

Neue TiO₂- Filme mit organisierter Mesoporosität und gezielter
Modifizierung als
Photokatalysatoren unter sichtbarem Licht

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

Doktor der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Chem. Viktor Yarovyj
geboren am 23.06.1980, in Winniza (Ukraine)

2011

Referent: Prof. Dr. Michael Wark

Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Datum der Promotion: 11.07.2011

Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass ich meine Dissertation selbständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quelle sowie gegebenenfalls die Hilfeleistung herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet

Hannover, den 19.04.2011

I. Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines geeigneten Photokatalysators, welcher im sichtbaren Bereich des Lichtes aktiv ist. Die Synthese und anschließende Analyse des Photokatalysators für die Anwendungen im sichtbaren Bereich des Lichtes stellen eine besondere Herausforderung dar. Eine Möglichkeit ist die Optimierung bzw. Veränderung von schon bekannten Katalysatoren. Dabei wird mittels eines Sensibilisators die innere Struktur verändert (Dotierung) oder die innere Oberfläche beladen (Imprägnierung).

Photokatalysator, der als Substrat für solche Imprägnierung bzw. Dotierung fungiert, basiert auf Titandioxid. Eine besondere Form des Titandioxids ist ein dünner mesoporöser Film mit scharf ausgebildeten Poren und einem Kanalsystem. Die Vorteile eines solchen Systems gegenüber Pulver, Drähten und Bulkmaterial sind Zunahme der aktiven Zentren, Stabilität des imprägnierten Stoffes sowie hervorragende Anwendungen an flachen Substraten (Fenster, Scheiben, glatte Oberflächen). Die Parameter wie Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Ziehgeschwindigkeit während des Sol- Gel Prozesses sowie die Temperatureinflüsse bei der Kalzination werden untersucht.

Als Sensibilisatoren wurden folgende Verbindungen/Element verwendet: Cadmiumsulfid, Cadmiumselenid, Bleisulfid, Wolframoxid und Schwefel. Im Falle von CdS, PbS und WO_3 handelt es sich um eine Imprägnierungsreaktion, bei Schwefel wird eine Dotierung vorgenommen. In Anbetracht der anschließenden Anwendung in photokatalytischen Reaktionen wird angestrebt, dass die Porensysteme nicht zu 100% ausgefüllt werden. Die Darstellung des TiO_2 /Sensibilisator- Systems erfolgt mittels chemischer Abscheidung (chemical bath deposition), chemischer Gasabscheidung (mit H_2S) oder elektrochemischer Abscheidung. Bei der elektrochemischen Abscheidung wird der Einfluss folgender Parameter untersucht: der pH- Wert des Elektrolyts, die Temperatur, die Dauer der Abscheidung, die Konzentration der eingesetzten Edukte.

Während der Photokatalyse werden folgenden Tests angeschaut: Oxidation der Dichloressigsäure, Oxidation des Stickstoffmonoxids, Abbau des Methylstearats und der Ölsäure und außerdem Reduzierung des Methylviologens.

Stichwörter: Sol-Gel Chemie, Halbleiter, elektrochemische Abscheidung, Photokatalyse, Methylviologen

II. Abstract

The doctor thesis deals with the development of a photocatalyst that is suitable for the approach under the visible area of light. The synthesis and the following analysis of such a photocatalyst for the application in the visible area of light is a specific challenge. The optimization and modification of already well-known could solve the problem. The process is as follows: the internal structure is doped or the internal surface is loaded (impregnation) with a co-catalyst.

This photocatalyst, acting as a substrate for the impregnation or doping, is a titanium dioxide. Furthermore, a specific form of titanium dioxide is required, namely a thin mesoporous film with uniform pore distribution and canal systems. In contrast to powder, rods and bulk material the increased active centers, stability of the impregnated substance as well as excellent application on even substrates (windows, discs surfaces) favor such a system. The influences of humidity, temperature and withdrawal rate during the sol gel process as well as effects of temperature during the calcination are investigated.

Following compounds/elements were selected as co-catalysts: cadmium sulfide, cadmium selenide, lead sulfide, tungsten oxide and sulfur. Thereby CdS, PbS and WO₃ are used for impregnation and within sulfur a doping is carried out. Considering the subsequent application in photo catalytic reactions the pores systems should not be completely filled. The chemical bath deposition, the chemical gas deposition and the electrochemical deposition are chosen in order to represent the TiO₂/sensibilisator systems. In regard to the electrochemical deposition the influence of the following parameter will be investigated: pH value of the electrolyte, temperature, duration of the deposition and concentration of the used reactants.

Tests like oxidation of DCA and oxidation of nitrate monoxide, decomposition of MS and oleic acid as well as reduction of methyl viologen are viewed during the photo catalysis.

Keywords: sol gel chemistry, semiconductor, electrochemical deposition, photocatalysis, methyl viologen

III. Danksagung

Die Dissertation wurde im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Leibniz Universität Hannover im Arbeitskreis vom Prof. Dr. Jürgen Caro angefertigt.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herr Prof. Dr. Michael Wark für die erfolgreiche Betreuung, jegliche Unterstützung und fruchtbare Diskussionen während meiner Dissertation bedanken. Mein herzlicher Dank gilt Prof. Dr. Jürgen Caro für die Möglichkeit der Promotion in seinem Institut.

Zusätzlich möchte ich mich beim Prof. Dr. D. Bahnemann und Dr. R. Dillert bedanken, die mir auf dem Gebiet der Photokatalyse immer mit einem guten Rat aushalfen.

Ich möchte meinen Dank Dr. Armin Feldhoff und Frank Steinbach für ihre Hilfestellungen und Ratschläge beim Arbeiten am Rasterelektronenmikroskop und Transmissionselektronenmikroskop aussprechen.

Allen Mitarbeitern des Instituts, besonders Dipl.-Chem. Oliver Merka, Dipl.-Chem. Konstantin Efimov, Dipl.-Chem. Monir Scharifi, Dipl.-Chem. Tobias Klande, Dipl.-Chem. Britta Seeland, Kerstin Janze und Yvonne Gabbey, herzlicher Dank für jegliche Unterstützung im Laufe der Dissertation!

Ein lieber und herzlicher Dank gilt meiner Freundin, die mich im Laufe der Dissertation unterstützte und motivierte.

**Meinen Eltern und der
Schwester für ihre Liebe,
Fürsorge und
Unterstützung**

**Meinen Großeltern und
Verwandten**

Meinen Freunden

Inhaltsverzeichnis

I. Zusammenfassung	1
II. Abstract	2
III. Danksagung	3
Inhaltsverzeichnis	4
1. Zielsetzung	6
2. Theoretische Grundlagen	8
2.1. Hintergrund	8
2.2. Sol- Gel Chemie	10
2.3. Elektronenmikroskopie	14
2.3.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	14
2.3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	16
2.3.3. Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX).....	21
2.4. Elektrochemische Abscheidung als Grenzfall der Elektrochemie	23
2.4.1. Standardpotentiale in wässriger Lösung	27
2.5. UV/VIS Spektroskopie	28
2.6. Photokatalyse	30
2.6.1. Photokorrosion.....	39
3. Praktische Methoden	42
3.1. Probenvorbereitung für das TEM	42
3.2. TiO₂/CdS Synthese	44
3.3. TiO₂/CdSe Synthese	46
3.4. TiO₂/PbS Synthese	47
3.5. TiO₂/WO₃ Synthese	47
3.6. Photokatalytischer Test	48
3.7. Analysemethode	50
3.7.1. Bestimmung der Bandkante eines Photokatalysators	50
4. Ergebnisse und Diskussion	52
4.1. Vorarbeit	52

4.2. TiO₂/CdS Filme	58
4.2.1. Elektrochemische Abscheidung	70
4.2.2. UV/VIS Spektroskopie	73
4.2.3. TEM- Analyse.....	79
4.2.4. EDX- Analyse.....	87
4.2.5. Analyse der Partikelgrösse von CdS	89
4.3. TiO₂/WO₃ Filme	92
4.4. TiO₂/PbS Filme	94
4.4.1. TEM- Analyse.....	99
4.5. Wachstum des Cadmiumsulfids	102
4.6. Photokatalyse	104
4.6.1. Kinetische Einflüsse	104
4.6.2. Photokatalytische Testreaktion: die Reduktion des Methylviologens	107
5. Zusammenfassung und Ausblick	118
6. Abbildungsverzeichnis	123
7. Tabellenverzeichnis	131
8. Literaturverzeichnis	132
9. Anhang	136
10. Abkürzungsverzeichnis	137
11. Wissenschaftliche Beiträge	138
12. Lebenslauf	140

1. Zielsetzung

Basierend auf den praktischen und theoretischen Untersuchungen, die in drei Jahren im Rahmen der Dissertation im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie durchgeführt worden sind, werden die Vorteile bzw. Nachteile der Photoreaktion, Zusammenhänge der chemischen, elektrochemischen und photochemischen Vorgänge sowie die bekannten und zukunftsorientierten Anwendungen auf dem Gebiet der Photokatalyse des Titandioxids erläutert und das grundlegende Verständnis für solche photokatalytischen Reaktionen dargestellt.

Der Begriff Katalyse wurde von Wilhelm Ostwald geprägt, der für seine bahnbrechenden Entdeckungen auf dem Gebiet der Katalyse im Jahr 1909 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde^{1/}. Der Katalysator erhöht die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion bei gleichzeitiger Herabsetzung der Aktivierungsenergie, ohne an der Reaktion teilzunehmen. Bei einem Photokatalysator handelt es sich um einen Katalysator, der durch die Einwirkung des Lichtes aktiviert wird; genauer durch die Photonen des Lichtes, welche die Elektronen des Photokatalysators aus dem Valenzband in das Leitungsband anregen. Eine solche Anregung bewirkt eine Bildung von aktiven Zentren, die an weiterer Redoxreaktion als Elektronen- oder Löcherdonoren teilnehmen^{2/}.

Aufgrund der photokatalytischen Aktivität im ultravioletten Bereich, Wasser- und Sonnenbeständigkeit, unterschiedlichen Einsatzformen (als Pulver^{3/}, Nanopartikel^{4/}, Schaum^{5-6/}, Nanorohr^{7/}) sowie nichttoxischer Wirkung ist Titandioxid das meist untersuchte Photokatalysator in den letzten 30 Jahren. Über 2000 Publikationen sind über Titandioxid und seine verschiedenen Modifikationen erschienen. Aufgrund der Bandlücke (band gap) von 3,2 eV^{8/} und der daraus resultierenden photokatalytischen Effektivität im ultravioletten Bereich ist die Anwendung des Titandioxids nur auf ein bestimmter Anteil des Sonnenlichtes begrenzt (UV- Licht: $\lambda < 400$ nm). Der prozentuelle Anteil dieses UV- Lichtes wird mit ca. 4 % angegeben^{9/}. Unter Berücksichtigung solcher Faktoren wird aktuell versucht, den vorhandenen und gut bekannten Photokatalysator mit Hilfe von Dotierung, Imprägnierung oder Kombination mit anderen Photohalbleitern zu modifizieren und so einen verbesserten Katalysator zu erschaffen, welcher nicht nur unter der Einwirkung von UV- Licht sondern auch unter VIS- Licht seine Photoaktivität zeigt.

In dieser Arbeit wird ein Photokatalysator vorgestellt, der aus einem dünnen, porösen Titandioxidfilm und der imprägnierten Cadmiumsulfid- bzw. Bleisulfidnanoteilchen besteht. Die Synthese des Photokatalysators erfolgt in zwei Schritten:

- 1) Darstellung eines dünnen und porösen Titandioxidfilmes mittels einer Sol- Gel Methode (EISA)/10/
- 2) Elektrochemische Abscheidung von CdS/PbS- Nanoteilchen in den Poren des Titandioxidfilmes.

Die so hergestellten Filme werden mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und UV/VIS Spektroskopie untersucht um die folgenden primären Fragestellungen aufzuklären:

- Porosität, Oberflächenbeschaffenheit und Ordnung der Poren im Titandioxidfilm
- Einfluss der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit während der Tauchabscheidung
- Verteilung, Homogenität und Reproduzierbarkeit der Imprägnierung von CdS/PbS- Teilchen
- Veränderung der Bandkantenlage in Abhängigkeit von der Beladungszeit (gepulste Abscheidung)
- Optische Eigenschaften der hergestellten Filme
- Photokatalytische Aktivität im sichtbaren Bereich des Lichtes

Sowie:

- Rolle des Copolymers und der Kalzinationstemperatur bei der Ausbildung der mesoporösen Struktur

Die photokatalytische Aktivität des so entstandenen Photokatalysators wird mit Hilfe einer Testmethode (Reduktion des Methylviologens)/11/ überprüft. Der Reduktionsvorgang findet unter dem sichtbaren Licht im sauerstofffreien Medium statt und liefert den Beweis für die Aktivierung der Nanoteilchen im Inneren des TiO₂- Netzwerks und die daraus resultierende Nutzung des auf TiO₂ basierten Katalysators bei einer Bestrahlung mit VIS- Licht ($\lambda > 400$ nm).

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Hintergrund

Die meisten wissenschaftlichen Publikationen/12-14/ beschäftigen sich mit der Wirkung des Titandioxids auf verschiedene organische und anorganische Spezies unter Bestrahlung mittels des ultravioletten Lichtes aufgrund der Bandkante des Titandioxids (Rutil: 3,0 eV, Anatas: 3,2 eV, dünne Filme: 3,4 - 3,5 eV). Geringer Anteil des UV- Lichts im Sonnenspektrum beschränkt die Anwendungsmöglichkeit des Photokatalysators. Aus diesem Grund kommt die Frage auf, ob das Titandioxid nicht mit langwelligem Licht ($\lambda > 400$ nm) angeregt werden kann. Und tatsächlich zeigen erfolgreiche Versuche, dass mittels Imprägnierung und Dotierung die Bandkante des Titandioxids verringert werden kann. Dabei muss berücksichtigt werden, ob die Dotierung kationisch (Ti^{4+}) oder anionisch (O^{2-}) verläuft (Veränderung der Kristallstruktur) und ob bei der Imprägnierung die innere oder äußere Oberfläche ausgefüllt wird. Solche Reaktionen wie Dotierung des Titandioxids mit N/15/, S/16/ oder die Imprägnierung mit Ag/17/, Pt/18/, Pd/19/, Au/20-21/, CdS/22-25/, CdSe/26/, Ag_2S /27/, WO_3 /28/ und WS_2 /29/ sind bekannt. Außerdem wird die äußere Form des als Substrat wirkenden TiO_2 - Katalysators verändert. Bulk- Material, Nanoteilchen/30/, Schäume/31/, Stäbe/32/ und die poröse Filme/33/ offenbaren die Vielfalt des eingesetzten Katalysators. Eine solche Entwicklung der äußeren Struktur kann wie folgt erklärt werden: nicht nur die Bandkantenenergie ist entscheidend für die photokatalytische Aktivität des Photokatalysators, sondern auch die Anzahl der aktiven Zentren (Reaktionszentren) spielt eine signifikante Rolle. An aktiven Zentren laufen die Photoreaktionen ab und sind somit für die Photobilanz der Reaktion verantwortlich. Unter der Photobilanz ist die Anzahl (Stoffmenge) der umgesetzten organischen oder anorganischen Moleküle zu verstehen, die an einer photoaktivierten Redoxreaktion teilnehmen. Im Falle des Methylviologens (MV^{2+}) kann die Konzentration des durch die Reduktion entstandenen Methylviologenradikals (MV^+) bestimmt werden. Es gilt, dass die Verringerung der Partikelgröße die Steigerung der Reaktionszentren mit sich zieht, gleichzeitig aber den so genannten Größenquantisierungseffekt/34/ hervorruft, der für eine „gewisse“ Verringerung der Bandkantenenergie zu den niedrigen Wellenlängen verantwortlich ist. In den weiteren Kapiteln werden auf diese Begriffe näher eingegangen.

Die Anwendung der cadmiumhaltigen (CdSe /35/, CdS /36/) oder bleihaltigen Verbindungen/37/ als zweiter Photokatalysator (Sensibilisator) muss äußerst sorgfältig betrachtet werden. Einerseits sind solche Verbindungen in der Klasse der Halbleiter

unterzuordnen, die im sichtbaren Bereich des Lichtes photoaktiv sind, andererseits zeigen sie aufgrund der Photokorrosion/38/ und der Giftigkeit/39/ ihre Mängel in der Handhabung.

Bei der Dotierung mit Schwefel wird versucht, eine schon bekannte Dotierungsmethode/40/ auf den TiO_2 - Film zu übertragen. Dabei wird eine messbare Verringerung der Bandkantenenergie angestrebt. Solch eine Senkung der Bandkantenenergie würde den Einsatz des Photokatalysators im sichtbaren Bereich des Spektrums ermöglichen.

Die photokatalytische Aktivität des reinen und veränderten Titandioxids (Dotierung oder Imprägnierung) wird nicht nur beim Abbau der verschiedenen Schadstoffe (organischer und anorganischer Natur) sondern auch bei der Generierung von Wasserstoff untersucht. Als organische Moleküle fungieren Methanol/41/, Chlorphenol/42/ oder Dichloressigsäure/43/ sowie die Farbstoffe wie Rhodamin B/44/, Methylenblau/45/. Aus dem Bereich der anorganischen Spezies werden vor allem Spaltung des Wassers und Hydrogensulfids sowie die Oxidation des Stickstoffmonooxids untersucht. Alle diese photokatalytischen Reaktionen können in drei Gruppen unterteilt werden: gasförmige, flüssige und feste Methoden. Die Gemeinsamkeit ist die Bestrahlung mittels einer Lichtquelle bekannter Intensität. In einer gasförmigen Reaktion wird das an dem Katalysator durchgeströmte Gas mit Hilfe eines Gaschromatographs untersucht. Die Bilanz einer „festen“ Reaktion wird über die Kontaktwinkelmessung detektiert. Bei der Reaktion in einem flüssigen Medium erfolgt die Bestimmung der Photoneneffizienz unter der Anwendung eines UV/VIS Spektrometers, HPLC, IR oder einer Titrationskurve. Die Einwirkung aller solcher Systeme auf TiO_2 /Sensibilisator wird im Verlauf der Dissertation analysiert.

Die Funktionsweise eines solchen Katalysators, der aus zwei Halbleitern besteht, kann idealerweise folgendermaßen erklärt werden: beim Zusammenprall des Lichtbündels (Quant) einer Wellenlänge von $\lambda > 400 \text{ nm}$ mit Cadmiumsulfid wird ein Elektron aus dem Valenzband (VB) in das Leitungsband (LB) angehoben. Somit wird ein Elektron (-) - Loch (+) Paar generiert, welches zur Rekombination neigt. Ungefähr 90 % aller angeregten Elektron- Loch Paare folgen einer solchen Rekombination sofort nach der Entstehung (Anhang [1]). Es wird vermutet, dass dieser Vorgang die Hauptursache für die niedrige Ausbeute während einer photokatalytischen Reaktion verantwortlich ist/46/. Solch eine Rekombination wird verhindert, indem das Elektron aus dem Leitungsband des Cadmiumsulfids in das „leere“ Leitungsband des Titandioxids aufgrund ihrer Lage (TiO_2 : -0,66 eV, CdS: -1,09 eV) abfällt. Mit Titandioxid als Zwischenstufe wird das Elektron weiter auf die äußere Oberfläche geleitet, an der die Redoxreaktionen stattfinden.

2.2. Sol- Gel Chemie

Gele sind Stoffe, die in der Medizin, in der Kosmetik, im Lebensmittelbereich, in der industriellen Produktion, aber auch in der Natur häufig vorkommen. Sie werden durch ihre mechanische Instabilität und Zweiphasensysteme gekennzeichnet. Es liegt eine feste Phase in Form eines weitmaschigen Netzwerkes vor, wobei die Zwischenräume entweder mit einer flüssigen oder gasförmigen Phase „gefüllt“ sind. Nach der Art der Füllung wird

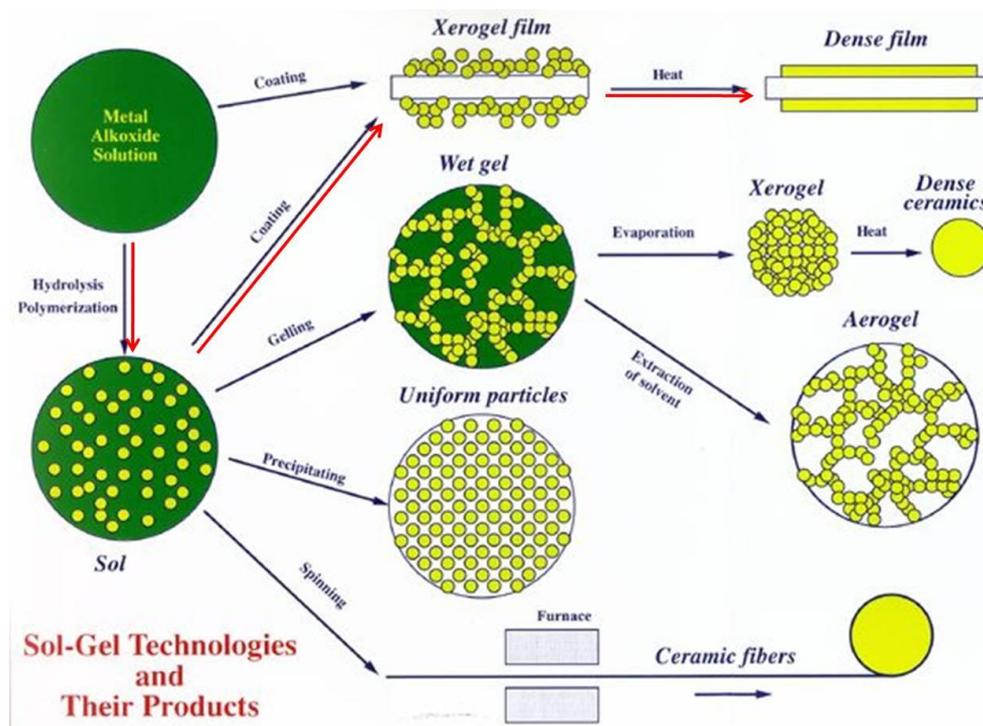
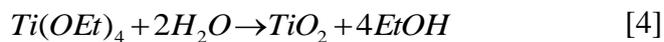
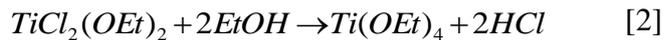


Abbildung 1: Überblick über die mögliche Sol- Gel Synthesen ausgehend aus einer Metall- Alkoxid Lösung/47/.

zwischen Xerogelen, Alkogelen und Hydrogelen unterschieden. Abbildung 1 stellt die möglichen Wege zur Entstehung der Keramiken und dichter Filmen dar, die über Gele als Zwischenstufen ablaufen. Der Weg zur Darstellung eines TiO_2 - Filmes ist mit roten Pfeilen markiert. Aus Metall- Alkoxid Lösung wird zuerst ein Sol erzeugt, welches anschließend nach dem Auftragungsprozess (dip coating) als gelartiger Film vorliegt. Die Kalzination führt zur Entstehung eines porösen und geordneten Filmes. Der Einsatz von Copolymeren ergibt nach dem Kalzinationsschritt eine stabile 3D- Netzwerkstruktur. Bei Solen handelt es sich um kolloidale Lösungen, bei denen Partikel oder Makromoleküle in einer Flüssigkeit fein dispergiert sind, ohne zu aggregieren. Die Aggregation führt zum Ausfällen eines festen

Niederschlags. Unter dem Begriff Sol- Gel Methode hat sich eine Definition etabliert, die sich im Wesentlichen auf anorganische Synthesewege bezieht. Dabei werden anorganische oder metallorganische Verbindungen als Rohmaterial verwendet. In wässrigen oder organischen Lösungsmitteln werden die oben genannten Materialien zu einer anorganischen Polymerkette Ti - O - Ti hydrolysiert und kondensiert.



Während der Tauchabscheidung (dip coating) wird das Substrat mit einer definierten Geschwindigkeit U_0 vertikal aus dem Sol herausgezogen. Dabei entstehen in dem

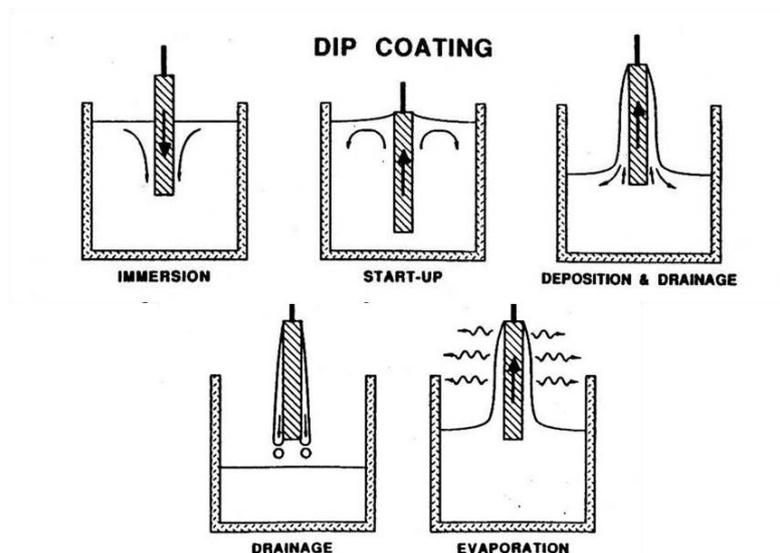


Abbildung 2: Schematischer Verlauf des Tauchabscheidungs (dip coating) des Filmes aus dem Sol. Zuerst wird das Substrat (Glas) in die Lösung eingetaucht, nach kurzer Wartezeit erfolgt das Ziehen des Substrates mit einer definierten Geschwindigkeit. Entwässerung und Verdampfung des Lösungsmittels sind deren Folgerungen/48/.

eingetauchten Teil des Substrates zwei Schichten, die an einem bestimmten Punkt S während des Ziehens getrennt werden (Abbildung 2). Eine Schicht (fluider Film) haftet an dem Substrat, die andere fließt in die Lösung zurück/49/. Die Dicke des Filmes hängt im Wesentlichen von der Wechselwirkung sechs verschiedener Faktoren (Kräfte) ab. Die erste Kraft, die proportional zur Viskosität der Lösung (η) und der Ziehgeschwindigkeit (U_0) ist, wird als Reibungswiderstand bezeichnet. Der Reibungswiderstand wirkt entlang der Ziehlinie. Zweiter Faktor ist die Gravitation (g), die in entgegengesetzte Richtung einwirkt, und proportional zur Dichte der Flüssigkeit (ρ) ist. Dann kommt die Oberflächenspannung (σ). Diese Spannung verringert den Druck unter dem Meniskus der Flüssigkeit

$$p = p_{\text{Umgebung}} - \frac{\sigma}{r} \quad [6]$$

mit r : Radius des Meniskus

Bei der vierten Kraft handelt es sich um das Trägheitsmoment. Die 5. und 6. Kraft können bei dieser Betrachtung vernachlässigt werden.

Der dabei entstandene fluide Film trocknet sich bis zu einer als $x = 0$ definierten Grenze aus. Die schnelle Verdampfung wird durch den Einsatz des Alkohols als Lösungsmittel ermöglicht (Abbildung 3, 4). Ein anderer Vorteil des Alkohols ist außerdem die niedrige Oberflächenspannung. Die Oberflächenspannung des Ethanol beträgt $22,8 \text{ mNm}^{-1}$, während die Oberflächenspannung des Wassers bei $72,75 \text{ mNm}^{-1}$ liegt/50/. Es kommt zur

$$h(x) \propto x^{1/2} \quad [7]$$

Bildung eines getrockneten Films der Dicke $h(x)$ /51/. Die Bestimmung der Dicke des Filmes erfolgt mittels zweier Grenzfälle. Zuerst wird angenommen, dass die Viskosität des Sols η und die Ziehgeschwindigkeit U_0 groß sind. So wird die Dicke des Films über den Reibungswiderstand $\frac{\eta U_0}{h}$, die Erdanziehungskraft $\rho g h$ und eine Konstante c_1 , die für Newtonische Flüssigkeiten bei 0,8 liegt, berechnet/52/

$$h = c_1 (\eta U_0 / \rho g)^{1/2} \quad [8]$$

Im Falle, dass die Ziehgeschwindigkeit und die Viskosität gering sind, wird die Dicke des Filmes entsprechend der Landau- Levich Gleichung bestimmt.

$$h = 0,94(\eta U_0)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \quad [9]$$

Die Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Filmdicke von der Dichte, Oberflächenspannung und Viskosität des Sols. Außerdem ist sie proportional zu der

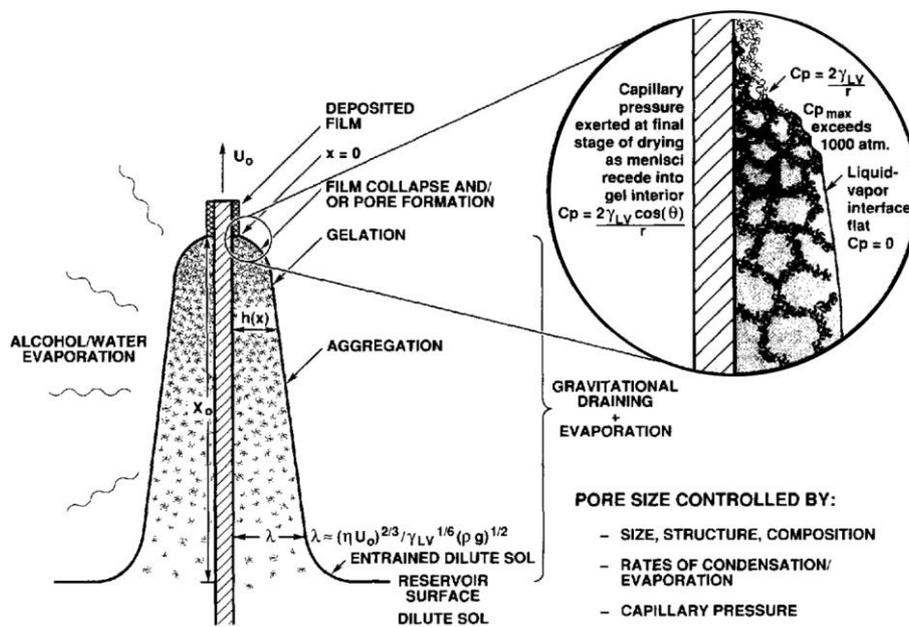


Abbildung 3: Entstehung eines dünnen Filmes bei einer Tauchabscheidung (dip coating)/53/.

Ziehgeschwindigkeit. Die Auftragung des Filmes geschieht durch die Anreicherung des anorganischen Präkursors auf der Oberfläche des Substrates während des Verdampfungs- und Entwässerungsvorgangs. Die zunehmende Konzentration des Präkursors (Titanquelle) an der Oberfläche führt zu einer Bildung des 3D- Netzwerkes. Währenddessen kommt es zur Konkurrenzreaktion zwischen dem Verdampfungsvorgang (Zusammenlagerung der Struktur) und der andauernden Kondensationsreaktion, die die Verfestigung des Netzwerkes hervorruft. Als Einflussfaktoren, die sich auf die Struktur des Filmes auswirken, sind somit zu nennen:

- relative Geschwindigkeit des Verdampfungsprozesses
- Kapillarendruck
- Wahl des Copolymers und Ti- Quelle

➤ Ziehgeschwindigkeit aus dem Sol

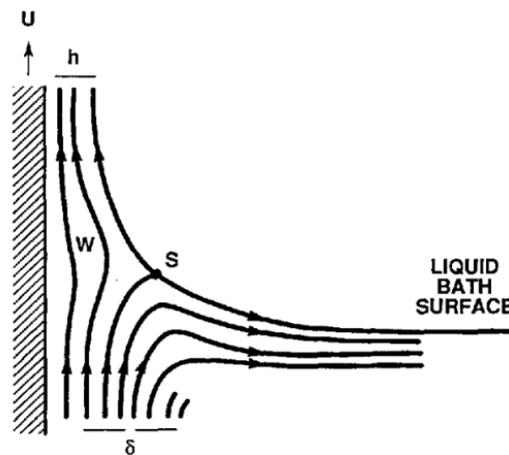


Abbildung 4: Mechanistische Einzelheiten, die die Entstehung eines Filmes beim Herausziehen aus der Lösung begleiten. Im Punkt S spaltet sich der dünne fluide Film in zwei Bereiche: der erste Bereich – der fluide Film an dem Substrat, der zweite Bereich – die flüssige Oberfläche des Gels. U ist die Ziehgeschwindigkeit, S ist der Stagnationspunkt, δ ist Randbereich an dem Substrat und h ist die Dicke des fluiden Filmes/53/.

2.3. Elektronenmikroskopie

Elastische und unelastische Wechselwirkungen zwischen Elektronen und dem Festkörper, die bei einer elektromikroskopischen Strukturanalyse benutzt werden, geben eine Auskunft über strukturelle und elektronische Eigenschaften einer Probe. Die Elektronenmikroskopie wertet sowohl die charakteristischen Energieverluste der Primärelektronen (EELS) als auch die entstehenden sekundären Signale (Auger-, Sekundärelektronen, Röntgenstrahlung) aus, um die Zusammensetzung bzw. die Elektronenstruktur des zu untersuchenden Objektes bestimmen zu können.

2.3.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Funktionsweise des Rasterelektronenmikroskops beruht auf der Abtastung der Oberfläche mittels eines fein gebündelten Elektronenstrahls/54/. Die Entstehung des Elektronenstrahls findet zwischen der geheizten Kathode (haarnadelförmig gebogener Nadeldraht), der Bündelungselektrode und der Anode statt. Dabei werden die Elektronen

aufgrund eines elektrischen Feldes zwischen der Elektronenquelle und der Anode auf die entsprechende Energie beschleunigt. Um einen möglichst feinen Strahl zu erzeugen, wird der kleinste Strahlenquerschnitt im Bereich der Elektronenquelle durch mehrere Elektronenlinsen verkleinert auf die Probenfläche abgebildet. Bei einer 100.000-fachen Vergrößerung wird ein Strahlungsdurchmesser von 1 nm erreicht.

Eine Reihe der Signale wird beim Aufprall des Elektronenstrahls auf die Probe ausgelöst (Primärelektron, Sekundärelektron, Röntgenelektron). Solche Signale werden mittels geeigneter Detektoren registriert und auf einer Bildröhre abgebildet. Die hochenergetischen Elektronen des Primärstrahls dringen in die Probe ein und treten dort in Wechselwirkung

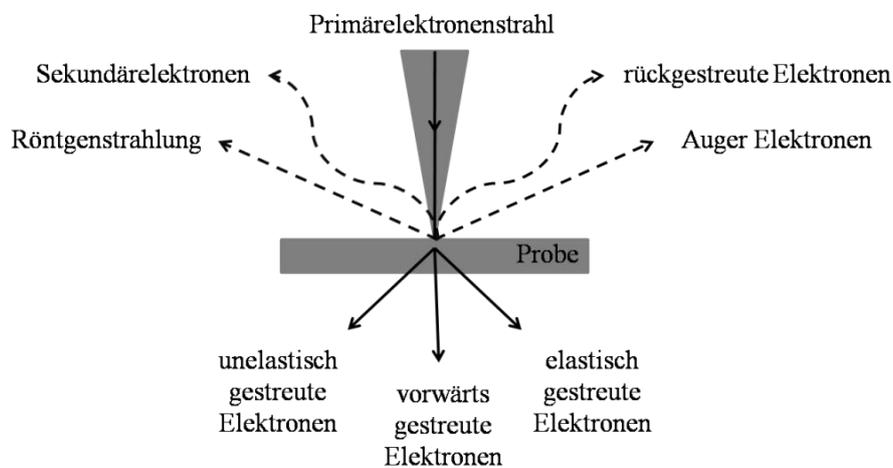


Abbildung 5: Entstehung der verschiedenen Elektronen und Röntgenstrahlung beim Auftreffen eines Primärstrahls auf die Probe (REM).

mit den Atomen (Abb. 5). Die Atome bestehen aus einem positiv geladenen Atomkern, der von Elektronen umreist wird. Nun können die Elektronen des Primärstrahls, die um die Atome kreisenden Elektronen herausschlagen, wodurch die ionisierten Atome zurückbleiben. Andererseits werden die ankommenden Elektronen ohne Energieverlust vom Atomkern abgelenkt. Dies führt zur Entstehung der so genannten Rückstreuelektronen, die hochenergetisch sind. Die Ionisation der äußeren Elektronen eines Atoms bewirkt die Bildung der niederenergetischen Sekundärelektronen. Aufgrund ihrer geringen Energie können solche Elektronen die Probe nur aus einem schmalen Bereich (1 - 10 nm) unter der Oberfläche verlassen. Diese Elektronen stammen aus dem Aufprallbereich des Primärstrahls. Durch derartige Prozesse verlieren die Elektronen entlang ihres Weges in der Probe kontinuierlich an Energie und kommen nach Durchlaufen einer von der Primärenergie abhängigen „Reichweite“ zur Ruhe. Ein seltenes Ereignis ist die Ionisation der an dem Atomkern nah

liegenden Elektronen. Die dazu benötigte Energie ist wesentlich höher als die Energie, die bei der Ionisation des Rückstreu- oder Sekundärelektronen verbraucht wird. Bei einer solchen Emission wird Röntgenstrahlung in Form von Röntgenquanten ausgesendet, deren Energie von der Ordnungszahl des ionisierten Atoms abhängig ist.

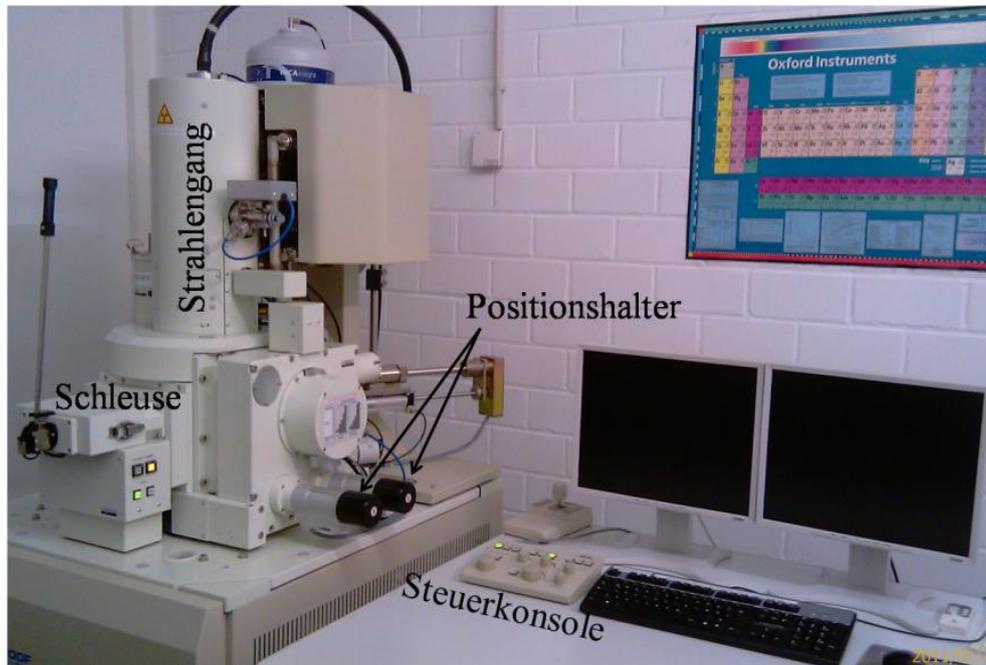


Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskop (JEOL JSM-6700F). Es erfolgt die Aufnahme der Probenoberfläche.

2.3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das Prinzip der Transmissionselektronenmikroskopie besteht darin, dass ein Objektbereich mit einem Elektronenbündel durchgestrahlt und durch elektronenoptische Mittel abgebildet wird. Eine Beschleunigungsspannung von etwa 200 kV sorgt für eine sehr kurze Wellenlänge im Bereich einiger 10^{-12} m. Um die Untersuchung der Probe möglich zu machen, darf die Dicke der Probe etwa 100 nm nicht übersteigen.

In Abbildung 7 ist der Strahlengang eines Transmissionselektronenmikroskops dargestellt. Der Strahl, welcher durch die thermische Emission oder Feldemission angeregt wird, passiert zwei Kondensorlinsen, die die Beleuchtungsapertur einstellen. Anschließend wird die einfallende Strahlung im Objekt entsprechend der Objektstruktur modifiziert. Die Objektivlinse sammelt alle gestreuten Elektronen in der Zwischenbildebene zu einem Bildpunkt. Die Gesamtheit aller solchen Bildpunkte ergibt das Gesamtbild des Objekts. Die nachfolgenden Zwischenlinse

und Projektivlinse geben das Zwischenbild stark vergrößert auf dem Leuchtschirm wieder /55/. In einem Transmissionselektronenmikroskop besteht die Elektronenquelle

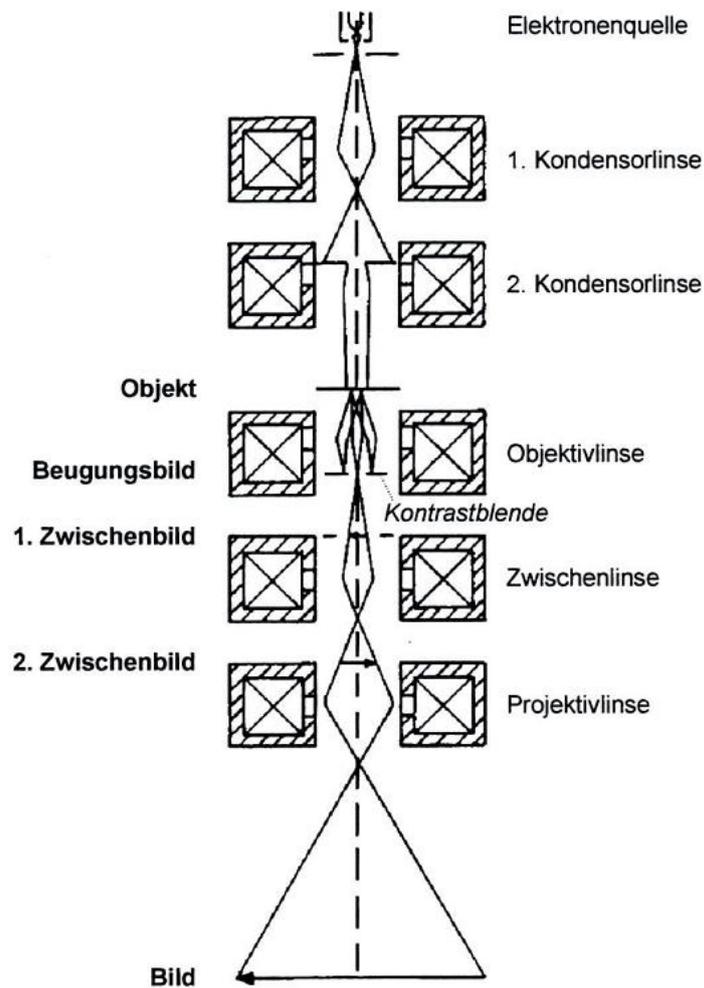


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (nach Reimer, Transmission Electron Microscopy, 1989).

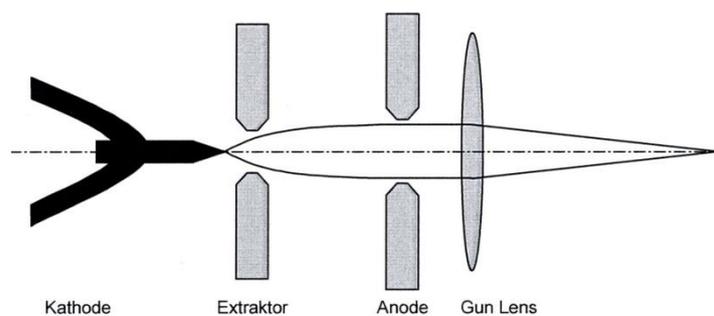


Abbildung 8: Schematischer Aufbau der Emissionsquelle in einem Transmissionselektronenmikroskop. Die Spitze der Kathode besteht aus Wolfram und Zirkoniumoxid.

(Schottky-Feldemissionsquelle) aus einer Spitzenkathode [Wolfram + ZrO₂], einer Extraktorelektrode und einer Anode. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes ($E > 10^7$ V/m) an der Kathode wird eine Feldemission erzeugt. Durch den Einsatz des Zirkoniumoxids wird die Austrittsarbeit nochmals gesenkt, somit muss die Kathode nur noch auf 1800 K (ohne ZrO₂ liegt die Temperatur bei ca. 2700 °C) erhitzt werden (Abbildung 8). Durch die beiden Vorgänge werden die Elektronen, die zunächst eine Raumladung um den Draht herum bilden, emittiert. Ein elektrisches Feld, das zwischen der Kathode und Anode aufgebaut wird, beschleunigt die Elektronen, die dann aus einer zentralen Öffnung der Anode austreten. Die Beschleunigungsspannung U hängt von dem Betrag der Geschwindigkeit v der Elektronen ab:

$$e_0U = \frac{m_0c^2}{\sqrt{1-(v/c)^2}} - m_0c^2 \quad [10]$$

Die zugeordnete De Broglie- Wellenlänge λ ist dann:

$$\lambda = \frac{h}{m_0v} \sqrt{1-(v/c)^2} \quad [11]$$

Beim Anwenden von einer 200 kV Beschleunigungsspannung ergibt sich somit eine Elektronenwellenlänge λ von 2,5 pm (Tabelle 1). Das Feld zwischen Kathode und Anode

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen Beschleunigungsspannung und Wellenlänge.

E = e₀U / keV	v / c	v / ms⁻¹	λ / pm
100	0,55	1,64*10 ⁸	3,70
200	0,70	2,08*10 ⁸	2,50
300	0,78	2,33*10 ⁸	1,97
400	0,86	2,59*10 ⁸	1,42
500	0,94	2,82*10 ⁸	0,87

verursacht die Überkreuzung der Elektronenstrahlen (crossover)/56/ mit dem Durchmesser $2r_s$. Ein Kriterium für die Güte einer solchen Elektronenquelle ist der Richtstrahlwert R

$$R = \frac{j_c}{\pi \alpha_s^2} \quad [12]$$

Hohe Richtwerte sind besonders für die Hochauflösung erstrebenswert.

Wegen der größeren Anfälligkeit gegen Ausfälle der Hochspannung und den wesentlichen größeren Abbildungsfehlern elektrostatischer Linsen werden in den modernen TEM ausschließlich magnetische Elektronenlinsen eingesetzt. Zur Felderzeugung magnetischer Linsen werden coaxial angeordnete Stromspulen verwendet. Die dabei auf die Elektronen im Magnetfeld der Linse wirkende Kraft verursacht eine sammelnde Wirkung. So können die Elektronenlinsen, wie in der Lichteoptik, durch eine Brennweite f charakterisiert werden. Auch hier gilt die Newton'sche Linsenbeziehung

$$\frac{1}{g} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \quad [13]$$

Die Vergrößerung M der Linse ist dann gegeben durch

$$M = \frac{b}{g} \quad [14]$$

Um möglichst hohe Vergrößerung zu erreichen, wird die Gegenstandsweite g klein gehalten. Weil die Brennweite bei Elektronenlinsen auch sehr kurz ist, liegen im Allgemeinen sowohl das Objekt als auch die Brennebene innerhalb des Linsenbereiches. Durch den Linsenstrom kann die Brennweite verändert werden. Ein hoher Strom führt zur Verkürzung der Brennweite. Zur Erzielung möglichst hoher, auf einer kurzen Strecke begrenzter Feldstärken werden die Stromspulen mit einem weichmagnetischen Material umgeben.

Elektromagnetische Linsen sind weit davon entfernt ideal zu sein, wodurch die erreichbare Auflösung im TEM deutlich begrenzt wird. Zu den wichtigsten Abbildungsfehlern zählen Öffnungsfehler (sphärische Aberration), Farbfehler (chromatische Aberration) und Astigmatismus. Da alle Abbildungsfehler der Objektivlinse durch die nachfolgenden Linsen vergrößert werden, müssen höchste Anforderungen an die Objektivlinse gestellt werden. Der Öffnungsfehler wird dadurch verursacht, dass die achsennahen Linsenzonen eine größere Brennweite haben als die achsenfernen Linsenzonen. So werden achsenferne Strahlen stärker abgelenkt, was dazu führt, dass ein abzubildender Punkt des Objekts nicht als Punkt sondern als eine Scheibe abgebildet wird. Für den Radius dieser verschmierten Scheibe r_s gilt

$$r_s = c_s \alpha_0^3 \quad [15]$$

Um den Öffnungskoeffizient klein zu halten, wird die Brennweite kurz gehalten (starke Linsen). Beim chromatischen Fehler handelt es sich um den Bildfehler, der durch die Schwankungen der Elektronengeschwindigkeit verursacht wird, die wiederum eine Folge der Schwankungen der Beschleunigungsspannung ($\frac{\Delta U}{U}$) ist. Auch die Schwankungen des Linsenstroms ($\frac{\Delta I}{I}$) tragen zu diesem Fehler bei und, wie der Öffnungsfehler, hängt auch der Farbfehler von dem Öffnungswinkel ab. Wenn c_c der Farbkoeffizient ist, dann errechnet sich der Radius der verursachten Scheibe r_c zu

$$r_c = c_c \alpha_0 \sqrt{\left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta I}{I}\right)^2} \quad [16]$$

Um den chromatischer Fehler möglichst klein zu halten, müssen die Schwankungen der Spannung und des Linsenstroms jeweils unter dem Wert von 10^{-6} A gehalten werden. Schließlich verursachen Abweichungen von der Rotationssymmetrie des Magnetfeldes der Linse den mit Astigmatismus bezeichneten Fehler. Diese Abweichungen im Feld werden durch Fertigungstoleranzen, ungenaue Zentrierungen der Kontrastblende oder auch durch Kontaminationen verursacht. Ein Ausdruck für die Größe des Astigmatismus ist der Radius der Scheibe r_a , der sich aus dem maximal verursachten Fokusfehler (Δf) errechnet wird

$$r_a = \frac{\alpha_0 \Delta f}{2} \quad [17]$$

Die Korrektur des Astigmatismus wird durch den Einsatz nicht rotationssymmetrischer Korrekturfelder (Stigmatoren) ermöglicht. Im Gegensatz zu den beiden anderen Fehlern muss der Astigmatismus nicht bei der Objektivlinse sondern beim Kondensator korrigiert werden.

