Ramalingam, S. Subramanian, S. Vakkalanka, C. S. Ferekides, D. L. Morel.** Materials Science and Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology, Bd. 16, 2005, S. 283 f.
84. **S. Vakkalanka, C. S. Ferekides, D. L. Morel.** Thin Solid Films, Bd. 515, 2007, S. 6132 f.
85. **L. Y. Zeng, S. Y. Dai, W. W. Xu, K. J. Wang.** Plasma Science & Technology, Bd. 8, 2006, S. 172 f.
86. **T. Aramoto, F. Adurodija, Y. Nishiyama, T. Arita, A. Hanafusa, K. Omura, A. Morita.** Solar Energy Materials and Solar Cells, Bd. 75, 2003, S. 211 f.

87. **H. Uda, H. Sonomura, S. Ikegami.** Measurement Science & Technology, Bd. 8, 1997, S. 86 f.
88. **A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmüller, H. Weller.** Journal of Physical Chemistry B, Bd. 103/16, 1999, S. 3065 f.
89. **V. G. Kulkarni, P. D. Garn.** Thermochemica Acta, Bnd. 99, 1986, S. 33 f.
90. **G. A. Martínez-Castañón, M. G. Sánchez-Loredo, J. R. Martínez-Mendoza, F. Ruiz.** Azojomo, Bd. 1, 2005, S. 1 f.
91. **S. Barazzouk, S. Hotchandani.** Journal of Applied Physics, Bd. 96, 2004, S. 7744 f.
92. **Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Klo, H. Pettersson.** Chemical Reviews, Bd. 101, 2010, S. 6595 f.
93. **E. Raevskaya, A. L. Stroyuk, S. Ya. Kuchmiy.** Journal of Colloid and Interface Science, Bd. 302, 2006, S. 133 f.
94. **C. N. Huang, J. S. Bow, Y. Zheng, S. Y. Chen, N. Ho, P. Shen.** Nanoscale Research Letters, Bd. 5, Ausg. 6, 2010, S. 972 f.
95. **A. Hagfeldt, M. Grätzel.** Chemical Reviews, Bd. 95, Ausg. 1, 1995, S. 49 f.
96. **D. Ogermann, T. Wilke, K. Kleinermanns.** Open Journal of Physical Chemistry, Bd. 2, 2012, S. 47 f.
97. **I. Robel, M. Kuno, P. V. Kamat.** Journal of the American Chemical Society, Bd. 129, Ausg. 14, 2007, S. 4136 f.
98. **M. Grätzel.** Journal of Photochemistry and Photobiology C, Bd. 4, Ausg. 2, 2003, S. 145 f.
99. **T. Wilke, K. Kleinermanns.** *wird veröffentlicht in 2012*
100. **J. Yu, X. Zhao, J. Du, W. Chen.** Journal of Sol-Gel Science and Technology, Bd. 17, 2000, S. 163 f.
101. **T. Wilke, M. Schneider, K. Kleinermanns.** *eingereicht in 2012*

102. **T. Wilke, D. Schriker, J. Rolf, K. Kleinermanns.** Open Journal of Physical Chemistry, Bd. 2, 2012, S. 195 f.
103. **L. L. Houk, S. K. Johnson, J. Feng, R. S. Houk, D. C. Johnson.** Journal of Applied Electrochemistry, Bd. 28, 1998, S. 1167 f.
104. **F. Cataldo.** Polymer International, Bd. 46, 1998, S. 263 f.
105. **K. K. Kalninsh, E. F. Panarin.** Doklady Chemistry, Bd. 437, 2011, S. 82 f.