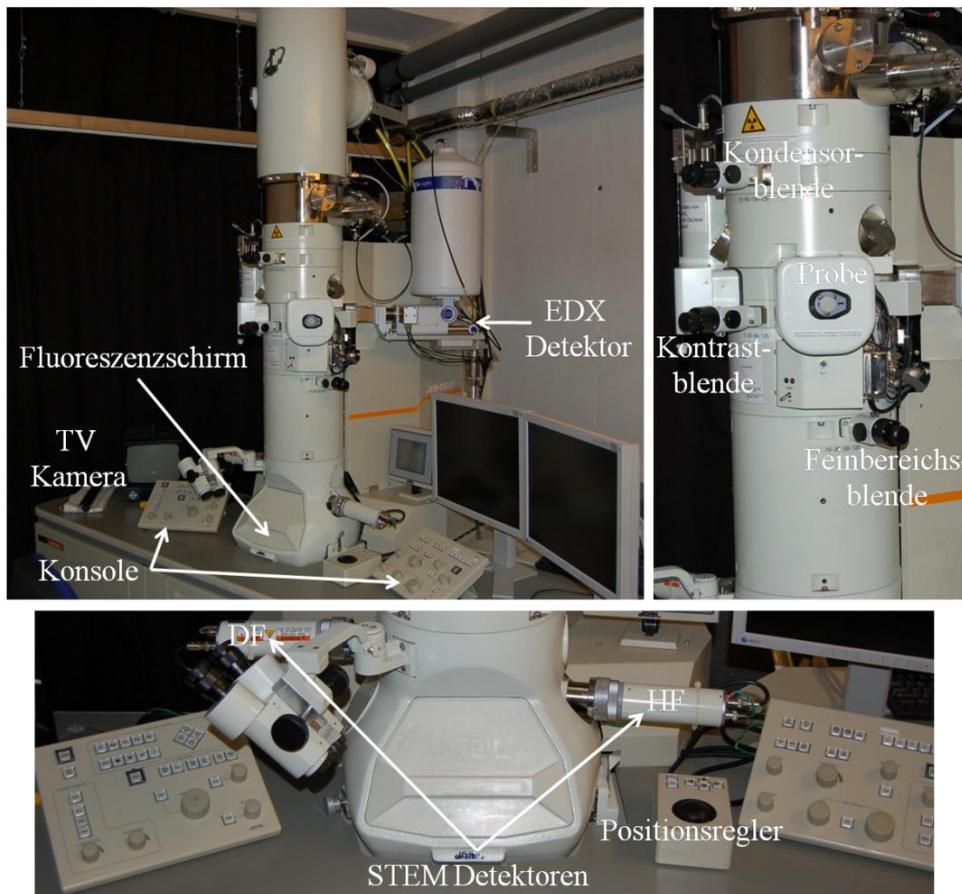


Abbildung 9: Transmissionselektronenmikroskop (JEOL JEM-2100F). Es erfolgt die Aufnahme des Probenquerschnitts.

2.3.3. Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Bei der Auswertung der EDX- Ergebnisse, die in einem STEM Modus aufgenommen werden, wird die INCA Software verwendet. Zuvor wird am TEM nach einer geeigneten Stelle für EDX Analyse gesucht. Diese Stelle muss die zu untersuchenden Spezies bzw. Verbindungen beinhalten. In einem STEM Modus können solche Stellen aufgrund der Kontrast und Helligkeit identifiziert werden. Eine ITO Schicht ist immer extrem hell, Kleberschicht – extrem dunkel, Siliziumschicht – grau, TiO_2 – grau, CdS bzw. PbS – hell. Die Lichtintensität beruht auf der Wechselwirkung der einfallenden Elektronen eines Strahls mit der Oberfläche des zu untersuchenden Objektes. Dabei werden die Elektronen aus den inneren Schalen der jeweiligen Atome herausgeschlagen. Die so entstandenen Leerstellen sind extrem instabil und werden umgehend mit der Elektronen aus den höhe liegenden Schalen nachgefüllt. Bei einem solchen Rückfall wird die Energie (Röntgenstrahlen) freigesetzt, die

für jedes Element einzigartig und charakteristisch ist. Somit kann aus dem Röntgenspektrum, welches während der EDX Analyse erstellt wird, die Herkunft einer unbekanntes Verbindung bzw. eines unbekanntes Elementes bestimmt werden. Die inneren Schalen werden mit großen

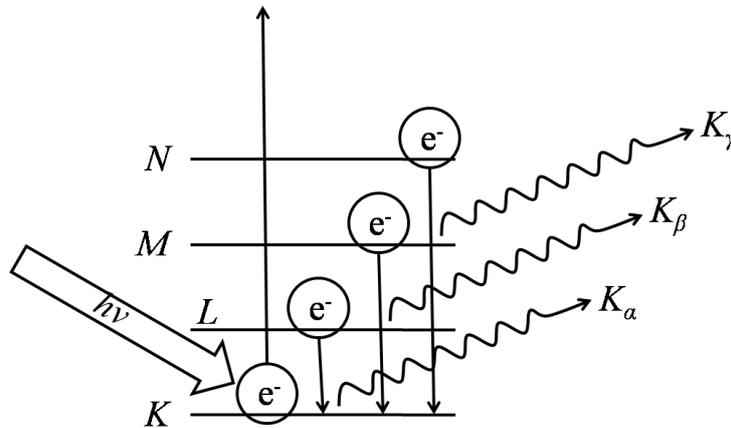


Abbildung 10: Entstehung der α -, β -, γ -Strahlen nach der Anregung der Probe mittels gebundenen Elektronenstrahls/57/.

Buchstaben K, L, M, N bezeichnet, wobei die K- Schale nah am Kern ist (Abbildung 10). Die charakteristischen Röntgenlinien, die im Spektrum zu sehen sind, werden entsprechend der Bezeichnung für die Schalen benannt. Die K- Linien sind solche, die durch den Fall eines Elektrons aus den höher liegenden Schalen wie L, M und N in die K- Schale entstanden sind. Das Elektron aus der L- Schale wird als K_α , aus M- Schale als K_β und aus N- Schale als K_γ bezeichnet. Eine ähnliche Nomenklatur gilt auch für die L- und M- Linien. K- Niveaus, die die am stärksten gebundenen Elektronen enthalten, erzeugen die energiereichsten Linien, gefolgt von L- und M- Linien. Je schwerer ein Atom ist und je mehr Elektronen es besitzt, desto höher fällt die Energie von Linien mit gleichen Buchstaben aus. So liegt die K_α - Linie von Silizium bei 1,739 keV, die von Kupfer bei 8,040 keV. Während das Silizium keine L- Linien zeigt, weil sie zu energiearm sind, wird bei Kupfer neben der K_α - und der K_β - Linie die L_α - Linie bei 0,93 keV gemessen.

Die Anregung einer Linie hängt an erster Stelle von der Anregungsspannung ab. Solche Anregungsspannung muss mindestens 1,5- fach über die Energie der Linie sein. Bei einer Anregungsspannung von 5 kV werden nur die L- Linien des Kupfers angeregt, bei 20 kV sowohl die L- als auch die K- Linien.

2.4. Elektrochemische Abscheidung als Grenzfall der Elektrochemie

Grundlegend besteht eine elektrochemische Zelle aus zwei Elektroden, metallischem Leiter und einem Elektrolyt als ionischer Leiter. Wenn beide Elektroden räumlich voneinander getrennt sind, können sie durch die Salzbrücke miteinander verbunden werden. Prinzipiell gibt es zwei Typen elektrochemischen Zellen: eine galvanische Zelle und eine elektrolytische Zelle. Während in einer galvanischen Zelle der elektrische Strom mittels einer freiwillig ablaufenden chemischen Reaktion erzeugt wird, läuft die Stromerzeugung in der elektrolytischen Zelle über die äußere Stromquelle ab. Werden die in einer Elektrolytlösung befindliche Ionen dem Einfluss eines elektrischen Feldes ausgesetzt, so wirkt auf sie die Kraft

$$\vec{K} = ze_0 \vec{E} \quad [18]$$

In Abhängigkeit von Vorzeichen der Ionenladung gibt es eine Bewegung in Richtung oder/58/ gegen die Richtung des elektrischen Feldes. Diese Ionenbewegung bedeutet den Transport elektrischer Ladung, also den Fluss eines elektrischen Stromes durch die Elektrolytlösung. Ein auf eine Elektrolytlösung einwirkendes elektrisches Feld kann in einfacher Weise durch zwei in die Lösung eintauchende Elektroden erzeugt werden. Dies geschieht durch Anschluss einer Gleichspannungsquelle, die zwischen den beiden Elektroden eine elektrische Potentialdifferenz auslöst. Bei Stromfluss bewegen sich die negativ geladenen Ionen (X^-) zur positiven Elektrode und die positiv geladene Ionen (Y^+) zur negativen Elektrode. An der Phasengrenze Ionenleiter / Elektronenleiter werden dann die an der negativen Elektrode ankommenden Y^+ - Ionen reduziert, wobei die Elektronen von der Elektrode abgegeben werden



An der positiven Elektrode hingegen geben die X^- - Ionen Elektronen an den Elektronenleiter ab, es findet eine Oxidation statt/2/



Somit wird ein grundlegender Unterschied zwischen Ionenwanderung und Stromfluss der Elektronen sichtbar. Die Elektronenleitung bewirkt keine Änderung an dem Leiter, die

Ionenwanderung führt hingegen zur Erzeugung der Konzentrationsdifferenzen einzelnen Ionen einerseits und zur Änderung der Gesamtelektrolytkonzentration andererseits.

Werden einzelnen Ionen mit elektrischer Ladung $\pm ze_0$ versehen und der äußere Stromfluss i_e gleich dem Ionenfluss i_i positiver und negativer Ionen ist, so muss an einer Elektrode umgesetzte Masse m eines Stoffes proportional zur zwischen Ionenleiter und Elektronenleiter ausgetauschten Ladungsmenge $Q = i \cdot t$ sein

$$m = \text{const } Q = \text{const } i \cdot t \quad [21]$$

Falls beim Ladungsaustausch an einer Elektrode die abgeschiedene Menge an der einwertigen Ionen gerade 1 Mol ergibt, so beträgt die Ladungsmenge $Q = N_A \cdot e_0 = 96485 \text{ As}$. Für die Abscheidung von 1 mol z - fach geladener Teilchen werden dementsprechend $z \cdot 96485 \text{ As}$ benötigt. Die abgeschiedene Stoffmenge von X ist somit

$$\frac{M_x}{z \cdot 96485} [mgA^{-1}s^{-1}] \quad [22]$$

Aus der oberen Gleichung folgt für das Verhältnis der durch gleiche Elektrizitätsmengen abgeschiedenen Massen unterschiedlicher Stoffe

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1/z_1}{M_2/z_2} \quad [23]$$

Die Gleichungen 22 und 23 werden als Faradaysche Gesetze bezeichnet. Diese Gesetze werden zur Bestimmung der abgeschiedenen Stoffmenge verwendet. Aus der Strommenge und dem elektrochemischen Äquivalenz des abgeschiedenen Stoffes ist dann die Masse nach

$$m = \frac{Q}{M/zF} \quad [24]$$

bestimmbar.

Als eine Erweiterung der elektrochemischen Zelle wird der Einsatz einer 3- Elektroden-Anordnung angesehen (Abbildung 11). Dabei werden folgende Elektroden verwendet: Arbeiterelektrode, Referenzelektrode und Gegenelektrode. An der Arbeitselektrode laufen die zu betrachteten Reaktionen ab. Zwischen der Referenzelektrode und Arbeitselektrode wird

eine Sollspannung U_0 angelegt. Als Referenzelektrode wird im Regelfall eine Silber-Silberchlorid- Elektrode eingesetzt. Sie dient als „Potential- Nullpunkt“. Sobald an der Arbeitselektrode eine elektrochemische Reaktion abläuft, verändert sich

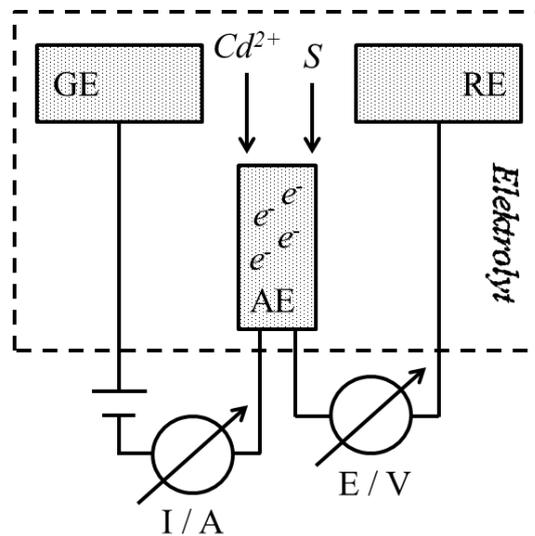


Abbildung 11: Schematischer Aufbau einer 3- Elektroden- Anordnung, die bei der elektrochemischen Abscheidung von CdS und PbS verwendet wird. Der TiO_2 - Film fungiert als Arbeitselektrode, Pt- Draht als Gegenelektrode, Ag/AgCl- Elektrode als Referenzelektrode.

die Spannung U_{ist} zwischen Arbeits- und Referenzelektrode entsprechend dem Ohm'schen Gesetz

$$U = RI \quad [25]$$

Beim Angleichen der Spannung an das gewünschte Sollpotential, wird nun ein Strom von der Gegenelektrode zur Arbeitselektrode verschickt. Es muss beachtet werden, dass durch die Referenzelektrode keine Stromflüsse erfolgen.

Während der Einstellung des chemischen Gleichgewichtes in einer Zelle, wird die elektrische Arbeit verrichtet. Diese Arbeit, die durch einen gegebenen Elektronentransfer geleistet wird, hängt von der Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden ab. Solche Differenz wird als Zellspannung oder Zellpotential genannt. Die Zellspannung wird mit E abgekürzt und in Volt (V) gemessen. Im Falle, dass kein Strom fließt, also die chemischen und elektrochemischen Gleichgewichte eingestellt sind, wird die Gleichgewichtsspannung gemessen (EMK).

Das elektrochemische Potential kann auch aus dem Blickwinkel der Thermodynamik betrachtet werden. Die praktische Anwendung solcher Werte ist mit Vorsicht zu genießen, da

viele Faktoren wie Stromfluss in einem Elektrolyt, die Diffusionsvorgänge in der Grenzschicht und die Oberflächenreaktionen einflussreich sind.

Die Gibbsche Energie wird über die Gibbs- Helmholtz Gleichung bestimmt

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [26]$$

Der Zusammenhang zwischen Standardpotential und Freier Enthalpie der Zellreaktion ist gegeben durch

$$\Delta G = -vFE \quad [27]$$

Die Entropie der Zellreaktion ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit des Zellpotentials.

Mit $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$ ergibt sich

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{vF} \quad [28]$$

Aus den oben gegebenen Gleichungen besteht die Möglichkeit eine Beziehung für die Reaktionsenthalpie zu erhalten/49/

$$\Delta_R H = \Delta_R G + T\Delta_R S = -vF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) \quad [29]$$

Die Galvanispannung (Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt) kann nicht direkt bestimmt werden. Der Grund dafür ist der fehlende Kontakt zwischen den Messsystemen. Der Kontakt des Instrumentes zur Lösungsphase muss an irgendeiner Stelle eine Phasengrenze Metall/Elektrolyt enthalten. Um das Potential einer Zelle trotzdem bestimmen zu können, wird gegen einer willkürlich ausgesuchten Bezugselektrode gemessen, deren Galvanipotential gleich Null gesetzt wird. Als solcher Ursprung der elektrochemischen Potentialskala wird die Normalwasserstoffelektrode gewählt: ein Platinblech in sauer Lösung der Protonenaktivität 1 wird mit Wasserstoff gespült.



Das Standardpotential einer solchen Reaktion ist definitionsgemäß gleich null. Die Normalwasserstoffelektrode (NHE) besitzt gegenüber vielen anderen Elektrodensystemen den Vorzug, weil ihr Gleichgewicht schnell, reproduzierbar und zeitkonstant eingestellt wird.

2.4.1. Standardpotentiale in wässriger Lösung

Bei der Betrachtung des elektrochemischen Verhaltens von gelösten Ionen (Cd^{2+} , Pb^{2+}) und von Schwefel müssen ihre Redoxpotentiale betrachtet werden. Der bevorzugte Oxidationszustand für die beiden Kationen ist +2 (Cd: $[\text{Kr}]4d^{10}s^2$, Pb: $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2p^2$)/2/. Als Quellen für solche Kationen fungieren die Cd- bzw. Pb- Acetate. Verantwortlich für die

Tabelle 2: Redoxreaktionen, die im Elektrolyt stattfinden, und die entsprechenden Potentiale.

Nummer	Reaktion	Potential E [V]
1)	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,1263/59/
2)	$\text{PbS} + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0,9800/60/
3)	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,4025/61/
4)	$\text{CdS} + 2e^- \rightarrow \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1,2550/62/
5)	$\text{S(s)} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,4470

Ausbeute an Cadmiumsulfid sind zwei Faktoren: die Zugänglichkeit von Ionen bzw. kolloidalem Schwefel in die Poren und die Konkurrenzreaktion zwischen Selbstreduktion der Ionen und Bildung von Cadmiumsulfid.

Der erste Faktor würde dann eine entscheidende Rolle spielen, wenn die Geschwindigkeit von Ionen bzw. Schwefel aus Elektrolyt in die Poren viel langsamer wäre als die Geschwindigkeit der Elektronen über die Arbeitselektrode, die aus leitender ITO-Schicht besteht. Unter Berücksichtigung der bereits angesprochenen Leitfähigkeit des Titandioxids würden die aus dem Elektrolyt ankommenden Spezies sofort an der äußeren Oberfläche des Titandioxids reduziert. Um solche Einflüsse zu vermindern wurde eine spezielle Art der elektrochemischen Abscheidung ausgewählt, nämlich die gepulste Abscheidung.

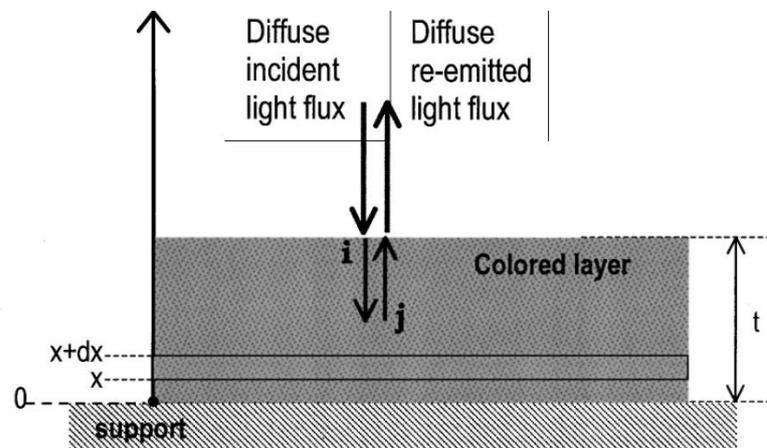
Der zweite Faktor beinhaltet eine Konkurrenzreaktion, die sich nicht einfach unterdrücken lässt. Die über ITO- Schicht gelieferten Elektronen können entweder das kolloidale Schwefel

zu einem zweiwertigen Anion reduzieren oder eine Selbstreduktion des Cadmium- bzw. Bleianions auslösen.

2.5. UV/VIS Spektroskopie

Beim Durchstrahlen einer Probe mittels eines Elektronenstrahls werden unterschiedliche Effekte wie Streuung, Absorption oder Reflexion beobachtet. Solche Materialien, die die Intensität des Lichtes beim Passieren der Probe enorm reduzieren, werden als intensive Lichtstreuher bezeichnet/63/. Die optischen Eigenschaften solcher Materialien wurden ausführlich von Stock, Bruce, Gurevich, Kubelka, Munk und Smith untersucht. Als allgemeingültige Theorien gelten die Überlegungen von Gurevich, Kubelka und Munk.

Die Reflexion ist definiert als Verhältnis des einfallenden und reflektierten Lichtes einer vorgegebenen Wellenlänge. Sie beschreibt also die Kapazität einer Probe den einfallenden Energiestrom zu reflektieren. Beim Erstellen eines Reflexionsspektrums wird die Reflexion (R) gegen die Wellenlänge (λ) aufgetragen. Die Reflexion wird durch das einfallende Licht und den Detektor beeinflusst. Dies ist die Ursache für den Einsatz einer Ulbricht- Kugel, welche die Lichtquelle- Probe- Detektor- Anordnung vorgibt Im Jahr 1931 wurde



$$\begin{aligned}
 i_x &= i_{x+dx} - i_{x+dx} \cdot (k+s) \cdot dx + s \cdot j_x \cdot dx & \Leftrightarrow & \quad -di = -(k+s) \cdot i \cdot dx + s \cdot j \cdot dx \\
 j_{x+dx} &= j_x - j_x \cdot (k+s) \cdot dx + s \cdot i_{x+dx} \cdot dx & \Leftrightarrow & \quad +dj = -(k+s) \cdot j \cdot dx + s \cdot i \cdot dx
 \end{aligned}$$

Abbildung 12: Einwirkung eines Lichtstrahls bei einer diffusen Reflexion. Die Grundüberlegungen zu einer Kubelka- Munk Theorie.

von Kubelka und Munk/63/ ein System mit verschiedenen Differentialgleichungen vorgeschlagen, welches die Lichtausbreitung in einer trüben Schicht beschrieb. Dabei wurden (in Übereinstimmung mit der Arbeit von Gurevich/64/) zwei diffuse Ströme beobachtet: einer in die Richtung der Lichtquelle i , der andere in die entgegengesetzte Richtung j (Abbildung 12). Es wurden folgende Annahmen getroffen: die Probe als isotrop und homogen, die Oberfläche als eben, parallel und unendlich anzusehen. Außerdem wurden die Absorptions- k und Streukoeffizienten s als konstant betrachtet und die Polarisation und Fluoreszenz der Probe ignoriert.

$$s = \left(\frac{dj}{d\xi_j} \right)_{j \rightarrow 0}, \quad k = \left(\frac{di}{d\xi_i} \right)_{i \rightarrow 0} - s \quad [31]$$

Aufgrund solcher Überlegungen wurde ein System aus Differentialgleichungen aufgestellt, die über Gesamtdicke t der Schicht integriert werden musste. Kubelka und Munk lösten das Gleichungssystem und erhielten die Reflexionswerte für unendliche Dicke (R_∞) und endliche Dicke (R).

$$R(\lambda) = \frac{\frac{R_0 - R_\infty}{R_\infty} - R_\infty \left(R_0 - \frac{1}{R_\infty} \right) \exp \left[st \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \right]}{\left(R_0 - R_\infty \right) - \left(R_0 - \frac{1}{R_\infty} \right) \exp \left[st \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \right]} \quad [32]$$

Als R_0 wird die Reflexion des Substrates bezeichnet. Die Gültigkeit von R_∞ breitet sich auch auf die Schichten aus, die das Substrat nur leicht bedecken. Somit wird aus der oberen Gleichung das Verhältnis zwischen k und s bestimmt.

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{R_\infty} \quad [33]$$

Diese Gleichung wird als Kubelka- Munk- Funktion bezeichnet.

Die Messung der diffusen Reflexion erfolgt in einer so genannten Ulbricht- Kugel (Abbildung 13). Das Innere der Ulbricht- Kugel ist mit möglichst perfekt diffus remittierenden Beschichtung (Ba_2SO_4) versehen. Somit wird im gesamten Spektralbereich der gleich hohe Remissionsgrad vermessen. Bei einer Strahlung durch die Öffnung, entsteht an allen Stellen

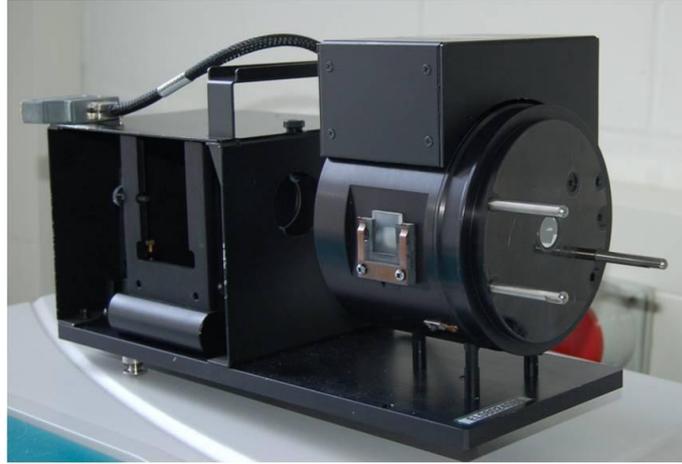


Abbildung 13: Ulbricht- Kugel zur Messung der diffusen Reflexion in einem UV/VIS Spektrometer.

der Kugelwand die gleiche Bestrahlungsstärke E_{Ind} . Die direkte Bestrahlung muss ausgeschlossen werden. Eine solche Bestrahlungsstärke kann über die Fläche der Kugel A , den Remissionsgrad p und den Strahlungsfluss Φ berechnet werden/65/.

$$E_{\text{ind}} = \frac{\Phi}{A} \cdot \frac{p}{1-p} \quad [34]$$

2.6. Photokatalyse

In der Photokatalyse wird ein aus dem elektronischen Grundzustand angeregtes Elektron eines Halbleiters auf die äußere Oberfläche der Probe befördert und nimmt an der Reduktion teil. Gleichzeitig wandert ein Loch, der auch nach der Anregung entsteht, zu der Oberfläche und nimmt an der Oxidation teil. Die an der Oberfläche des Halbleiters liegenden Moleküle (meistens organischer Natur) werden durch die oben beschriebenen Redoxvorgänge zerstört. Leider geschehen solche Ereignisse nur in einem idealen Fall. Viele Faktoren wie Rekombination der Elektronen, Beschaffenheit des Halbleiters, Anregungsenergie, Lage der Bandkante, Art der photokatalytischen Reaktion usw. beeinflussen bzw. stören sogar die photochemische Ausbeute einer Photoreaktion.

Der erste Elektronentransfer, der vom Valenzband von Titandioxid (VB_{TiO_2}) in das Leitungsband (LB_{TiO_2}) stattfindet, kommt nur dann zustande, wenn die eingestrahelte Energie groß genug ist um die Zone zwischen den beiden Bändern zu überwinden. Die Materialien, die solch eine durch ein Elektron passierbare Bandlücke aufweisen, werden als Halbleiter

bezeichnet. Außerdem sind noch Leiter und Isolatoren bekannt. Als Isolator wird

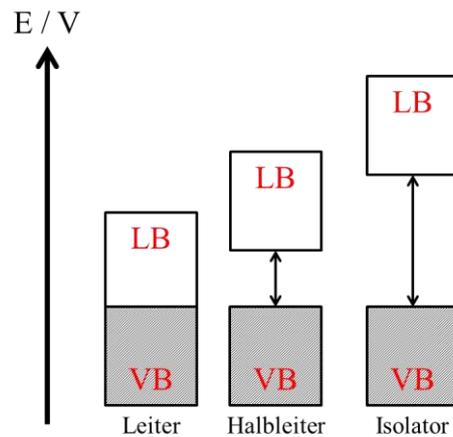


Abbildung 14: Unterschiede in der Lage der Bandkanten eines Leiters, Halbleiters und Isolators/2/.

ein Material bezeichnet, welches eine zu große Bandlücke aufweist. Somit ist ein Elektronentransport unterbunden (Abbildung 14). Bei dem Leiter ist der VB mit dem LB verbunden (eine so genannte Überlappung ist gegeben). Aus diesem Grund kommt es zur Transfer der Elektronen ohne Einwirkung der äußeren Quelle (das Licht). Im weiteren Verlauf werden nur die Halbleiter betrachtet. Die Bandlücke wird durch die Elektronenpaarbindung hervorgerufen. Sie kann vereinfacht und der Annahmen der Einfachbindung mit einem Schema des Orbitalbildes erklärt werden. Durch Hybridisierung der s - und p - Orbitale werden sp^3 - Hybridorbitale gebildet, die durch die Überlappung benachbarter Orbitale zu je einem bindenden (σ) und einem antibindenden (σ^*) Orbital führen

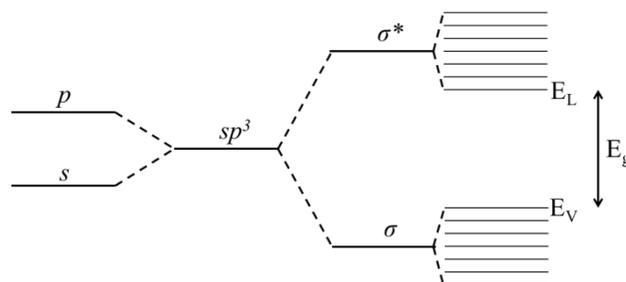


Abbildung 15: Aufspaltung der d - Orbitale, die für die Entstehung der Bandkante verantwortlich ist.

Der Energieunterschied zwischen der maximalen Bandlücke entspricht der maximalen Energielücke (Abbildung 15). Da die einzelnen Zustände nicht nur zwischen Paaren wechselwirken, sondern eine größere Reichweite besitzen, werden die Zustände im

Festkörper in Bänder aufgespalten. Das Band, das vom bindenden Orbital herrührt, wird als Valenzband bezeichnet und ist bei $T=0\text{ K}$ vollständig besetzt. Das Band, das vom antibindenden Zustand entsteht, wird als Leitungsband genannt. Die Leitfähigkeit der Halbleiter ist stark temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur werden mehr Ladungsträger generiert. Generation und Rekombination bilden ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht. Bei Halbleitern gibt es zwei verschiedenen Leitungsprozesse: die Defektelektronen- und Eigenleitung. Mit der ansteigender Generation der Ladungsträger werden mehr Elektronen in das Leitungsband angehoben. Die Elektronen verbleiben dort als freie Ladungsträger. Zurück bleibt ein freier Zustand im Valenzband, ein Loch. Durch die Umlagerungsprozesse in einem Valenzband wird eine Leitung (Ladungstransport der Löcher) ermöglicht. Ein solcher Prozess wird als Eigenleitung oder intrinsische Leitung bezeichnet. Die Rate dieses Prozesses ist allerdings gering. Um die Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Reduzierung der Temperaturabhängigkeit zu steigern, werden die Halbleiter dotiert.

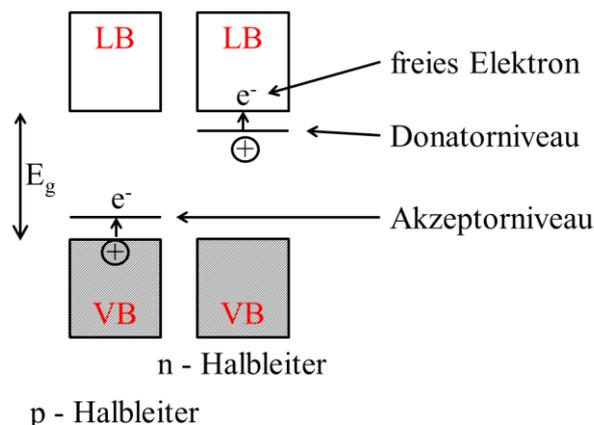


Abbildung 16: Schematische Darstellung eines p- und n-Halbleiters. Beim Titandioxid handelt es sich um einen n-Verbindungshalbleiter.

Dabei wird ein Fremdatom (Donator / n- Dotierung / meistens 5. Hauptgruppe oder Akzeptor / p- Dotierung / meistens 3 Hauptgruppe)/66/ in die Gitterstruktur eingebracht. Somit wird bewirkt, dass ein Überschuss oder Mangel an Elektronen vorhanden ist. Durch die Dotierung entstehen neue Energieniveaus innerhalb der Bandlücke in der Nähe des Valenzbandes oder Leitungsbandes. Schon die geringe Änderung der Energie führt zu einem Ladungstransport im Kristall. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ändert sich durch das Dotieren signifikant. Schon bei niedrigen Temperaturen steigt die Leitfähigkeit stark an. Erst bei hohen Temperaturen setzt sich die Leitfähigkeitserhöhung durch die nun dominierenden

Eigenleitungsprozesse durch. Das Titandioxid ist ein so genannter n- Verbindungshalbleiter. Beim Bestreben aus einem Bulk- Material die nanoskaligen Teilchen

Tabelle 3: Vergleich zwischen Leiter, Isolator und Halbleiter. Die signifikanten Unterschiede in der Leitfähigkeit und dem Widerstand sind aus der Tabelle abzuleiten.

	elektrische Leitfähigkeit k in $(\Omega\text{m})^{-1}$	spezifischer Widerstand p in (Ωm)	Material/ Elemente	Bandlücke
Leiter	$k > 10^5$	$p < 10^{-5}$	Ag, Cu	---
Halbleiter	$10^{-7} < k < 10^5$	$10^{-5} < p < 10^7$	CdS, WO ₃	1,2 – 4,0 eV
Isolator	$k < 10^{-7}$	$p > 10^7$		> 4,0 eV

herzustellen, ergibt sich ein Problem, das sich insbesondere bei photokatalytischen Anwendungen nachteilig auswirkt: ein so genannter Größenquantisierungseffekt. Jedes Halbleitermaterial besteht aus besetzten und unbesetzten Energieniveaus. Aus der organischen Chemie sind die LUMO (das niedrigste besetzte Orbital) und HOMO (das höchste unbesetzte Orbital) bestens bekannt. Beim Vergleichen verschiedener Arten der Verbindungen (Bulk, Halbleiter und Q- size Teilchen) ergibt sich die folgende Überlegung: die Verringerung der Partikelgröße führt gleichzeitig zur Erhöhung der Bandlücke. Der Abstand zwischen VB und LB wird also größer. Und genau diese Auswirkung wird in der Photokatalyse als Störungsfaktor interpretiert. Beim Cadmiumsulfidteilchen, das als Bulk- Material eine Bandkante von 2,4 eV aufweist und somit attraktiv für die Photochemie im sichtbaren Bereich ist, erfährt die Bandenergie beim Übergang in Nanobereich eine Steigerung. Daraufhin erhöht sich die Anregungsenergie, die zu dem elektronischen Transfer von VB zum LB benötigt wird; eine so genannte Blauverschiebung findet statt. Beim Cadmiumsulfid liegt die Untergrenze bei 8 nm/67/ und bei TiO₂ liegt die Grenze bei $d < 3$ nm/68/.

Die ersten theoretischen Überlegungen bezüglich des Quantisierungseffektes wurden von Brus/69/ veröffentlicht. Nach der Lichtanregung in einem Kristall kommt es zur Bildung eines Elektron- Loch Paares, welches der Coulomb Wechselwirkung ausgesetzt ist. Ein solches Paar bildet den so genannten Exziton, der gewöhnlich niedrige Bindungsenergien ($< 0,03$ eV) aufweist und große Radien besitzt. Unter der Berücksichtigung der reduzierten, effektiven

Masse ($m^* = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_l} \right)^{-1}$), die aus den effektiven Massen des Elektron und Lochs entsteht,

kann die Energie des ersten angeregten Zustandes für den Exziton bestimmt werden.

$$E(R) = E_g + \frac{h^2}{8m_0m^*R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad [35]$$

mit E_g : Energie der Bandkante, m_0 : die Masse des Elektrons im Vakuum, m^* : die effektive Masse, R : der Radius, ϵ : dielektrische Konstante

Diese Gleichung besagt, dass die Energie von Exziton im Falle einer Verringerung des Teilchenradius zunimmt.

Der oben beschriebene Größenquantisierungseffekt spielt nur bei CdS- Teilchen eine entscheidende Rolle; im Falle des Titandioxids wird er vernachlässigt und deswegen nicht

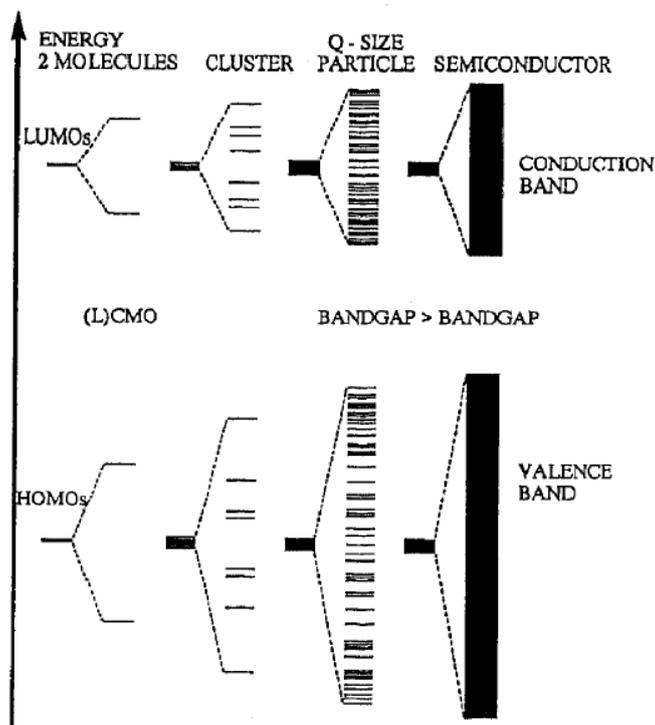


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Molekülorbital- Modells für das Wachstum der Partikeln/70/.

ausführlicher diskutiert. Die Kombination des Titandioxids mit einem Halbleiter (Sensibilisator), der eine Bandkante im sichtbaren Bereich des Lichtes besitzt, ergibt eine ideale Möglichkeit das sichtbare Licht als Energiequelle einzubeziehen. Angesichts der Tatsache, dass das sichtbare Licht im Vergleich zum ultravioletten Licht etwa eine 10- fache Menge des Sonnenlichtes ausmacht, bleibt solche Kombination eine wichtige Zielsetzung vieler Wissenschaftler. Nicht nur die Bandkante selbst sondern auch ihre Lage muss bei der

Auswahl eines Sensibilisators berücksichtigt werden. Es gibt vier Grenzfälle, die in Abbildung 18 dargestellt werden. Abbildung 18 veranschaulicht eine Situation, bei der ein Elektron eines Halbleiters mit einer Wellenlänge $\lambda > 400$ nm angeregt wird. Das Elektron gelangt in das Leitungsband des Halbleiters und hat nun 2 mögliche Wege, Weg a) und Weg c). Dabei wird angenommen, dass keine Rekombination stattfindet. In beiden Fällen liegen die jeweiligen Leitungsbander des Titandioxids unter LB des Halbleiters (Reduktionsvorgang). Dies ermöglicht den Übergang, der mit der Freisetzung von Energie verbunden ist. Die Wege b) und d) kommen deswegen nicht in Betracht, da ihre Leitungsbander höhere Energien als das LB des Halbleiters aufweisen.

Der Weg c) gibt die Position der Bänder wieder, die bei der Kombination zwischen TiO_2 und CdS vorliegt. Somit ist ersichtlich, dass die Kombination beider Katalysatoren unter Einwirkung von sichtbarem Licht nur für Reduktionsvorgänge eingesetzt werden kann. Das Oxidationsvermögen ist gering. Es gibt nicht sehr viele photokatalytisch attraktive Verbindungen, die als Schadstoffe angesehen werden und eine Reduktion eingehen. Die

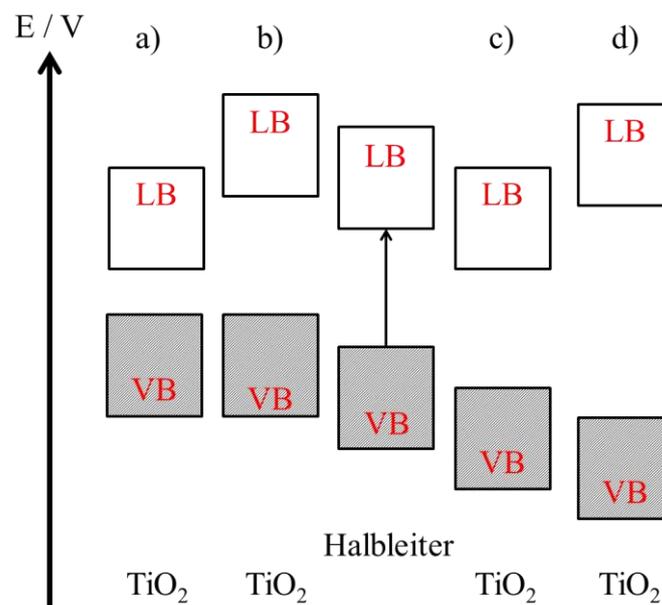


Abbildung 18: Vier Grenzfälle, die die Imprägnierung eines Halbleiters mit TiO_2 hervorbringen. Die angeregten Ladungsträger des Halbleiters besitzen somit die unterschiedlichen Redoxfähigkeiten. Als Halbleiter im Falle a) kann KTaO_3 , b) – WO_3 , c) – CdS und d) – FeTiO_3 /71/ fungieren.

meisten Verbindungen, insbesondere die organischen Substanzen wie Ethanol und DCA oder Farbstoffe wie Metylenblau und Rhodamine B, unterliegen einer Oxidation oder ihre Flachbandpotentiale befinden sich oberhalb der Leitungsbandes von Titandioxid.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten flüssigen Reaktionen wurde die photokatalytische Aktivität des TiO_2 mittels der Gasreaktion (NO -Oxidation, Abbildung 19) und der festen Reaktion (Oxidation des Methylstearats) überprüft. In beiden Fällen konnte keine Aktivität

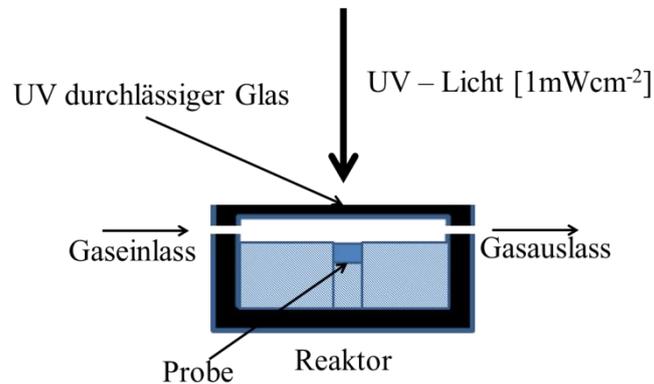


Abbildung 19: Gasreaktor für die photochemische Reaktion bei NO_x -Oxidation.

festgestellt werden. Die Gründe sind unterschiedlich: während bei einer gasförmigen Reaktion das Verhältnis zwischen dem an der Probe wirkendem Gas (NO) und der Fläche des Katalysators (aktive Zentren, Kontaktfläche) verantwortlich ist, bleibt die poröse Struktur des Katalysators bei allen festen (mit Vorsicht anzuwenden, weil Methylstearat eine sehr viskose Substanz ist) Reaktionen ein Problem. Dabei wird ein Stoff wie Methylstearat auf den Katalysator aufgetragen und belichtet. Abschließend erfolgt ein Waschvorgang um die Menge abgebauter organischer Substanz (Konzentrationsdetektion über GZ) zu bestimmen. Leider verbleibt der Methylstearat in den Poren. Somit wird die Auswertung verfälscht.

Unter solchen Vorbedingungen wird die photokatalytische Aktivität des TiO_2/CdS -Katalysators mittels der Reduktion von Methylviologen kontrolliert.

Außerdem benötigen die gasförmigen photokatalytischen Reaktionen und solche, bei denen die Substanzen in fester Form vorliegen, eine weitgehende Optimierung beim Einsatz eines sehr dünnen TiO_2 -Filmes als Substrat im Vergleich zu pulverartigen Proben.

Um die Prozesse, die sowohl im Inneren als auch auf der Oberfläche eines Halbleiters ablaufen, verstehen zu können, wird eine genaue Analyse (der Mechanismus) einer photochemischen Reaktion am Beispiel des Titandioxids mit Methylviologen (MV^{2+}) präsentiert. Der photoelektrochemische Mechanismus kann in folgenden Schritte aufgeteilt werden: Bildung der Ladungsträger durch den Photon, Rekombination der Ladungsträger, erste Oxidation mit den Valenzlöchern, erste Reduktion mit den Leitungselektronen, weitere thermische und photokatalytische Reaktionen und Abfangen der Elektronen durch Ti^{3+} und

der Löcher durch Ti- OH- Gruppe. Mit anderen Wörtern werden die Elektronen des Titandioxids, die sich im Valenzband aufhalten, mit dem UV- Licht angeregt. Dabei entstehen die so genannten Elektronen- Loch Paare (Exziton). Das Elektron bewegt sich in die Richtung des Leitungsbandes, in dem definitionsgemäß ein Elektronenmangel besteht. Währenddessen verbleibt das Loch im Valenzband und nimmt an der Oxidation teil. An dieser Stelle ist anzumerken, dass das Elektron- Loch Paar zur Rekombination neigt, da ein Zustand niedrigster Energie (E_{MIN}) vom System angestrebt wird. Die Rekombination bewirkt die Verringerung der Photoneneffizienz und somit das Absenken photokatalytischer Aktivität. Ein Teil der Elektronen und Löcher, die keine Rekombination eingegangen sind, wandern auf die Oberfläche des Katalysators (etwa 10 % angeregter Elektronen), an der die entsprechende Redoxprozesse stattfinden/72/. Im ersten Schritt wird TiO_2 angeregt, die Schritte 2 und 3

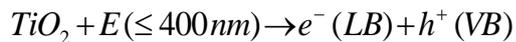
primäre Prozesse	charakteristische Zeit	Schritte
$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow h_{\text{VB}^+} + e_{\text{CB}^-}$	fs	1
$h_{\text{VB}^+} + \equiv \text{Ti} - \text{OH} \rightarrow \equiv \text{Ti} - \text{OH}^{\bullet+}$	schnell (10 ns)	2
$e_{\text{CB}^-} + \equiv \text{Ti} - \text{OH} \leftrightarrow \equiv \text{Ti} - \text{OH} / e_{\text{Tr}}^-$	GG (100 ps)	3
$h_{\text{VB}^+} + \equiv \text{Ti} - \text{OH}^{\bullet+} \rightarrow \equiv \text{Ti} - \text{OH}$	schnell (10 ns)	4
$e_{\text{CB}^-} + \equiv \text{Ti} - \text{OH} / e_{\text{Tr}}^- \rightarrow \equiv \text{Ti} - \text{OH}$	langsam (100 ns)	5
$\equiv \text{Ti} - \text{OH}^{\bullet+} + \text{Red} \rightarrow \equiv \text{Ti} - \text{OH} + \text{Red}^{\bullet+}$	langsam (100 ns)	6
$\equiv \text{Ti} - \text{OH} / e_{\text{Tr}}^- + \text{Ox} \rightarrow \equiv \text{Ti} - \text{OH} + \text{Ox}^{\bullet+}$	sehr langsam (ms)	7

beinhalten das Festfangen der Ladungsträger im TiO_2 , bei den Schritten 4 und 5 findet die Rekombination statt und die Schritte 6 und 7 fassen die Redoxvorgänge zusammen. Es ist deutlich zu erkennen, dass hier zwei Konkurrenzreaktionen ablaufen: die erste zwischen den abgefangenen und zur Rekombination geeigneten Ladungsträgern, die zweite zwischen jenen, die an der Rekombination und der Redoxreaktionen teilnehmen möchten. Die Zeit, die ein Elektron oder ein Loch benötigen um auf die äußere Oberfläche zu gelangen, ist durch das Ficksche Diffusionsgesetz definiert. Dabei steht die Zeit in direkter Proportionalität zum Durchmesser des Teilchens.

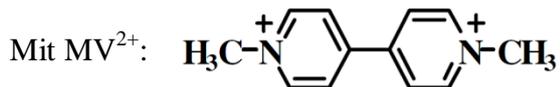
$$\tau_{Tr} = \frac{d^2}{4\pi^2 D} \quad [36]$$

Unter der Annahme, dass der typische Wert für die Diffusion (D) bei etwa $0,1 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ liegt und d etwa 20 nm beträgt, dauert der Transport eines Partikels ungefähr 1 Pikosekunde. Dieser Wert ist viel kürzer als die Werte für die Rekombination, somit erreichen viele Ladungsträger die äußere Oberfläche, bevor sie rekombinieren.

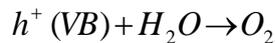
Schritt 1:



Schritt 2:



Schritt 3:



Im den Schritten 2 und 3 sind jeweilige Redoxvorgänge beschrieben. Methylviologen ist ein ausgezeichneter Elektronenakzeptor aber auch nur dann, wenn kein Sauerstoff in der Lösung vorhanden ist. Die Affinität die Elektronen abzufangen ist beim Sauerstoff stärker als beim Methylviologen ausgeprägt. Somit wird in einer anaeroben Umgebung das Methylviologen mittels eines Katalysators zum Methylviologenradikal reduziert. Der Reduktionsvorgang ist durch die Farbänderung einer mit dem Methylviologen versetzten Lösung gekennzeichnet. Dabei verändert sich die Farbe der Lösung von farblos zu blau. Die blaue Verfärbung bleibt solange bis eine Spur des Sauerstoffs in die Lösung gelangt. Somit kann das Gleichgewicht, das im normalen Fall (O_2 ist vorhanden) auf der Seite der Edukte liegt, durch sauerstofffreie Bedingungen auf die Seite des Produktes verschoben werden.



Abbildung 20: Zwei Ampullen, die für die Photokatalyse mit MV^{2+} präpariert wurden. In beiden fand die Reduktion statt, die über eine Farbwechsel (farblos \rightarrow blau) zu sehen ist. Die Abtrennung der Spitze der rechten Ampulle bewirkte sofortige Rückgewinnung von Methylviologen.

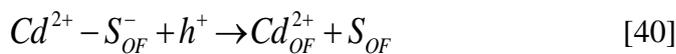
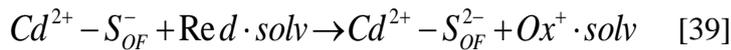
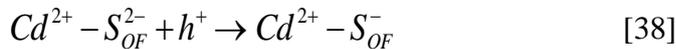
2.6.1. Photokorrosion

Ein großer Nachteil bei der photokatalytischen Anwendung des Cadmiumsulfids ist nicht nur seine Giftigkeit sondern auch seine korrodierenden Eigenschaften. Die Korrosion kann als langsame „Zeitbombe“ angesehen werden, die zur Selbstzerstörung des Halbleiters beiträgt. Bei der Messung des Photostroms bei den Halbleitern wie CdS, CdSe und GaP wurde von Gerischer folgende Anomalie festgestellt: das Redoxpotential der Zelle ist während der Bestrahlung nie an den Nullpunkt gelangt (Gleichgewicht)/73/. Die Ursache lag in der Anwesenheit der Korrosion.

Die Untersuchung mit CdS zeigte die Abnahme des Photostroms in Abhängigkeit von der Zeit. Solche Abnahme wurde durch Bildung des Schwefels an der Oberfläche nach folgender Gleichung verursacht



Diese Reaktion steht in direkter Konkurrenz zu der Grenzflächenreaktion, die zwischen dem Loch und dem zu reduzierenden Molekül ($h_{OF}^+ + Red \rightarrow Ox^+$) abläuft. Somit kann der Korrosionsvorgang folgendermaßen beschrieben werden.



Bei einer erweiterten Betrachtung der Instabilität des Halbleiters während Photokorrosion bzw. elektrochemischer Korrosion wird zwischen dem anodischen und kathodischen Zerfall unterschieden. Der ideale und stabile Fall (nicht bekannt) ist nur dann gegeben, wenn das Reduktionspotential über dem Leitungsband (mehr negativ) und das Oxidationspotential unter dem Valenzband (mehr positiv) liegen (Abbildung 21a)). Unter diesen Bedingungen haben die Elektronen und Löcher nicht genügend Energie, um an der Korrosionsreaktion teilnehmen zu können. Im Falle b) ist das System weder gegen kathodischer noch anodischer Zerfall stabil, c) – stabil gegen kathodischer, instabil gegen anodischer Zerfall, d) – stabil gegen anodischer, instabil gegen kathodischer Zerfall/74/. Solche Überlegungen

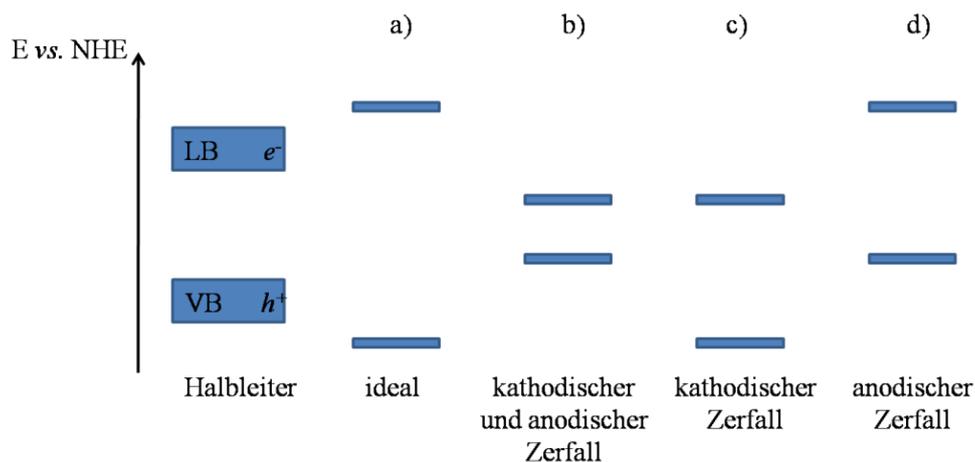


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Lage von Potentialen, die zur der Korrosion des Halbleiters beitragen. Der Fall a) wird als ideal angesehen, der Fall b) als absolut nicht ideal, der Fall c) ist gegen anodischer Zerfall stabil und der Fall d) ist gegen kathodischen Zerfall stabil.

führen zur Annahme, dass das Redoxpotential einer Reaktion mit dem Zerfallspotential des Halbleiters verglichen werden muss. Abbildung 22 stellt zwei Grenzfälle vor, die die beiden Konkurrenzreaktionen miteinander vergleichen.

Im Falle a) liegt das Zerfallspotential (E_Z) über dem Reaktionspotential (O_2 / OH^-), somit ist der Energiegewinn nur dann größer, wenn das Loch aus VB in E_Z übergeht. In b) ist der Potentialunterschied zwischen dem Reaktionspotential und VB größer, entsprechend ist die Entwicklung von Sauerstoff bevorzugt/75/.

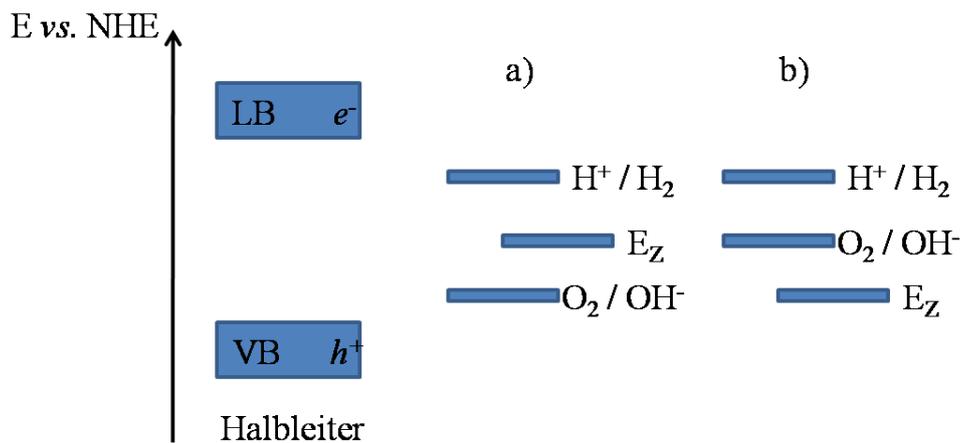


Abbildung 22: Mögliche Konkurrenzreaktion um das freies Loch (h^+). Im Falle a) ist der Energiegewinn größer bei der Zerfallsreaktion, im Falle b) ist die Bildung von Sauerstoff bevorzugt.

3. Praktische Methoden

3.1. Probenvorbereitung für das TEM

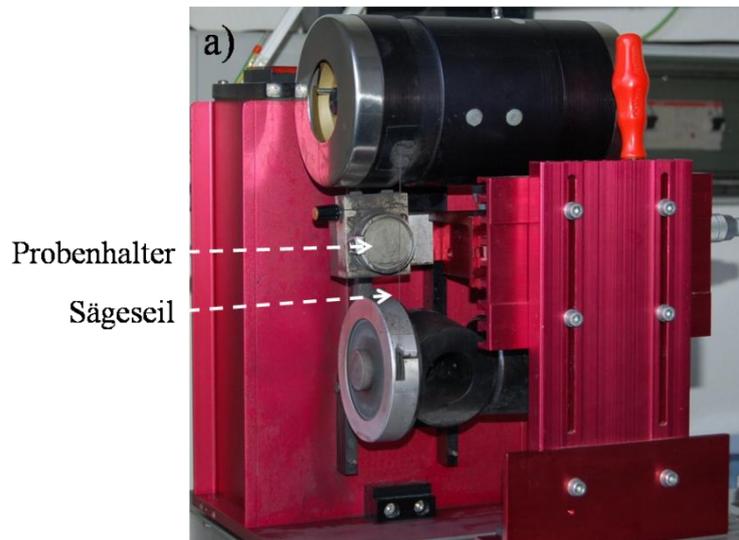


Abbildung 23: Sägemaschine, die die Glas/Si- Probe auf 3 x 5 mm Stücke zersägt. Der erste Schritt bei der Vorbereitung der Probe.

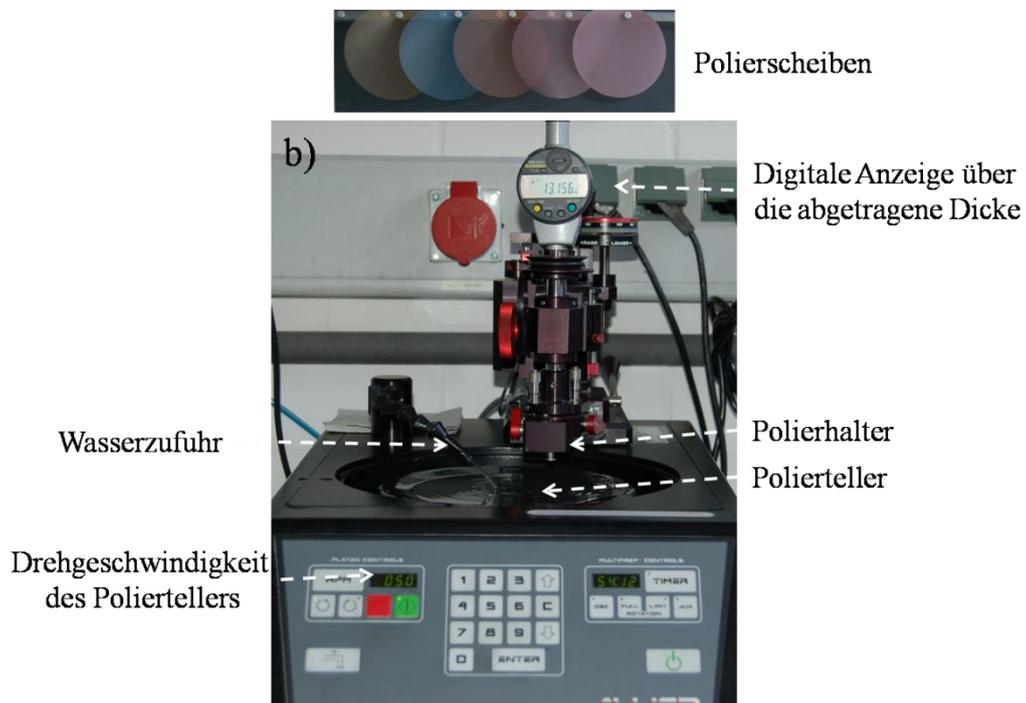


Abbildung 24: Multiprep für das Polieren der Probe mit Diamantscheiben bis einer bestimmten Dicke von 20 μm .



Abbildung 25: Apparat, welches zum Dünnen der Probe benutzt wird. Mittels eines Argonstrahls wird die Probe bis zu einer Dicke von 100 - 150 nm ausgedünnt. Dabei wirkt der Argonstrahl von Ober- und Unterseite auf die Stelle zwischen Glas und Gegenkörper (PIPS Gatan).

Wie schon im Kapitel Mikroskopie erwähnt wurde, muss die Probe, die am TEM angeschaut wird, eine Dicke von etwa 100 nm aufweisen. Aus diesem Grund wird die Probe in 4 Schritten aufbereitet. Zuerst wird auf die Probe ein Gegenkörper aufgeklebt; in meisten Fällen handelt es sich um Silicium. Silicium wird aufgrund seiner dunklen Farbe verwendet. Die Verklebung wird mit einem Kleberharz vorgenommen, der Temperatur-, Wasser- und Acetonbeständig ist. Bei der Verklebung muss unbedingt auf die Seite der Probe geachtet werden (auf der ITO- Seite wird CdS abgeschieden). Die beiden verklebten Teile werden in einem Presszeug auf etwa 150 °C – 170 °C gebracht. Der Harz, der in flüssiger Form vorlag, wird bei dieser Temperatur fest und hält somit die Probe mit Silicium.

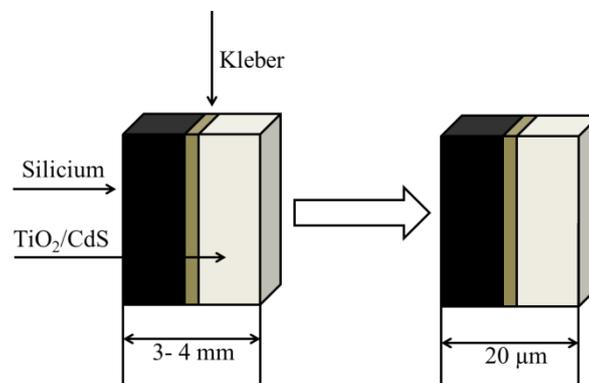


Abbildung 26: Schematische Darstellung des Dünnvorgangs. Silicium wird als Gegenkörper aufgeklebt um die Probe während der Präparation sichtbar zu halten.

Im weiteren Schritt ist das Zuschneiden der Probe auf eine Größe von etwa 3 x 4 mm vorgesehen. Dies geschieht mit Hilfe einer Säge. Nach dem Sägen werden kleine Quader erhalten, die im weiteren Schritt bis zu einer Dicke von 20 µm poliert werden. Die Politur findet unter Verwendung der Polierscheiben in einem MultiPrep statt. Die Polierscheiben sind mit Diamanten verschiedener Prägung versehen. Dadurch wird eine feine Politur der Probe gewährleistet. Nach dem Polieren wird der letzte Schritt des Dünnvorgangs durchgeführt. Die dünne Probe wird auf einen Kupferträger aufgeklebt und mit den Argonionen bis zu einer Elektronentransparenz ausgedünnt. Nach der Behandlung mit dem Argonstrahl ist die Probe für das TEM fertig.

3.2. TiO_2/CdS Synthese

Mittels Messlöffel werden 1,79 g [0,00034 M] eines PE103- Polymers in eine 60 ml PVC Flasche gegeben. Anschließend werden 44,27 ml Ethanol [0,26 M] und 1,71 g Wasser hinzugefügt. Die entstandene Lösung wird auf eine Rührplatte gestellt und gerührt. Währenddessen werden 3,6 g des Titanchlorids [0,037 M] aus einer $TiCl_4$ - Flasche mit einer Spritze 3 entnommen und langsam in die Lösung zugegeben. Die Spritze muss nach der Entnahme der benötigten Menge an $TiCl_4$ umgehend in die Lösung eingetaucht werden. Nach der Zugabe des Titanchlorids verfärbt sich die Lösung (leichte gelbe Färbung) und wird warm (Hydrolyse). Zwei Stunden lang wird die gelartige Substanz gerührt und dann 2 Stunden gealtert. Der Alterungsprozess kann aber auch über die Nacht in einem Kühlschrank ablaufen. Das so hergestellte Sol ist 1 - 2 Monate stabil.

In einem dip coater findet der nächste Schritt der Synthese statt. Die ITO- Filme (4 x 1,5 cm) werden im Inneren des Gerätes an einer Halterung platziert (Abbildung 27). Unter dem Film wird ein Gefäß mit TiO_2 - Sol positioniert. Anschließend wird die Tür zugemacht und das Programm gestartet. Der Vorteil dieses dip coaters im Vergleich zu älteren Modellen ist die Möglichkeit nicht nur die Geschwindigkeit des Filmes beim Herausziehen aus dem Sol einzustellen sondern auch die Kontrolle über die Temperatur und die Feuchtigkeit im Inneren des Gerätes. Alle diese Parameter spielen eine entscheidende Rolle bei der Reproduzierbarkeit der Filme. Standardgemäß werden die Feuchtigkeit von 15% und die Temperatur von 20 °C eingestellt. Die Ziehgeschwindigkeit des Filmes wird variiert um

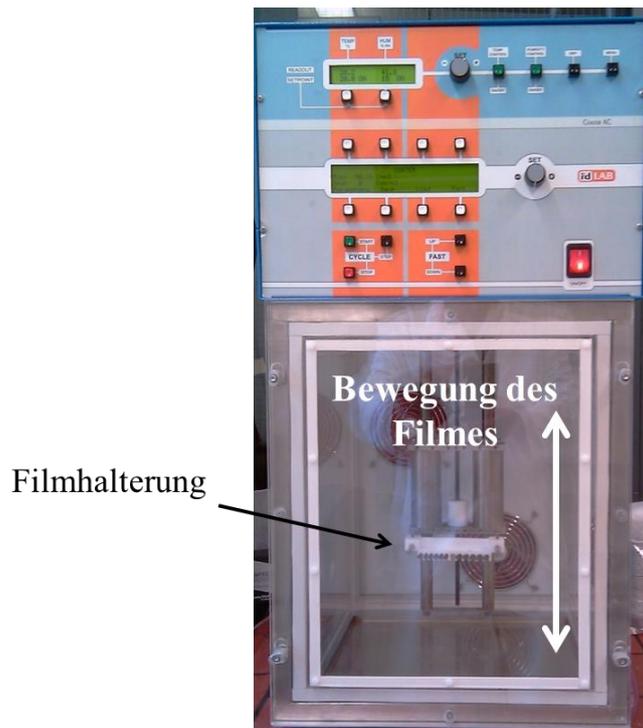


Abbildung 27: dip coater. Aufgrund des abgeschirmten Volumens innerhalb von dip coater kann die Feuchtigkeit und die Temperatur während des Dippens konstant gehalten werden. Der Film wird vertikal unter vorgegebenen Einstellungen in die Lösung eingetaucht.

die optimale Dicke des Filmes zu erreichen. Der darauffolgende Kalzinationsschritt führt zur Entfernung von Ethanol- und Copolymerreste aus dem Film. Die Kalzination findet bei einer Temperatur von 400 °C 4 Stunden lang statt. Die Heizrate liegt bei 1 °Cmin⁻¹. Dieser Schritt bewirkt die Ausbildung der Poren und Kanäle in dem Film und auf der Oberfläche.

Der so entstandene TiO₂- Film unterliegt im Weiteren einer Imprägnierung mit Cadmiumsulfid. 0,3198 g [0,02 M] Cadmiumacetat (CdAc₂*2H₂O; M = 266,53 g mol⁻¹) und 0,0474g [0,005 M] Natriumthiosulfat (Na₂S₂O₃; M = 158,11 g mol⁻¹) werden in 60 ml Wasser aufgelöst. Der pH- Wert wird mittels der konz. HCl auf 2,0 - 2,2 abgesenkt. Die gepulste elektrochemische Abscheidung findet bei einer Temperatur von 40 °C - 70 °C in einem Dreihalsreaktor statt (Abbildung 28). Der leere Reaktor wird in das Wasserbad eingetaucht. Danach wird die Temperatur des Wasserbades langsam erhöht. Die Kontrolle über die Temperatur geschieht mit Hilfe eines Thermometers. Bei etwa 30 °C wird der Elektrolyt in den Reaktor eingefüllt. Auch die Gegenelektrode (Pt - Draht) und die Salzbrücke mit der Referenzelektrode werden positioniert. Die gepulste elektrochemische Abscheidung verläuft statisch, also ohne Rühren. Am Potentiostat AUTOLAB wird das für die Abscheidung

benötigte Programm eingegeben. Die folgende Parameter können während der Abscheidung

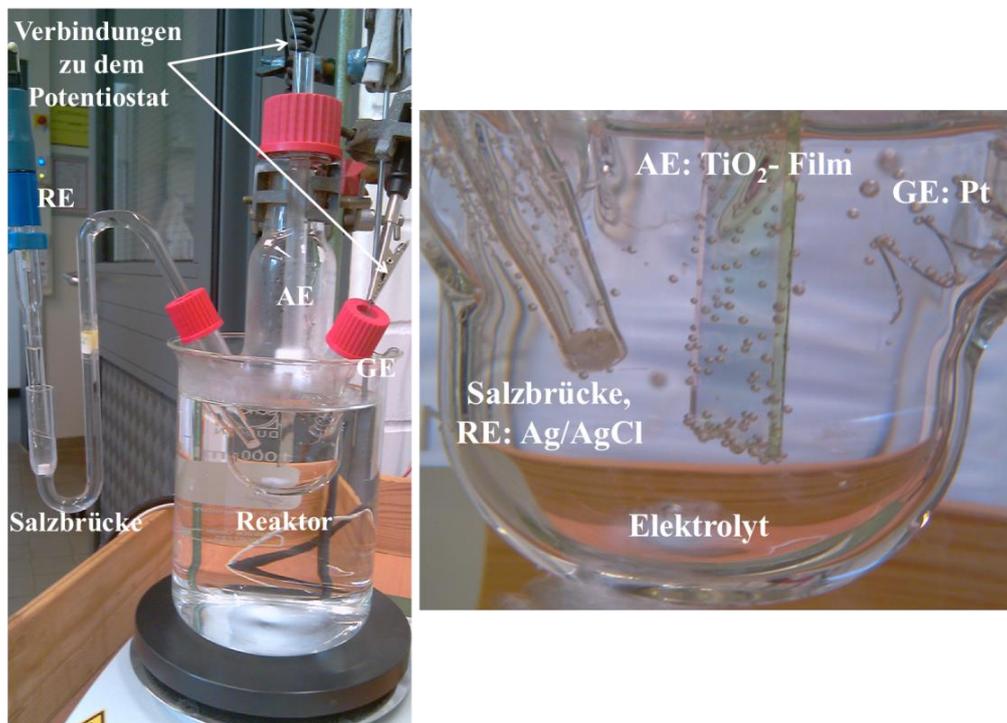


Abbildung 28: Elektrochemische Anordnung zum Abscheiden des Cadmiumsulfids oder Bleisulfids. Der Aufbau besteht aus dem Reaktor, der Arbeitselektrode, der Gegenelektrode und über eine Salzbrücke verbundener Referenzelektrode. Die mit ITO beschichtete Seite des Filmes ist immer zu der Referenzelektrode gerichtet. Die Abscheidung findet unter den stationären Bedingungen statt (ohne Rühren).

variiert werden: Abscheidungspotenzial, Temperatur, Pulsfolge, Pulsdauer und Dauer der Pause zwischen den einzelnen Pulsen. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wird der TiO₂- Film in den Elektrolyt eingetaucht und das Programm gestartet. Nach der elektrochemischen Abscheidung folgt eine 10 - 15 minütige Phase in einem Trockenschrank, um den hergestellten Film zu trocknen.

3.3. TiO₂/CdSe Synthese

Die Darstellung des TiO₂- Filmes erfolgt entsprechend der oben aufgeführten Synthese. Als Zusatz wurden die kleinen Mengen (0,036 - 0,36 g) von CdAc₂*2H₂O in das TiO₂- Sol zugeben. Anschließend erfolgt die Kalzination des Filmes bei 400 °C für 4 Stunden.

Die Imprägnierung mit Selen wird nach folgender Methode in einem Rohrofen durchgeführt: H_2Se - Gas wird aus Al_2Se_3 und konz. H_2SO_4 erzeugt und über die Probe geleitet. Aufgrund der Giftigkeit des Gases müssen die entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden. Zuerst erfolgt der Aufbau der für die Reaktion ausgesuchten Glasgeräte: das Kippsche Apparat, Trockenröhre mit P_2O_5 und die Waschflaschen mit konz. H_2SO_4 für die Entsorgung der Überreste von H_2Se . Der H_2Se - Gasstrom wurde mit Argon vermischt.

3.4. TiO_2/PbS Synthese

Die Synthese des TiO_2 - Filmes erfolgt entsprechend der oben aufgeführten Methode. Die elektrochemische Abscheidung des Bleisulfids findet in einem Elektrolyt statt, welcher Bleiacetat und Natriumthiosulfat beinhaltet. 0,0455 g [0,002 M] von Bleiacetattrihydrat ($\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $M = 349,33 \text{ g mol}^{-1}$) und 0,0047 g [0,0005 M] von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wurden in 60 ml Wasser aufgelöst. Die pH Einstellung erfolgte mittels der konzentrierten Salzsäure. Nach dem Einpendeln des pH Wertes auf 2 wurde der Elektrolyt auf 40 °C gebracht. Die Lösung, wie auch im Falle von CdS, wurde während der Abscheidung nicht gerührt. Die Zyklen unterschiedlicher Pulsfolge bei einem konstanten Potential von - 0,85 V wurden abgefahren. Anschließend geschieht die Trocknung des hergestellten Filmes in einem Trockenschrank.

3.5. TiO_2/WO_3 Synthese

Mittels der Sol- Gel Methode wird der TiO_2/WO_3 Film hergestellt. 2 g [0,0093 M] des Wolframchlorids werden in einem Glovebox mit 80 ml Ethanol vermischt. Beim Auflösen des WCl_6 wird die Lösung warm, der Rauch entsteht und die Farbe ändert sich. Die so hergestellte homogene grüne Lösung wird unter dem Rückfluss 24 Stunden lang bei 50 °C gekocht. Der Rückfluss verhindert das Entweichen des Ethanols aus der Lösung. Nach 24 Stunden behält das Sol die grüne Farbe und ist 4 - 5 Wochen unter dem Luftausschuss haltbar. Der WO_3 - Film wird in einem Dip Coater bei Temperatur von 20 °C und Feuchtigkeit von 15 % gezogen. Als Substrat wirkt der kalzinierte TiO_2 - Film auf Glas. Anschließend folgt die Kalzination des TiO_2/WO_3 Filmes bei 400 °C 4 Stunden lang.

3.6. Photokatalytischer Test

Ein Stück (3 x 1 cm) eines TiO_2/CdS - Filmes wird in einem Reagenzglas platziert. In das Reagenzglas wird eine Lösung aus 0,5 ml Methylviologen [0,01 M] und 5,5 ml Ethanol hinzugefügt. Aufgrund der anaeroben Bedingungen während der Reaktion kommt es zur Spülung der Lösung mit dem Argon. Nach etwa 30 Minuten wird das Reagenzglas in einer Sauerstoff / Acetylen Flamme zu einer Ampulle abgeschmolzen. Es ist zu beachten, dass die Lösung ununterbrochen mit Argon gespült werden muss. Danach wird die Ampulle und der darin liegende Film mit sichtbarem Licht ($\lambda > 400 \text{ nm}$) unter der Verwendung zweier Filters bestrahlt. Der erste Filter, ein Cut- Off- Filter GG400, lässt nur das Licht ab 400 nm durch; der zweite, Wasserfilter, lässt keine IR- Strahlung durch. Somit wird eine kontinuierliche Bestrahlung mit dem sichtbaren Licht gewährleistet. Die Einwirkung des Lichtes dauert



Abbildung 29: Abschmelzen der Ampulle verläuft unter der Anwendung des Sauerstoff/Acetylen-Gasgemisches. Die Spüllung der MV^{2+} - Ethanol Lösung erfolgte mit Argon. Die Gasflaschen befinden sich in der Werkstatt des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie in Hannover.

jeweils 5 oder 10 Minuten, danach erfolgt eine spektroskopische Messung der bestrahlten Lösung. Wie schon oben angedeutet wurde, bewirkt die Anwesenheit eines Photokatalysators eine Farbänderung der MV^{2+} - Lösung. Das dabei entstandene Radikal zeigt eine blaue Färbung und somit eine Absorption in einem UV/VIS Spektrometer, die mit der andauernden

Bestrahlungszeit zunimmt. Um die Bildungsrate des MV^+ - Radikals zu bestimmen, werden anschließend die Absorptionsmaxima gegen die Zeit aufgetragen.

3.7. Analysemethode

3.7.1. Bestimmung der Bandkante eines Photokatalysators

Der über die Sol- Gel Methode und elektrochemische Abscheidung hergestellter TiO₂/Sensibilisator Film wird mittels der UV/VIS Spektroskopie analysiert. Dabei werden die optischen Eigenschaften eines solchen Filmes mit der Unterstützung der Ulbricht- Kugel untersucht. Das aufgenommene Spektrum beinhaltet auf der Abszisse die Wellenlänge in nm, auf der Ordinate die $F(R)$ Werte. Diese $F(R)$ - Werte sind der Anhaltspunkte bei der Bestimmung der Bandkante und somit jener Energie, die für den Übergang eines Elektrons verantwortlich ist. Unter der Annahme, dass der Titandioxid einen indirekten Halbleiter darstellt, wird die Bandenergie aus einem $[F(R)hv]^{1/2}$ - E Plot bestimmt. Die Tangente, die anschließend an die so ermittelnde Kurve angelegt wird, liefert den Schnittpunkt mit der Abszisse. Dieser Schnittpunkt ist mit der Bandenergie gleichzusetzen. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte in Abbildung 30 am Beispiel von TiO₂ graphisch erklärt. Im ersten

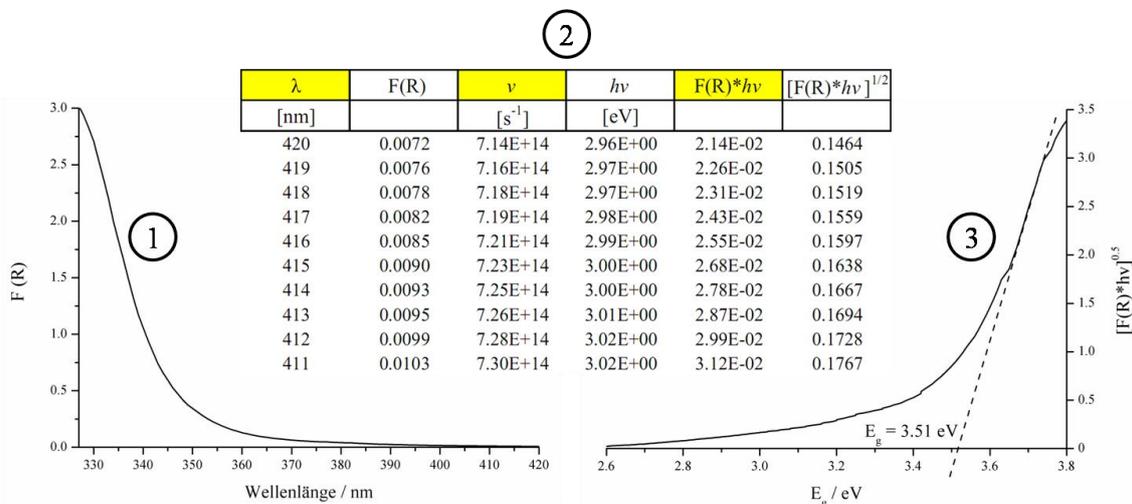


Abbildung 30: Graphische Darstellung der Methode, die zur Bestimmung der Bandkante verwendet wird. Die Auswertung der Daten wird mit ORIGIN ausgeführt.

Schritt wird die nach der Messung erstellte csv- Datei im Origin 8 umgewandelt. Die eingespeicherten Daten werden anschließend umgerechnet. Die Frequenz einer Welle wird mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad [41]$$

mit c : Lichtgeschwindigkeit [ms^{-1}], $\lambda = 350 \text{ nm}$.

Anschließend erfolgt die Bestimmung der Energie, die nicht nur für die Ordinate verantwortlich ist sondern auch als die Abszisse fungiert. Dabei wird die Frequenz (ν) mit dem Planckschen Wirkungsquantum (h) multipliziert und in die Einheit [eV] umgerechnet.

$$E = \frac{h[Js]\nu[s^{-1}]}{10^{-9}} [eV] \quad [42]$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass TiO_2 ein indirekter Halbleiter ist, wird die Wurzel aus $F(R) \cdot h\nu$ gezogen und anschließend gegen E_g aufgetragen (Schritt 3).

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Vorarbeit

Aufgrund des Einsatzes eines dünnen, mesoporösen Titandioxidfilmes als Substrat für die weitere Imprägnierung mit einem anderen Photokatalysator war eine ausführliche Vorarbeit notwendig, um die folgenden Faktoren zu verstehen:

- Art des Sensibilisators
- Methode der Imprägnierung / Dotierung

Am Anfang der Vorarbeit wurde versucht, die Poren des Titandioxidfilmes mit CdSe zu befüllen. Cadmiumselenid eignet sich hervorragend als Photokatalysator ($E_g = 1,7 \text{ eV}/74\%$) unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Als großer Nachteil des Cadmiumselenids haben sich dessen Toxizität und die Handhabung erwiesen. Besonders das bei der Synthese eingesetzte Edukt, Al_2Se_3 , war nicht nur extrem giftig sondern auch extrem instabil. Schon geringste Mengen von Sauerstoff in der Luft bewirkten eine Oxidation von Aluminiumselenid: rotes Selen verteilte sich im Raum, wodurch die Aufbewahrung von Aluminiumselenid unmöglich wurde. Selbst die Lagerung von Aluminiumselenid in einer Glovebox verlangsamte die Oxidation zwar, verhinderte sie aber nicht. Die Lagerung von Al_2Se_3 erfolgte in drei ineinander geschachtelten Plastikflaschen. Die Imprägnierung des Cadmiumselenids mittels einer Gasreaktion ($\text{H}_2\text{Se} [\text{Al}_2\text{Se}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4]$ wurde über die Probe in einem Rohrofen geleitet) versagte aufgrund der inhomogenen Verteilung der Teilchen auf der Oberfläche des Titandioxids. Außerdem war die Reproduzierbarkeit des Filmes unmöglich. Aus diesen Gründen wurden weitere Untersuchungen und Analysen an dem imprägnierten Film nicht mehr durchgeführt.

Als Alternative zum CdSe wurde eine weitere cadmiumhaltige Verbindung ausgewählt, nämlich CdS. Die Bandkante von CdS, die bei 2,4 eV liegt, und die günstige Lage des Leitungsbandes waren ausschlaggebend für die Wahl des TiO_2/CdS - Photokatalysators. Um die Poren des Titandioxids teilweise (die vollständige Ausfüllung der Poren war nicht anstrebenswert) mit CdS zu füllen, wurden verschiedene Methoden eingesetzt. Die Gasreaktion, bei der gasförmiger Schwefelwasserstoff über die Probe in einem Ofen geleitet wurde, sowie CBD Methode mit Thioharnstoff als Schwefelquelle führten zu den

gewünschten Ergebnissen. Die REM- Untersuchungen lieferten aber die Erkenntnis, dass die Entstehung der CdS- Teilchen nur auf der Oberfläche des Titandioxids stattfand. Als Nachteil wirkte sich noch die mangelhafte Reproduzierbarkeit aus. Der Grund für die Bildung der Cadmiumsulfidteilchen auf der äußeren Oberfläche liegt in der Natur der Synthese. Im Falle der CBD Methode liegen die gelösten Teilchen als Ionen (Cd^{2+} und S^{2-}) vor, die erst bei erhöhter Temperatur ($T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$) zu CdS reagieren. Aus Entropie- und Diffusionsgründen ist die CdS- Bildung auf der Oberfläche des Filmes gegenüber der Bildung im Inneren der schwer zugänglichen Poren begünstigt. Andererseits ist die Haftung solcher Partikel mangelhaft und ihre Verteilung inhomogen. In Abbildung 31 ist die Transmission eines reinen und eines mit CdS beladenen TiO_2 - Filmes dargestellt. Der TiO_2/CdS - Film entstand nach 1- stündiger Durchleitung des H_2S - Gases über die Probe. Es ist eine leichte Verschiebung der Bandkante und der Absorption im sichtbaren Bereich festzustellen. Desweiteren wurde

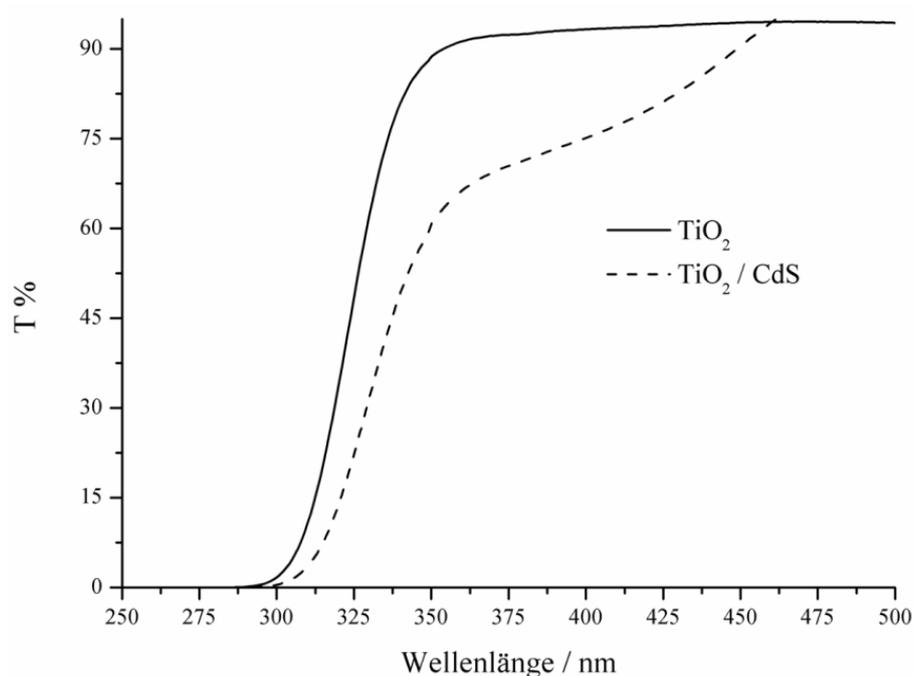


Abbildung 31: Transmission eines reinen und eines mit CdS imprägnierten TiO_2 - Filmes. Bei TiO_2/CdS - Film ist die Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes zu sehen.

eine elektrochemische Abscheidung des Cadmiumsulfids vorgenommen. Diese Methode führte zu einer gleichmäßigen Abscheidung auf der Oberfläche des Titandioxids als auch in seinen Poren. Die Reproduzierbarkeit wurde durch den Einsatz eines Abscheidungsreaktors und Potentiostats sichergestellt. Außerdem war die elektrochemische Abscheidung vom pH Wert des eingesetzten Elektrolyts, der Temperatur, der Konzentration der Edukte und dem

Abscheidungspotential abhängig. Anhang der möglichen Variation (Optimierung) aller Einflussfaktoren wurde entschieden, die elektrochemische Abscheidung als Imprägnierungsmethode anzuwenden. Die Auswirkung, die diese Methode auf die Imprägnierung des Cadmiumsulfids und Bleisulfids hat, wird im nächsten Kapitel eingegangen.

Als photokatalytische Tests unter sichtbarem Licht wurden die Oxidation von NO_x , der Zerfall von Dichloressigsäure und die Oxidation von Methylstearat gewählt. Leider wurden alle Tests nach intensiver Untersuchung als „ungeeignet“ eingestuft. Die folgenden Ursachen waren für die Einstufung verantwortlich:

- NO_x : zuerst wurde ein reiner TiO_2 - Film unter Bestrahlung mit UV- Licht untersucht. Der Film mit den Maßen von 4 x 2 cm wurde mit einer Intensität von 1 mWcm^{-2} bestrahlt. Keine photokatalytische Aktivität konnte festgestellt werden. Verantwortlich dafür war die Strömung des NO_x Gases (3 Lmin^{-1}), welche über die Probe geleitet wurde und entsprechend eine sehr kurze Verweilzeit auf der Oberfläche des Filmes hatte. Die geeignete Einstellung der Gasgeschwindigkeit konnte aufgrund der Auslegung des Reaktors nicht erreicht werden. Der andere Grund war die Transparenz des TiO_2 - Filmes.

Mögliche Optimierung: Der Einsatz eines kleineren Reaktors sowie eines feinen Reduzierventils bzw. Massendurchflussreglers. Somit werden nicht nur ein geringes Reaktionsvolumen, sondern auch eine längere Verweilzeit des Gases gewährleisten.

- DCA: der Nachweis der in der Photoreaktion umgesetzten Menge an DCA erfolgte mittels einer Titration. Dafür wurden spezielle Reaktoren eingesetzt, die mit Quarzfenster und 3 bzw. 4 Messausgängen ausgestattet wurden. Solche Reaktoren wurden für pulverförmige Proben konzipiert und konnten bei der Verwendung eines sehr dünnen Filmes keine reproduzierbaren Ergebnisse liefern.

Mögliche Optimierung: Der Einsatz eines doppelwandigen und gekoppelten Reaktors, welcher ein geringes Innenvolumen aufweist (unter 20 - 30 ml). Die Doppelwand wird benutzt um thermische Effekte während der Bestrahlung auszuschließen. Die äußere Hülle des Reaktors wird ständig mit Wasser einer konstanten Temperatur umspült (Kühler von „Julabo“). Weiterhin muss der Reaktor aus zwei Teilen bestehen, die aneinander gekoppelt werden können. Der Zweck eines solchen Systems liegt in der Verwendung der Filme, die in dem Reaktor platziert bzw. nach der Reaktion entfernt werden (Abbildung 32).

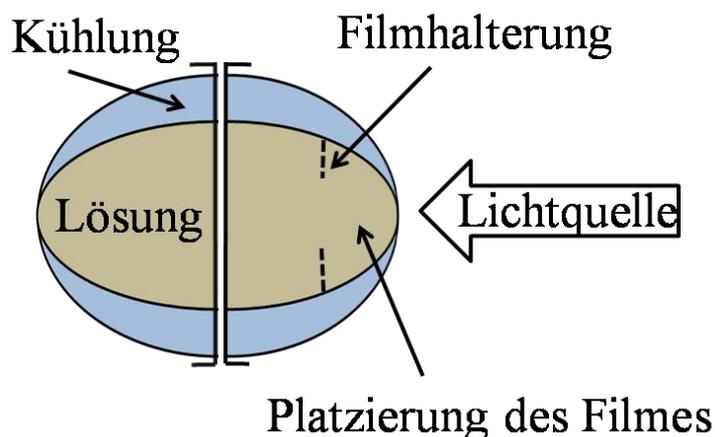


Abbildung 32: Idealisierte schematische Darstellung eines Photoreaktors bei der Anwendung eines flüssigen Reaktionsmediums.

- Methylstearat: auf den TiO_2 - Film wurde Methylstearat aufgetragen. Aufgrund seiner Lyphilie konnte die photokatalytische Aktivität über die Kontaktwinkelmessung detektiert werden. Leider erwies sich die Porosität des Filmes als ein unüberwindbares Problem. Die Moleküle der organischen Substanz verblieben nach dem Auswaschen in den Poren des Filmes. Verfälschte und nicht reproduzierbare Ergebnisse waren die Konsequenz.

Die oben genannten Tests versagten schon bei reinen Titandioxidfilmen und konnten somit auch bei den imprägnierten Filmen nicht eingesetzt werden.

Eine andere Möglichkeit die Bandkante des Titandioxids zu verringern und somit attraktiv für die Anwendung im sichtbaren Licht zu machen, bestand in der Dotierung mit Schwefel. Die Auswirkungen einer solchen Dotierung auf die Struktur des Netzwerkes und auf die Struktur des TiO_2 Gitters waren zu untersuchen. Im Unterschied zur Imprägnierung, bei der die Zugabe des zu imprägnierenden Stoffes nach der Synthese der Ausgangsverbindung erfolgt, verläuft die Dotierung bei gleichzeitiger Vermischung aller Komponenten. Als Schwefelquelle wurden Natriumsulfid (Na_2S) oder Thioharnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) ausgesucht. In geringen Konzentrationen sind beide Verbindungen in Wasser und Ethanol löslich. Die dünnen Filme, die nach dem Tauchziehen und anschließender Kalzination entstanden sind, besaßen hohe Transparenz und Porengröße bis 10 nm (Abbildung 33). Es ist eine gewisse Änderung der Porenstruktur in Abhängigkeit von der Beladungsmenge festzustellen. Bei geringer Dotierung bleibt die Porenstruktur weitgehend erhalten; stärkere Dotierung führt zur

Entstehung von Rissen und Inhomogenitäten auf der Oberfläche. Die Versuche, Schwefel in

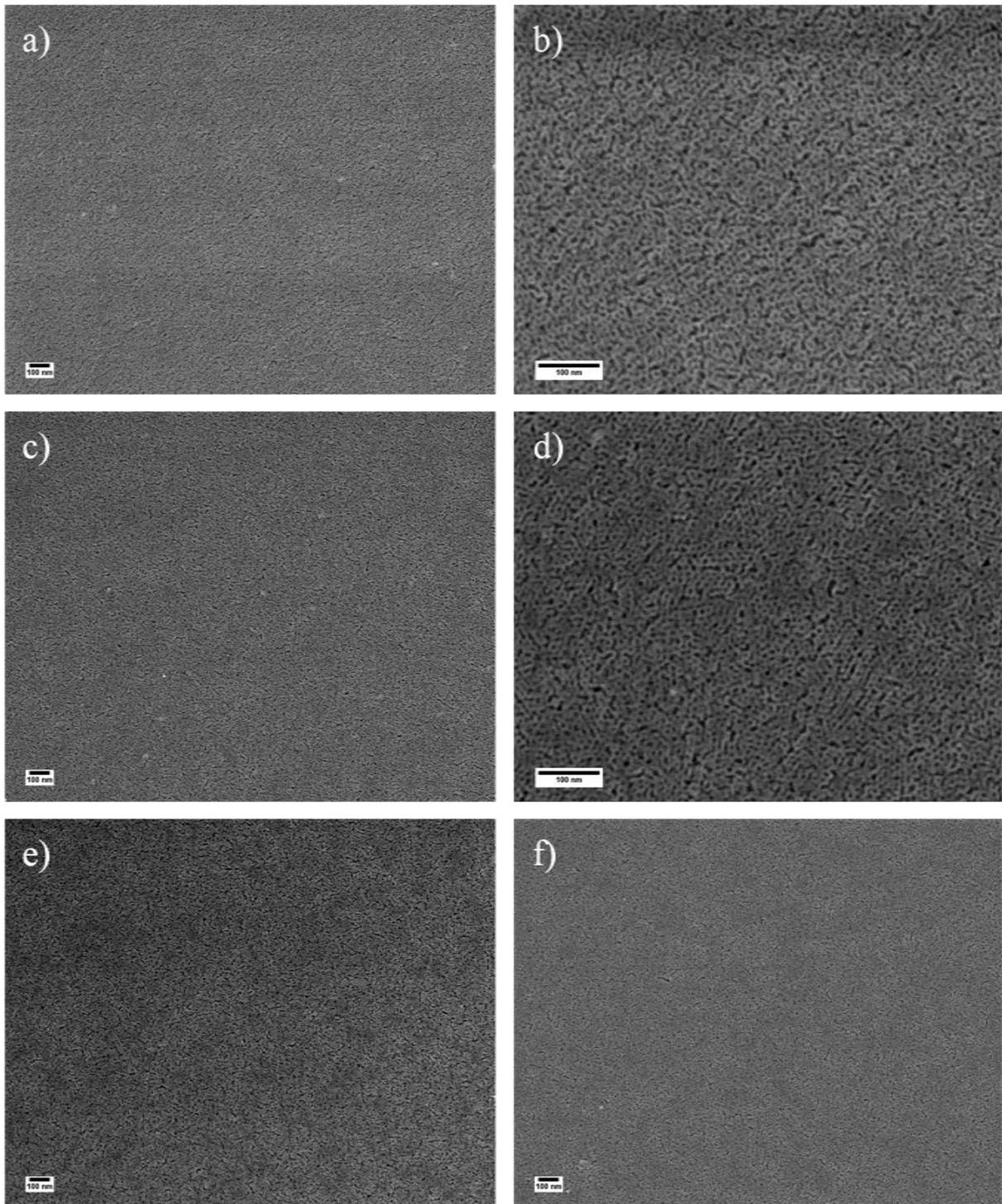


Abbildung 33: REM- Aufnahmen der mit Schwefel dotierten TiO_2 - Filmen. Bei a) und b) handelt es sich um den Film mit 0,3 % [$\text{TiO}_2\text{-S-1}$], c) und d) - 3 % [$\text{TiO}_2\text{-S-2}$], e) – 14 % [$\text{TiO}_2\text{-S-3}$] und f) 28 % [$\text{TiO}_2\text{-S-4}$] Dotierung. Die Struktur des Filmes veränderte sich in Abhängigkeit von der Menge des eingesetzten Schwefels. In Bild a) ist die geordnete und poröse Mesostruktur zu erkennen, in Bild f) sind keine Poren, sondern Risse vorhanden.

der Struktur des TiO_2 Gitters nachzuweisen, misslingen. Weder XRD- noch TEM-Messungen konnten solch geringe Mengen an Schwefel feststellen. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen des dotierten Filmes sowie photokatalytische Tests eingestellt. In Abbildung 34 sind die UV/VIS Spektren, gemessen in diffuser Reflexion, präsentiert. Es werden reine, mit Schwefel dotierte und mit Cadmiumsulfid imprägnierte TiO_2 - Filme miteinander verglichen. Es ist keine Bandverschiebung bei den dotierten Filmen festzustellen. Die Filme zeigen das gleiche Verhalten wie der reine TiO_2 - Film. Nur beim imprägnierten Film ist eine Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes zu

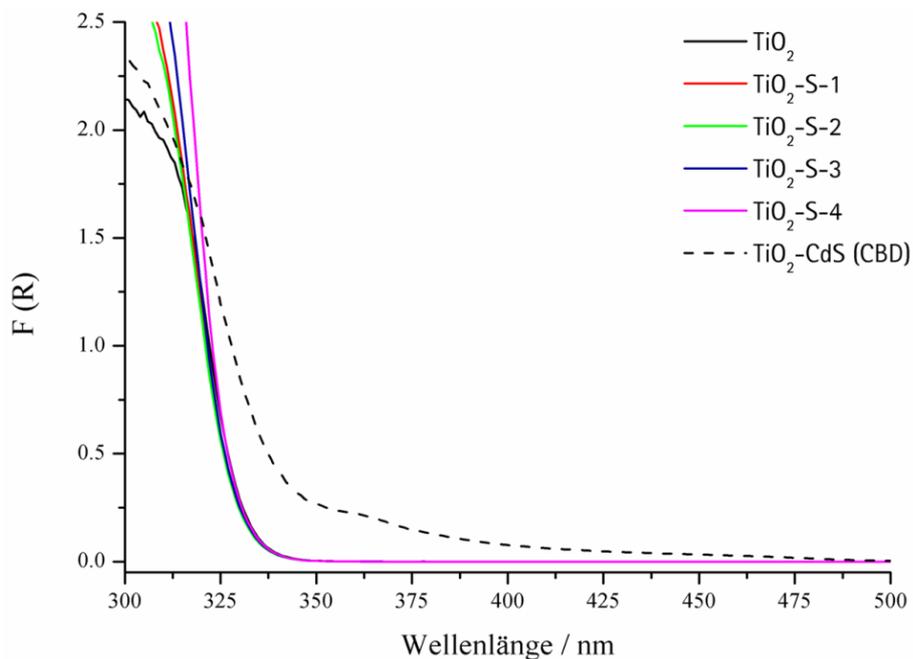


Abbildung 34: Graphische Darstellung der mit Schwefel dotierten Filme. Als Referenz werden der reine und mit CdS (über CBD Methode) imprägnierte TiO_2 - Filme verwendet. Die Dotierung des Filmes mit Schwefel bewirkt keine Verschiebung der Bandkante des Titandioxids.

detektieren. Diese Resultate führen zu der Erkenntnis, dass keine sichtbaren Veränderungen in der Position der Bandkante durch die Dotierung mit Schwefel hervorgerufen wurden und somit keine photokatalytische Aktivität im sichtbaren Bereich des Lichtes zu erwarten ist. Die Synthese des Cadmiumsulfids entsprechend der CBD Methode ist kaum reproduzierbar und liefert eine inhomogene Verteilung von CdS auf der Oberfläche des Titandioxids.

4.2. TiO₂/CdS Filme

Bei der Herstellung dünner und mesoporöser TiO₂- Filme mit Porengrößen von etwa 5 nm ist neben einer guten Reproduzierbarkeit der Synthese auch die Stabilität des eingesetzten Sols und der Filme wichtig. Die Erfahrungen mit der Stabilität des eingesetzten Sols zeigen, dass Filme gleicher Porosität und Struktur nur aus Solen entstehen, die ungefähr 4 - 5 Wochen gealtert sind. Die weitere Lagerung des Sols führt zu brüchigen und instabilen Filmen. Wichtige Faktoren, die die Struktur des Filmes beeinflussen, werden im Folgenden aufgeführt.

Das Vermischen aller in der Herstellung des TiO₂ Sols beteiligten Komponenten ergibt eine schwach gelbe Lösung. Die Zugabe von TiCl₄ erfolgt am Schluss, weil TiCl₄ (die Flasche ist mit einem Septum versehen) leicht hydrolysierbar ist und mit der Spritze hinzugefügt wird. Außerdem erwärmt sich die Lösung nach der Zugabe der Ti- Quelle, was auf die Hydrolyse des Titanchlorids zurückzuführen ist.

Die Filme wurden mit Hilfe eines Dip Coaters (DC) aus dem Sol gezogen. Drei wichtige Parameter müssen dabei beachtet werden: die Temperatur und die Feuchtigkeit während des Ziehens sowie die Ziehgeschwindigkeit aus dem Sol. Nur dann, wenn alle drei Parameter optimal aufeinander abgestimmt sind, kann die Herstellung der gewünschten dünnen und mesoporösen Filme sichergestellt werden. Die Kammer des Dip Coaters ist während des Dippens dicht verschlossen. Über Ventilatoren und Pumpen, die im Inneren des DC eingebaut sind, können Temperatur und Feuchtigkeit konstant gehalten werden. Die Bedeutung einer fest verschlossenen Kammer kann im folgenden Beispiel erklärt werden: im Winter liegt die Luftfeuchtigkeit im Laboratorium bei etwa 5 %, im Sommer kann sie über 60 % sein.

Tabelle 4: Variation der verschiedenen Temperatur- und Luftfeuchtigkeitseinstellungen um optimale Bedingungen für das Ziehen des Titandioxidfilms zu finden. Homogener und mesoporöser Film ist nur bei der Luftfeuchtigkeit von 15 % und Temperatur von 20 °C oder 25 °C gegeben.

	10 %	15 %	20 %	30 %	40 %
10 °C	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ
15 °C	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ
20 °C	negativ	<i>positiv</i>	negativ	negativ	negativ
25 °C	negativ	<i>positiv</i>	negativ	negativ	negativ
30 °C	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ
40 °C	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ

Somit ist ein Unterschied von etwa 40 - 55 % möglich. Ein so großer Unterschied spielt eine signifikante Rolle bei der Herstellung der Filme und beeinflusst die Reproduzierbarkeit stark. Die vollständige Eliminierung dieses äußeren Einflusses wird in einer fest verschlossenen Kammer erreicht. Die folgenden optimalen Bedingungen für Temperatur und Feuchtigkeit wurden experimentell gefunden (Tabelle 4). Dabei wurden die Filme bei verschiedenen Temperatur- und Feuchtigkeitswerten hergestellt und anschließend am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Aus Tabelle 4 ist zu entnehmen, dass ein TiO₂- Film mit geordneter und mesoporöser Struktur nur bei Temperaturen von 20 °C bis 25 °C und einer Feuchtigkeit von 15 % entstand. Die Oberfläche eines solchen Filmes ist in Abbildung 35 dargestellt. Über die Ziehgeschwindigkeit kann die Dicke des TiO₂- Filmes variiert werden. Allgemein gilt: je schneller ein Substrat aus dem Sol gezogen wird, umso dicker wird der Film. Auch experimentell wird diese Aussage bestätigt (Tabelle 5), (Mithilfe der Querschnittsaufnahmen der Filme im TEM). Das Überschreiten der Ziehgeschwindigkeit von 150 mmmin⁻¹ führte zu inhomogenen und unebenen Filmen. Dies war sofort nach der Kalzination ersichtlich, weil solche Filme sowohl farbige Kreise als auch weiße Punkte auf der Oberfläche der Films aufwiesen. Als Porenbildner bei der Synthese der Filme sowie der

Tabelle 5: Abhängigkeit der Dicke des Filmes von der Ziehgeschwindigkeit aus dem Sol.

Ziehgeschwindigkeit [mm·min ⁻¹]	Dicke des Filmes [nm]
60	50-70
120	120-140
150	200

porösen Strukturen werden die so genannten Copolymere eingesetzt, die bei der anschließenden Kalzination aus dem Film entfernt werden. Meistens sind es organische Verbindungen mit sehr großer molarer Masse. Als Standardcopolymere bei der Herstellung der ZnO/75/- und TiO₂- Filme dienen folgende Verbindungen: P123, Triton X, F127 und PE103 (BASF). Der Nachteil aller dieser Verbindungen ist die Instabilität bei höheren Temperaturen. Aus diesem Grund wird der Kalzinationsschritt bei einer Temperatur von „nur“ 400 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur zersetzt sich das Copolymer, ohne den Zusammenbruch des TiO₂- Netzwerks zu verursachen. Neben den oben erwähnten Copolymeren wurden auch Saccharose und Glucose eingesetzt. Abbildung 35 zeigt eine REM Aufnahme eines TiO₂- Filmes auf Basis von P123 bei 1000- facher Vergrößerung. Diese Aufnahme ist relevant für alle TiO₂- Filme unabhängig von dem eingesetzten Copolymer. Auf

dem Bild, das im normalen REM Modus entstand, ist nur eine

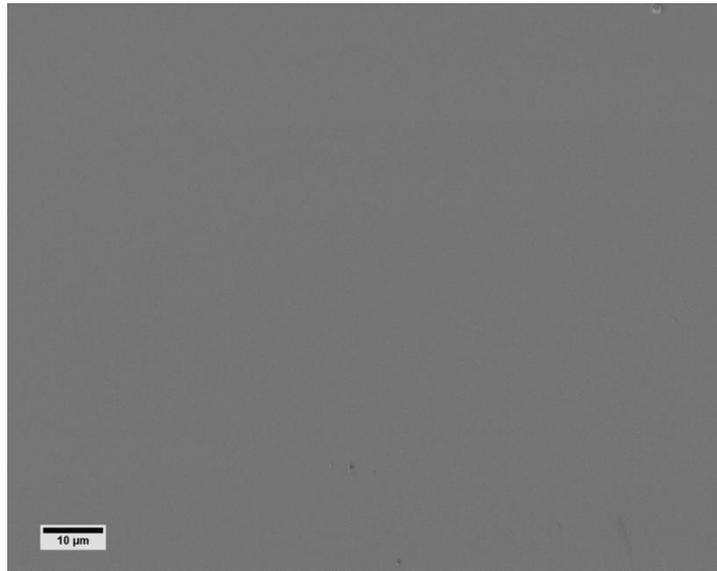


Abbildung 35: REM- Aufnahme eines TiO₂- Filmes bei 1000- facher Vergrößerung.

raue Oberfläche zu sehen. Bei gegebener Vergrößerung sind noch keine Poren zu sehen. Um die Poren zu beobachten, werden weitere Aufnahmen im Hochauflösungsmodus absolviert. Wichtige Parameter einer solchen Untersuchung sind: die Spannung (2 kV) und der Abstand zwischen der Elektronenquelle und der Probe (3,0 mm). Die Beschleunigungsspannung von 2 kV wurde experimentell für solche Filme ermittelt. Höhere Spannungen führten zu der Aufladung der Probe und somit zu einer Instabilität der Probe: die Probenstelle wackelte oder bewegte sich aus dem Strahlengang. Solche Aufladungseffekte sind auf einen sehr dünnen TiO₂- Film (60 - 200 nm) und die darunter liegende Glasschicht, die nicht leitend ist, zurückzuführen. Der Einsatz einer ITO- Schicht als Substrat konnte diesen Effekt nur unwesentlich reduzieren. Der Einsatz eines leitenden Silberlacks bei der Präparation der Filme für die REM- Untersuchung minderte die Aufladungseffekte nur dann, wenn die untersuchende Probenstelle einige Nanometer von dieser Silberlackschicht entfernt lag. Die Bilder, die in Abbildung 36 dargestellt sind, entstanden bei 50,000- und 100,000- facher Vergrößerungen. Die Oberfläche eines solchen Filmes ist inhomogen, die Porenstrukturen grenzen an nicht ausgebildete Bereiche. In diesen Bereichen agglomeriert das Titandioxid und bildet dichte Strukturen. Die Porengröße liegt bei etwa 4 - 5 nm, wobei die Poren eine wabenförmige Struktur ausbilden. Mögliche Ursache einer solchen Mischstruktur kann die unvollständige Vermischung bzw. Verteilung des Copolymers in dem Sol sein. In Abbildung

37 sind die Aufnahmen eines Filmes auf der Basis von Saccharose zu

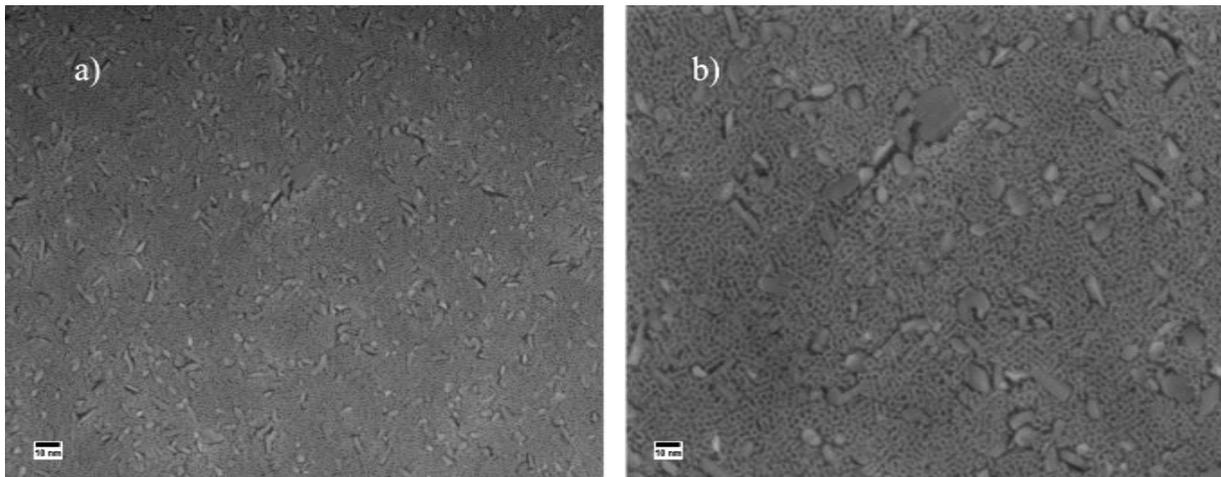


Abbildung 36: REM- Aufnahmen eines Titandioxidfilms, welche auf Grundlage der P123 hergestellt wurde.

sehen. Der Einsatz eines anderen Copolymers mit kleinerer Molmasse liefert eine Oberfläche, die eher glatt erscheint, aber mit Poren versehen ist. Außerdem sind weiße Stellen zu beobachten, die unregelmäßig auf der Oberfläche verteilt sind. Die Porenverteilung scheint zufälliger Natur zu sein, die Porengröße liegt bei 4 - 6 nm. Als mögliche Ursache für eine solche Oberflächenstruktur bietet sich folgende Überlegung: beim Einsatz von P123, welches eine große Molmasse aufweist, werden Hohlräume während des Ziehens des Filmes aus dem Sol ausgebildet. Über die anschließende Kalzination entweicht das

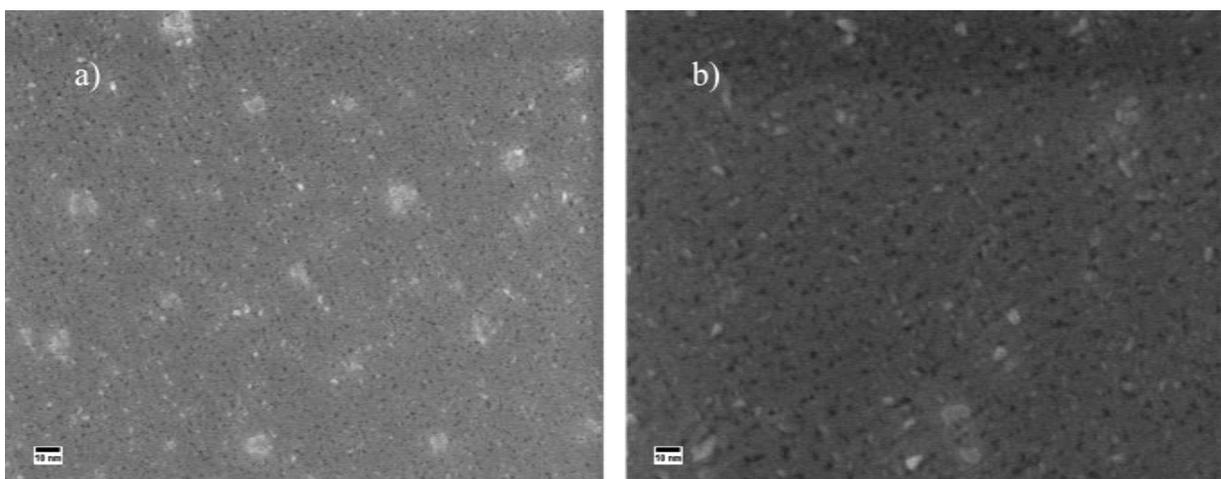


Abbildung 37: REM- Aufnahmen eines Titandioxidfilms, welche auf Grundlage von Saccharose hergestellt wurde.

Copolymer über diese Hohlräume und verlässt somit die mesoporöse Struktur. Im Falle der Saccharose kommt es nach dem Ziehen zur Bildung einer homogenen Masse. Während der Kalzination sucht das gasförmige Copolymer freie Wege in der Porenstruktur zum Entweichen, die es aber nicht gibt. Es entsteht eine Gasblase, die explosionsartig die Oberfläche des Filmes durchbricht. Die optimale Porenverteilung und ebenso die Porengröße der TiO_2 - Filme wurden mit PE103 als Copolymer gefunden. Die Poren sind geordnet und weisen eine homogene Mesoporesität auf (Abbildung 38). Die Struktur ist wabenförmig. Die Porengröße beträgt wie auch beim Einsatz der anderen Copolymere etwa 2 - 5 nm. Das Ziel bestand in der Herstellung eines TiO_2 - Filmes mit geordneter Porosität

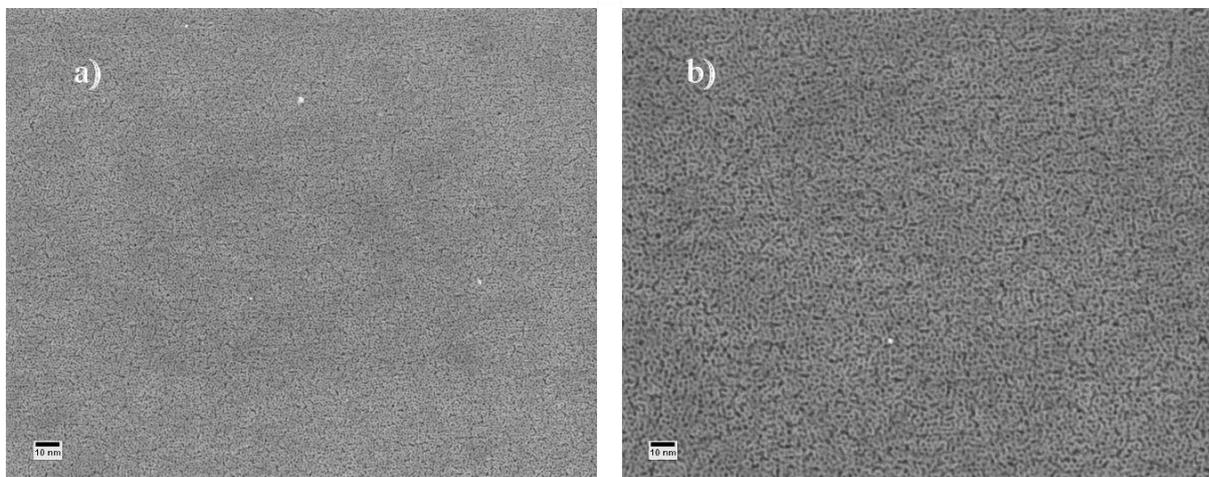


Abbildung 38: REM- Aufnahmen eines Titandioxidfilms, welcher auf Grundlage von PE103 hergestellt wurde: Die geordnete und mesoporöse Struktur sind gegeben.

und der Porengrößen von etwa 2 - 10 nm. Außerdem war die Homogenität und Transparenz eines solchen Filmes sicherzustellen. Wie oben gezeigt wurde, war dies nur mit PE103 als Copolymer möglich. Andere Filme wiesen Inhomogenität wie Streifenbildung, weiße Linien und eine ungeordnete Porenverteilung sowie die Instabilitäten auf. Abbildung 39 stellt nicht nur das diffuse UV/VIS Spektrum in diffuser Reflexion (F(R) Auftragung) dar, sondern zeigt auch das äußere Erscheinungsbild der Filme. Nur die Filme, die mit den Copolymeren P123 und PE103 gezogen wurden, erscheinen absolut transparent und besitzen keine Farbstreifen. Die Farbstreifen sind ein Zeichen der Unebenheit eines Filmes. Auf dem Film mit F127 sind weiße Punkte und mit Triton X100 starke Farbstreifen zu erkennen.

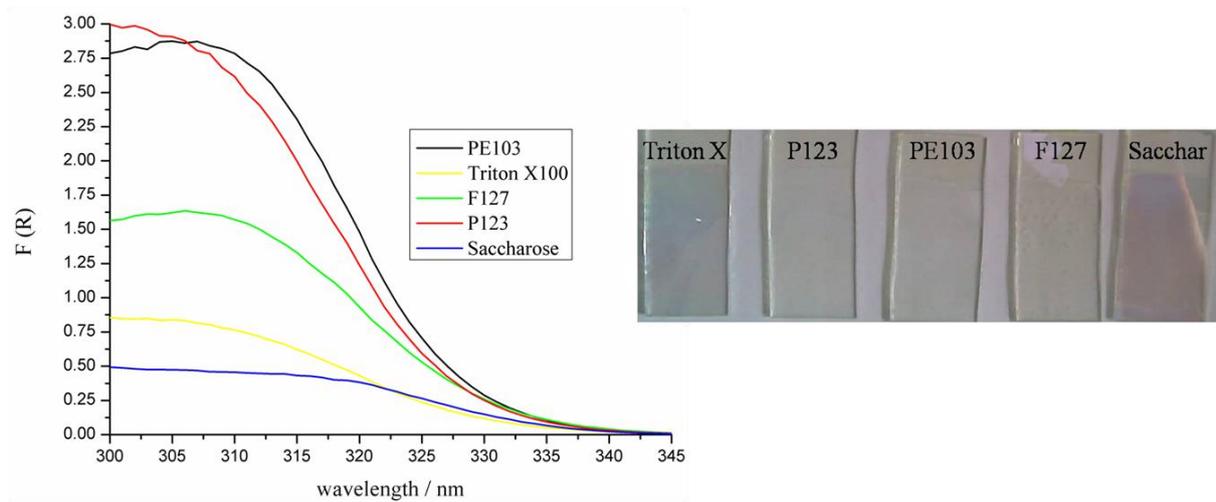


Abbildung 39: Vergleich der diffusen Reflexion verschiedener TiO_2 - Filme, die mittels unterschiedlicher Copolymere hergestellt wurden (Sacchar = Saccharose).

Der Film mit Saccharose zeichnet sich durch starke Spiegelung aus. Die diffuse Reflexionsspektroskopie liefert die Erkenntnis, dass nur Filme mit P123 oder PE103 als Copolymer eine ausgeprägte Bandkante besitzen. Um die Temperatureinflüsse

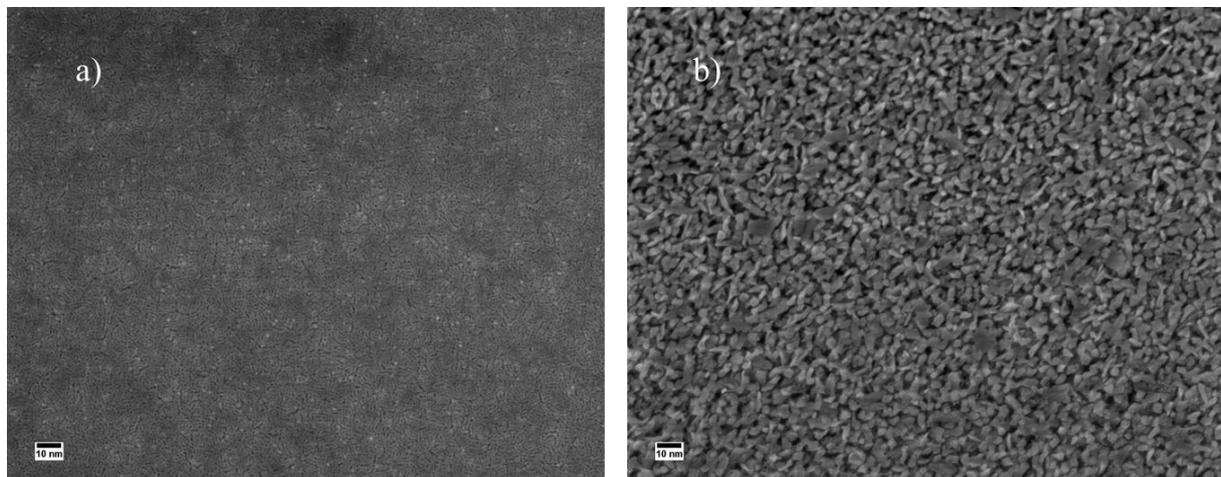


Abbildung 40: REM- Bilder zweier TiO_2 - Proben. Die Probe a) wurde bei 350 °C und die Probe b) bei 450 °C kalziniert. In beiden Fällen liegt keine geordnete und mesoporöse Struktur vor.

während der Kalzination besser verstehen zu können, wurde die Kalzinationstemperatur variiert. Die Filme wurden jeweils bei 350 °C und 450 °C kalziniert. Abbildung 40 zeigt die REM- Aufnahmen bei 50.000- facher Vergrößerung. Während der erste Film, der bei 350 °C kalziniert wurde, eine teilweise poröse Struktur aufweist, ist der zweite Film (450 °C) als Zusammenlagerung von TiO_2 - Teilchen anzusehen. In beiden Fällen liegt eine poröse

Oberfläche vor, die aber weder geordnet noch homogen erscheint. Während der Kalzination wird die Heizrate von $1\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ eingehalten. Ein solch niedriger Wert wird verwendet um das langsame Entweichen des Lösungsmittels (Ethanol) und des Copolymers zu ermöglichen. Ebenfalls bewirkt die langsame Erhitzung die geordnete Ausbildung von Poren und Kanälen im Titandioxid.

Die experimentellen Beobachtungen während der Herstellung des TiO_2 - Filmes erlauben folgende Bedingungen als optimal zu betrachten:

- PE103 Copolymer als Netzbildner
- Temperatur während des Dippens: $20 - 25^{\circ}\text{C}$
- Feuchtigkeit während des Dippens: 15 %
- Kalzinationstemperatur: $400\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Heizrate während der Kalzination: $1\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$

Nachdem der TiO_2 - Film über die Sol- Gel Methode hergestellt wurde, erfolgt die Imprägnierung des Cadmiumsulfids in die Poren des Titandioxids mittels elektrochemischer Abscheidung. Das Ziel einer solchen Methodik ist das reproduzierbare Platzieren der Nanoteilchen vorwiegend im 3D- Gerüst des TiO_2 . Wie schon oben in der Vorarbeit erwähnt wurde, ist die elektrochemische Abscheidung die prädestinierte Vorgehensweise auf dem Weg zu einem Mischphotokatalysator. Die anderen Methoden wie CBD oder Gasreaktion mit H_2S Gas haben sich in Bezug auf Reproduzierbarkeit und Kontrolle als ungeeignet erwiesen. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Beladung der TiO_2 - Poren nicht vollständig sein sollte, um eine Zugänglichkeit der Poren für das Methylviologen in photokatalytischen Tests zu gewährleisten.

Als Elektrolyt bei der elektrochemischer Abscheidung fungieren die im Wasser gelösten Cadmiumacetat (Cd^{2+} - Quelle) und Natriumthiosulfat (S^{2-} - Quelle). Der pH Wert dieser Lösung liegt bei 7,21. Wie bereits erläutert wurde, findet bei diesem pH Wert die elektrochemische Abscheidung nicht statt. Die Ursache liegt in der Abwesenheit der Schwefelmoleküle, wodurch kein kathodischer Strom in Richtung der Arbeitselektrode bewirkt werden kann. Dies geschieht nur dann, wenn der pH Wert der Lösung verkleinert wird. Der Elektrolyt wird mittels konzentrierter Salzsäure auf pH 2 - 4 gebracht. Der andere wichtige Parameter ist die Temperatur des Elektrolyts während der Abscheidung. Bei RT findet keine Reaktion statt, erst mit Erhöhung der Temperatur kommt es zur Bildung von Cadmiumsulfid (An dieser Stelle ist der gravierende Unterschied zwischen CBD Methode und

der elektrochemische Abscheidung zu erklären. Wie auch bei der CBD läuft die Darstellung des Cadmiumsulfids während der Abscheidung erst bei höheren Temperaturen ab. Aber nur dann, wenn der Strom angelegt wird). Das Cadmiumsulfid entsteht nur in den Poren des TiO₂-Filmes; der Elektrolyt verbleibt während der Abscheidung transparent. Cadmiumacetat und Natriumthiosulfat wurden in folgenden Konzentrationen verwendet: [CdAc₂*2H₂O] = 0,02 M und [Na₂S₂O₃] = 0,05 M. Diese Werte wurden experimentell ermittelt. Der Einsatz höherer Konzentrationen führte zur Trübung der Lösung und zur Fällung von Cadmiumsulfid in der Lösung.

Ein weiterer Faktor während der elektrochemischen Abscheidung ist das Abscheidungspotential. Um diesen Parameter optimal einstellen zu können, wird zuerst ein Cyclovoltammogramm (CV) abgefahren. Dabei wird eine Strom- Spannungskurve erstellt, die Informationen über Reduktions- und Oxidationsvorgänge in einer elektrochemischen Zelle liefert. Unter Berücksichtigung der thermodynamischen Daten wird das Potential bestimmt, welches für die Bildung des Cadmiumsulfids benötigt wird.



Die Freie Reaktionsenthalpie kann über das Standardpotential ausgedrückt werden

$$\Delta G = -vFE \quad [44]$$

Die Entropie der Reaktion folgt aus der thermodynamischen Beziehung $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)$ und Gleichung (44). Die Beziehung lautet somit

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) \quad [45]$$

und lässt sich umstellen zu

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\Delta S}{nF}\right) \quad \left[\frac{mV}{K}\right] \quad [46]$$

Unter Berücksichtigung der Reaktionsentropie ($\Delta S = \sum \text{Produkte} - \sum \text{Edukte}$), der Faraday-Konstante (F) und der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen ($n = 2$) ergibt sich aus Gleichung 46

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = -\frac{64,9 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} - (-73,2 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - (16,3 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1})}{2 \cdot 9,6485 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}} \stackrel{J=VC}{=} -0,800 \frac{\text{mV}}{\text{K}} \quad [47]$$

Bei einer Temperatur von 298,15 K beträgt das Potential - 0,24 V und bei T = 343,15 K liegt das Potential bei - 0,27 V. Ausgehend von diesen Werten war es nun möglich, das CV abzufahren. Es ist anzumerken, dass das Potential dem Potentiostat vorgegeben und der Stromfluss anschließend aufgezeichnet wird. Das Anfangspotential liegt bei + 0,25 V und das Endpotential bei - 1,0 V. Besonderes Merkmal an allen CV- Messungen, die im Weiteren aufgeführt werden, ist die Abwesenheit eines Oxidationspeaks. Es ist nur der kationische Strom dargestellt, also der Strom, der für die Bewegung der kolloidalen Schwefelmoleküle verantwortlich ist. Die Ursache dieses Effektes konnte nicht geklärt werden. Der Verlauf der I/E Kurve lässt sich folgendermaßen beschreiben: bei dem Potential von + 0,25 V beginnt das CV. Der Stromfluss findet bei diesem Potential nicht statt, somit beträgt der Strom 0 A. Die Spannung (das Potential) wird langsam erhöht. Eine solche Zunahme des Potentials bewirkt die Steigerung des Stromflusses. Die Strom- / Potentialwerte werden als absolut angesehen, also ohne Vorzeichen. Die Änderung des Potentials im Bereich von - 0,24 V bis - 0,95 V führt zu einer Änderung des Stromflusses bzw. zu Steigerung des Flusses von kolloidalen Schwefelmolekülen im Elektrolyt. Somit erreichen die Schwefelmoleküle die Kathode und beteiligen sich an der Entstehung des Cadmiumsulfids. Anders ausgedrückt, im unteren Bereich wird das Cadmiumsulfid prädestinierter gebildet als im oberen Bereich des Graphs. Der imprägnierte TiO₂- Film verändert seine optischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom angelegten Potential. Im Bereich von + 0,25...- 0,25 V ist der Film transparent und farblos; von - 0,25V...- 0,45 V transparent und gelblich; von - 0,45V...- 0,70 V gelb und ab - 0,75 V intensiv gelb. Die intensive gelbe Färbung des Filmes ist ein Hinweis auf die Bildung von Cadmiumsulfide, welches sich auf der Oberfläche des Titandioxidfilmes befindet. Beim Erreichen des Endpotentials wird die so genannte Rückreaktion eingeleitet. Das Potential wird abgesenkt und bewegt sich in die Richtung des Anfangspotentials. Es entsteht ein so genannter Zyklus (Abbildung 41). Zuerst werden die Cyclovoltammogramme

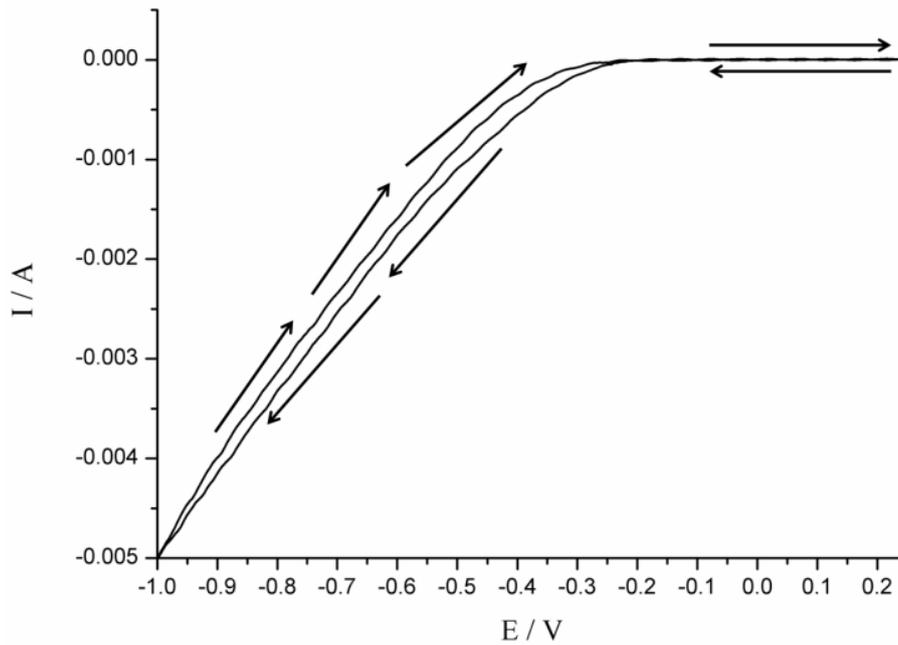


Abbildung 41: Verlauf eines Cyclovoltammogramms im Potentialbereich von 0,25 V bis - 1,0 V. Die Bildung des Cadmiumsulfids findet ab einem Potential von - 0,3 V statt.

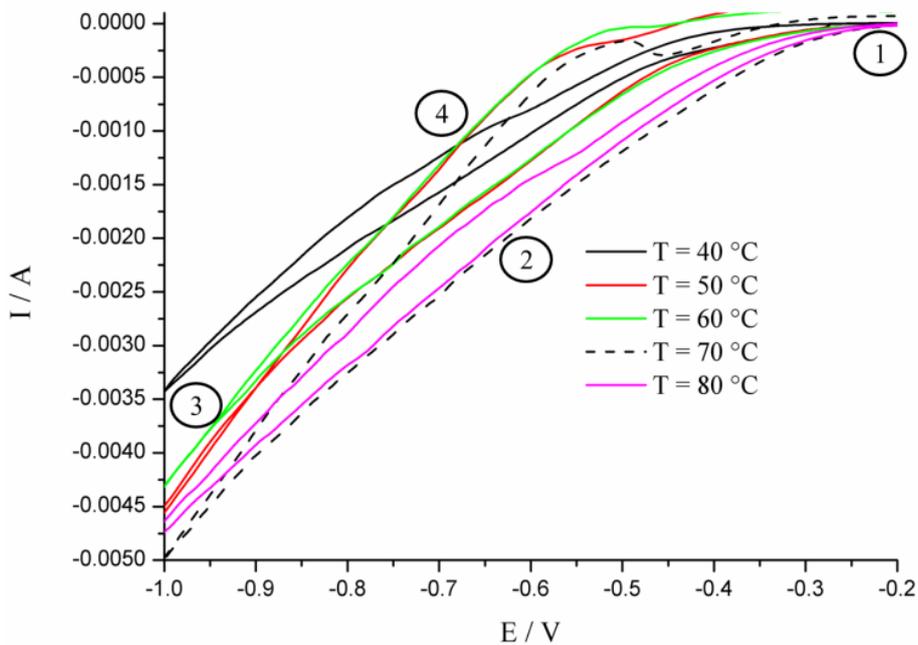


Abbildung 42. Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Abscheidung von CdS. Die Erhöhung der Temperatur erzeugt eine stärkere Bildung von Cadmiumsulfid. Der Verlauf eines Cyclovoltammogramms verläuft über vier Stationen. Ausgehend von dem Punkt 1 über die Punkte 2, 3 und 4 wieder zum Ursprung der Messung (Punkt 1).

der Entstehung von CdS. Mit ansteigendem Potential wird der Stromfluss stärker (Punkt 2) bis schließlich bei $E = - 1.0 \text{ V}$ die Reduktion abgeschlossen ist (Punkt 3). Danach folgt die

Rückreaktion über Punkt 4 zu Punkt 1. Obwohl alle Kurven den gleichen Verlauf aufweisen, unterscheiden sie sich in den Ladungsmengen. Bei einem Potential von - 0,65 V beträgt der Strom 1,3 mA, bei 40 °C und 2,2 mA bei 70 °C. Somit ergibt eine Erhöhung der Temperatur um 30 °C eine Steigerung des Stromflusses um 80%. Die Stromflüsse bei anderen Temperaturen liefern Stromwerte zwischen 1,3 und 2,2 mA und werden nicht weiter berücksichtigt. Eine andere wichtige Erkenntnis aus Abbildung 42 besteht in der Bestimmung der Potentiale, die zum kationischen Strom beitragen. Es ist der Strom, der für die Reduktion an der Arbeitselektrode und somit für die Bildung von CdS verantwortlich ist. Es werden drei Potentiale ausgewählt, die im weiteren Verlauf der Arbeit untersucht werden: - 0,45 V; - 0,65 V und - 0,85 V. Abbildung 43 stellt die pH- Abhängigkeit des eingesetzten

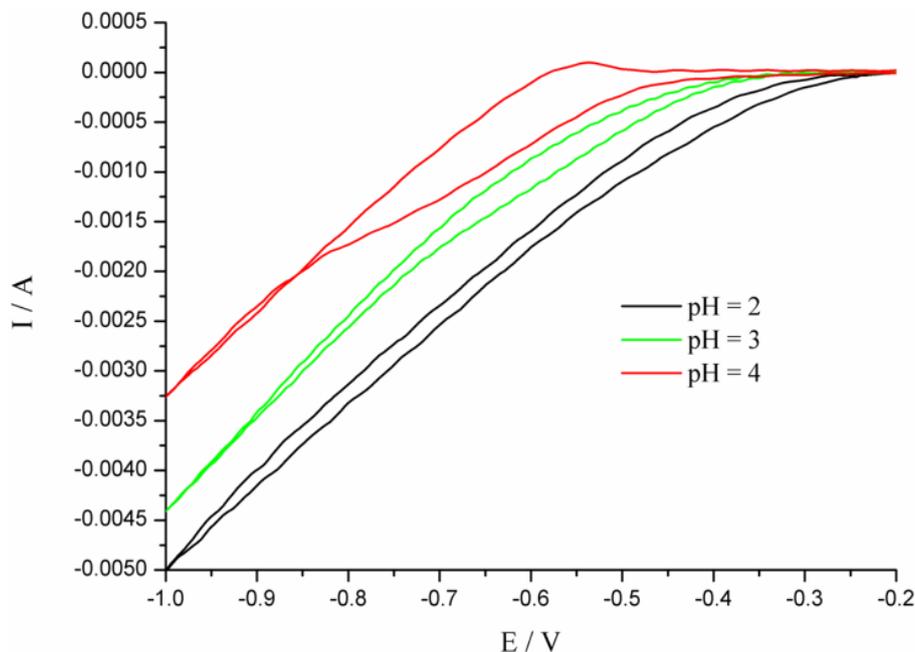


Abbildung 43: pH- Abhängigkeit der elektrochemischen Abscheidung von CdS. Die Erniedrigung des pH- Wertes führt zur zunehmenden Bildung von Cadmiumsulfid. Die Ursache einer solchen Entwicklung liegt in der Entstehung von kolloidalen Schwefel, welches an der CdS- Bildung teilnimmt, bei niedrigen pH- Werten.

Elektrolyts dar. Die folgenden Parameter werden konstant gehalten: die Temperatur bei 70 °C und das Potential bei - 0,65 V. Das Herabsetzen des pH- Wertes führt zur Steigerung des Stroms. Diese Folgerung entspricht der theoretischen Überlegung. Beim Auflösen des Natriumthiosulfates in Wasser entstehen $S_2O_3^{2-}$ - Ionen, die zufällig in der Lösung verteilt sind. Die Zugabe konzentrierter Salzsäure bewirkt eine gleichzeitige Zersetzung der $S_2O_3^{2-}$ -

Ionen und die Bildung von kolloidalem Schwefel. Bei einem pH- Wert 4 beträgt der kationische Strom 1 mA, bei pH 3 - 1,5 mA und bei pH 2 - 2,1 mA.

Der niedrige pH- Wert und die hohe Temperatur fördern dementsprechend die Bildung des Cadmiumsulfids. Nachteilig wirkt sich nur die Tatsache aus, dass bei gegebenen Bedingungen (pH 2, T = 70 °C) eine intensive gelbe Färbung des Filmes auftritt. Diese Erscheinung bedeutet die Ausbildung bzw. die Verteilung der Cadmiumsulfidteilchen nicht nur in den Poren, sondern auch auf der äußeren Oberfläche des Titandioxidfilmes. Der Beweis einer solchen Oberflächenverteilung wird mittels REM- Aufnahmen gegeben (Abbildung 44). An

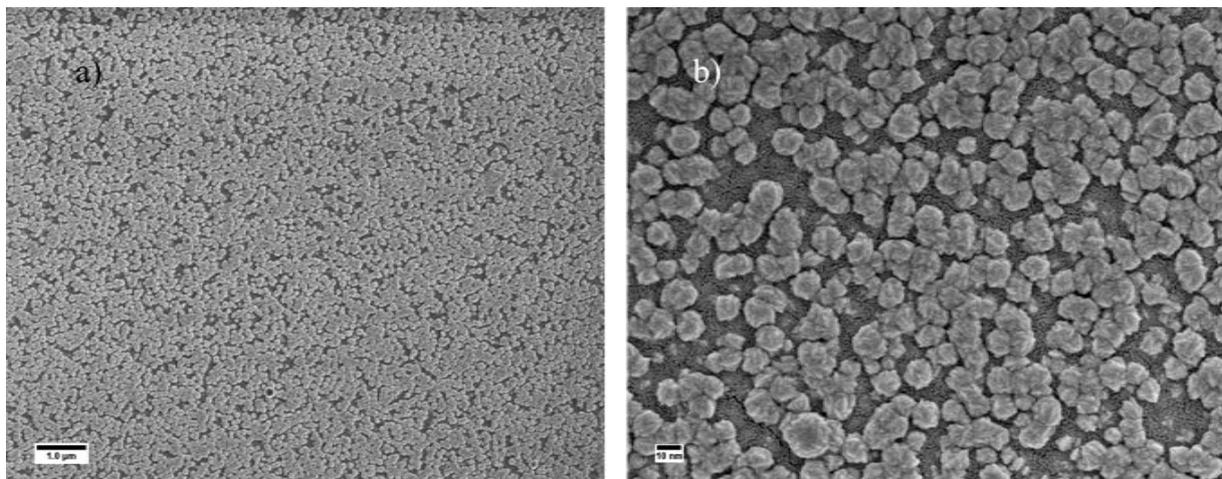


Abbildung 44: REM- Aufnahmen eines mit CdS imprägnierten Titandioxidfilmes.

beiden Bildern, die bei 10.000- und 50.000- facher Vergrößerung entstanden, ist die überwiegende Besetzung der Oberfläche durch Cadmiumsulfid sichtbar. Weiteres Abscheiden von CdS würde die Oberfläche vollständig bedecken.

Der Grund für die Bildung der Teilchen auf der Oberfläche des Titandioxids ist die elektrische Leitfähigkeit des Titandioxids. Die elektrochemische Abscheidung basiert auf einem einfachen Prinzip: die Elektronen werden über die ITO- Schicht und die Ionen aus dem Elektrolyt in die Poren des TiO₂- Netzwerkes geliefert. Dort findet die Bildung von CdS statt. Leider wird das Titandioxid beim Anlegen eines Potentials auch leitend und lässt somit die Elektronen durch. Auf diese Problematik wird noch in der Diskussion der TEM- Aufnahmen eingegangen.

Eine solche Oberflächenverteilung ist nicht im Sinne der Photokatalyse. Die Zugänglichkeit der Poren für Methylviologen muss gewährleistet sein. Somit ist eine Reduktion des Cadmiumsulfids auf der Oberfläche bei gleichzeitiger Befüllung der Poren anzustreben. Um

eine kontinuierliche Füllung der Poren mittels elektrochemischer Abscheidung zu realisieren, wird eine so genannte gepulste Abscheidung angewandt. Ein elektrochemischer Prozess kann in folgende Schritte aufgeteilt werden.

- (1) zufällige Verteilung der Ionen im Elektrolyt
- (2) Orientierung der Ionen beim Anlegen eines Potentials
- (3) Bewegung der Ionen zu der jeweiligen Kathode
- (4) Diffusion an der Arbeitselektrode
- (5) Redoxvorgänge
- (6) Entstehung des Cadmiumsulfids

Der Einsatz der gepulsten Abscheidung bewirkt eine geringe Änderung des Diffusionsvorganges. Die Ionen werden nun nicht kontinuierlich, sondern **portioniert** an die Arbeitselektrode geliefert. Ein Puls der Dauer von 3 Sekunden fördert die Bildung von Cadmiumsulfid; die darauffolgende Pause stoppt den Elektronenfluss, während die Ionen bzw. kolloidales Schwefel aufgrund des Konzentrationsgradienten in die Elektrode hineindiffundieren. Wird erneut Potential angelegt, treffen neu gelieferte Elektronen direkt auf die Ionen im Titandioxid. Als Konsequenz findet die Bildung des Cadmiumsulfides idealerweise in den Poren des Titandioxids statt. Unter realen Bedingungen wirkt sich die oben angesprochene Leitfähigkeit von TiO_2 negativ aus und vermindert die Abscheidung in den Poren.

Nicht nur die Dauer eines Pulses, sondern auch die Anzahl solcher Pulse nehmen einen direkten Einfluss auf die Verteilung der Cadmiumsulfidteilchen in den Poren. Erwartungsgemäß führt eine zunehmende Anzahl an Pulsen zu einer wachsenden Anzahl von CdS- Partikeln in den Poren oder auf der Oberfläche des Titandioxids. Eine optimale Pulsfolge ist dann gegeben, wenn bei gegebenen Bedingungen (pH-, T-, E- abhängig) die Füllung der Poren bei etwa 50 - 60 % liegt und die äußere Oberfläche überwiegend frei ist.

4.2.1. Elektrochemische Abscheidung

Wie bereits erwähnt, hängt die Verteilung der Cadmiumsulfidteilchen von verschiedenen Parametern ab. Die Änderung des angelegten Potentials bzw. des Stromflusses zeigt einen gravierenden Effekt auf die Form der CdS- Agglomerate und ihre Verteilung im TiO_2 - Netzwerk. Es werden drei Potentiale aus dem Cyclovoltammogramm ausgesucht. Wie

aus Abbildung 45 zu entnehmen ist, führt die Steigerung des Potentials zu einer gleichzeitigen Zunahme des Elektronenflusses. In allen Fällen wird nach 3 sec ($E = -0,45 \text{ V}$) bzw. 3,5 sec ($E = -0,85 \text{ V}$) ein Potential von 0 V erreicht. Die Auswirkung des pH- Wertes und der Temperatur während der elektrochemischen Abscheidung wurden schon ausführlich diskutiert. Die STEM- DF Aufnahmen liefern den Beweis, dass unterschiedliche Stromflüsse im Elektrolyt, also vom Elektrolyt zu der Arbeitselektrode, für unterschiedliche Verteilung

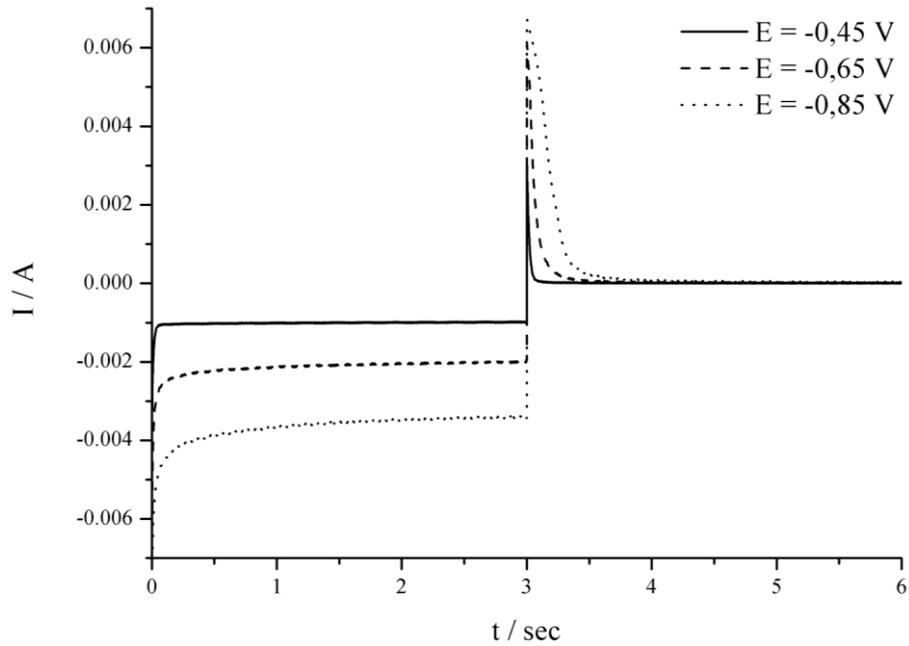


Abbildung 45: Graphische Darstellung der I/t - Auftragung der elektrochemischen Abscheidung von Cadmiumsulfid. Die Pulsdauer bleibt konstant. Die Erhöhung des angelegten Potentials fördert die ansteigenden Ionenflüsse im Elektrolyt.

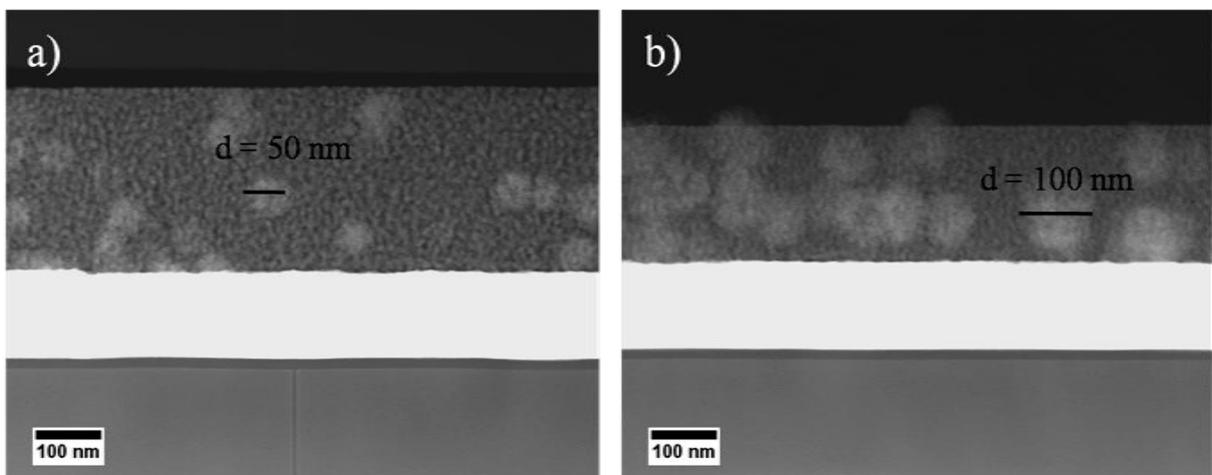


Abbildung 46: Vergleich zweier TiO_2/CdS - Filme, die bei unterschiedlichen Potentials hergestellt wurden (STEM- DF- Modus).

der CdS- Agglomerate verantwortlich sind. In Abbildung 46 sind zwei solche STEM- DF präsentiert: in Abbildung 46a) ist die Aufnahme eines mit 30 Pulsen bei $E = -0,85 \text{ V}$ imprägnierten Filmes zu sehen, während Abbildung 46b) die Aufnahme eines bei $E = -0,65 \text{ V}$ abgeschiedenen Filmes zeigt. Während bei höherem Potential die Abscheidung zu kleinen und teilweise homogen verteilten CdS- Agglomeraten führt, nimmt der Durchmesser der Agglomerate bei geringerem Potential deutlich zu. Die Ursache eines solchen Verhaltens liegt anscheinend an der Menge der ins Titandioxid hinein diffundierten Ionen. Das höhere Potential bewirkt die höhere Geschwindigkeit der Ionen im Elektrolyt. Dies fördert eine rasche Ausbildung des Cadmiumsulfids an verschiedenen Stellen im Netzwerk. Im Falle eines niedrigen Potentials und somit einer niedrigen Ionengeschwindigkeit bewegen sich Ionen an solche Stellen, an welchen schon ein Potentialgradient vorliegt. Aus diesem Grund erreichen die CdS- Agglomerate in Abbildung 46b) einen Durchmesser von 70 - 100 nm.

Die Pulsdauer wurde variiert, um eine möglichst optimale Beladung der Poren zu gewährleisten. Die Stromkurve veränderte sich nur in der Abhängigkeit von dem angelegten Potential und war somit von der Dauer der Pulsfolge fast unabhängig. In Abbildung 47 sind 4 Stromkurven gezeigt. Die beiden Plots, die jeweils bei gleichem Potential aufgenommen

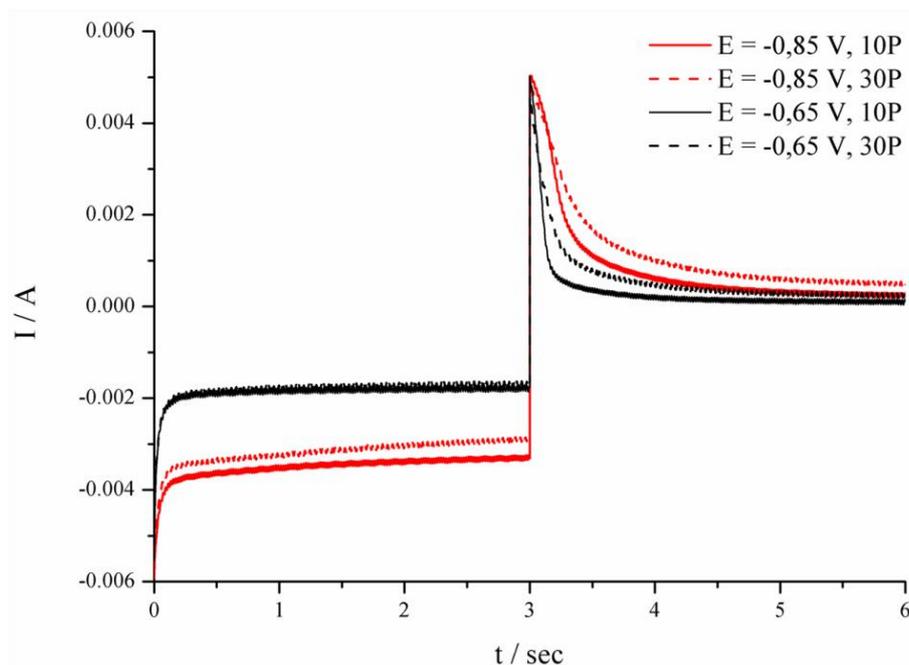


Abbildung 47: Graphische Auftragung der I/t Kurve bei der gepulsten elektrochemischen Abscheidung. Die Dauer der Pulsfolge ist 6 Sekunden (3 sec Puls, 3 sec Pause).

wurden, liegen dicht beieinander. Im Falle des Potentials von - 0,65 V wird ein Strom von 2 mA, und bei einem Potential von - 0,85 V ein Strom von 4 mA gemessen. Die Dauer der Pulsfolge verbleibt bei 3-3 Sekunden. Dies bedeutet, dass zuerst ein Puls von 3 sec und dann eine Pause von der gleichen Dauer angelegt werden. Während der Pause liegt das Potential bei 0 V. Im folgenden Kapitel wird auf die Abhängigkeit der Potentiale nochmal eingegangen.

4.2.2. UV/VIS Spektroskopie

Die Bildung des Cadmiumsulfids auf der Oberfläche des Titandioxids konnte aufgrund der Farbänderung sofort nach der elektrochemischen Abscheidung detektiert werden. In Abhängigkeit von der Beladung erschienen die Filme mehr oder weniger gelb. In Abbildung 48 sind drei Filme miteinander verglichen: reines TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{CdS}/30\text{P}$ und $\text{TiO}_2/\text{CdS}/60\text{P}$. Das reine Titandioxid ist transparent und farblos; der mit 30 Pulsen imprägnierte Film besitzt eine schwache und kaum erkennbare gelbe Färbung, während der mit 60

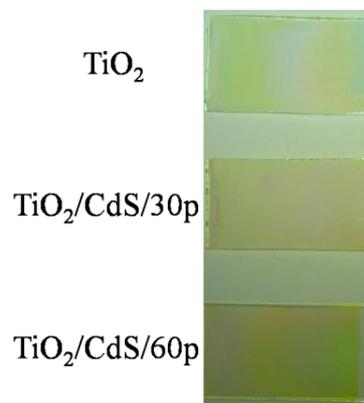


Abbildung 48: Farbunterschied in Abhängigkeit von der Dauer der elektrochemischen Abscheidung.

Pulsen imprägnierte Film intensiv gelb ist. Die Bandverschiebung solcher Filme wird mittels der UV/VIS Spektroskopie mit einer Ulbricht- Kugel ermittelt.

In Abbildung 49 handelt es sich um reines Titandioxid. Über die gemittelten $F(R)$ - Werte kann die Bandkante des dünnen und mesoporösen Filmes bestimmt werden. Unter der Annahme eines indirekten Halbleiters, wird eine Bandkantenenergie von 3,51 eV ermittelt.

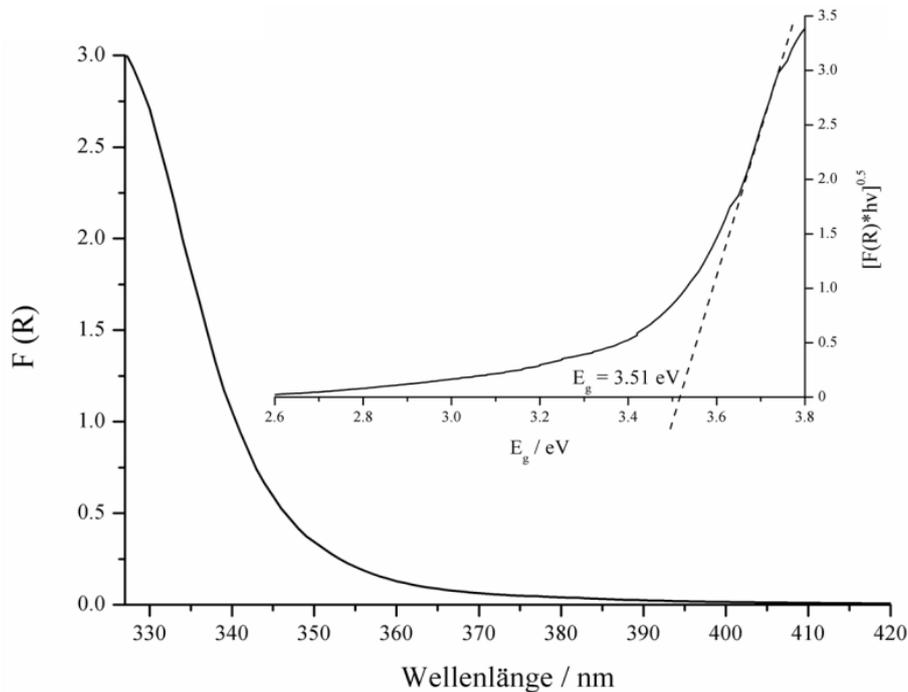


Abbildung 49: $F(R)$ - Auftragung eines TiO_2 - Filmes. Die Bestimmung der Bandkante erfolgt über die Auftragung von $[F(R) \cdot hv]^{0.5}$ gegen die Energie in Elektronenvolt [eV]. Anschließend wird die Tangente an die Kurve angelegt und der Schnittpunkt mit der x- Achse abgelesen. Die Bandkantenenergie ist 3,51 eV.

Dieses Ergebnis weicht von den üblichen (3,2 eV) Werten für die Bandkante von TiO_2 ab, kann aber durch der Dicke des Filmes erklärt werden. Der sehr dünne und mesoporöse TiO_2 -Film (60 - 200 nm) zeigt bezüglich der Lage der Bandkante ähnliche Eigenschaften wie TiO_2 -Nanopartikeln. Der Größenquantisierungseffekt bewirkt die Verschiebung der Bandkante zu niedrigeren Wellenlängen, also höheren Energien. In der nachfolgenden Abbildung ist die $F(R)$ -Auftragung des mit großer Menge an CdS imprägnierten Filmes dargestellt. Die Bandkante ist stark in den sichtbaren Bereich des Spektrums verschoben. Die Auswertung ergibt eine Bandkantenenergie von 2,57 eV, welche auch von dem Bulkwert für CdS (2,4 eV) abweicht. Schon an dieser Stelle ist die Auswirkung des Größenquantisierungseffektes zu beobachten. Teilchen mit einem Durchmesser von 70 - 100 nm, die am Rasterelektronenmikroskop ermittelt wurden, ergeben eine geringe aber detektierbare Rotverschiebung der Bandkante. Wie bereits angesprochen, spielen der pH Wert und die Temperatur des Elektrolyts sowie das angelegte Potential eine signifikante Rolle in der Ausbildung des Cadmiumsulfids auf der Oberfläche und in den Poren des Titandioxids. Der pH- Wert ist

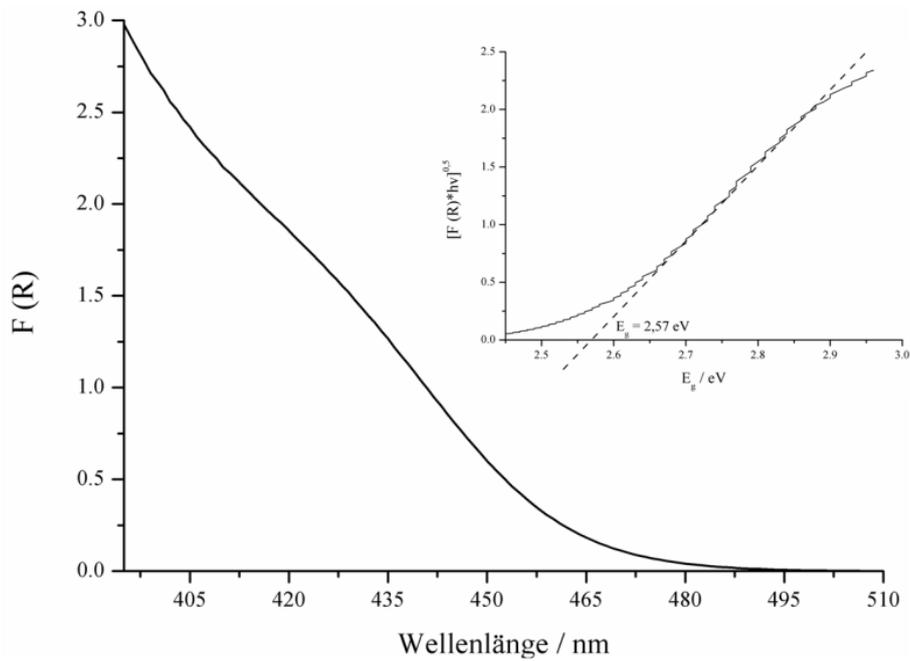


Abbildung 50: $F(R)$ - Spektrum eines mit Cadmiumsulfid dotierten TiO_2 - Filmes. Die Bandkante ist 2,57 eV.

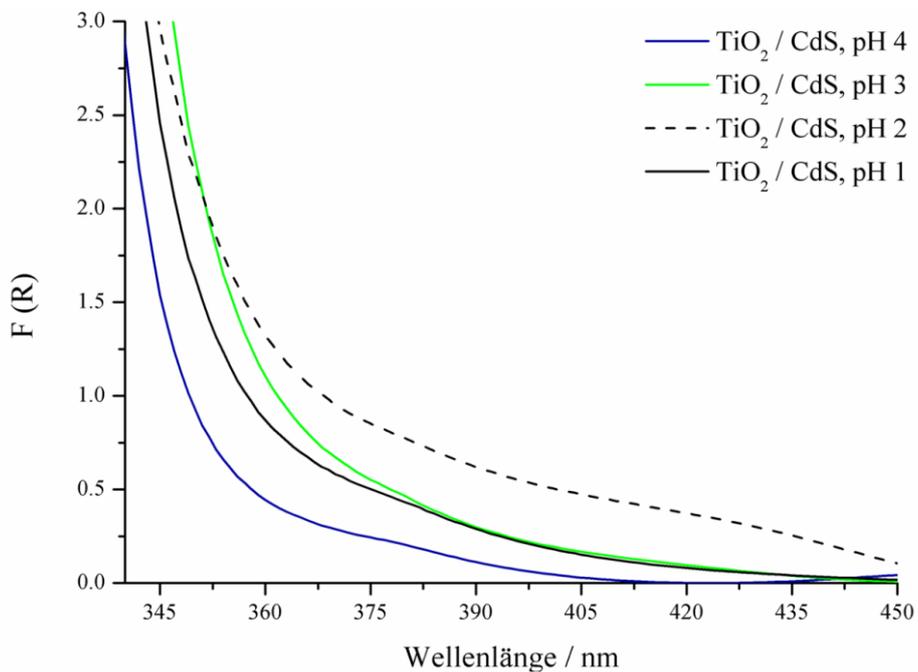


Abbildung 51: $F(R)$ nach der elektrochemischen Abscheidung des Cadmiumsulfids mit 60 Pulsen (3-3). Die pH- Abhängigkeit des Elektrolyts ist dargestellt. Je niedriger der pH ist, desto mehr Cadmiumsulfid entsteht. Diese Tendenz verschwindet bei der Annäherung an pH 1.

für die Ausbildung des kolloidalen Schwefels zuständig, welches aus Thiosulfationen gebildet und an der Entstehung des S^{2-} - Ion beteiligt ist. Wie in Abbildung 51 zu sehen ist, nimmt die

Rotverschiebung der Bandkante mit sinkendem pH- Wert zu. Außerdem ist eine leichte Anhebung der Bandkante im unteren Bereich des F(R)- Auftragung festzustellen. Ein pH-Wert von 2 liefert optimale Bedingungen für erfolgreiche Abscheidung des Cadmiumsulfids. Bei Raumtemperatur und pH 2 findet allerdings keine Abscheidung des Cadmiumsulfids statt. Damit sich erste CdS- Partikeln bilden, muss die Temperatur erhöht werden. Bei 40 °C tritt die Bildung von CdS ein: der Film ist transparent und besitzt eine kaum mit dem Auge erkennbare gelbe Färbung. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zur ausgeprägten Bildung von CdS auf der Oberfläche des Titandioxids. Bei 70 °C ist der Film intensiv gelb. Die starke Verschiebung der Bandkante in den sichtbaren Bereich des Spektrums liefert den Beweis für die erfolgreiche Synthese des Cadmiumsulfids.

Nun ist zu überlegen, welche Parameter ausgesucht werden müssen um die Cadmiumsulfidteilchen nicht auf der äußeren Oberfläche, sondern in den Poren zu platzieren. Da sich die Leitfähigkeit des Titandioxids negativ auswirkt, ist eine Voraussetzung für die ideale Imprägnierung der Poren nicht gegeben. Als ideal kann eine 50 - 60 % Beladung der Poren sowie keine CdS Partikeln auf der Oberfläche angesehen werden. Unter der

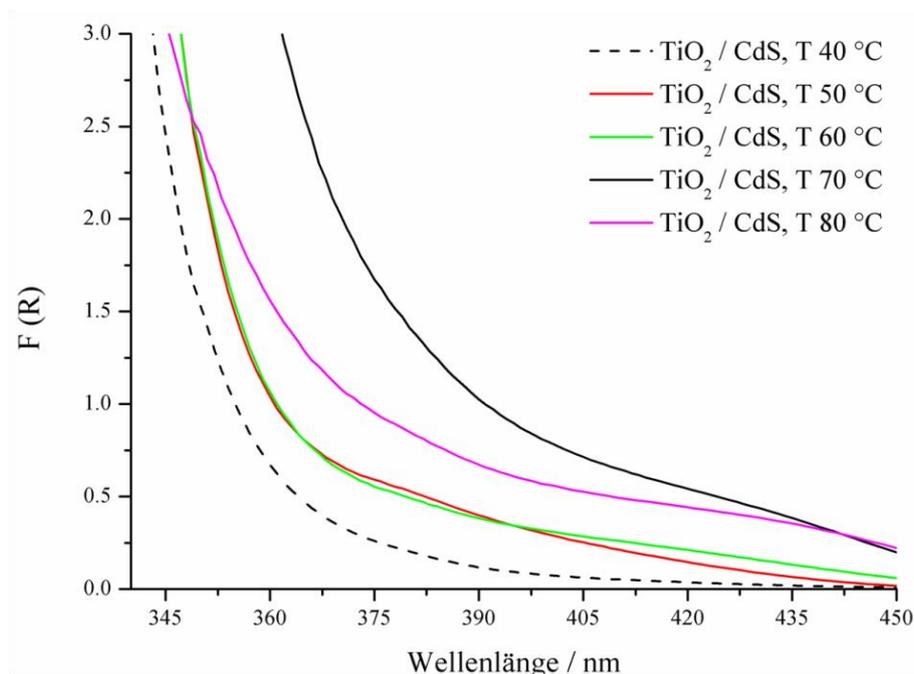


Abbildung 52: Elektrochemische Abscheidung des Cadmiumsulfids in Abhängigkeit von der Temperatur des Elektrolyts. Die Zunahme der Temperatur bewirkt eine ansteigende Bildung von Cadmiumsulfid.

Berücksichtigung der gewonnenen pH- und T- Abhängigkeiten, wurden folgende Werte als optimal ausgesucht: pH 2 (liefert kolloidales Schwefel an die Kathode) und T = 40 °C (die

Beweglichkeit der Ionen und neutralen Teilchen in der Lösung ist reduziert, somit wird die schnelle Ausbildung des Cadmiumsulfids auf der Oberfläche verhindert). Die

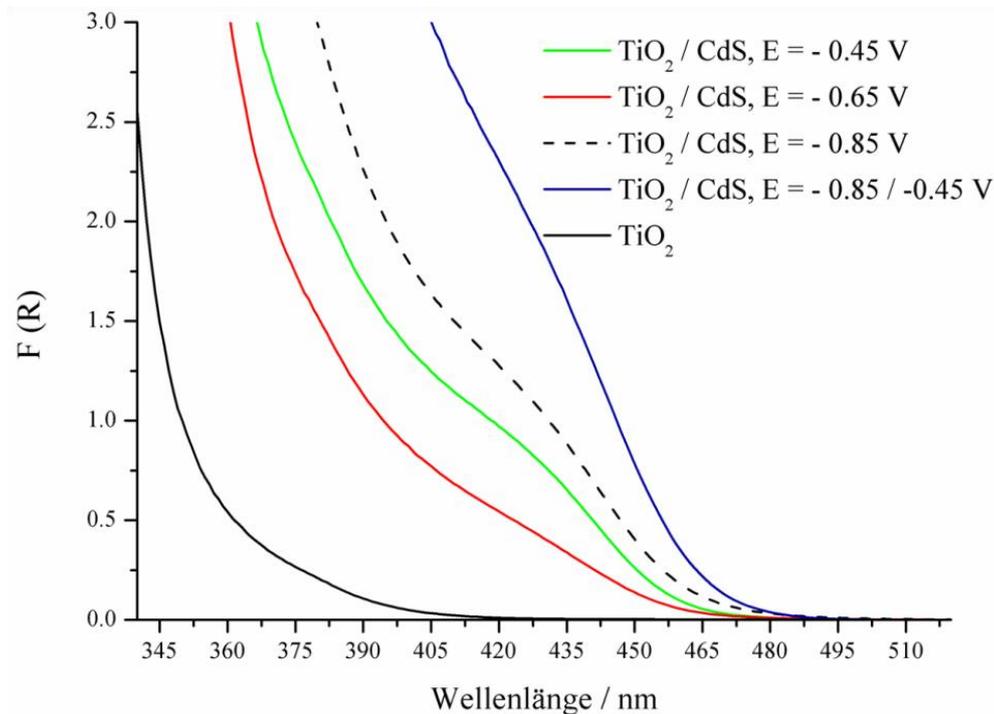


Abbildung 53: Die elektrochemische Abscheidung des Cadmiumsulfids in Abhängigkeit vom angelegten Potential. Ein ansteigendes Wachstum von CdS ist festzustellen.

thermodynamische Bildung des Cadmiumsulfids erfolgt bei $E = -0,24$ V. Dieser Wert wurde auch bei den CV- Messungen (Abb. 45) bestätigt. Der kathodische Strom bricht aber bei $-0,24$ V nicht ab, sondern wird größer. Eine solche Zunahme des kathodischen Stroms führt zu wachsender Bildung von Cadmiumsulfid im Netzwerk des Titandioxids. Aus diesem Grund wurden drei Potentiale ausgesucht, die bei der elektrochemischen Abscheidung konstant gehalten wurden. Der Vergleich ist in Abbildung 53 dargestellt. Als Referenz wurde ein reiner TiO_2 - Film verwendet. Bei allen drei angelegten Potentialen ist eine starke Verschiebung der Bandkante in den langwelligeren Bereich des Spektrums zu beobachten. Alle Filme zeigen nach der Abscheidung eine intensive gelbe Färbung. Der Unterschied ist bei der Verteilung der Teilchen im Titandioxid festzustellen. Während Filme, die bei $-0,45$ V und $-0,65$ V hergestellt wurden, riesige CdS- Agglomerate (~ 100 nm) in den Poren und auf der Oberfläche zeigen, liefern Filme, die bei $-0,85$ V abgeschieden wurden eine ähnliche homogene Verteilung, aber Agglomerate mit einem Durchmesser von etwa 50 nm. Eine der

entscheidenden Ursachen kann die Elektronen- / Kationengeschwindigkeit sein, die entsprechend dem Ohmschen Gesetz zunahm.

Die Beladung der TiO_2 - Filme mit CdS, die bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurden, ist in Abbildung 54 vorgestellt. Als Referenz wurden wiederum ein reiner TiO_2 - Film und ein neuer $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ - Film verwendet. Der Siliziumdioxidfilm wurde über die Sol-Gel Methode auf den TiO_2 - Film aufgetragen. Alle imprägnierten Filme zeigen eine Rotverschiebung der Bandkante. Nur beim $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ - Film ist die Verschiebung minimal. Die Gründe dafür sind die mangelhafte Leitfähigkeit von Siliziumdioxid und nichtporöse Struktur des SiO_2 - Filmes, die für die Imprägnierung wichtig ist. Das Cadmiumsulfid haftet nicht am Film und kommt nicht in die Poren. Bei den Filmen, die bei 400°C und 450°C entstanden sind, ist nicht nur eine Verschiebung der Bandkante, sondern auch eine Anhebung der $F(R)$ - Kurve festzustellen. Dies ist ein Hinweis auf die Bildung von Cadmiumsulfid in den Poren des Netzwerks.

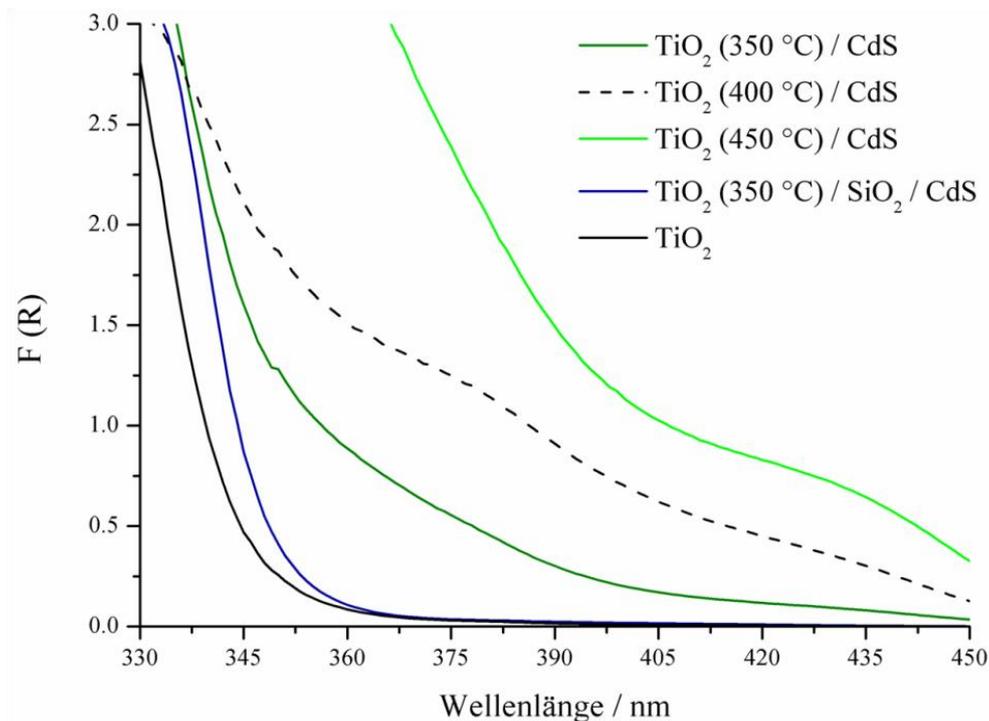


Abbildung 54: Graphische Darstellung der Spektren in diffuser Reflexion der imprägnierten Filme nach der elektrochemischen Abscheidung. Die TiO_2 - Filme wurden bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert. Als Referenzen wurden der reine Titandioxidfilm und $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ - Film verwendet.

4.2.3. TEM- Analyse

Bei der Analyse der hergestellten TiO_2/CdS - Filme hat sich die Transmissionselektronenspektroskopie als unabdingbar erwiesen. Die Untersuchung des Porennetzwerkes und Porenverteilung (STEM: scanning transmission electron microscopy), der Kristallinität (DF- TEM: dark field), der chemischen Zusammensetzung (EDX: energy dispersive X- Ray spectroscopy) und der elektronischen Struktur (HRTEM: high resolution transmission electron spectroscopy) können mit dem TEM durchgeführt werden. Die nachfolgenden STEM- Aufnahmen entstanden bei der Betrachtung des Probenquerschnittes. Somit, abhängig von der Vergrößerung, sind folgende Fragmente auf den Bildern (von unten nach oben) zu sehen: Glasschicht oder ITO- Schicht, TiO_2 - Netzwerk mit/ohne CdS, Kleber und Siliziumschicht (Abbildung 55). Bei reinen Titandioxidfilmen wurde Glas als Substrat verwendet, bei imprägnierten Filmen immer ein Glassubstrat mit einer

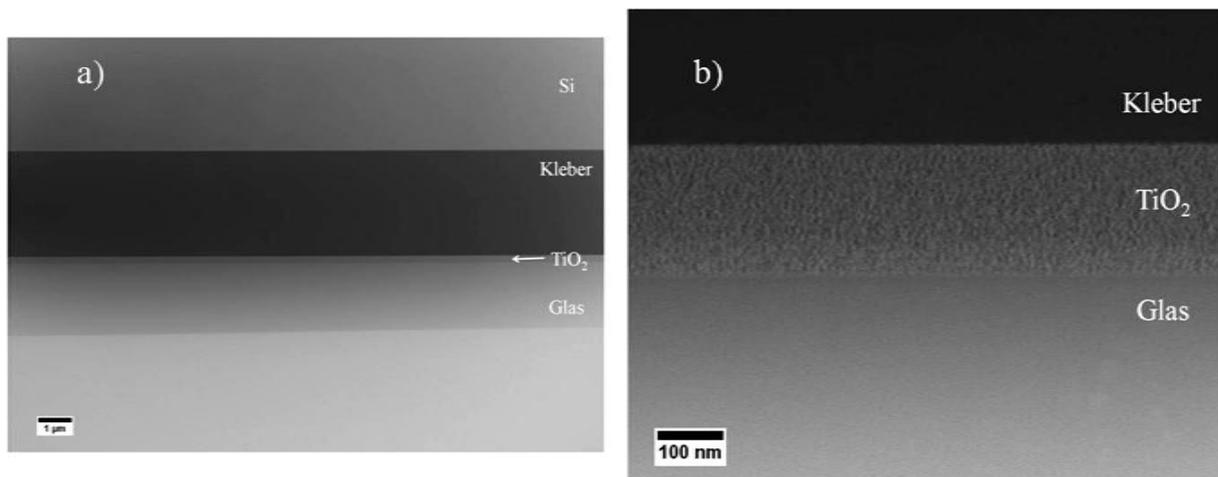


Abbildung 55: Aufnahme im Dunkelfeld- STEM Modus. Der Querschnitt der Probe erlaubt die Betrachtung der porösen Struktur sowie die Bestimmung der Dicke des Titandioxidfilmes.

ITO- Schicht, um die elektrochemische Abscheidung zu gewährleisten. Die ersten mit Cadmiumsulfid imprägnierten Filme wurden bei einem Potenzial von - 0,65 V abgeschieden. Somit fand die Abscheidung bei gleichem Potenzial statt, welches in der Literaturquelle angegeben wurde. Die Anzahl an Zyklen betrug 20 und 60 (jeder Zyklus besteht aus 3 sec Puls und 3 sec Pause). Weitere Parameter wurden während der Imprägnierung wie folgt eingestellt: pH 2, T = 70 °C. In Abbildung 56 sind die STEM- Aufnahmen eines durch 20 Zyklen beladenen Filmes dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass TiO_2 - Film

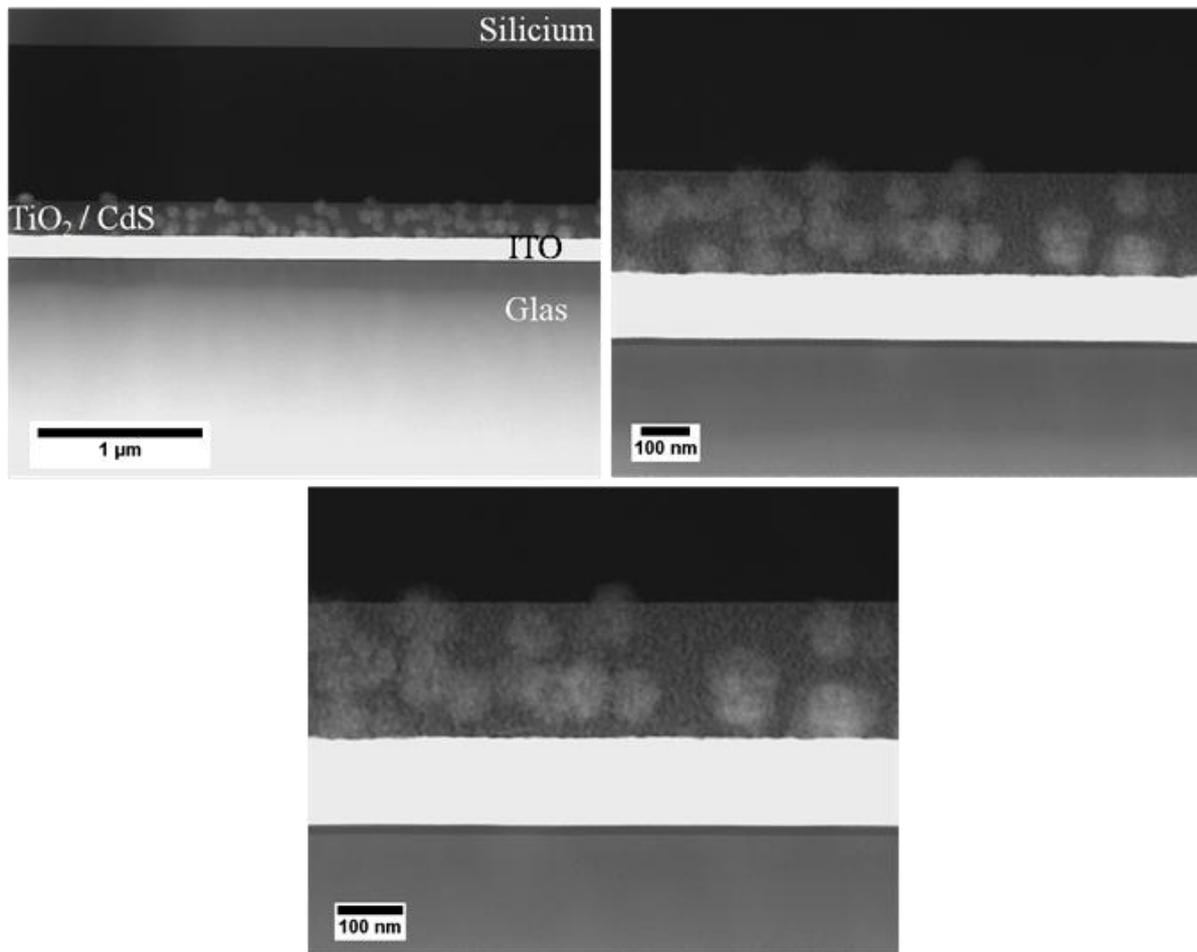


Abbildung 56: STEM –DF- Aufnahmen eines TiO_2/CdS Filmes (20p). Größe CdS- Agglomerate (100 nm) sind in den Poren sowie auf der äußeren Oberfläche des Titandioxids zu sehen.

mit CdS- Agglomeraten beladen ist. Die Dicke des TiO_2 - Filmes beträgt etwa 200 nm. Die CdS- Nanoteilchen erscheinen in den Aufnahmen als große Agglomerate in den Poren des Netzwerks sowie auf der äußeren Oberfläche. Die Größe solcher Agglomerate liegt zwischen 70 und 100 nm und sie entstehen nicht immer in der Kontaktfläche zwischen TiO_2 und dem ITO- Glas. Diese Tatsache bestätigt die Annahme, dass das Titandioxid bei der angelegten Spannung eine gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweist. Aus diesem Grund zeigen die CdS- Agglomerate keine Homogenität bei der Verteilung in den Poren. Die Beladung hängt somit von der Diffusionsgeschwindigkeit von Ionen und Elektronen, sowie vom Konzentrationsgradienten bei der Bildung des Cadmiumsulfids ab. Die 3D- Porenstruktur des Titandioxids verbleibt nach der Imprägnierung intakt, es sind keine gravierenden Veränderungen der inneren Struktur festzustellen. Der Querschnitt eines TiO_2/CdS - Filmes, der in 60 Zyklen entstand, wird in Abbildung 57 gezeigt. Die CdS- Agglomerate sind

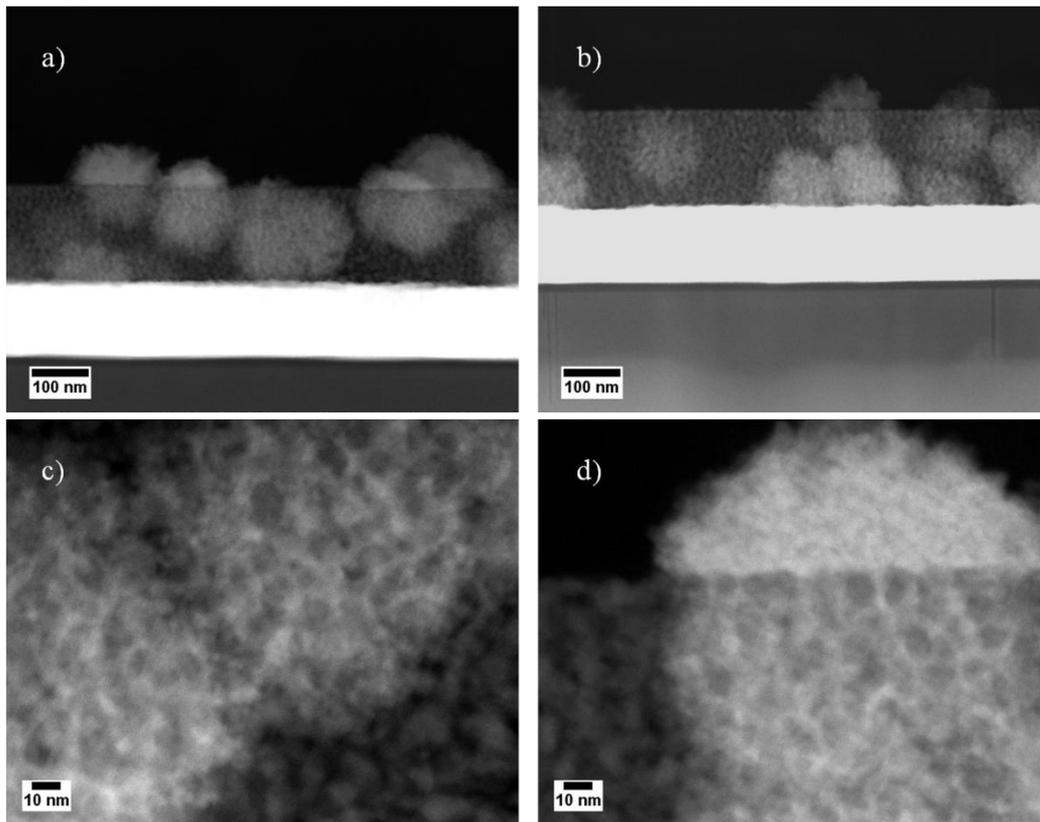


Abbildung 57: STEM- Aufnahmen eines TiO_2/CdS - Filmes (60p). Über die 150.000- fache Vergrößerung wurde festgestellt, dass die Ausbreitung des Cadmiumsulfids über die Poren und Kanäle des Titandioxids erfolgt. Die Porenstruktur des Netzwerks bleibt intakt.

deutlich größer als 100 nm im Durchmesser. Dies kann auf eine längere Abscheidungszeit (180 sec im Vergleich zu 60 sec beim $\text{TiO}_2/\text{CdS}/20\text{p}$) zurückgeführt werden. Es sind nur lokale Bildungsstellen von Cadmiumsulfid zu beobachten (die Elektronenzufuhr erfolgt über die ITO- Schicht des Glases während die Ionen über den Elektrolyt bereitgestellt werden). Eigentlich wäre eine homogene Verteilung der Elektronen, und Cd^{2+} - und S^{2-} - Ionen zu erwarten. Dann ergäbe sich ein Zustand, in dem die Ionen die Elektronen abfangen und sich geordnet in den Poren verteilen. Die Bilder liefern aber den Gegenbeweis. Es deutet auf die Bildung eines CdS Keimes hin, welcher sich dann in alle Richtungen ausbreitet. Die bereits angesprochene intakte Struktur des TiO_2 - Netzwerkes kann durch Abbildung 58 besser verstanden werden. Über die Kontrastunterschiede zwischen Cadmiumsulfid und Titandioxid kann eindeutig bestimmt werden, dass durch Imprägnierung die CdS- Teilchen in den Poren gebildet werden. Erst beim Erreichen der Grenze zwischen TiO_2 und Elektrolyt entstehen kompakte CdS- Agglomerate. Diese Beobachtung führt zu der Vermutung, dass die in den Poren vorhandenen Agglomerate aus sehr kleinen (< 8 nm) Nanoteilchen bestehen.

Abbildung 58 zeigt einen TiO_2/CdS - Film, welcher mit 30P und bei optimierten Bedingungen hergestellt wurde. Hier sind zwei schon angesprochene Unterschiede

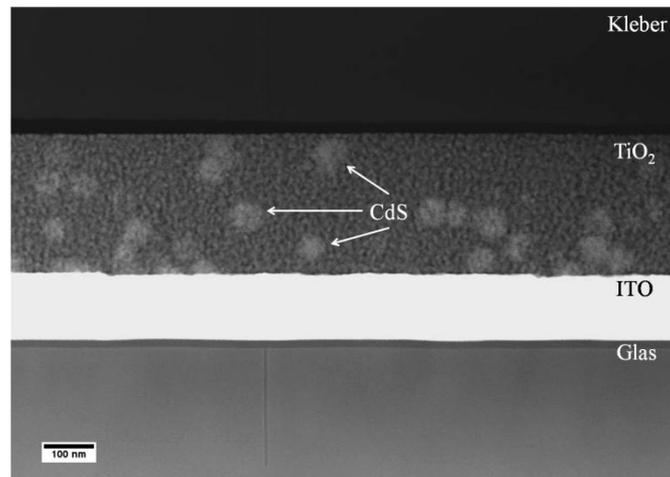
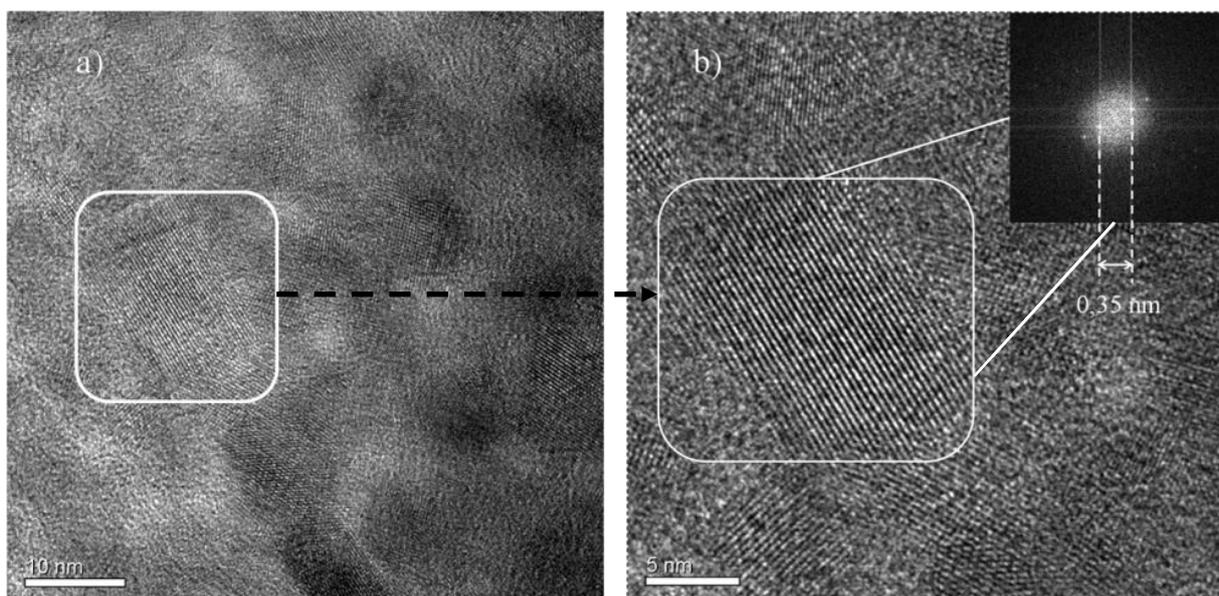


Abbildung 58: Querschnittaufnahme eines imprägnierten Filmes ($T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $E = -0,85\text{ V}$, 30P). Die kleine CdS-Agglomerate (50 nm) sind vor allem in den Poren des TiO_2 - Filmes aufzufinden.

zu sehen: die ITO- Schicht ist durch intensive weiße Färbung gekennzeichnet, und zweitens sind die CdS- Teilchen in dem TiO_2 - Netzwerk vorhanden.

Die Kristallinität einer Probe lässt sich vorzugsweise mit der Röntgendiffraktometrie (XRD) bestimmen. Leider versagt diese Methode bei dünnen porösen Filmen (auch die Messung unter sehr kleinem Einstrahlwinkel ($< 10^\circ$) endete erfolglos). Eine andere Methode, die auch eine Aussage über die kristallinen Anteile der Probe macht, ist die Elektronenbeugung am



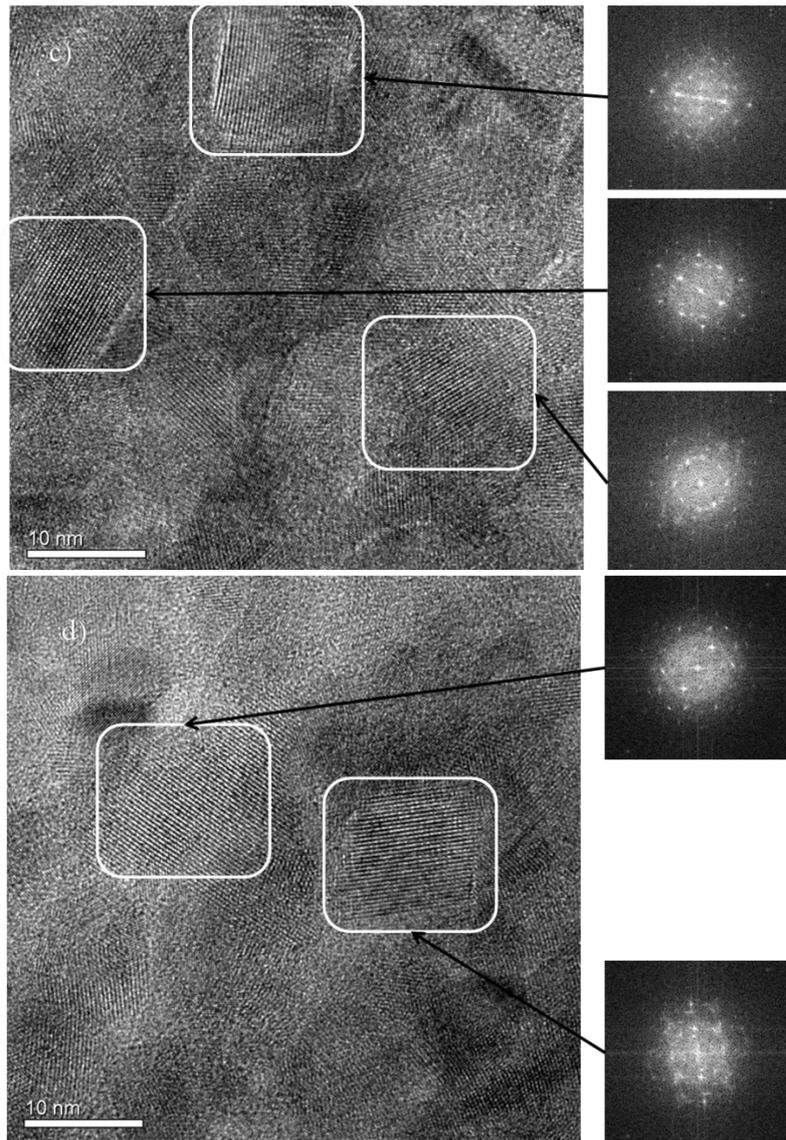


Abbildung 59: HRTEM- Aufnahmen (Hochauflösung TEM) eines TiO_2 - Filmes. Der Film ist polykristallin. Nur die Gitterstruktur von Anatas wurde über die FFT detektiert ($d_{101} = 0,35 \text{ nm}$). Die Abwesenheit des Rutils kann auf die niedrige Kalzinationstemperatur zurückgeführt werden.

TEM. Allerdings konnte dieses Prozedere aufgrund der geringen Dicke des TiO_2/CdS - Filmes nicht angewandt werden. Aus diesem Grund wurden sekundären Methoden (FFT und DF) verwendet, die eine relative Aussage über die Kristallinität der Probe liefern. Bei der FFT-Analyse entsteht zuerst die Aufnahme im HRTEM- Modus. In diesem Bild muss die Gitterstruktur (die elektronische Struktur) der zu untersuchenden Probe gegeben sein (Abbildung 59). Diese Stelle wird markiert und mithilfe der Digital Micrograph Software analysiert. Dabei wird über den ausgesuchten Bereich ein FFT- Profil erstellt. Mittels der oben angesprochenen Software und CaRIne lassen sich die Gitterabstände bestimmen und zuordnen. Abbildung 59 stellt die Anatasstruktur des Titandioxids dar. Die berechneten

Abstände liegen bei 0,35 nm (3,5 Å). Dieser Wert beinhaltet auch die dazugehörigen hkl-Werte von (101). Es muss aber berücksichtigt werden, dass die FFT nur über einen kleinen Bereich der Probe gelegt wird. Deswegen ist eine Aussage über die kristalline Struktur der gesamten Probe nicht möglich. Die Untersuchung des Titandioxids an mehreren Stellen (um eine statistische Aussage zu treffen) ergibt, dass TiO₂ in der Phase Anatas vorliegt und polykristallin ist. Das Überwiegen der Anatasanteile kann mit Hilfe der Kalzinationstemperatur erklärt werden. Die Temperatur betrug 400 °C und war für die Entstehung von Rutil nicht ausreichend hoch (~ 700 °C). Leider ist es fast unmöglich die Kristallinität des Cadmiumsulfids zu bestimmen. Eine solche Aufnahme, wie in Abbildung 60 gezeigt, entsteht nur dann, wenn die Probenstelle eine ausreichend hohe Elektronentransparenz (< 100 nm) aufweist. Im letzten Schritt der Probenaufbereitung für das TEM wird die Stelle zwischen Siliziumschicht und TiO₂/CdS- Schicht mittels eines Argonstrahls ausgedünnt. Die Probe wird ständig im Uhrzeigersinn gedreht. Durch den

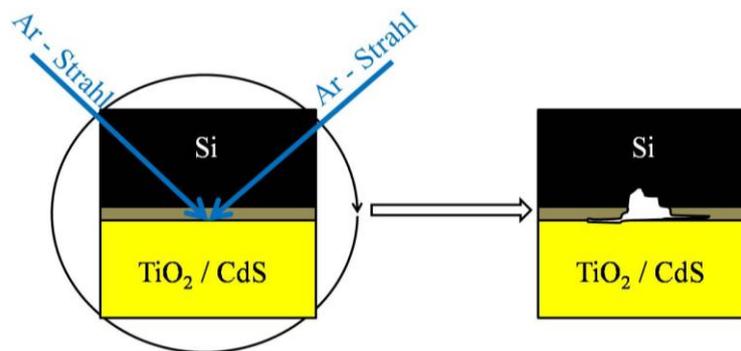


Abbildung 60: Schematische Darstellung des Dünnvorgangs bei der Präparation der TEM Probe. Die Probe wird im Uhrzeigersinn gedreht und von oben und unten mit einem Argonstrahl beschossen.

Dünnvorgang entsteht an der Grenze zwischen TiO₂/CdS und Si ein Bereich, in dem die Schichtdicke dünn genug ist. Weiterhin muss diese Stelle liegt aber auch frei von Epoxidharz sein. Schon wenige Nanometer des Klebers auf der untersuchten Stelle machen die HRTEM-Aufnahmen unmöglich.

Die oben erwähnte Polykristallinität vom TiO₂ sowie von den CdS- Teilchen wird mittels Dunkelfeldaufnahmen ersichtlich. Dabei wird der Primärstrahl ausgeblendet und Sekundärelektronen der Probe werden angeregt. Durch die Verschiebung der Objektivblende werden die meisten Elektronen nacheinander angeregt und somit nacheinander mit der Kamera erfasst. Eine solche Situation ist in Abbildung 61 dargestellt. Zuerst wird die Probenstelle im BF- TEM- Modus aufgenommen, danach wird die Blende verschoben. Nach

jeder Verschiebung erfolgt eine Aufnahme. Es ist deutlich zu erkennen, dass in der Aufnahmen b) – d) jeweils unterschiedliche Stellen hell erscheinen (Anregung), während die dunklen Stellen zum Zeitpunkt der Aufnahme nicht angeregt werden. Die in den

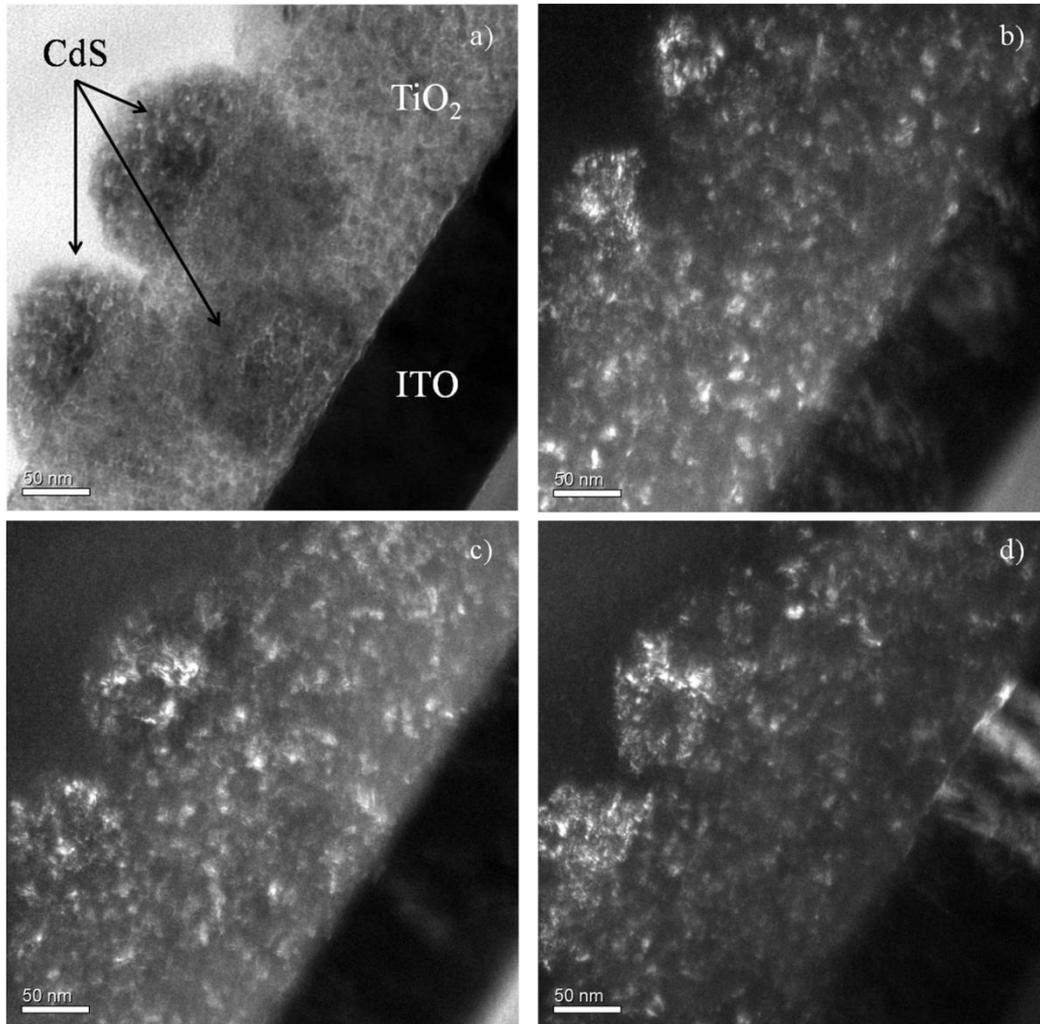


Abbildung 61: TEM- DF- Aufnahmen eines mit Cadmiumsulfid imprägnierten TiO_2 - Filmes. Durch die Veränderung der Blendeposition werden unterschiedliche Stellen im Kristall angeregt. Solche Bilder liefern den Beweis für die Polykristallinität einer Probe.

obere Abbildungen dargestellten Aufnahmen zeigen Cadmiumsulfidteilchen, die aus dem Titandioxidnetzwerk heraus ragen. Die Bilder entstanden bei 5.000- bzw. 10.000- facher Vergrößerung. Außerdem ist die Porenstruktur des Titandioxids deutlich zu erkennen.

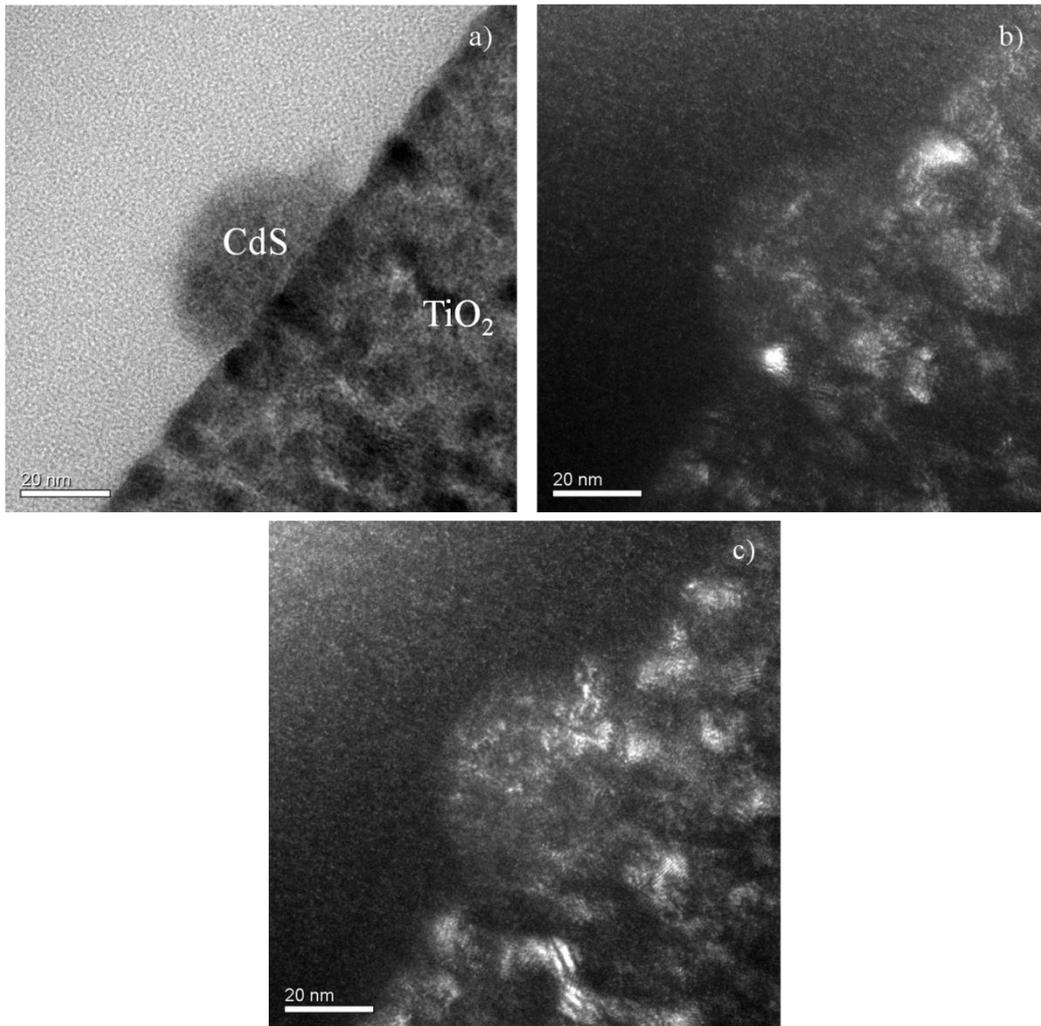
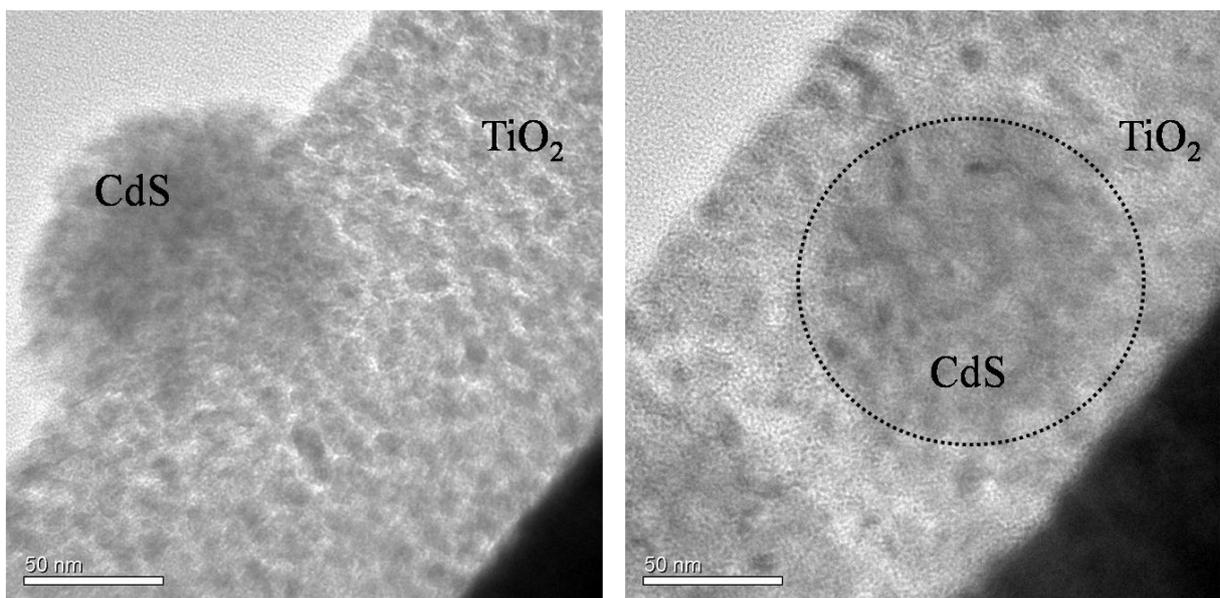


Abbildung 62: TEM- EDS- Aufnahmen eines mit Cadmiumsulfid imprägnierten TiO₂Filmes.



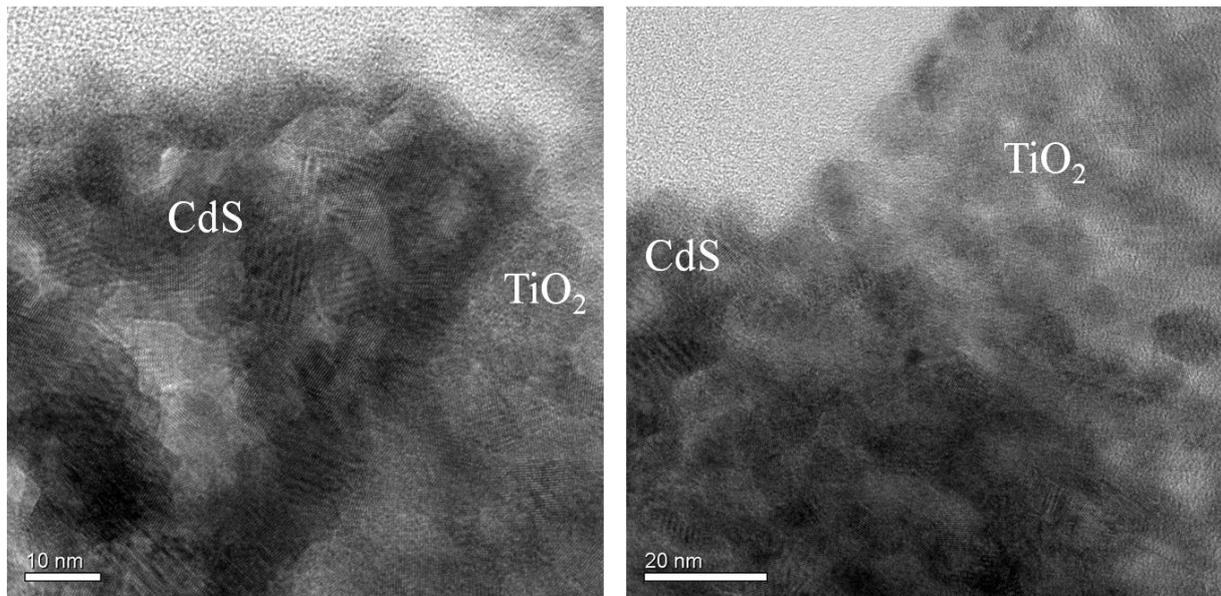


Abbildung 63: HRTEM- Aufnahmen eines TiO_2/CdS - Filmes. Sowohl im Inneren des Filmes als auch auf seiner Oberfläche sind Cadmiumsulfid- Agglomerate zu finden. Die Struktur des TiO_2 - Filmes bleibt intakt.

4.2.4. EDX- Analyse

Über die EDX- Analyse, die im STEM- Modus angefertigt wird, wird die Elementzusammensetzung der Probenstelle analysiert. Im Falle des TiO_2/CdS - Filmes ist der Nachweis der Cd- und S- Ionen in den Poren des Titandioxidnetzwerks von immenser Bedeutung. Aufgrund der Präparationsbedingungen wird der Film im STEM- Modus von der Seite betrachtet, es ist also der Querschnitt des Filmes zu sehen. Auf den aufgeführten Bildern sind außerdem die ITO-, die Si- und die Kleberschicht zu erkennen. In diesen Schichten konnten folgende Elemente detektiert werden: Indium/Zinn in der ITO- Schicht, Silizium in Si- Schicht und Kohlenstoff in der Kleberschicht. In Abbildung 64 sind so genannte Mapping Aufnahmen vorgestellt. Im STEM- DF Bild sind Titandioxidschicht, ITO- Schicht und 4 CdS- Agglomerate zu sehen. Anschließend wird dieser Bereich des imprägnierten Filmes analysiert. Alle Mapping Bilder können übereinander gelegt werden um das vollständige Verteilungsverhalten zu erkennen. Die Zuordnung der einzelnen Elemente kann einwandfrei vorgenommen werden. Die vier großen Agglomerate beinhalten Cadmium und Schwefel; somit ist ein Beweis für die Entstehung des Cadmiumsulfids in den Poren des Titandioxids erbracht. Auf dem Mapping- Bild von Silizium, welches unter der TiO_2 Schicht zu finden ist, sind Peaks vom Titan zu sehen. Solche Peaks müssen aber als Störpeaks, die

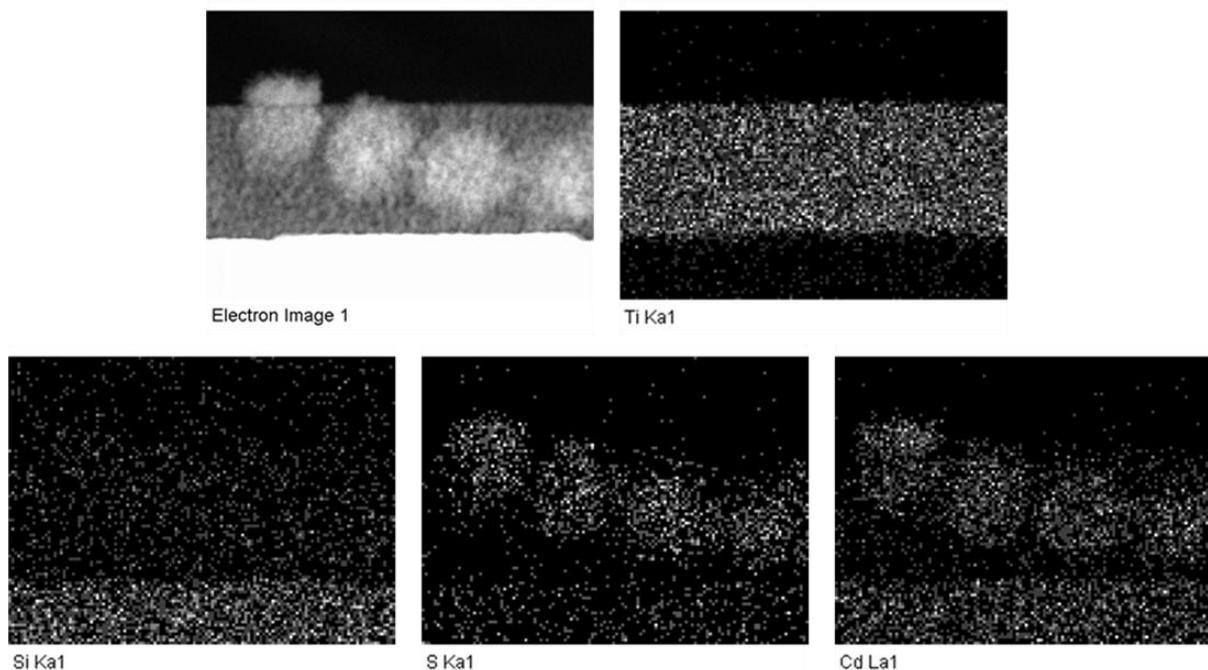


Abbildung 64: Verteilung der Elemente während einer EDX- Analyse. Die Zugehörigkeit der einzelnen Elemente kann einwandfrei bestimmt werden. Hier werden nur solche Elemente aufgeführt, die für die anschließenden Untersuchungen von Bedeutung sind.

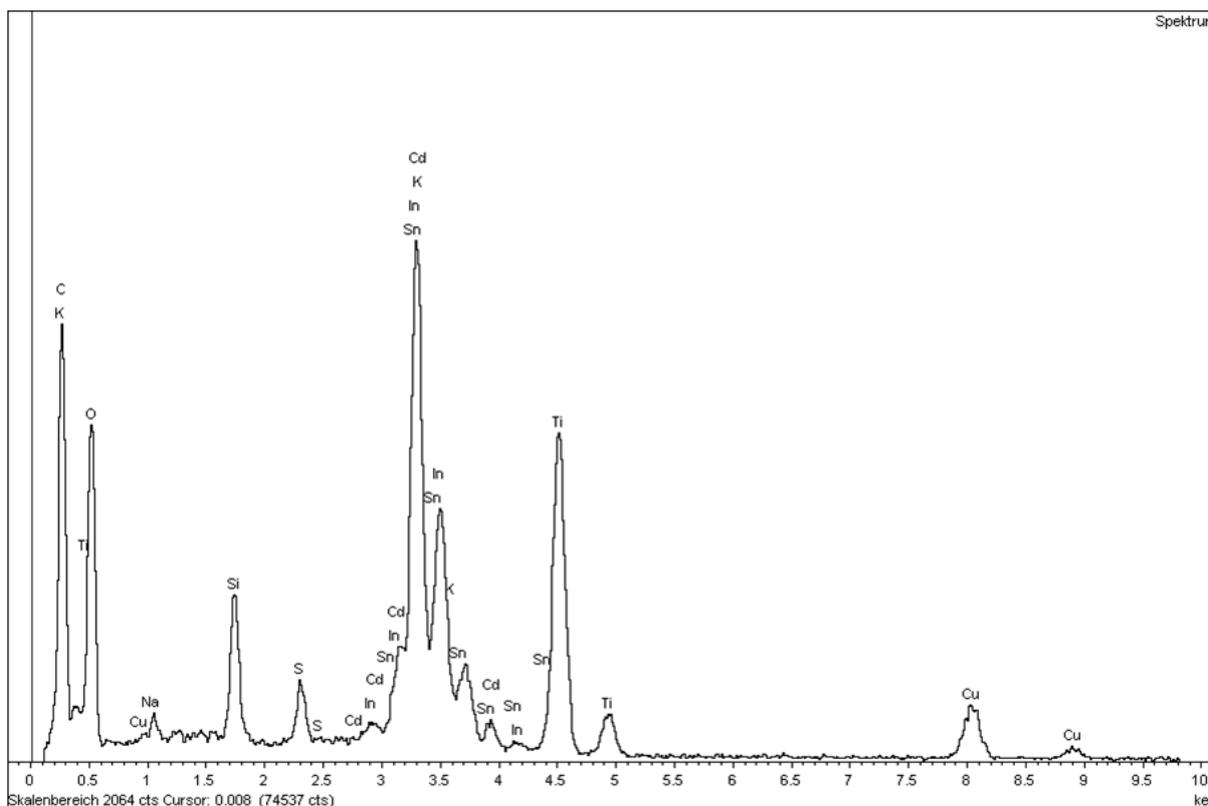


Abbildung 65: EDX- Spektrum eines mit CdS beladenen Titandioxidfilmes. Die Peaks von Cadmium, Schwefel, Titan und Sauerstoff sind zu beobachten.

durch Streuverhalten der Elektronen ausgelöst werden, betrachtet werden. Solche Erscheinungen sind fast auf jedem Bild zu finden und müssen somit vernachlässigt werden.

In Abbildung 65 ist das EDX- Spektrum präsentiert. Das Spektrum wurde an der gleichen Stelle, an der auch das Mapping durchgeführt worden ist, vorgenommen. Es werden mehrere Peaks detektiert, die nicht nur aus dem imprägnierten Film, sondern auch aus dem Träger, der ITO- Schicht und diversen Verunreinigungen stammen.

4.2.5. Analyse der Partikelgrösse von CdS

Die Bestimmung der Partikelgrösse erfolgt mit folgenden Standardmethoden: der UV/VIS Spektroskopie (Brus Gleichung)/77/, der Rasterelektronenmikroskopie (REM), der Röntgenspektroskopie (Scherrer- Gleichung)/78/ oder der Stockes- Einstein Gleichung/49/, die eine Abhängigkeit zwischen dem Diffusionskoeffizient, der Viskosität und dem hydrodynamischen Radius des Teilchens beschreibt. Unglücklicherweise versagen alle diese Methoden, weil die Nachweisgrenze der Geräte nicht ausreicht. Am Rasterelektronenmikroskop sind die Cadmiumsulfidteilchen, die eine Größe von etwa 50 - 80 nm aufweisen, zu erkennen. Die Natur solcher Teilchen, also die Kristallstruktur, ist nicht identifizierbar. Die einzige Methode, die eine Möglichkeit zur Bestimmung der Partikelgrösse darstellt, ist die Transmissionselektronenmikroskopie. Die Untersuchung kann aber erst dann erfolgen, wenn die Probenstelle sehr dünn ist (< 50 nm). Abbildung 66 zeigt die

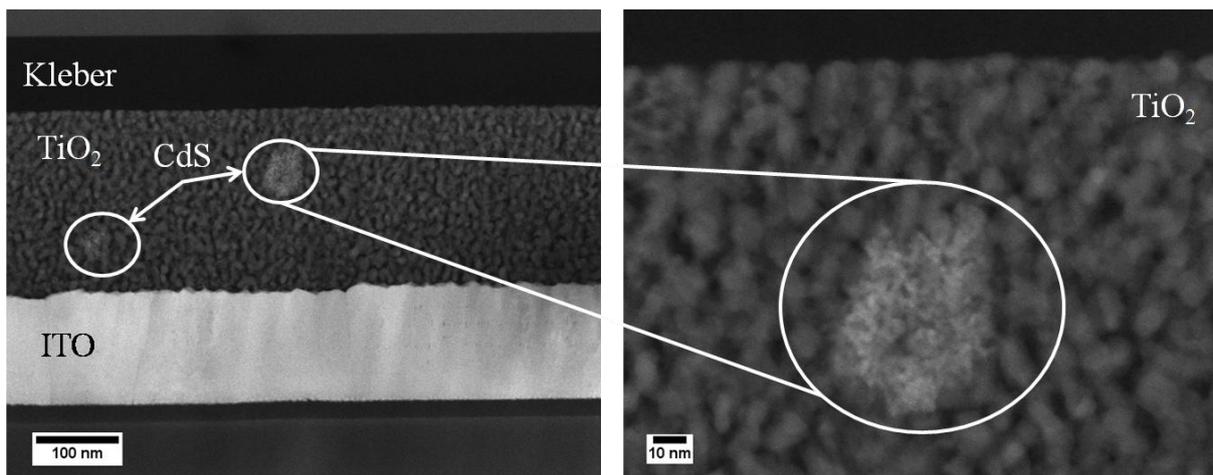


Abbildung 66: Probenquerschnittsaufnahmen eines TiO_2/CdS - Filmes im STEM- DF- Modus. Die CdS - Partikeln füllen die Poren und Kanäle des Netzwerks auf.

STEM- DF Aufnahmen eines TiO_2/CdS - Filmes. Es ist deutlich zu erkennen, dass die CdS- Agglomerate im Inneren des Titandioxids keine dichte Strukturen aufweisen. Die Agglomerate bestehen aus vielen kleinen Partikeln, die sich entlang der Poren bzw. Kanäle ausbreiten. Über Kontrastunterschiede kann die Ausfüllung der Poren beobachtet werden. Die Abbildungen 67 und 68 beweisen eindeutig, dass die CdS- Agglomerate aus den Nanoteilchen von etwa 2 - 3 nm Durchmesser aufgebaut sind. Solche Bereiche sind in den unten aufgeführten STEM- Aufnahmen mit roter Farbe markiert.

Die Cadmiumsulfid Nanoteilchen, die kleiner als 8 nm/67/ sind, zeigen den so genannten Größenquantisierungseffekt. Der Übergang von einem Bulkmaterial zu einem Nanoteilchen

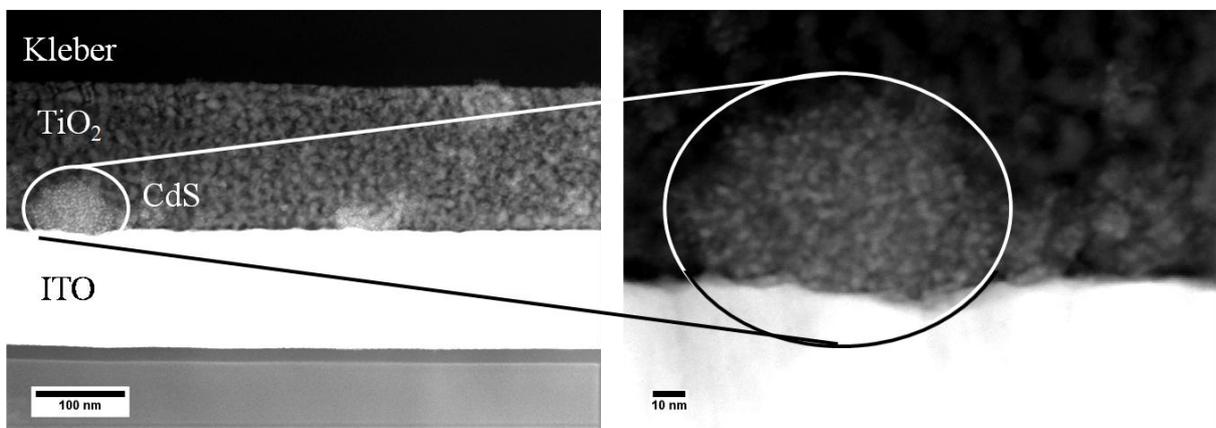


Abbildung 67: Querschnittaufnahmen eines TiO_2/CdS - Filmes im STEM- DF- Modus. An der Grenze zwischen Titandioxid und ITO sind viele Nanopartikel aufzufinden, die durch Kontrastunterschiede dem Cadmiumsulfid zugeordnet werden können.

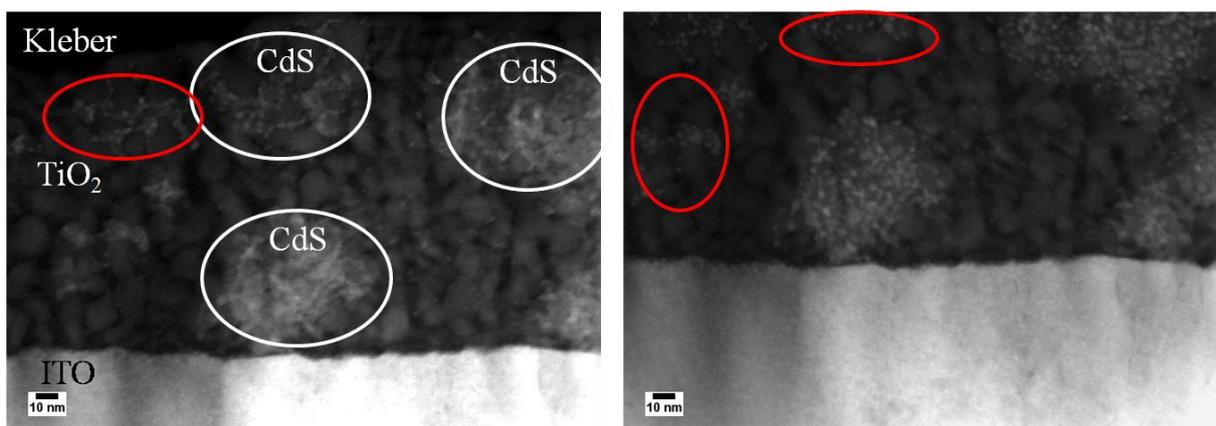


Abbildung 68: Zwei seltene Aufnahmen von Cadmiumsulfid in den Kanälen des Titandioxids (rot markiert).

ruft die Verschiebung der Bandkante zu kleineren Wellenlängen hervor. Hier liegen Teilchen vor, die deutlich kleiner sind, aber agglomerieren. Somit ergeben sich in den Poren des Titandioxids und auf der äußeren Oberfläche zwei Effekte, die eine entgegengesetzte Wirkung aufweisen. Die Nanoteilchen in den Poren vom TiO_2 bewirken die Vergrößerung der Bandkante, während die Agglomerate auf der Oberfläche (fungieren als Bulkmaterial) die Bandkante bei einem Wert von 2,4 eV halten. Um die Auswirkung beider Teilchensorten auf die Verschiebung der Bandkante zu verstehen, muss das UV/VIS Spektrum, in diffuser Reflexion aufgenommen, angeschaut werden. In Abbildung 69 sind Spektren des reinen Titandioxids und zweier imprägnierter Filme ($\text{TiO}_2/\text{CdS}/30\text{P}$ und $\text{TiO}_2/\text{CdS}/60\text{P}$) zusammengefasst. Bei dem $\text{TiO}_2/\text{CdS}/30\text{P}$ Film ist eine geringe Verschiebung der Bandkante im Vergleich zum reinen Film festzustellen. Außerdem wird eine leichte Anhebung im unteren Bereich von $F(R)$ beobachtet. Diese Anhebung ist auf die Anwesenheit der Cadmiumsulfidteilchen in den Poren zurückzuführen. Ein anderes Bild stellt der mit 60 Pulsen imprägnierte Film dar. Die Bandkante ist in den sichtbaren Bereich des Spektrums verschoben. Diese rote Verschiebung kommt durch die Anwesenheit der CdS- Agglomerate (Bulk) auf der Oberfläche des Titandioxids zustande.

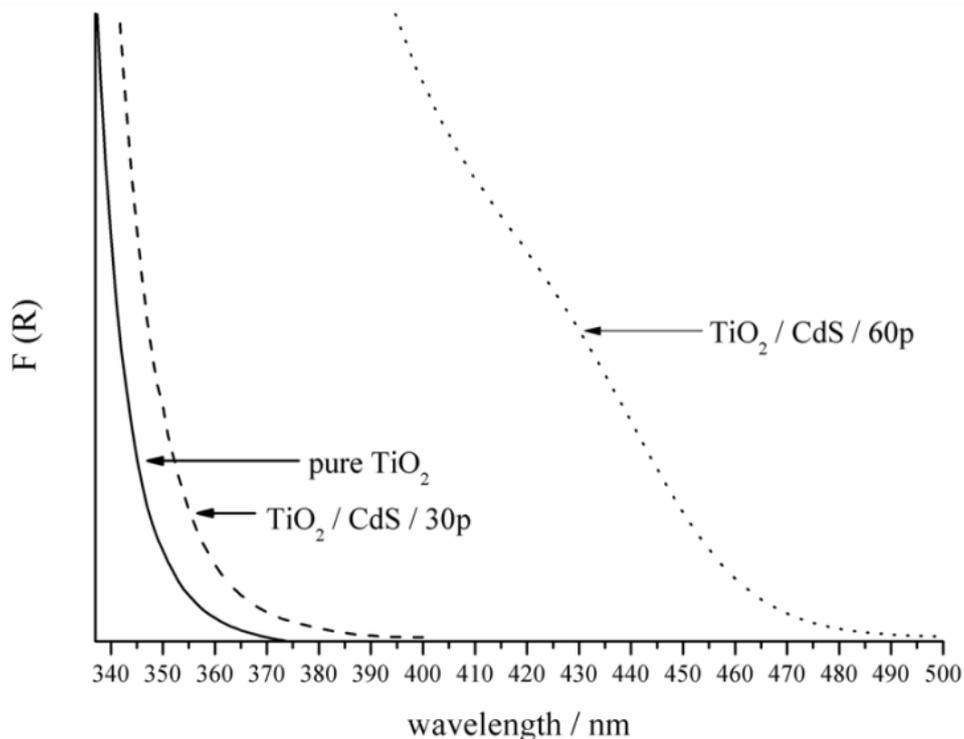


Abbildung 69: Graphische Darstellung des UV/VIS Spektrums in diffuser Reflexion gemessen. Reines Titandioxid und zwei imprägnierte Filme werden miteinander verglichen. Der $\text{TiO}_2/\text{CdS}/60\text{P}$ zeigt das Verhalten eines Bulkmaterials.

4.3. TiO_2/WO_3 Filme

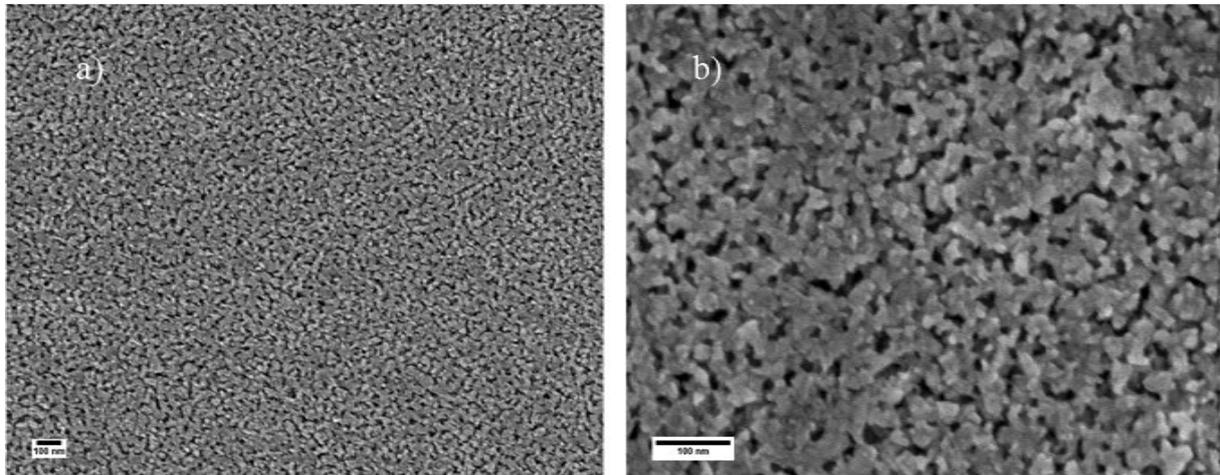


Abbildung 70: REM- Aufnahmen der Probe TiO_2/WO_3 . Die Oberfläche zeigt homogene Porenverteilung. Die Struktur ist aber absolut ungeordnet. Das Bild a) wurde bei 50.000- und das Bild b) bei 100.000-facher Vergrößerung aufgenommen.

Das WO_3 - Sol, welches an der Luft instabil ist, besitzt eine grüne Färbung. Durch Kontakt mit Sauerstoff wird die Zusammensetzung des Sols verändert. Dies wird über eine Farbänderung von grün zu blau ersichtlich. Aus diesem Grund besitzt der aus WO_3 gezogene TiO_2 - Film eine blaue Färbung. Die darauffolgende Kalzination entfärbt den TiO_2/WO_3 - Film vollständig. In der Abbildung 70 sind zwei REM- Aufnahmen bei 50.000- und 150.000-facher Vergrößerung dargestellt. Obwohl die Oberfläche porös erscheint, besitzt der Film keine geordnete Struktur. Es ist aus den REM- Bildern nicht ersichtlich, welche der beiden Verbindungen diese Struktur vorweist. Die Annahme ist, dass es sich bei dieser Struktur um einen WO_3 - Film handelt. Um solche Annahme zu bestätigen oder zu entkräften, wird der Film (Querschnitt) im STEM- DF untersucht (Abbildung 71). Es ist deutlich zu erkennen, dass WO_3 nicht die Schicht bildet. In Abb. 71a) und b) ist nur ein poröser und ungeordneter Titandioxidfilm zu sehen, während in 71c) und d) auch die Wolframoxidanteile in den Poren des Titandioxids zu erkennen sind. Aufgrund der größeren Molmasse des Wolframs im Vergleich zum Titandioxid erscheinen die Partikeln von WO_3 als helle Bereiche. Unter dem porösen Film (grauer und sehr heller Bereich in allen Bildern) ist das Glas zu sehen.

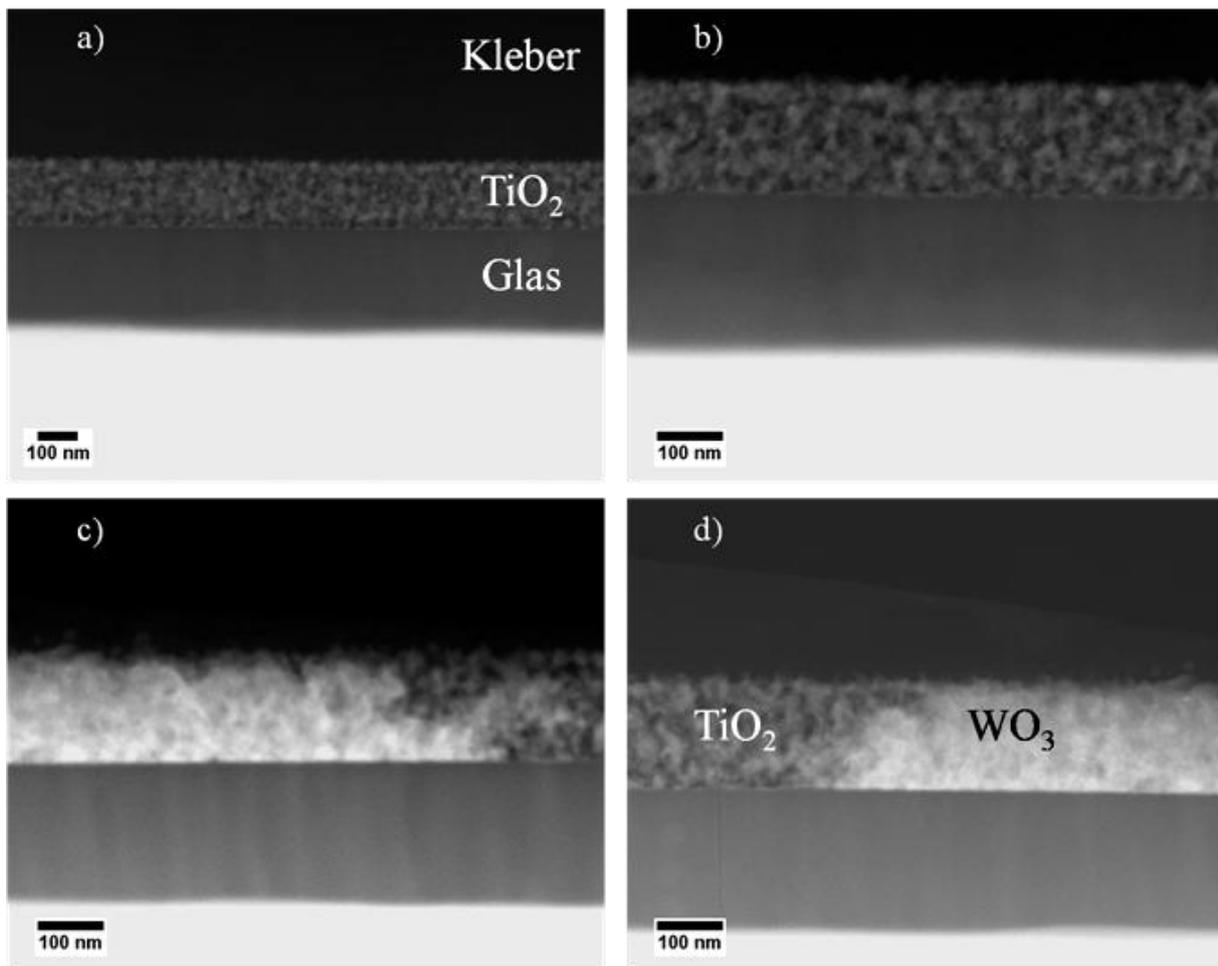


Abbildung 71: STEM- DF Bilder der TiO_2/WO_3 - Probe. Dabei wird der Querschnitt des Filmes angeschaut. Die Verteilung des Wolframoxides im TiO_2 - Netzwerk verläuft inhomogen. Im Falle einer Anwesenheit von WO_3 werden die Poren vollständig ausgefüllt, wie die Bilder c) und d) zeigen.

Die STEM- Bilder liefern die Erkenntnis, dass die Synthese des WO_3 - Filmes nicht wie erwartet ein Sandwich- Komplex ergibt, sondern sich WO_3 - Teilchen in den Poren des Titandioxids bildet. Nachteilig wirkt sich die inhomogene Verteilung des Wolframoxids im TiO_2 - Netzwerk aus. Diese inhomogene Verteilung bewirkt die Versperrung aktiver Zentren von TiO_2 und somit die Verringerung der inneren Oberfläche.

4.4. TiO₂/PbS Filme

Bei nachfolgenden Untersuchungen und Analysen des TiO₂/PbS- Systems handelt es sich um erste Vorversuche ein solches System zu charakterisieren. Im Vordergrund stand die photokatalytische Aktivität der TiO₂/PbS- Filme. Leider verliefen die Tests nicht erfolgreich. In weiteren Kapiteln wird versucht, die Ursache fehlender Aktivität im sichtbaren Bereich des Spektrums zu erklären.

Die Vorbereitung des Elektrolyts für die gepulste elektrochemische Abscheidung entsprechend der Methode für TiO₂/CdS- Filme (Kapitel TiO₂/CdS Filme, Experiment) bewirkt eine sofortige Trübung der Lösung. Es bildet sich weißer Niederschlag nach der Zugabe von Natriumthiosulfat in die Lösung, die Pb²⁺- Ionen enthält. Der Niederschlag löst sich nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure, bildet sich aber nach 3 - 6 Sekunden als Bleichlorid wieder. Zuerst entsteht eine kolloidartige Lösung, die dann in eine klare Lösung mit weißem Niederschlag übergeht. Die „hohe“ Konzentration an Pb²⁺-, Cl⁻- und S₂O₃²⁻- Ionen in der wässrigen Lösung bewirkt die Entstehung von Bleichlorid [$L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{L}^{-3}$] und Bleithiosulfat [$L = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}$]. Um solche Einflüsse zu reduzieren, wird die Konzentration der eingesetzten Verbindung um Faktor 10 verringert. Der Elektrolyt, welcher aus 0,002 M PbAc₂·3H₂O und 0,0005 M Na₂S₂O₃ Lösung hergestellt wird, ergibt nach dem Vermischen beider Komponenten eine leichte Trübung, die sich mit dem ersten Tropfen zugegebener konzentrierter Salzsäure auflöst. Während der elektrochemischen Abscheidung bleibt der Elektrolyt stabil und klar.

Trotz ähnlicher Werte der Löslichkeitsprodukte (CdS: $1 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}$, PbS: $3 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}$) zeigen die Filme nach der elektrochemischen Abscheidung unterschiedliche optische Eigenschaften und eine andere Verteilung auf der Oberfläche. Die Verwendung gleicher Pulsfolge (wie bei TiO₂/CdS/30p (3-3)) bei einem Potential von - 0,85 V führt zu dunklen, schwarzen Filmen. Die Bildung des Bleisulfids findet statt, verläuft aber überwiegend auf der äußeren Oberfläche des Titandioxids als bei der Herstellung von Cadmiumsulfid. Die

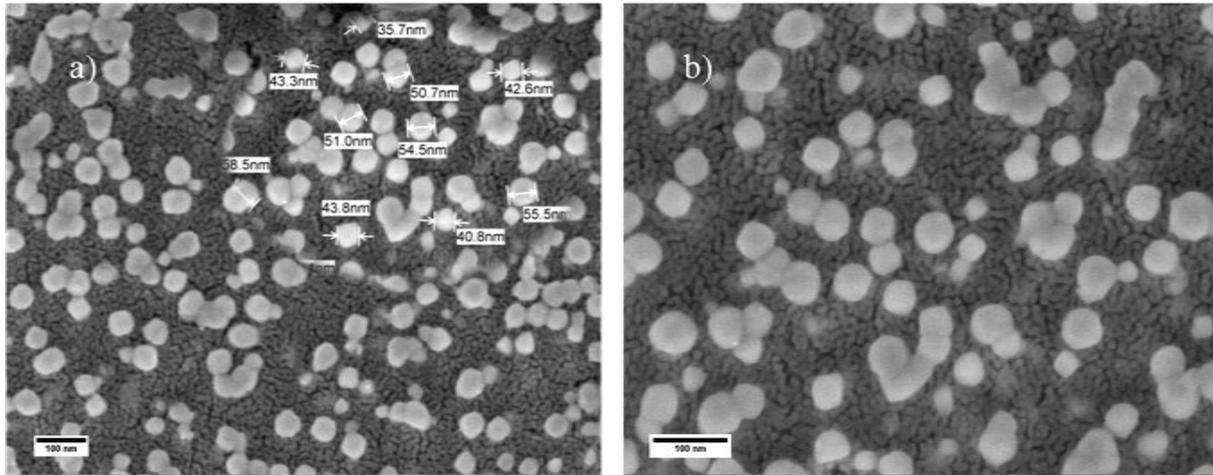


Abbildung 72: REM- Aufnahmen eines TiO_2/PbS - Filmes bei verschiedener Vergrößerung.

Abscheidung von Cadmiumsulfid führt zu schwach gelben Filmen. Die REM- Aufnahmen (Abbildung 72), die bei 50000- und 100000- facher Vergrößerung entstanden, zeigen Bleisulfidteilchen auf der Oberfläche des Titandioxidfilmes. Der gemittelte Durchmesser beträgt 50 nm. Die elektrochemische Abscheidung dauert 30 Pulse. Dies entspricht einer Gesamtdauer von 90 sec. Neben den Teilchen, die auf der äußeren Oberfläche liegen, sind noch die Profile derer zu sehen, welche aus dem Inneren des Netzwerkes heranwachsen. Der Vergleich zwischen TiO_2/CdS - und TiO_2/PbS - Filmen, die unter gleichen Bedingungen (pH 2, $E = -0,85 \text{ V}$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, 30p) hergestellt wurden, ist in Abbildung 73 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Verteilung der Teilchen auf der äußeren Oberfläche des Titandioxids unterschiedlich ausfällt. Auch die Größe der Agglomerate unterscheidet sich. Abbildung 73a) stellt die CdS Teilchen dar; die Oberfläche ist im Vergleich zu Abbildung 73b) kaum besetzt. Die CdS- Agglomerate sind durchschnittlich 70 nm groß während die PbS- Teilchen mittlere Partikelgröße von 50 nm aufweisen. Unter der Annahme, dass die

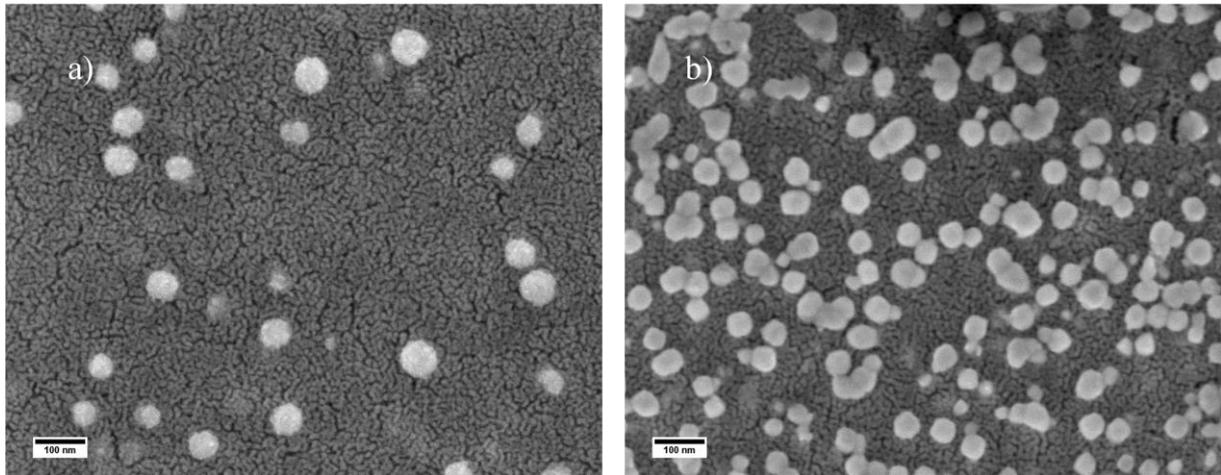


Abbildung 73: Vergleich zweier Filme, die mit verschiedenen Sensibilisatoren beladen wurden. Der Film a) ist ein TiO_2/CdS - Film und b) ein TiO_2/PbS - Film. Die elektrochemische Beladung erfolgte unter gleichen Bedingungen.

Leitfähigkeit des Titandioxids gleich geblieben ist, lassen diese REM- Aufnahmen auf ein mangelhaftes Diffusionsvermögen der Bleiionen oder auf zunehmende Wechselwirkungen zwischen TiO_2 und Pb^{2+} - Ionen schließen. Die Diffusionskoeffizienten für Pb^{2+} - sowie Cd^{2+} - Ionen konnten nicht ermittelt werden, weil sie material- bzw. temperaturabhängig sind. Die Werte für die Diffusionskoeffizienten liegen zwischen 10^{-12} und $10^{-27} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Eine ausgeprägte Affinität zwischen den an der Oberfläche des Filmes liegenden O^{2-} - Gruppen und ankommenden Bleiionen fördert die Bildung eines Ti-O-Pb Komplexes. Der andere Grund für die unterschiedliche Verteilung kann auf die thermisch-kontrollierte Vorgänge zurückgeführt werden. Aufgrund der niedrigen Temperatur, die bei der elektrochemischen Abscheidung im Reaktionsraum herrscht, ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Bleiionen verlangsamt. *N. Liu et al* zeigte eine rapide Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit von Bleiionen nach der Erhöhung der Temperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Somit findet die Bildung von Bleisulfidagglomeraten bevorzugt an der Grenze zwischen dem Elektrolyten und TiO_2 statt, während sich die CdS Teilchen im Inneren des Netzwerkes ausbilden. Die geringe, strukturelle Veränderung der Oberfläche von TiO_2 wird auf die elektronischen Flüsse im Gerüst zurückgeführt. Um die Befüllung der Poren mit

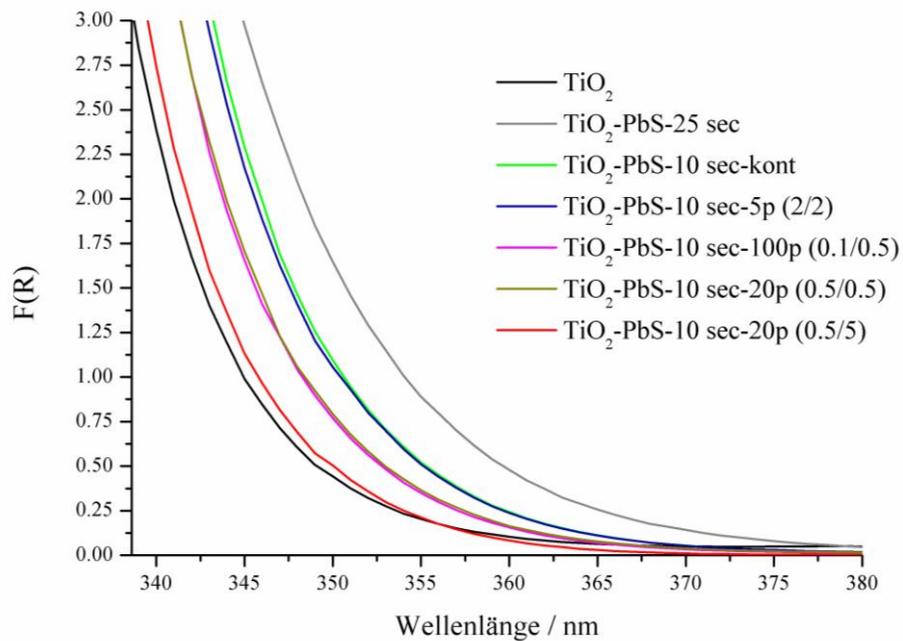


Abbildung 74: $F(R)$ - Auftragung der TiO_2/PbS - Filme, die mit unterschiedlichen Pulsfolgen hergestellt wurden (Ulbricht- Kugel).

PbS sicherzustellen, wird eine Reihe von kontinuierlichen und gepulsten Abscheidungen aufgestellt. Die Dauer der Abscheidung wird auf 10 Sekunden begrenzt. Als Referenzen werden reines Titandioxid und ein $TiO_2/PbS/25sec$ Film eingesetzt. Die beiden Filme stellen die Extrema einer Abscheidung dar: der beladene (schwarz, nicht transparent) und nicht beladene Film. Um die Dauer der Abscheidung von 10 Sekunden zu gewährleisten, werden solche Zyklen ausgesucht, bei denen das für die Bildung des Bleisulfids verantwortliche Potential insgesamt 10 Sekunden einwirkt. Bei einem Zyklus aus 5 Pulsen (5p) dauert der Puls 2 sec, danach wird eine Pause von 2 sec eingelegt. Bei 20 Pulsen (20p): 0,5 sec Puls und

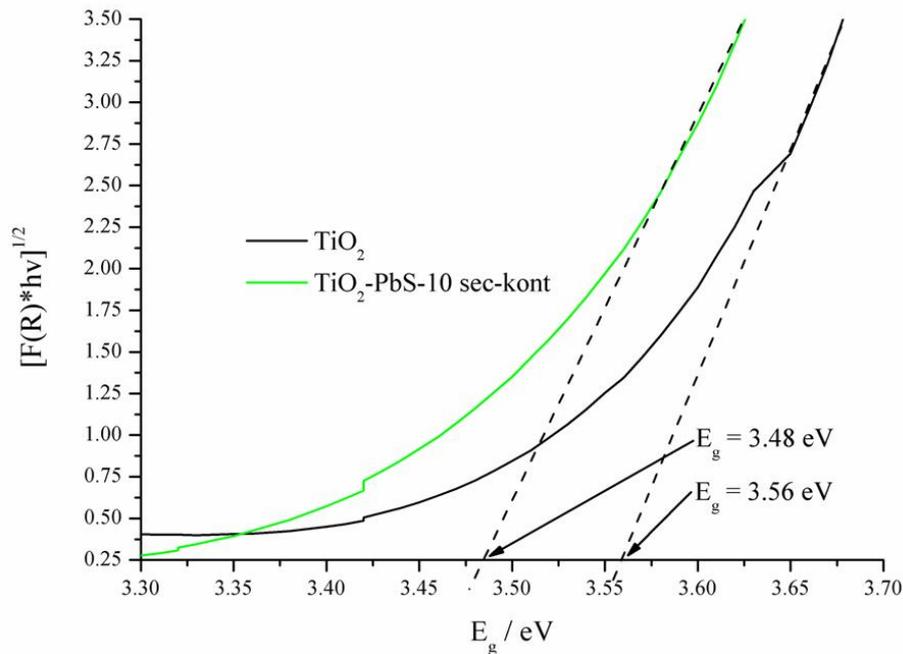


Abbildung 75: Bestimmung der Bandkante von reinem TiO_2 und von einem TiO_2/PbS - Film. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Kubelka- Munk Gleichung.

0,5 sec Pause. Solche Variation der Zyklen wurde gewählt um die Einwirkung eines kurzen bzw. langen Pulses auf die PbS- Verteilung im TiO_2 - Film zu untersuchen. Alle Filme, die nach dieser Methode hergestellt wurden, zeigen eine sehr schwache und kaum erkennbare graue Verfärbung. Um die Einflüsse solcher Imprägnierungen auf die Lage der Bandkante beurteilen zu können, wurde mit einem UV/VIS Spektrometer in diffuser Reflexion gemessen. Alle TiO_2/PbS - Filme zeigen eine leichte Rotverschiebung der Bandkante, E_g (TiO_2) = 3,56 eV und E_g ($\text{TiO}_2/\text{PbS}(10 \text{ sec kont})$) = 3,48 eV (Abbildung 75). Während der Durchführung des Experiments wurde ersichtlich, dass nicht bei allen Abscheidungen das Potential von - 0,85 V eingestellt wurde. Nur bei den Filmen, die einen Puls von mindestens 2 sec aufwiesen, konnte das angestrebte Potential von - 0,85 V erreicht werden. Der Potentiostat war nicht in der Lage, eine Differenz zwischen den Potentialen, die beim Puls -0,85 V und der Pause 0 V betragen, so schnell (in 0,5 Sekunden) einzustellen. Für die weitere Oberflächenanalyse unter dem Rasterelektronenmikroskop wurden drei Filme ausgesucht: 10 sec – kont [Abb. 75a)], 5p (2/2) [Abb. 75b)] und 100p (0,1/0,1) [Abb. 75c)]. Die REM- Bilder entstanden bei 50000- facher Vergrößerung. Obwohl die $F(R)$ - Spektren der Filme a) und b) ähnliche Verläufe haben, zeigt die Oberflächenbeschaffenheit gravierende Unterschiede. Auf dem Film a) sind PbS Teilchen deutlich zu erkennen. Die Teilchen erscheinen nicht nur auf der Oberfläche, sondern auch in den Kanälen und Poren des Filmes. Die Verteilung ist

inhomogen. Die anderen beiden Filme zeigen keine PbS Teilchen auf der äußeren Oberfläche des Titandioxids. Es ist zu vermuten, dass im Falle des Filmes aus Abbildung 76-b) die PbS Teilchen im Inneren des Netzwerks zu finden sind. Diese Überlegung kann aus der Analyse der TiO_2/CdS - Filme hergeleitet werden.

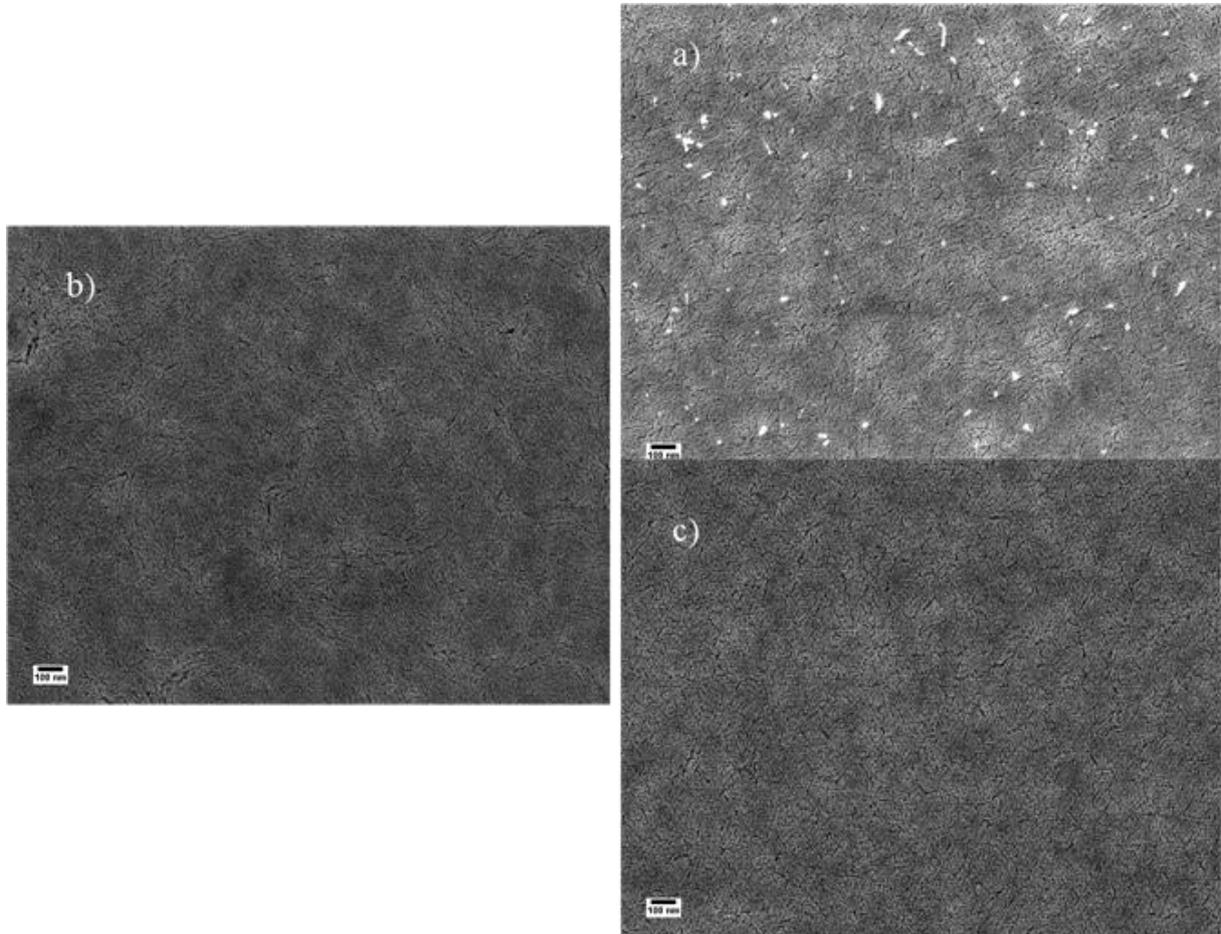


Abbildung 76: REM- Aufnahmen der TiO_2/PbS imprägnierten Filme. Der Vergleich der einzelnen Filme in Abhängigkeit von der Beladungszeit.

4.4.1. TEM- Analyse

Um das Wachstum des Bleisulfids auf der Oberfläche des Titandioxids und in seinen Poren zu untersuchen, wurden drei imprägnierte Filme angefertigt. Die Filme entstanden mittels gepulster elektrochemischer Abscheidung mit folgenden Pulsfolgen: 5 Pulse (15 Sekunden), 10 Pulse (30 Sekunden) und 15 Pulse (45 Sekunden).

Nachdem die Filme getrocknet wurden, fiel ein deutlicher Unterschied in der Farbigkeit auf. Der Film $\text{TiO}_2/\text{PbS}/15\text{P}$ besaß eine sehr dunkle Färbung, während der $\text{TiO}_2/\text{PbS}/5\text{P}$ Film eine schwache grüne Färbung aufwies. In Abbildung 77 sind zwei STEM- DF- Aufnahmen eines

TiO₂/PbS/5P Filmes dargestellt. Wie auch im Falle des Cadmiumsulfids besitzt Bleisulfid eine deutlich größere Masse gegenüber Titandioxid. Aus diesem Grund erscheinen die PbS-Teilchen heller als der TiO₂- Film. Über die gestreuten Elektronen kann somit die Zuordnung der einzelnen Bereiche in der Probe erfolgen. Wie aus den beiden Bildern zu erkennen ist, liegen die PbS- Teilchen bevorzugt auf der Oberfläche des Titandioxids. Unter der Berücksichtigung der elektronischen Leitfähigkeit des Titandioxids kommt es überwiegend

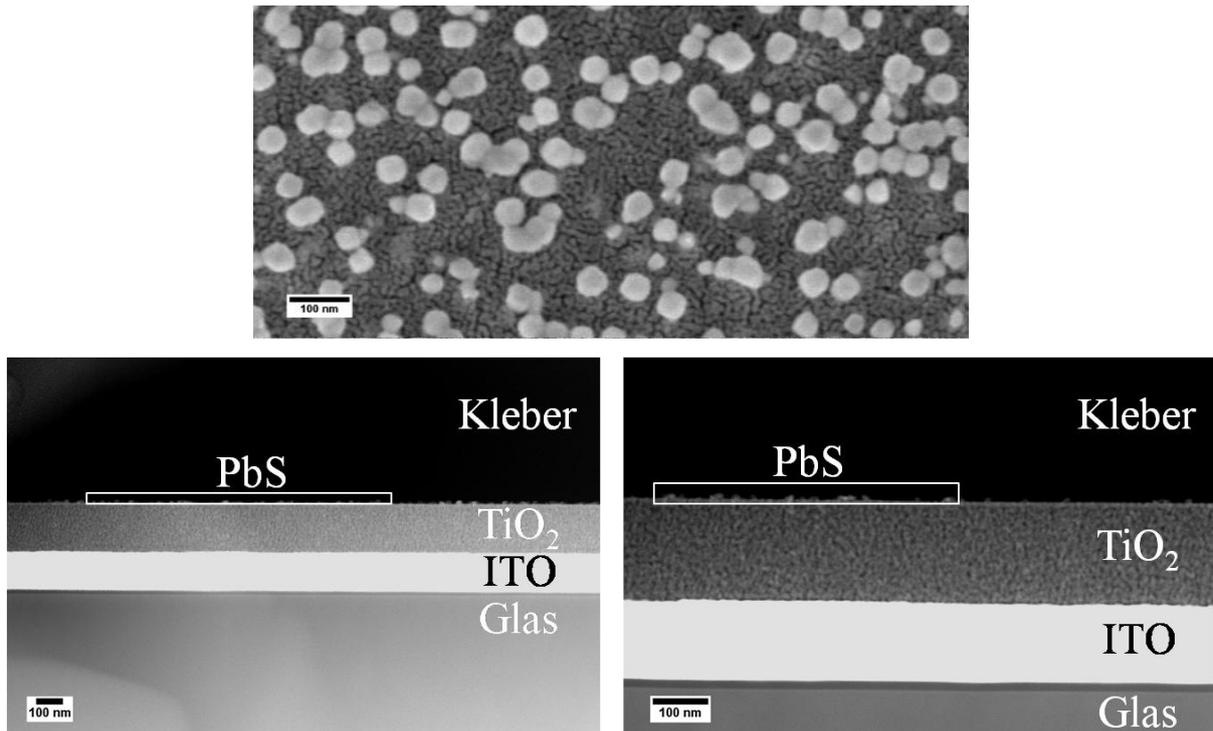


Abbildung 77: STEM- Aufnahmen der TiO₂/PbS- Probe, die mittels elektrochemischer Abscheidung mit 5 Pulsen hergestellt wurde. Die Kontrastunterschiede stellen die Bereiche dar, in denen sich das Bleisulfid angereichert wurde.

auf der äußeren Oberfläche zur Entstehung von Bleisulfid. Um diese Tendenz zu bestätigen, wurde der Grenzbereich zwischen Film und ITO- Schicht untersucht. Im Grenzgebiet konnten keine PbS- Teilchen gefunden werden. Wie aus Abbildung 77 zu entnehmen ist, verläuft die Bildung des Bleisulfids im Vergleich zum Cadmiumsulfid inhomogen und ungeordnet.

Die STEM- Aufnahmen der TiO₂/PbS/10P Probe entstanden bei 50.000- facher Vergrößerung. Die Agglomerate ragen aus der Oberfläche des Titandioxids heraus und versperren die innere Oberfläche. Durch Kontrastunterschiede sind PbS- Teilchen auf der äußeren Oberfläche des Titandioxids zu erkennen. Solche Platzierung der Nanoteilchen

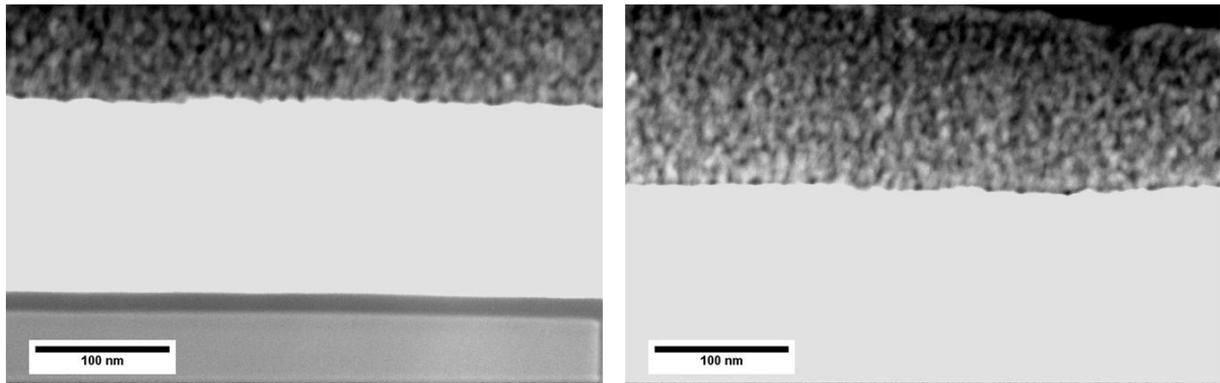


Abbildung 78: STEM- Hochauflösungsaufnahmen der TiO_2/PbS Probe, die mittels elektrochemischer Abscheidung mit 5 Pulsen hergestellt wurde. Es wurde die Grenzfläche zwischen Titandioxid und ITO- Film untersucht. Keine PbS Teilchen konnten in diesem Bereich detektiert werden.

und der Agglomerate spielen eine entscheidende Rolle in der photokatalytischen Aktivität der TiO_2/PbS - Proben. Aufgrund der Versperrung der äußeren Oberfläche kann die Zugänglichkeit der organischen Moleküle, wie Methylviologen, in die Poren und Kanäle nicht gewährleistet werden. Diese Annahme wird in dem nachfolgenden photokatalytischen Test

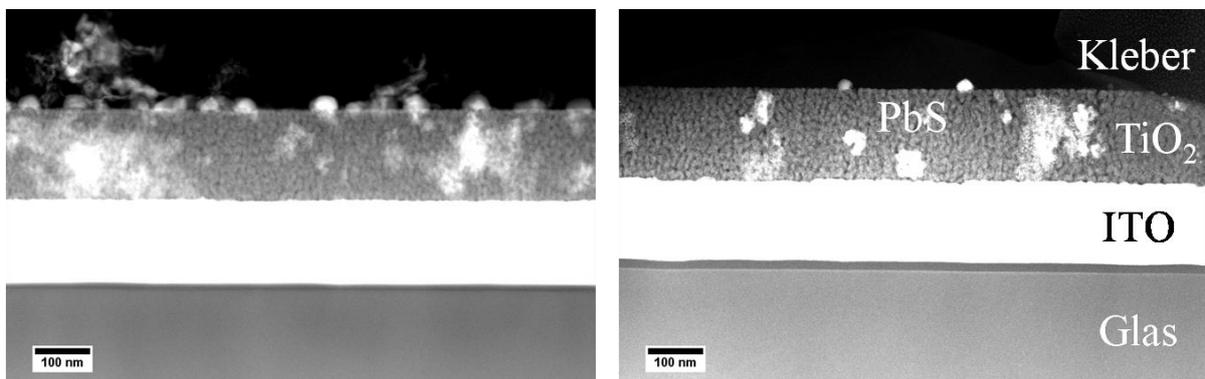


Abbildung 79: STEM- Aufnahmen der TiO_2/PbS Probe, die mittels der elektrochemischen Abscheidung mit 10 Pulsen hergestellt wurde. Die Kontrastunterschiede zeigen die Bereiche, in denen sich das Bleisulfid überwiegend aufhält.

überprüft. Bei der detaillierten Betrachtung der Abbildung 79 sind drei Arten der Agglomerate zu beobachten. Im ersten Fall handelt es sich um runde Teilchen auf der Oberfläche des Filmes, im zweiten Fall um die Teilchen im Inneren des Filmes und im dritten Fall um die Strukturen, die auf der Oberfläche aufgetragen sind, aber eine undefinierte Struktur aufweisen. Diese Struktur ist im linken Bild gut zu erkennen. Ausgehend von der Tatsache, dass keine EDX- Messungen an dieser Probe durchgeführt wurden, erfolgte die Bestimmung über den Vergleich mit ähnlichen und schon untersuchten STEM- Proben (EDX

Detektor in Reparatur). Aufgrund der Position im Periodensystem wurde Platin als Vergleich zugezogen. Die Agglomerate ähneln der Struktur des Platins, welches mittels photochemischer Abscheidung auf Titandioxid aufgetragen wurde. Unter Berücksichtigung der Ordnungszahlen Elementen im Periodensystem kann die folgende Vermutung

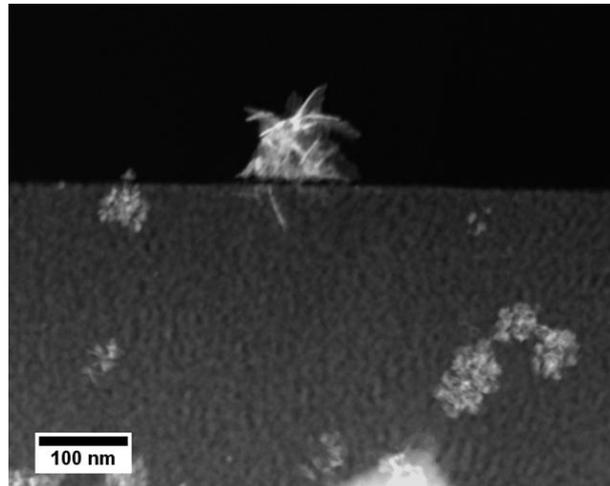


Abbildung 80: STEM- Aufnahme eines mit Platin imprägnierten TiO₂- Filmes.

angenommen werden: die elektrochemische Abscheidung im Reaktor ergab nicht nur PbS sondern auch elementares Blei auf der Oberfläche des Filmes. Diese Tatsache erklärt unter anderem das photokatalytische Verhalten von dem Sensibilisator bei der Bestrahlung mit dem sichtbaren Licht und UV- Licht. Die genauere Analyse folgt im nachfolgenden Kapitel.

Leider kann ein solcher Vergleich nur über äußerliche Form erfolgen, es liegen keine analytischen Ergebnisse vor. Trotz der Tatsache, dass Platin photochemisch und Blei elektrochemisch abgeschieden wurden, ist die gleiche Struktur auf der Oberfläche des zu sehen. Weitere EDX- und TEM- Untersuchungen würden einen eindeutigen Beweis bezüglich der Struktur im TiO₂/PbS- System liefern.

4.5. Wachstum des Cadmiumsulfids

Mittels elektrochemischer Abscheidung wird Cadmiumsulfids auf der äußeren Oberfläche abgeschieden. Dadurch wird unerwünschte Leitfähigkeit von TiO₂ hervorgerufen wird, und in den Poren des Titandioxids. Die Leitfähigkeit kann durch die Optimierung des pH- Wertes, der Temperatur und der Konzentration der eingesetzten Edukte im Elektrolyt reduziert werden: diese vollkommen auszuschließen ist nicht möglich.

Es ist aus allen STEM- Aufnahmen, die die Verteilung von CdS im TiO₂- Netzwerk zeigen, zu erkennen, dass die Bildung der Cadmiumsulfidteilchen lokal abläuft. D. h. die Teilchen, die etwa 1 - 2 nm im Durchmesser sind, neigen zur Bildung von Agglomerate und die Poren werden nicht vollkommen ausgefüllt. Die ersten 2 Elektronen, die über die ITO- Schicht geliefert werden, reagieren mit kolloidalen Schwefel zu einem zweifach negativ geladenen Ion (S²⁻). Aufgrund der Leitfähigkeit des Titandioxids tritt ein solcher Prozess nicht immer an der Grenze zwischen der ITO- Schicht und TiO₂ auf. Meistens läuft die Reduktion des kolloidalen Schwefels im Netzwerk ab. Das so entstandene S²⁻- Ion verbindet sich mit zweifach positiv geladenen Cadmiumionen zu CdS. An dieser Stelle entsteht ein Potenzialgradient, welcher durch nachkommende Schwefel und Cd- Ionen ausgeglichen wird. Vor dem Anlegen des Potenzials sind die Ionen, die nach dem Auflösen von Na₂S₂O₃ und CdAc₂*2H₂O entstanden sind, zufällig in der Probe verteilt. Dies ändert sich schlagartig wenn Strom bzw. ein Potenzial angelegt wird. Die positiv geladene Cd²⁺- Ionen und kolloidales Schwefel bewegen sich gemeinsam in Richtung der Arbeitselektrode, also auf den TiO₂- Film. An der Grenze zwischen TiO₂ und ITO, im Netzwerk des Titandioxids und auf der Oberfläche des Titandioxids findet die Bildung von Cadmiumsulfid statt.

4.6. Photokatalyse

4.6.1. Kinetische Einflüsse

Die Photoenergie, die zur Anregung des Systems TiO_2/CdS benötigt wird und somit die photokatalytische Prozesse bewirkt, muss mindestens der Anregungsenergie des Cadmiumsulfides entsprechen. Einer solchen Energie entspricht das Licht einer Wellenlänge von 515 nm. Diese Wellenlänge lässt sich aus den Gleichungen 48 und 49

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad [48]$$

ν : Frequenz [s^{-1}], c : Lichtgeschwindigkeit [$2,99 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$], λ : Wellenlänge [nm]

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c \cdot h}{E} = \frac{2,99 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} \cdot 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}}{2,4 \text{ eV}} = 5,153 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 515 \text{ nm} \quad \text{mit } E = h \cdot \nu \quad [49]$$

E : Energie [eV], h : Plancksche Konstante [$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$]

($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)

bestimmen. Diese Energie ist nicht ausreichend um die Elektronen des Titandioxids anzuregen. Somit ist direkte und diskrete Anregung der Elektronen im Cadmiumsulfid gewährleistet.

Es ist bekannt, dass die angeregten CdS- Elektronen aufgrund des Potentialunterschiedes (Flachbandpotential) und vorhandenen freien Plätzen in das Leitungsband des Titandioxids fallen. Im Weiteren bewegen sich die Elektronen in die Richtung des Methylviologens, welcher reduziert wird (Abbildung 81). Als Konkurrenzreaktionen zur Photokatalyse können die Reaktionen, die zum Zerfall des gebildeten Cadmiumsulfids oder zur Reduktion des Cd^{2+} - Ions führen, fungieren. Die REM- und STEM- Aufnahmen lieferten den Beweis, dass weder elementares Cadmium entsteht noch ein Zerfall von CdS eintritt. Die kinetischen Vorgänge, die nach der Anregung des Elektrons stattfinden, sind in Abbildung 82 dargestellt. Die einzelnen Zwischenstufen sind mit Buchstaben markiert. Somit sind die aufgestellten Geschwindigkeitsgesetze besser zu interpretieren. Nach der Anregung des Valenzelektrons (A) geht dieses in das Leitungsband über (B). Der Vorgang läuft reversibel ab, weil Rekombination stattfinden kann. Aus dem Leitungsband von CdS springt das Elektron

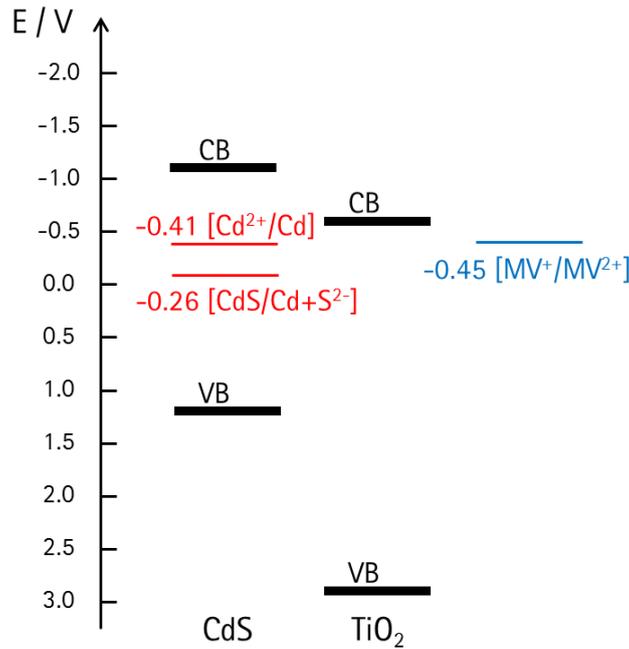


Abbildung 81: Flachbandpotential des Systems TiO_2/CdS und Methylviologen.

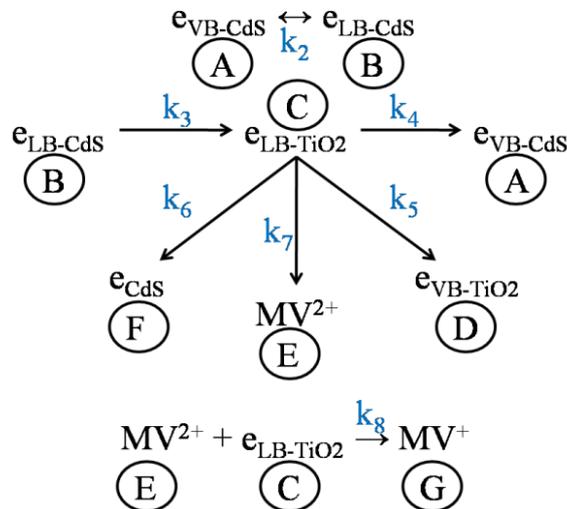


Abbildung 82: Schematische Darstellung der Kinetik von der photokatalysierten Reaktion bei der Reduktion von MV^{2+} in Anwesenheit eines Katalysators.

Leitungsband von CdS springt das Elektron in das Leitungsband des Titandioxids (C). Die Reaktion kann aus diesem Zustand vier verschiedene Reaktionswege einschlagen: zur Oberfläche des Cadmiumsulfides (E), zum Valenzband vom CdS (A), zum Valenzband vom TiO_2 (D) oder zu den anderen Cd-S-haltigen Verbindungen (F). Einer der erwähnten Schritte ist von immenser Bedeutung für die Photokatalyse, nämlich der Übergang des Elektrons auf

die äußere Oberfläche um mit MV^{2+} reagieren zu können. Dieser Schritt führt zur Entstehung des MV^+ - Radikals (G).

Dieser Mechanismus verläuft unter Anwesenheit der Geschwindigkeitskonstante k , die für die Geschwindigkeit der einzelnen Schritte verantwortlich ist.

$$-\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B] \quad [50]$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] - k_3[B] \quad [51]$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_3[B] - k_4[C] - k_5[C] - k_6[C] - k_7[C] \quad [52]$$

$$\frac{d[G]}{dt} = k_8[E][C] \quad [53]$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_6[C] - k_8[E][C] \quad [54]$$

Unter der Annahme, dass $k_3 > k_2$, $k_6 > k_4$, k_5 , k_7 und $\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = 0$ ergeben sich folgende

Zusammenhänge:

$$k_1[A] = k_3[B] \quad [55]$$

und somit

$$\frac{d[C]}{dt} = k_3[B] - k_4[C] - k_5[C] - k_6[C] - k_7[C] \Rightarrow k_3[B] = k_6[C] \quad [56]$$

Aus den Gleichungen 55 und 56 kann die Konzentration von „C“ bestimmt werden.

$$k_1[A] = k_6[C] \Rightarrow [C] = \frac{k_1}{k_6}[A] \quad [57]$$

Dies liefert die Bildungsgeschwindigkeit von G in Abhängigkeit von der Zeit ($\frac{d[G]}{dt}$)

$$\frac{d[G]}{dt} = k_8[E][C] = \frac{k_8 k_1}{k_6} [A][C] \quad [58]$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Konzentration des Methylviologenradikals von der Konzentration der Valenzelektronen des Cadmiumsulfids, der Leitungselektronen des Titandioxids sowie der Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_6 und k_8 abhängig ist.

4.6.2. Photokatalytische Testreaktion: die Reduktion des Methylviologens

Wie bereits angesprochen, wird die photokatalytische Reaktion durch den Übergang eines Elektrons katalysiert. Für die Testreaktion werden 500 μ L Methylviologen mit 5,5 ml Ethanol vermischt. Aufgrund der Nichtlöslichkeit von Methylviologen im Ethanol erfolgte die Auflösung des Feststoffes im Wasser. Das Methylviologen (farblos) wird zu einem Methylviologenradikal reduziert (blau). Diese Farbänderung kann mittels eines UV/VIS Spektrometers detektiert werden. Dabei sind 2 Peaks festzustellen.

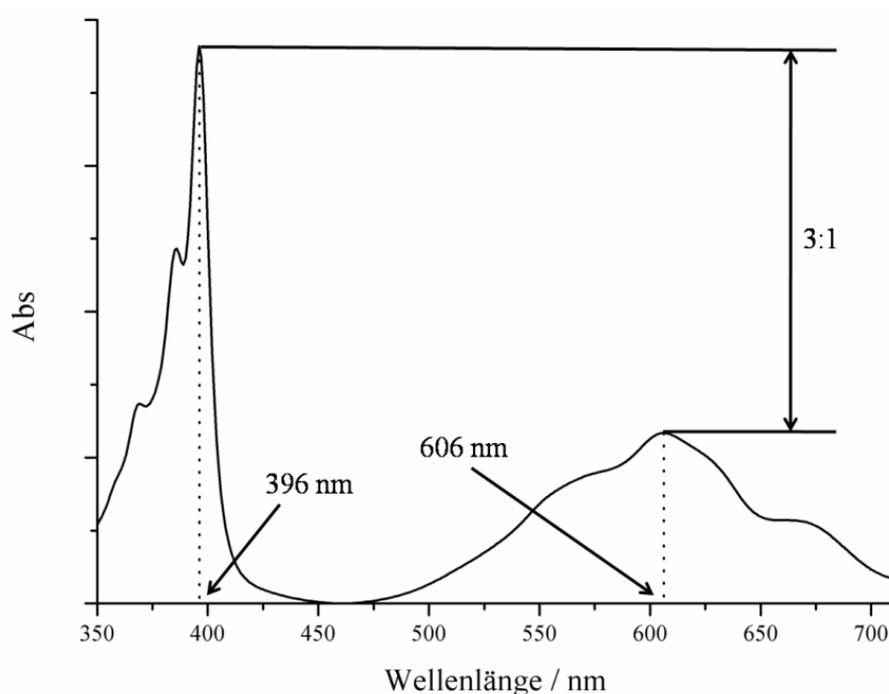


Abbildung 83: Zwei Peaks des Methylviologenradikals, die in einem Verhältnis 3:1 stehen.

Der eine Peak liegt bei 396 nm und der andere bei 606 nm, wie die Abbildung 83 zeigt. Das Intensitätsverhältnis beider Peaks beträgt 3:1. Um die Einflüsse des Sensibilisators auf

TiO₂/CoKat- System verstehen zu können, wird zuerst das reine Titandioxid vermessen. Unter der Anwendung der oben beschriebenen cut- off- Filter (GG400) und Wasserfilter wird der TiO₂- Film 60 min lang mit einem Licht der Wellenlänge > 400 nm bestrahlt. Wie es auch zu erwarten war, zeigt der reine TiO₂- Film keine photokatalytische Aktivität im sichtbaren Bereich. Bei der Anwendung des UG1 Filters, also der Bestrahlung im ultravioletten Bereich, setzt die Blaufärbung nach etwa 20 - 30 sec ein.

Weder die Messung an einem Transmissionselektronenmikroskop noch AAS konnten einen Rückschluss über die quantitative Menge des Cadmiumsulfides in den Poren von TiO₂ geben. An dieser Stelle muss auf die Menge des reinen und mit CdS imprägnierten Titandioxids näher eingegangen werden. Während der Photokatalyse wird ein Glasstück mit folgenden Abmessungen verwendet: 3 cm lang und 1 cm breit. Das Titandioxid haftet an beiden Seiten des Glases, somit ergeben sich die Fläche und das Volumen zu

$$A = l \cdot b = (3 \text{ cm} \cdot 1 \text{ cm}) \cdot 2 = 6 \text{ cm}^2 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \quad [59]$$

A: Fläche, l: Länge, b: Breite

$$V = l \cdot b \cdot h = (0,03 \text{ m} \cdot 0,01 \text{ m} \cdot 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}) \cdot 2 = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \quad [60]$$

V: Volumen, h: Höhe

Aus den Werten des Volumens und der Dichte (ρ : 4,24 gml⁻¹) von TiO₂ kann die Masse m und somit die Stoffmenge n bestimmt werden.

$$m = \rho \cdot V = 4,24 \text{ gml}^{-1} \cdot 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 = 0,5088 \text{ mg} \quad [61]$$

Mit der Molmasse von TiO₂ mit 79,90 g mol⁻¹ folgt

$$n = \frac{m}{M} = \frac{5,088 \cdot 10^{-4} \text{ g}}{79,90 \text{ g mol}^{-1}} = 6,3680 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \quad [62]$$

Es muss berücksichtigt werden, dass der TiO₂- Film porös vorliegt und keine dichte innere Struktur aufweist. Aus diesem Grund ist die berechnete Masse als Abschätzung zu sehen. Noch aufwendiger ist die Berechnung der Masse des imprägnierten Cadmiumsulfids. Die elektrochemische Abscheidung von CdS fand nur an der ITO- Seite des Glases statt. Die Verteilung ist nicht immer homogen und auf das innere Netzwerk begrenzt. Beim Betrachten

der Abbildung 84, kann die Anzahl der an der Oberfläche

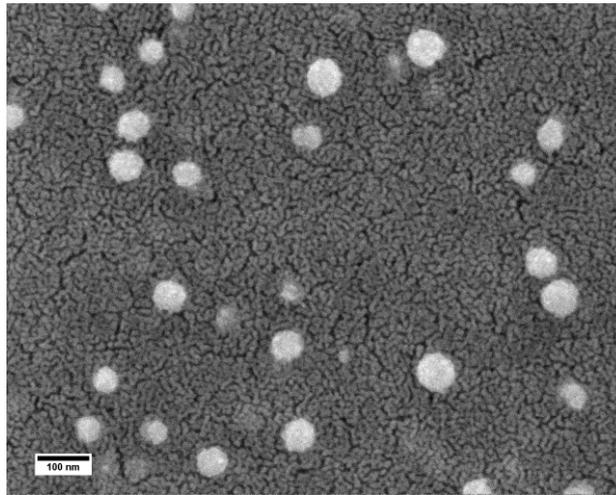


Abbildung 84: REM- Aufnahme eines TiO_2/CdS - Filmes. Es sind nicht nur die Agglomerate auf der Oberfläche, sondern auch in den Poren zu beobachten.

vorhandenen Agglomerate auf etwa 12 geschätzt werden. Beim Rest handelt es sich um die in den Poren vorhandenen Teilchen. Aus den TEM- Aufnahmen kann auf etwa 20 - 25 Teilchenagglomerate geschlossen werden, die aber nicht immer kugelförmig sind. Die Agglomerate in den Poren weiten sich entlang der Kanäle aus. Das Volumen des für die elektrochemische Abscheidung zur Verfügung stehenden Raumes beträgt $7,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$. Die Menge der CdS- Agglomerate, die in der Abbildung 84 vorhanden sind, wird auf 40 geschätzt. Somit folgt:

$$V_{CdS-1} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = 65449,847 \text{ nm}^3 \quad [63]$$

$$V_{CdS-40} = 65449,847 \text{ nm}^3 \cdot 40 = 2617993,878 \text{ nm}^3 \quad [64]$$

Das Volumen eines kugelförmigen CdS- Agglomerats wird mittels der Gleichung 64 bestimmt. Anschließend wird das Volumen der 40 Agglomerate ermittelt. Die Abbildung wird mit der Software IMAGE vermessen und somit das Volumen des im Netzwerk des Titandioxids vorliegenden Cadmiumsulfids berechnet.

$$V_{Raum} = 54714067,5 \text{ nm}^3 \quad [65]$$

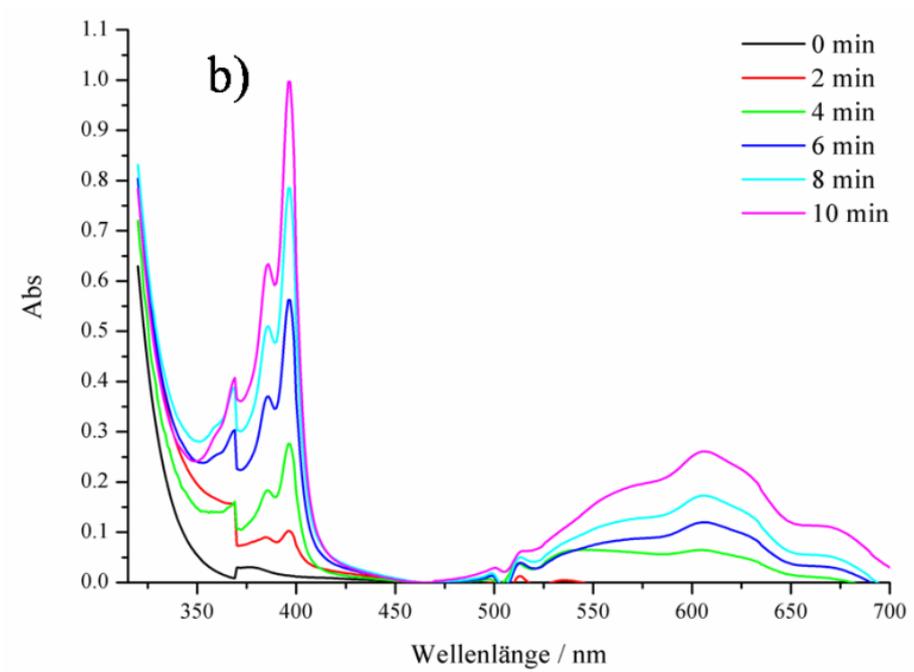
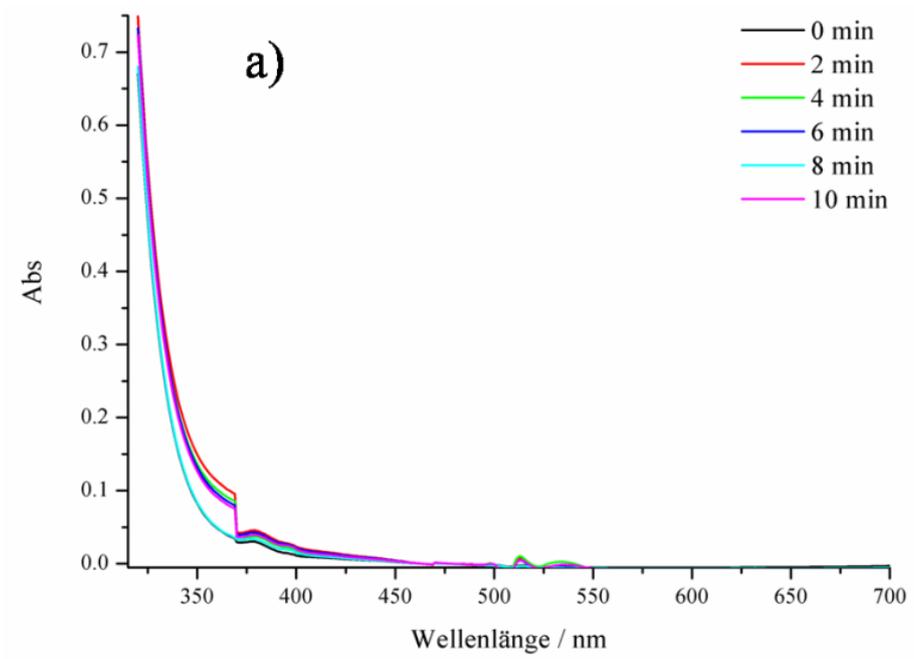
$$N = \frac{V_{Gesamt}}{V_{Raum}} \frac{7,5 \cdot 10^{-11} m^3}{54714067,5 nm^3} = 1,371 \cdot 10^{-9} \quad [66]$$

$$V_{CdS-Gesamt} = N \cdot V_{40} = 1,371 \cdot 10^{-9} \cdot 2617993,878 nm^3 = 3,589 \cdot 10^{15} nm^3 = 3,589 \cdot 10^{-12} m^3 \quad [67]$$

$$m_{CdS} = \rho_{CdS} \cdot V_{CdS-Gesamt} = 4,82 gml^{-1} \cdot 3,589 \cdot 10^{-12} m^3 = 0,017 mg \quad [68]$$

Die Menge an CdS ist sehr gering und als ideal anzusehen. Es bedeutet, dass eine solche Berechnung die homogene Verteilung und die gleiche Menge der Agglomerate in den Poren vorsieht. Unter den realen Bedingungen kann die Verteilung inhomogen ausfallen bzw. die Verteilungsdichte zunehmen. Andererseits ist die betrachtete Fläche (Abbildung 84) zu gering um die Aussage über den gesamten Film machen zu können. Die gravierenden Unterschiede in der Masse des Titandioxids und Cadmiumsulfids können insofern die Bestrahlungszeiten während der Photokatalyse erklären. Wie schon oben angesprochen wurde, wird die MV^{2+} -Lösung bei der Belichtung mit dem UV- Licht nach sehr kurzer Zeit blau, unabhängig von dem Katalysator. Die blaue Verfärbung der Lösung bei der Bestrahlung mit dem sichtbaren Licht erfolgt deutlich langsamer. Die Einwirkung des Lichtes auf die MV^{2+} - Lösung ohne Katalysator liefert keine Veränderung der Farbe, also keine Reduktion zum MV^{+} - Radikal.

Es werden 4 Proben, die unterschiedliche Beladung mit CdS aufweisen, vorbereitet. Es sind: TiO_2/CdS CBD Probe (hergestellt nach der Methode von „chemical bath deposition“), $TiO_2/CdS/60p$ Probe (elektrochemische Abscheidung mit 60 Pulsen) und $TiO_2/CdS/120p$ Probe (elektrochemische Abscheidung mit 120 Pulsen). Auch eine reine TiO_2 - Probe wird als Referenzmaterial verwendet. Anschließend werden die Proben entsprechend der Anleitung mit Argon in die Ampulle gespült und abgeschmolzen. Die Lichtquelle war eine Hg- Lampe mit der Leistung von 1 GW. Als Filter, um die Anteile des UV- und IR- Lichtes zu reduzieren, wurden ein cut- off- und ein Wasserfilter eingesetzt. Die Bestrahlung dauerte max. 10 min und wurde nach dem Erreichen der optischen Dichte von 1 beendet. Wie die Abbildung 85 a) zeigt, wird bei der Probe TiO_2 keine Veränderungen der Farbe festgestellt, es fand also keine Reduktion des Methylviologens statt. Die anderen drei



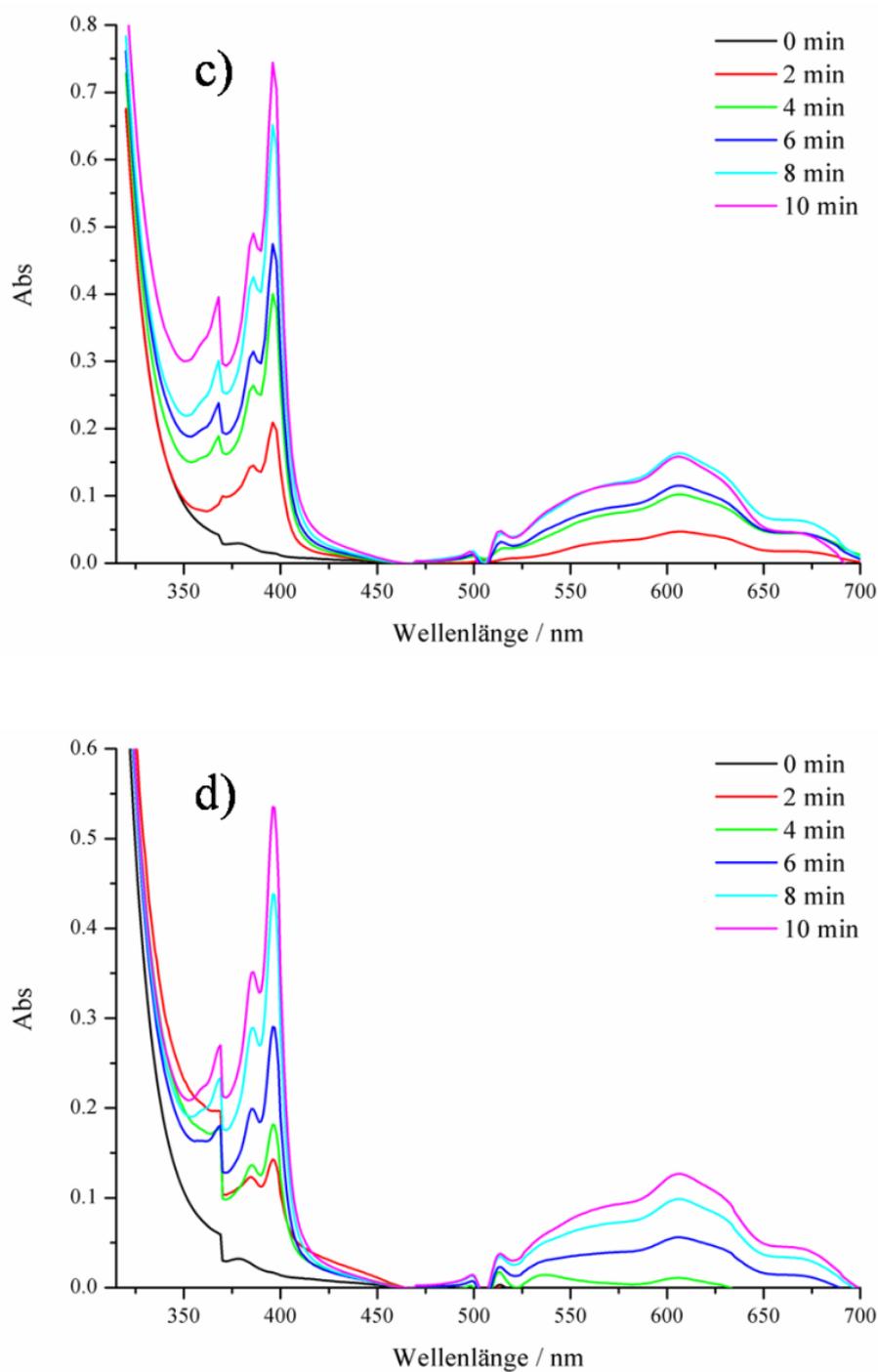


Abbildung 85: a) TiO_2 , b) TiO_2/CdS - chemical bath deposition (CBD), c) TiO_2/CdS - 60p, d) TiO_2/CdS - 120p. Die elektrochemische Abscheidung wurde mit folgenden Parametern durchgeführt: pH 2, $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $E -0,65\text{ V}$. Die Bestrahlung erfolgte mit einer Hg – Lampe (1GW) unter dem Einsatz eines UV cut-off- Filters.

Katalysatoren erwiesen sich als photokatalytisch aktiv. Während die Lösung mit der TiO_2 - Probe nach einer 10 minütigen Bestrahlung farblos und klar war, schlug die Farbe der restlichen Lösungen von farblos zu blau um. Dies war das erste Indiz für die Bildung des MV^+ - Radikals. Die Probe TiO_2/CdS CBD zeigt die Absorption von 1,0. Die Probe

TiO₂/CdS/60p ist weniger aktiv und die Probe TiO₂/CdS/120p ergibt die geringste photokatalytische Aktivität. Ein solches Ergebnis lässt sich durch folgende Überlegungen erklären: bei der Probe, die über chemische Reaktion (CBD Methode) erstellt wurde, lagern sich die CdS- Teilchen nur auf der äußeren Oberfläche des Titandioxids. Somit ist jeglicher Kontakt zwischen CdS, TiO₂ und MV²⁺ ausgeschlossen. Die Probe TiO₂/CdS/60p beinhaltet die CdS- Agglomerate nicht nur auf der äußeren Oberfläche sondern auch in den Poren vom TiO₂. Die Poren und Kanäle des Titandioxids sind für die Moleküle des Methylviologens teilweise frei zugänglich. Die photokatalytische Reaktion findet sowohl auf der Oberfläche als auch im TiO₂- Netzwerk statt. Bei der letzten Probe, die mit 120 Pulsen abgeschlossen wurde, sind die Porensysteme des Titandioxids vollständig mit CdS gefüllt oder durch oben liegende Agglomerate verschlossen. Das Methylviologen kommt nicht in die Kanäle und wird durch die oben platzierte CdS- Agglomerate reduziert.

Diese Messungen liefern eine wichtige Erkenntnis. Das TiO₂/CdS- System ist photokatalytisch aktiv ist. Sowohl die Teilchen des Cadmiumsulfids in den Poren als auch auf der Oberfläche können durch das sichtbare Licht aktiviert werden. Leider werden in einem Fall die Oberfläche (TiO₂/CdS CBD) und in anderem Fall die Kanäle (TiO₂/CdS/120p) vollständig bedeckt. Auch der TiO₂/CdS/60p Film liefert keine optimalen Bedingungen für eine erfolgreiche Photokatalyse.

Die folgenden Parameter müssen erfüllt werden um die Wirkung des Cadmiumsulfids, welches in den Poren und Kanälen von TiO₂ vorliegt, optimal entfalten zu können.

- Anzahl der CdS- Agglomerate und ihre Größe auf der Oberfläche reduzieren
- Verteilung der CdS- Agglomerate muss homogener ausfallen
- Porenfüllung darf 60 - 70 % nicht überschreiten

Eine solche Optimierung erfolgt durch die Erhöhung des während der Abscheidung angelegten Potentials. Wie die REM- bzw. TEM- Aufnahmen zeigten, liefert eine solche Steigerung der Spannung die Verkleinerung der Agglomerate und ihre homogene Verteilung in den Poren des Titandioxids. Unter anderem wurden die Pulsfolge auf 30 Pulse und die Temperatur während der Abscheidung auf 40 °C reduziert.

Die Bestrahlung der Filme wird im Weiteren mit einer Xe- Halogenlampe (300 W) durchgeführt. Die Bestrahlungszeit wurde auf 60 min ausgedehnt und die eingesetzten Filter waren GG400 und Wasserfilter.

Der so erhaltene Film wies eine sehr schwache gelbe Färbung auf, die mit dem Auge kaum zu erkennen war. Die Filme $\text{TiO}_2/\text{CdS}/60\text{p}$ und $\text{TiO}_2/\text{CdS}/120\text{p}$ zeigten eine deutlich intensivere gelbe Färbung. Die photokatalytische Aktivität des $\text{TiO}_2/\text{CdS}/60\text{p}$ Filmes ist höher als die des $\text{TiO}_2/\text{CdS}/30\text{p}$ Films, während die Aktivität des reinen TiO_2 - Filmes bei Null liegt. Die fehlende Aktivität beim Titandioxid ist auf die fehlende Absorption im sichtbaren Bereich zurückzuführen. Beim $\text{TiO}_2/\text{CdS}/60\text{p}$ Film liegen große Cadmiumsulfidagglomerate

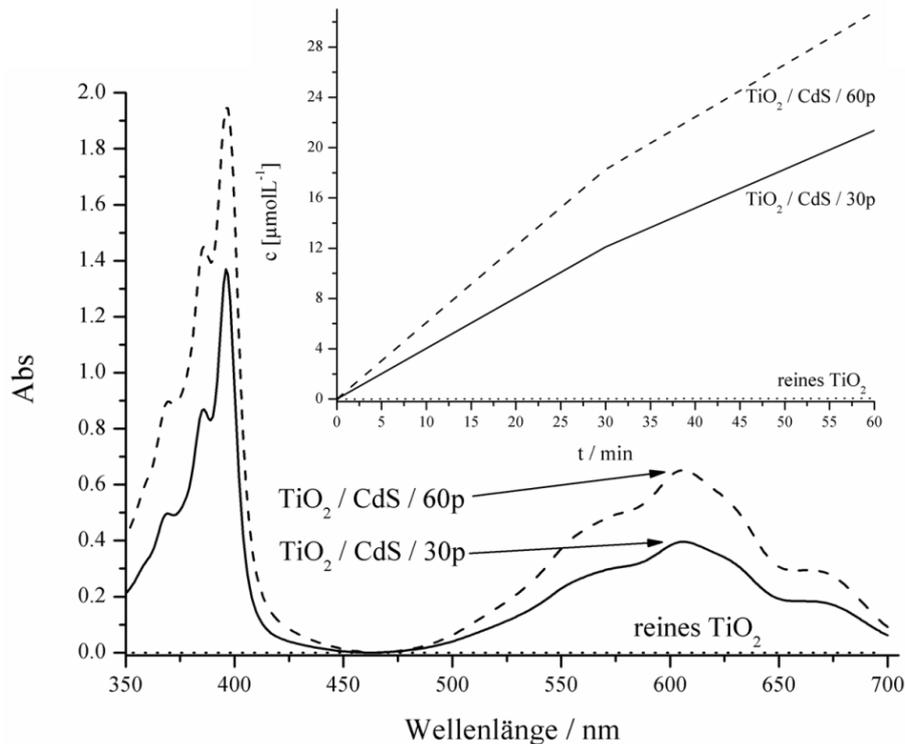


Abbildung 86: Absorptionsverhalten des Methylviologenradikals nach 60 min Bestrahlung mittels einer Lichtquelle mit 300 W. Die Anregung erfolgt im sichtbaren Bereich des Lichtes unter der Anwendung des GG400 cut- off- Filters und eines Wasserfilters. Die Bildungsgeschwindigkeit von MV^+ nach 60 Minuten wird als Einfügung zu sehen.

auf der Oberfläche vor und versperren somit den Zugang zu den Poren. Diese sind aber weitgehend gefüllt. Die Aktivität wird vor allem durch die CdS- Teilchen auf der Oberfläche hervorgerufen. Im Falle des $\text{TiO}_2/\text{CdS}/30\text{p}$ Filmes sind solche Bedingungen gegeben, die eine erfolgreiche Photokatalyse unter der Teilnahme von im TiO_2 - Netzwerk imprägnierten Cadmiumsulfid ermöglichen. Die kleinen und homogen verteilten Agglomerate von CdS befinden sich überwiegend in den Poren und Kanälen des 3D- Netzwerks. Somit sind die Zugänglichkeit des Methylviologens in die Poren und der Kontakt zwischen MV^{2+} und CdS gegeben. Die photokatalysierte Anregung des Cadmiumsulfids fordert den Elektronenfluss zum Titandioxid und die Weiterleitung zum Methylviologen. In der Tabelle 6 sind die

Ergebnisse aus der Abbildung 86 zusammengefasst. Bei dem reinen TiO₂- Film sind die photokatalytische Aktivität sowie die Konzentration des gebildeten MV⁺ gleich Null. Trotz leichter Rotverschiebung des TiO₂/CdS/30p Filmes wird eine MV⁺- Konzentration von 21,38 μmolL⁻¹ pro Stunde detektiert. Eine solche Zunahme von Methylviologenradikalen in der Lösung kann auf die Sensibilisierung hindeuten, die durch das im TiO₂- Netzwerk eingeschlossenes Cadmiumsulfid verursacht wurde.

Tabelle 6: Photokatalytische Aktivität der imprägnierten Photokatalysatoren. Die Bestrahlung dauert 60 Minuten.

	E_g [eV]	Abs_{MAX}	c [μmolL⁻¹] nach 60 min
TiO₂	3,5	0	0
TiO₂/CdS/30p	3,4	1,36	21,38
TiO₂/CdS/60p	2,5	1,94	30,78

Die photokatalytische Bestrahlung der imprägnierten Filme zeigte die Stabilität der eingeschlossenen Agglomerate von CdS gegen Zerfall und Photokorrosion. Die Filme behielten ihre optische Eigenschaft, wie gelbe Färbung, weitgehend unverändert bei. Auch die späteren Einsätze solcher Filme bei photokatalytischen Reaktionen konnten wiederholt werden. Somit waren die wesentlichen Aspekte dieser Arbeit, die in der Einleitung aufgestellt wurden, erfüllt. Über die Kombination zweier bekannter Halbleiter konnte ein stabiler und unter dem sichtbaren Licht aktiver Photokatalysator entwickelt werden.

Im Falle der Sensibilisierung des Titandioxids mit Bleisulfid konnte keine photokatalytische Aktivität festgestellt werden. Einerseits befindet sich elementares Blei an der äußeren Oberfläche von TiO₂, andererseits spielen geringes Diffusionsvermögen von Bleisulfid und der Größenquantisierungseffekt eine immense Rolle. Wie oben gezeigt wurde, bewegt sich der kathodische Strom, der aus kolloidalem Schwefel und positiv geladenen Bleiionen besteht, zur negativen Arbeitselektrode. Die über die ITO- Schicht ankommenden Elektronen wirken somit reduzierend. Es kommt zu einer Konkurrenzreaktion zwischen S und Pb²⁺ um die Elektronen. Aus der STEM- Aufnahme wird ersichtlich, dass sowohl PbS als auch elementares Blei auf der Oberfläche von TiO₂ entstehen. Die Bandkante von Bleisulfid, welches als Bulkmaterial vorliegt, beträgt 0,4 eV/80/ (Abbildung 87). Dies entspricht einer

Wellenlänge, die 1000 nm weit übersteigt. Während der Photokatalyse wird der imprägnierte Film mit sichtbarem Licht bestrahlt. Dies entspricht einer Energie von etwa 2,92 eV

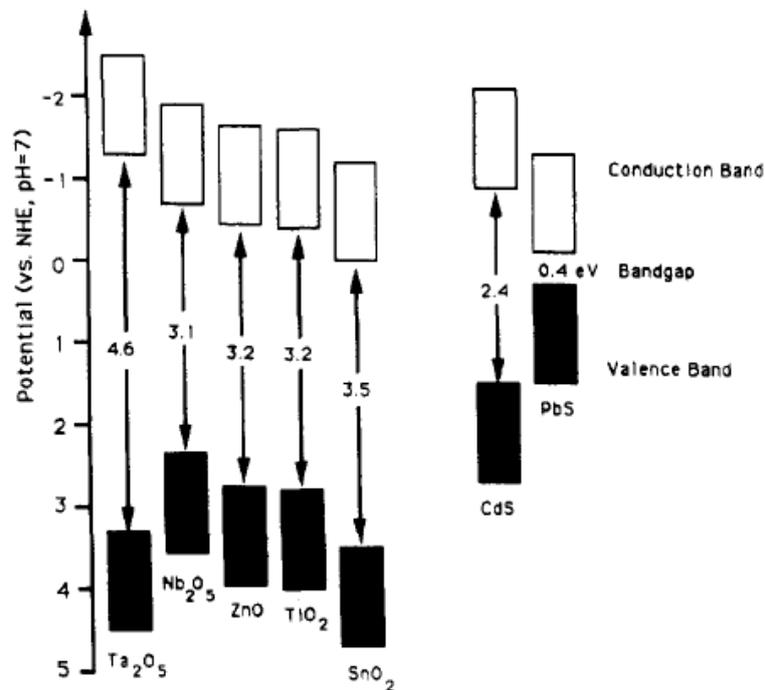


Abbildung 87: Positionen des Leitungsbandes und Valenzbandes bei den verschiedenen Halbleitern.

und 1,67 eV. Bei der Sensibilisierung des TiO₂/PbS- Systems wurde erhofft, die Bandkante des Bleisulfids durch die Herstellung von Nanoteilchen zu erhöhen und dementsprechend attraktiv für die Wechselwirkung mit TiO₂ zu machen. Eine solche Steigerung der Bandkante bewirkt die gleichzeitige Anhebung des Leitungsbandes von PbS und führt zu einem Zustand, bei welchem das angeregte PbS- Elektron über das Titandioxid in die Richtung des Methylviologens wandert und an der Photokatalyse teilnimmt. Eine solche Situation ist in der Abbildung 88 vorgestellt. Dabei handelt es sich um eine Lage der Bänder, die erst dann vorliegt, wenn der Größenquantisierungseffekt von Bleisulfid eintritt. Leider lief die Bildung der PbS- Agglomerate auf der Oberfläche des Titandioxids bevorzugter ab.

Das Blei auf der Oberfläche des Filmes, die vorwiegende Besetzung von PbS auf der äußeren Oberfläche von Titandioxid und daraus folgende Agglomerate von 40 - 60 nm verhindern zum jetzigen Zeitpunkt jegliche Anwendung des TiO₂/PbS- Systems in der Photokatalyse von Methylviologen. Durch weitere Untersuchungen bzw. Optimierungen von TiO₂/PbS kann das Photosystem besser verstanden und eingesetzt werden.

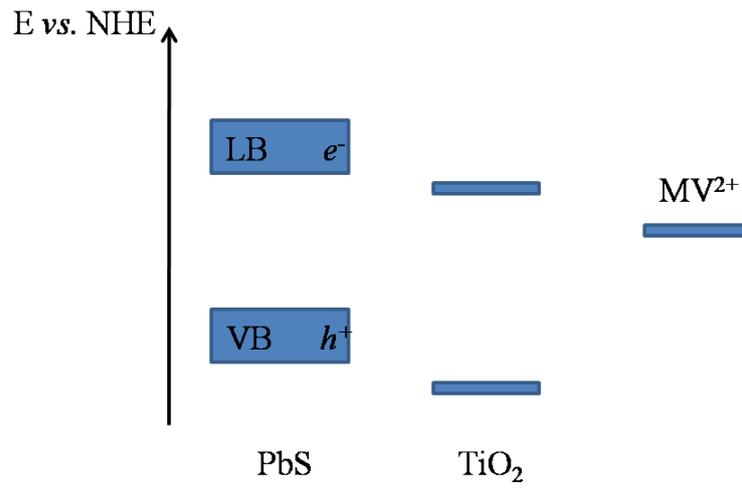


Abbildung 88: Schematische Darstellung der Lage der Valenzbänder von PbS und TiO₂ im Falle eines Größenquantisierungseffektes von Bleisulfid.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Laufe der Dissertation wurde die Imprägnierung eines dünnen und mesoporösen TiO_2 - Filmes mittels eines Sensibilisators wie Cadmiumsulfid erfolgreich realisiert. So wurde ein photokatalytisches System erzeugt, welches seine Photowirkung im sichtbaren Bereich des Lichtes entfaltete. Als Testreaktion bei der Photokatalyse fungierte die Reduktion von Methylviologen.

Eine detaillierte Analyse der Ergebnisse liefert die Erkenntnis, dass die Herstellung eines geordnet porösen Photokatalysators auf Basis von TiO_2 - Film und die anschließende Imprägnierung mit Cadmiumnanoteilchen realisierbar sind. Die vorhandene Porosität des Dünnschichtfilmes sowie seine hervorragende Haftung auf dem Glas/ITO- Substrat machen allerdings den Einsatz vieler gängiger Analysemethoden wie XRD, IR, HPLC oder AAS nicht möglich. Die mechanistischen, synthetischen und photokatalytischen Zwischenschritte in solchen Nanosystemen können anhand der erzielten Daten nicht vollständig erklärt werden.

Während die Suche nach einer geeigneten Methode zur Synthese eines mesoporösen Dünnschichtfilmes schnell und erfolgreich verlief, verlangte die „gezielte“ Beladung mit dem Sensibilisator viele Überlegungen und Experimente. Cadmiumselenid sowie Cadmiumsulfid (Gasabscheidung) versagten aufgrund der Verteilung auf der äußeren Oberfläche des Titandioxids. Wolframoxid (Tauchabscheidung) verteilte sich inhomogen und lokal im Netzwerk des Titandioxids. Außerdem waren solche Synthesen kaum steuerbar und somit nicht reproduzierbar. Aus diesen Gründen wurden die Tauchabscheidung für das als Substrat wirkende Titandioxid sowie die elektrochemische Abscheidung für den Sensibilisator ausgewählt.

Die Tauchabscheidung (dip coating) stellt eine ideale Methode dar, um die dünnen und porösen Titandioxidfilme herstellen zu können. Durch die Steuerung von Titanquelle, Temperatur, Luftfeuchtigkeit sowie Ziehgeschwindigkeit während des Prozesses ergeben sich TiO_2 - Filme mit definierten Dicken von ca. 200 nm. Die Filme sind gut reproduzierbar und liefern nach dem Kalzinationsvorgang eine homogene, scharf ausgebildete, teilweise kristalline und geordnete Struktur. Diese Methodik bildet im Vergleich zu den üblichen Methoden wie Doktor Blading/83/, spray coating/84/ oder Laserabscheidung/85/ einige Vorteile: absolute Homogenität und gleichmäßige (gewünschte) Dicke des Filmes, Porosität, Reproduzierbarkeit und „nur fünf“ Einflussfaktoren (Titanquelle, Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Ziehgeschwindigkeit sowie Kalzinationstemperatur). Als Substrat kann bei

der Tauchabscheidung jede flache Oberfläche verwenden werden, z. B. Ziegel, aber auch flexible Materialien, die jedoch gegen hohe Temperaturen stabil sein müssen.

Die Cadmiumsulfid-/Bleisulfidpartikel können mittels zahlreicher Methoden hergestellt werden. Deren Imprägnierung in die Poren des Titandioxids hat sich aber als sehr schwierig erwiesen. Die Ausfällungsreaktionen, Gasreaktionen oder chemische Reaktionen sind mit dem Ziel der Dissertation nicht umsetzbar. Es bedeutet, dass die oben genannten Synthesewege zwar zum Cadmiumsulfid führen; dieses sich aber nur auf der äußeren Oberfläche des Titandioxidfilmes bildet. Aus diesem Grund wurde die elektrochemische Abscheidung gewählt. Das Prozedere ermöglicht eine CdS- Beladung der Poren mit guter Kontrolle über die Imprägnierungsdichte im Titandioxidnetzwerk. Dabei wurde zwischen kontinuierlicher (ein definierter Puls für die Dauer der Abscheidung) und gepulster (wechselnde Folge von Pulsen und Pausen) Abscheidung unterschieden. Die gepulste Abscheidung bewirkt die bessere Beladung der Poren mit dem Sensibilisator, weil somit die vorhandene Leitfähigkeit des Titandioxids vermindert wird. Als wichtige Einflussfaktoren während der elektrochemischen Imprägnierung fungieren die Temperatur während der Abscheidung, die Konzentration der eingesetzten Ionen im Elektrolyt, der pH- Wert des Elektrolyts und das angelegte Potential. Nachteilig wirkt sich die elektrische Leitfähigkeit des Titandioxids aus, weil die Elektronen somit über die Indium- Zinn- Oxid- Schicht (ITO) durch die TiO_2 - Schicht auf die Oberfläche des Filmes geleitet werden. Aus diesem Grund wurden die Cadmiumsulfid Agglomerate auch auf der äußeren Oberfläche von TiO_2 detektiert. Die andere wichtige Erkenntnis bei der Anwendung der elektrochemischen Abscheidung ist die Stabilität des imprägnierten Cadmiumsulfids. Sowohl die Rekombination der Elektronen als auch die Photokorrosion wurden weitgehend unterdrückt. Die gelbe Färbung des Filmes sowie die REM- Aufnahmen vor und nach der Photokatalyse bestätigen diese Aussage. Außerdem konnte der imprägnierte Film mindestens 2- 3- Mal bei den photokatalytischen Tests wiederverwendet werden.

Der erste Anhaltspunkt, der auf die Entstehung des Cadmiumsulfides hinwies, war die gelbe Färbung des Filmes. Je intensiver die Färbung ist, desto mehr Cadmiumteilchen befinden sich auf der Oberfläche. Mittels TEM- Untersuchungen wurde ersichtlich, dass die Verteilung und Natur der imprägnierten Nanoteilchen unterschiedliche Formen im 3D- Netzwerk des Titandioxids annimmt. Es wurden scharf ausgebildete und homogen verteilte Agglomerate festgestellt. Ihre Verteilung begrenzte sich vor allem auf die innere Struktur des Titandioxids. Der negative Einfluss der oben erwähnten Leitfähigkeit des Titandioxids konnte durch die gepulste elektrochemische Abscheidung reduziert werden. Die Agglomerate bestehen aus sehr

kleinen Nanoteilchen ($d < 2$ nm), die die Poren und Kanäle von TiO_2 ausfüllen ohne dabei seine Struktur zu zerstören. Erst auf der äußeren Oberfläche entstehen dichte Strukturen. Hinsichtlich der Größe der entstandenen Agglomerate wurde eine Abhängigkeit vom angelegten Potential festgestellt. Die Potentiale von - 0,45 V und - 0,65 V lieferten 100 nm große Agglomerate, bei einem Potential von - 0,85 V waren die Cadmiumsulfidteilchen deutlich geringer (~ 50 nm).

Die Beladung des TiO_2 - Netzwerks mit Bleisulfid bei gleichen Bedingungen wie Cadmiumsulfid ergab schwarze Filme. Die REM- Bilder liefern den Beweis, dass die Menge des abgeschiedenen Bleisulfids auf der äußeren Oberfläche des Titandioxids deutlich die Menge des Cadmiumsulfids übersteigt. Die Verringerung der Pulsdauer von 30 auf 10 Pulse bewirkte auch eine optische Veränderung der Farbe des Filmes. Der Film wurde transparent und besaß eine leichte gräulich-grünliche Färbung. Die unterschiedlichen Strukturen im Inneren und auf der Oberfläche des Titandioxids wurden mittels der STEM- Aufnahmen beobachtet. Die Verteilung der PbS- Nanoteilchen war inhomogen. Außerdem werden Bleiteilchen auf der Oberfläche des Filmes vermutet. Eine weitere Folge der elektrochemischen Abscheidung von PbS war die vorwiegende Bildung von Agglomeraten auf der Filmoberfläche und das daraus resultierende Bulkverhalten.

Solche Ergebnisse haben direkte Auswirkung auf das photokatalytische Verhalten der imprägnierten Filme. Während bei TiO_2/CdS - Filmen eine Photoaktivität unter sichtbarem Licht detektiert wurde, verliefen die Tests mit TiO_2/PbS - Filmen erfolglos. Bei den Photoreaktionen war die Abwesenheit von Sauerstoff während der Bestrahlung eine entscheidende Bedingung. Die Reduktion des Methylviologens zum Methylviologenradikal konnte zuerst optisch (Farbänderung) und anschließend mittels der Absorptionmessungen detektiert werden. Zwei ausgeprägte Peaks bei 396 und 606 nm wurden eindeutig dem MV^+ - Radikal zugeordnet. Der $\text{TiO}_2/\text{CdS}/60\text{p}$ Film zeigte höhere photokatalytische Aktivität im sichtbaren Bereich als der $\text{TiO}_2/\text{CdS}/30\text{p}$ Film. Dies ist auch verständlich unter der Annahme, dass bei dem $\text{TiO}_2/\text{CdS}/60\text{p}$ Film das Cadmiumsulfid die Oberfläche des Titandioxids belegt. Somit wird nicht die Aktivität des imprägnierten Titandioxidfilmes, sondern lediglich diejenige des Cadmiumsulfids, welches auf der Oberfläche liegt und sich wie Bulkmaterial verhält, vermessen. Beim $\text{TiO}_2/\text{CdS}/30\text{p}$ Film handelt es sich um die Probe, bei der die Cadmiumsulfidagglomerate vor allem die Poren des Filmes besetzten und so die photokatalytische Aktivität hervorrufen. Im Falle des Bleisulfids konnte die erhoffte Erhöhung des Leitungsbandes nicht erreicht werden. Wie bereits erklärt wurde, wird die Bandkantenenergie eines Materials durch den Größenquantisierungseffekt erhöht. Dies

bedeutet eine Anhebung des Leitungsbandes und eine Senkung des Valenzbandes. Das Leitungsband von PbS (Bulk) ist positiver als Leitungsband von TiO₂. Die nanoskaligen PbS-Teilchen hätten eine günstige Situation für Reduktion von Methylviologen geschaffen. Trotz der ausreichenden Energie ($h\nu > 0,4$ eV) bei der Bestrahlung fand kein Übergang der Elektronen vom PbS über TiO₂ zum Methylviologen statt. Auch die Bleipartikel auf der Oberfläche des Films waren nicht förderlich für die Photokatalyse.

Die Analyse der hergestellten Filme konnte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (Querschnitt des Filmes), Rasterelektronenmikroskopie (Oberfläche des Filmes) und begrenzt über die UV/VIS Spektroskopie (optische Eigenschaften) durchgeführt werden. Andere Analysemethoden wie Ionenchromatographie, AAS, HPLC oder XRD zur Bestimmung der Menge und Struktur der imprägnierten Teilchen konnten nicht angewandt werden. Ausgehend von der Tatsache, dass die imprägnierten TiO₂- Filme poröse Strukturen aufwiesen, sehr dünn (< 200 nm) waren und an dem ITO- Glas hervorragend hafteten, konnten die aufgetragenen Schichten nur in Kombination mit dem darunter liegenden Substrat, [Glas (> 1µm) + ITO (150 nm)], vermessen werden. Dies bewirkt z.B. bei der XRD- Messung ein Rauschen im Diffraktogramm, welches die TiO₂- und CdS- Peaks überdeckt.

Das System TiO₂/CdS verfügt aufgrund der Bandlagen über ein ausgeprägtes Reduktion-, aber geringes Oxidationsvermögen. Das Detektieren der Produkte einer Redoxreaktion unter Beteiligung eines TiO₂/CdS- Photosystems kann wegen der äußeren Gestalt des Katalysators als Dünnschichtfilm nur sehr schwierig realisiert werden. Bekannte Systeme wie Oxidation von Stickstoffmonoxid, Abbau von DCA oder die Oxidation von Methanol wurden für pulverhaltige Proben konzipiert und sind somit nicht für Filme geeignet. Aus diesem Grund wurde die Reduktion des Methylviologens als Testreaktion ausgesucht. Bei einer solchen Reduktion handelt es sich um eine Modellreaktion, die aufgrund der Instabilität des Methylviologenradikals unter Sauerstoffatmosphäre sowie akuter Toxizität industriell nicht eingesetzt werden kann. Eine andere Einschränkung bei der Verwendung des TiO₂/CdS- Systems ist der Einsatz des Cadmiumsulfids als Co- Katalysator, der für seine Giftigkeit und Photokorrosion bekannt ist. Der Einsatz eines stabilen und umweltfreundlichen Sensibilisators wie WO₃ kann die Verwendungsmöglichkeiten sowie Einsatzgebiete deutlich erweitern.

Das Kernproblem bei der Verwendung des Titandioxids als Substrat bei der elektrochemischen Abscheidung ist seine elektrische Leitfähigkeit. Dadurch werden die Elektronen aus der ITO- Schicht an die äußere Oberfläche des Titandioxids geleitet. Dies bewirkt seinerseits die Entstehung des Cadmiumsulfids nicht in den Poren des Netzwerks (gewünscht), sondern auf der Oberfläche des Filmes. Die verdeckten Poren und Kanäle sowie

die Bildung von CdS- Agglomeraten sind die Konsequenz. Die Verwendung eines Substrats, welches in dem gegebenen Potentialbereich (-0,45 V; -0,65 V; -0,85 V) keine elektrische Leitfähigkeit zeigt, könnte die Imprägnierung nur auf die Poren und Kanäle des 3D-Netzwerks beschränken und somit die Kontaktfläche zwischen dem Substrat (1. Halbleiter) und Sensibilisator (2. Halbleiter) erhöhen.

Die Synthese eines TiO_2/CdS - Photokatalysators kann als Grundlagenforschung für Nanomaterialien aufgefasst werden. Die verwendeten Reaktoren bei der elektrochemischen Abscheidung sowie der Sol- Gel Methode erlauben keine praktische Anwendung im industriellen Maßstab. Die Filme können nur einzeln hergestellt und analysiert werden. Die größte Problematik bei der Handhabung solcher dünnen und mesoporösen Systeme wird durch die fehlenden Reaktoren bei der Photokatalyse und die geringe Anzahl an Analysemethoden, die für solche Dünnschichtfilme ausgelegt sind, gestellt. Mit REM, TEM und UV/VIS Spektroskopie können die Systeme nur bedingt und zeitaufwendig (die Präparation eines Filmes für das TEM dauert im Schnitt 3 Tage) analysiert werden. Die Benutzung eines doppelwandigen und gekoppelten Quarzreaktors, welcher in Abbildung 32 präsentiert ist, kann die Verwendungsmöglichkeiten des TiO_2/CdS - Kompositsystems deutlich vergrößern. Die eingebaute Filmhalterung fixiert den Film und ermöglicht somit die horizontale Bestrahlung. Ein solcher Reaktor kann nicht nur an einen Titrationsgerät sondern auch an einen Gaschromatographen angeschlossen werden. Dadurch kann die Redoxreaktion unter geschlossenen Bedingungen und im sauerstofffreien Medium ablaufen.

6. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Überblick über die mögliche Sol- Gel Synthesen ausgehend aus einer Metall-Alkoxid Lösung/47/.....	10
Abbildung 2: Schematischer Verlauf des Tauchabscheidung (dip coating) des Filmes aus dem Sol. Zuerst wird das Substrat (Glas) in die Lösung eingetaucht, nach kurzer Wartezeit erfolgt das Ziehen des Substrates mit einer definierten Geschwindigkeit. Entwässerung und Verdampfung des Lösungsmittels sind deren Folgerungen/48/.....	11
Abbildung 3: Entstehung eines dünnen Filmes bei einer Tauchabscheidung (dip coating)/53/.....	13
Abbildung 4: Mechanistische Einzelheiten, die die Entstehung eines Filmes beim Herausziehen aus der Lösung begleiten. Im Punkt S spaltet sich der dünne fluide Film in zwei Bereiche: der erste Bereich – der fluide Film an dem Substrat, der zweite Bereich – die flüssige Oberfläche des Gels. U ist die Ziehgeschwindigkeit, S ist der Stagnationspunkt, δ ist Randbereich an dem Substrat und h ist die Dicke des fluiden Filmes/53/.....	14
Abbildung 5: Entstehung der verschiedenen Elektronen und Röntgenstrahlung beim Auftreffen eines Primärstrahls auf die Probe (REM).	15
Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskop (JEOL JSM-6700F). Es erfolgt die Aufnahme der Probenoberfläche.	16
Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (nach Reimer, Transmission Electron Microscopy, 1989).	17
Abbildung 8: Schematischer Aufbau der Emissionsquelle in einem Transmissionselektronenmikroskop. Die Spitze der Kathode besteht aus Wolfram und Zirkoniumoxid.	17
Abbildung 9: Transmissionselektronenmikroskop (JEOL JEM-2100F). Es erfolgt die Aufnahme des Probenquerschnitts.	21
Abbildung 10: Entstehung der α -, β -, γ - Strahlen nach der Anregung der Probe mittels gebundenes Elektronenstrahls/57/.....	22
Abbildung 11: Schematischer Aufbau einer 3- Elektroden- Anordnung, die bei der elektrochemischen Abscheidung von CdS und PbS verwendet wird. Der TiO_2 - Film fungiert als Arbeitselektrode, Pt- Draht als Gegenelektrode, Ag/AgCl- Elektrode als Referenzelektrode.	25
Abbildung 12: Einwirkung eines Lichtstrahls bei einer diffusen Reflexion. Die Grundüberlegungen zu einer Kubelka- Munk Theorie.....	28

Abbildung 13: Ulbricht- Kugel zur Messung der diffusen Reflexion in einem UV/VIS Spektrometer.	30
Abbildung 14: Unterschiede in der Lage der Bandkanten eines Leiters, Halbleiters und Isolators/2/.	31
Abbildung 15: Aufspaltung der d- Orbitale, die für die Entstehung der Bandkante verantwortlich ist.....	31
Abbildung 16: Schematische Darstellung eines p- und n- Halbleiters. Beim Titandioxid handelt es sich um einen n- Verbindungshalbleiter.	32
Abbildung 17: Schematische Darstellung des Molekülorbital- Modells für das Wachstum der Partikeln/70/.	34
Abbildung 18: Vier Grenzfälle, die die Imprägnierung eines Halbleiters mit TiO_2 hervorbringen. Die angeregten Ladungsträger des Halbleiters besitzen somit die unterschiedlichen Redoxfähigkeiten. Als Halbleiter im Falle a) kann KTaO_3 , b) – WO_3 , c) – CdS und d) – FeTiO_3 /71/ fungieren.....	35
Abbildung 19: Gasreaktor für die photochemische Reaktion bei NO_x - Oxidation.	36
Abbildung 20: Zwei Ampullen, die für die Photokatalyse mit MV^{2+} präpariert wurden. In beiden fand die Reduktion statt, die über eine Farbwechsel (farblos → blau) zu sehen ist. Die Abtrennung der Spitze der rechten Ampulle bewirkte sofortige Rückgewinnung von Methylviologen.	39
Abbildung 21: Schematische Darstellung der Lage von Potentialen, die zur der Korrosion des Halbleiters beitragen. Der Fall a) wird als ideal angesehen, der Fall b) als absolut nicht ideal, der Fall c) ist gegen anodischer Zerfall stabil und der Fall d) ist gegen kathodischen Zerfall stabil.	40
Abbildung 22: Mögliche Konkurrenzreaktion um das freies Loch (h^+). Im Falle a) ist der Energiegewinn größer bei der Zerfallsreaktion, im Falle b) ist die Bildung von Sauerstoff bevorzugt.....	41
Abbildung 23: Sägemaschine, die die Glas/Si- Probe auf 3 x 5 mm Stücke zersägt. Der erste Schritt bei der Vorbereitung der Probe.	42
Abbildung 24: Multiprep für das Polieren der Probe mit Diamantscheiben bis einer bestimmten Dicke von 20 μm	42
Abbildung 25: Apparat, welches zum Dünnen der Probe benutzt wird. Mittels eines Argonstrahls wird die Probe bis zu einer Dicke von 100 - 150 nm ausgedünnt. Dabei wirkt der Argonstrahl von Ober - und Unterseite auf die Stelle zwischen Glas und Gegenkörper (PIPS Gatan).	43

<i>Abbildung 26: Schematische Darstellung des Dünnvorgangs. Silicium wird als Gegenkörper aufgeklebt um die Probe während der Präparation sichtbar zu halten.</i>	<i>43</i>
<i>Abbildung 27: dip coater. Aufgrund des abgeschirmten Volumens innerhalb von dip coater kann die Feuchtigkeit und die Temperatur während des Dippens konstant gehalten werden. Der Film wird vertikal unter vorgegebenen Einstellungen in die Lösung eingetaucht.</i>	<i>45</i>
<i>Abbildung 28: Elektrochemische Anordnung zum Abscheiden des Cadmiumsulfids oder Bleisulfids. Der Aufbau besteht aus dem Reaktor, der Arbeitselektrode, der Gegenelektrode und über eine Salzbrücke verbundener Referenzelektrode. Die mit ITO beschichtete Seite des Filmes ist immer zu der Referenzelektrode gerichtet. Die Abscheidung findet unter den stationären Bedingungen statt (ohne Rühren).</i>	<i>46</i>
<i>Abbildung 29: Abschmelzen der Ampulle verläuft unter der Anwendung des Sauerstoff/Acetylen- Gasgemisches. Die Spüllung der MV^{2+}- Ethanol Lösung erfolgte mit Argon. Die Gasflaschen befinden sich in der Werkstatt des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie in Hannover.....</i>	<i>48</i>
<i>Abbildung 30: Graphische Darstellung der Methode, die zur Bestimmung der Bandkante verwendet wird. Die Auswertung der Daten wird mit ORIGIN ausgeführt.</i>	<i>50</i>
<i>Abbildung 31: Transmission eines reinen und eines mit CdS imprägnierten TiO_2- Filmes. Bei TiO_2/CdS- Film ist die Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes zu sehen.</i>	<i>53</i>
<i>Abbildung 32: Idealierte schematische Darstellung eines Photoreaktors bei die Anwendung eines flüssigen Reaktionsmediums.....</i>	<i>55</i>
<i>Abbildung 33: REM- Aufnahmen der mit Schwefel dotierten TiO_2- Filmen. Bei a) und b) handelt es sich um den Film mit 0,3 % [TiO_2-S-1], c) und d) - 3 % [TiO_2-S-2], e) – 14 % [TiO_2-S-3] und f) 28 % [TiO_2-S-4] Dotierung. Die Struktur des Filmes veränderte sich in Abhängigkeit von der Menge des eingesetzten Schwefels. In Bild a) ist die geordnete und poröse Mesostruktur zu erkennen, in Bild f) sind keine Poren, sondern Risse vorhanden.</i>	<i>56</i>
<i>Abbildung 34: Graphische Darstellung der mit Schwefel dotierten Filme. Als Referenz werden der reine und mit CdS (über CBD Methode) imprägnierte TiO_2- Filme verwendet. Die Dotierung des Filmes mit Schwefel bewirkt keine Verschiebung der Bandkante des Titandioxids.....</i>	<i>57</i>
<i>Abbildung 35: REM- Aufnahme eines TiO_2- Filmes bei 1000- facher Vergrößerung.</i>	<i>60</i>
<i>Abbildung 36: REM- Aufnahmen eines Titandioxidfilms, welche auf Grundlage der P123 hergestellt wurde.</i>	<i>61</i>
<i>Abbildung 37: REM- Aufnahmen eines Titandioxidfilms, welche auf Grundlage von Saccharose hergestellt wurde.</i>	<i>61</i>

<i>Abbildung 38: REM- Aufnahmen eines Titandioxidfilms, welcher auf Grundlage von PE103 hergestellt wurde: Die geordnete und mesoporöse Struktur sind gegeben.</i>	<i>62</i>
<i>Abbildung 39: Vergleich der diffusen Reflexion verschiedener TiO₂- Filme, die mittels unterschiedlicher Copolymere hergestellt wurden (Sacchar = Saccharose).</i>	<i>63</i>
<i>Abbildung 40: REM- Bilder zweier TiO₂- Proben. Die Probe a) wurde bei 350 °C und die Probe b) bei 450 °C kalziniert. In beiden Fällen liegt keine geordnete und mesoporöse Struktur vor.</i>	<i>63</i>
<i>Abbildung 41: Verlauf eines Cyclovoltammogramms im Potentialbereich von 0,25 V bis - 1,0 V. Die Bildung des Cadmiumsulfids findet ab einem Potential von - 0,3 V statt.....</i>	<i>67</i>
<i>Abbildung 42. Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Abscheidung von CdS. Die Erhöhung der Temperatur erzeugt eine stärkere Bildung von Cadmiumsulfid. Der Verlauf eines Cyclovoltammogramms verläuft über vier Stationen. Ausgehend von dem Punkt 1 über die Punkte 2, 3 und 4 wieder zum Ursprung der Messung (Punkt 1).....</i>	<i>67</i>
<i>Abbildung 43: pH- Abhängigkeit der elektrochemischen Abscheidung von CdS. Die Erniedrigung des pH- Wertes führt zur zunehmenden Bildung von Cadmiumsulfid. Die Ursache einer solchen Entwicklung liegt in der Entstehung von kolloidalen Schwefel, welches an der CdS- Bildung teilnimmt, bei niedrigen pH- Werten.</i>	<i>68</i>
<i>Abbildung 44: REM- Aufnahmen eines mit CdS imprägnierten Titandioxidfilmes.</i>	<i>69</i>
<i>Abbildung 45: Graphische Darstellung der I/t- Auftragung der elektrochemischen Abscheidung von Cadmiumsulfid. Die Pulsdauer bleibt konstant. Die Erhöhung des angelegten Potentials fördert die ansteigenden Ionenflüsse im Elektrolyt.</i>	<i>71</i>
<i>Abbildung 46: Vergleich zweier TiO₂/CdS- Filme, die bei unterschiedlichen Potentialen hergestellt wurden (STEM- DF- Modus).</i>	<i>71</i>
<i>Abbildung 47: Graphische Auftragung der I/t Kurve bei der gepulsten elektrochemischen Abscheidung. Die Dauer der Pulsfolge ist 6 Sekunden (3 sec Puls, 3 sec Pause).</i>	<i>72</i>
<i>Abbildung 48: Farbunterschied in Abhängigkeit von der Dauer der elektrochemischen Abscheidung.</i>	<i>73</i>
<i>Abbildung 49: F(R)- Auftragung eines TiO₂- Filmes. Die Bestimmung der Bandkante erfolgt über die Auftragung von $[F(R)*hv]^{0,5}$ gegen die Energie in Elektronenvolt [eV]. Anschließend wird die Tangente an die Kurve angelegt und der Schnittpunkt mit der x- Achse abgelesen. Die Bandkantenenergie ist 3,51 eV.</i>	<i>74</i>
<i>Abbildung 50: F(R)- Spektrum eines mit Cadmiumsulfid dotierten TiO₂- Filmes. Die Bandkante ist 2,57 eV.</i>	<i>75</i>

<i>Abbildung 51: F(R) nach der elektrochemischen Abscheidung des Cadmiumsulfids mit 60 Pulsen (3-3). Die pH- Abhängigkeit des Elektrolyts ist dargestellt. Je niedriger der pH ist, desto mehr Cadmiumsulfid entsteht. Diese Tendenz verschwindet bei der Annäherung an pH 1.</i>	75
<i>Abbildung 52: Elektrochemische Abscheidung des Cadmiumsulfids in Abhängigkeit von der Temperatur des Elektrolyts. Die Zunahme der Temperatur bewirkt eine ansteigende Bildung von Cadmiumsulfid.</i>	76
<i>Abbildung 53: Die elektrochemische Abscheidung des Cadmiumsulfids in Abhängigkeit vom angelegten Potential. Ein ansteigendes Wachstum von CdS ist festzustellen.</i>	77
<i>Abbildung 54: Graphische Darstellung der Spektren in diffuser Reflexion der imprägnierten Filme nach der elektrochemischen Abscheidung. Die TiO₂- Filme wurden bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert. Als Referenzen wurden der reine Titandioxidfilm und TiO₂/SiO₂- Film verwendet.</i>	78
<i>Abbildung 55: Aufnahme im Dunkelfeld- STEM Modus. Der Querschnitt der Probe erlaubt die Betrachtung der porösen Struktur sowie die Bestimmung der Dicke des Titandioxidfilmes.</i>	79
<i>Abbildung 56: STEM –DF- Aufnahmen eines TiO₂/CdS Filmes (20p). Größe CdS- Agglomerate (100 nm) sind in den Poren sowie auf der äußeren Oberfläche des Titandioxids zu sehen.</i>	80
<i>Abbildung 57: STEM- Aufnahmen eines TiO₂/CdS- Filmes (60p). Über die 150.000- fache Vergrößerung wurde festgestellt, dass die Ausbreitung des Cadmiumsulfids über die Poren und Kanäle des Titandioxids erfolgt. Die Porenstruktur des Netzwerks bleibt intakt.</i>	81
<i>Abbildung 58: Querschnittaufnahme eines imprägnierten Filmes (T = 40 °C, E = - 0,85 V, 30P). Die kleine CdS- Agglomerate (50 nm) sind vor allem in den Poren des TiO₂- Filmes aufzufinden.</i>	82
<i>Abbildung 59: HRTEM- Aufnahmen (Hochauflösung TEM) eines TiO₂- Filmes. Der Film ist polykristallin. Nur die Gitterstruktur von Anatas wurde über die FFT detektiert (d₁₀₁ = 0,35 nm). Die Abwesenheit des Rutils kann auf die niedrige Kalzinationstemperatur zurückgeführt werden.</i>	83
<i>Abbildung 60: Schematische Darstellung des Dünnvorgangs bei der Präparation der TEM Probe. Die Probe wird im Uhrzeigersinn gedreht und von oben und unten mit einem Argonstrahl beschossen.</i>	84

<i>Abbildung 61: TEM- DF- Aufnahmen eines mit Cadmiumsulfid imprägnierten TiO₂- Filmes. Durch die Veränderung der Blendeposition werden unterschiedliche Stellen im Kristall angeregt. Solche Bilder liefern den Beweis für die Polykristallinität einer Probe.</i>	<i>85</i>
<i>Abbildung 62: TEM- BF- Aufnahmen eines mit Cadmiumsulfid imprägnierten TiO₂Filmes... </i>	<i>86</i>
<i>Abbildung 63: HRTEM- Aufnahmen eines TiO₂/CdS- Filmes. Sowohl im Inneren des Filmes als auch auf seiner Oberfläche sind Cadmiumsulfid- Agglomerate zu finden. Die Struktur des TiO₂- Filmes bleibt intakt.</i>	<i>87</i>
<i>Abbildung 64: Verteilung der Elemente während einer EDX- Analyse. Die Zugehörigkeit der einzelnen Elemente kann einwandfrei bestimmt werden. Hier werden nur solche Elemente aufgeführt, die für die anschließenden Untersuchungen von Bedeutung sind.....</i>	<i>88</i>
<i>Abbildung 65: EDX- Spektrum eines mit CdS beladenen Titandioxidfilmes. Die Peaks von Cadmium, Schwefel, Titan und Sauerstoff sind zu beobachten.....</i>	<i>88</i>
<i>Abbildung 66: Probenquerschnittaufnahmen eines TiO₂/CdS- Filmes im STEM- DF- Modus. Die CdS- Partikeln füllen die Poren und Kanäle des Netzwerks auf.</i>	<i>89</i>
<i>Abbildung 67: Querschnittaufnahmen eines TiO₂/CdS- Filmes im STEM- DF- Modus. An der Grenze zwischen Titandioxid und ITO sind viele Nanopartikeln aufzufinden, die durch Kontrastunterschiede dem Cadmiumsulfid zugeordnet werden können.....</i>	<i>90</i>
<i>Abbildung 68: Zwei seltene Aufnahmen von Cadmiumsulfid in den Kanälen des Titandioxids (rot markiert).....</i>	<i>90</i>
<i>Abbildung 69: Graphische Darstellung des UV/VIS Spektrums in diffuser Reflexion gemessen. Reines Titandioxid und zwei imprägnierte Filme werden miteinander verglichen. Der TiO₂/CdS/60P zeigt das Verhalten eines Bulkmaterials.....</i>	<i>91</i>
<i>Abbildung 70: REM- Aufnahmen der Probe TiO₂/WO₃. Die Oberfläche zeigt homogene Porenverteilung. Die Struktur ist aber absolut ungeordnet. Das Bild a) wurde bei 50.000- und das Bild b) bei 100.000- facher Vergrößerung aufgenommen.....</i>	<i>92</i>
<i>Abbildung 71: STEM- DF Bilder der TiO₂/WO₃- Probe. Dabei wird der Querschnitt des Filmes angeschaut. Die Verteilung des Wolframoxides im TiO₂- Netzwerk verläuft inhomogen. Im Falle einer Anwesenheit von WO₃ werden die Poren vollständig ausgefüllt, wie die Bilder c) und d) zeigen.....</i>	<i>93</i>
<i>Abbildung 72: REM- Aufnahmen eines TiO₂/PbS- Filmes bei verschiedener Vergrößerung. .</i>	<i>95</i>
<i>Abbildung 73: Vergleich zweier Filme, die mit verschiedenen Sensibilisatoren beladen wurden. Der Film a) ist ein TiO₂/CdS- Film und b) ein TiO₂/PbS- Film. Die elektrochemische Beladung erfolgte unter gleichen Bedingungen.....</i>	<i>96</i>

<i>Abbildung 74: F(R)- Auftragung der TiO₂/PbS- Filme, die mit unterschiedlichen Pulsfolgen hergestellt wurden (Ulbricht- Kugel).</i>	97
<i>Abbildung 75: Bestimmung der Bandkante von reinem TiO₂ und von einem TiO₂/PbS- Film. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Kubelka- Munk Gleichung.</i>	98
<i>Abbildung 76: REM- Aufnahmen der TiO₂/PbS imprägnierten Filme. Der Vergleich der einzelnen Filme in Abhängigkeit von der Beladungszeit.</i>	99
<i>Abbildung 77: STEM- Aufnahmen der TiO₂/PbS- Probe, die mittels elektrochemischer Abscheidung mit 5 Pulsen hergestellt wurde. Die Kontrastunterschiede stellen die Bereiche dar, in denen sich das Bleisulfid angereichert wurde.</i>	100
<i>Abbildung 78: STEM- Hochauflösungsaufnahmen der TiO₂/PbS Probe, die mittels elektrochemischer Abscheidung mit 5 Pulsen hergestellt wurde. Es wurde die Grenzfläche zwischen Titandioxid und ITO- Film untersucht. Keine PbS Teilchen konnten in diesem Bereich detektiert werden.</i>	101
<i>Abbildung 79: STEM- Aufnahmen der TiO₂/PbS Probe, die mittels der elektrochemischen Abscheidung mit 10 Pulsen hergestellt wurde. Die Kontrastunterschiede zeigen die Bereiche, in denen sich das Bleisulfid überwiegend aufhält.</i>	101
<i>Abbildung 80: STEM- Aufnahme eines mit Platin imprägnierten TiO₂- Filmes.</i>	102
<i>Abbildung 81: Flachbandpotential des Systems TiO₂/CdS und Methylviologen.</i>	105
<i>Abbildung 82: Schematische Darstellung der Kinetik von der photokatalysierten Reaktion bei der Reduktion von MV²⁺ in Anwesenheit eines Katalysators.</i>	105
<i>Abbildung 83: Zwei Peaks des Methylviologenradikals, die in einem Verhältnis 3:1 stehen.</i>	107
<i>Abbildung 84: REM- Aufnahme eines TiO₂/CdS- Filmes. Es sind nicht nur die Agglomerate auf der Oberfläche, sondern auch in den Poren zu beobachten.</i>	109
<i>Abbildung 85: a) TiO₂, b) TiO₂/CdS- chemical bath deposition (CBD), c) TiO₂/CdS- 60p, d) TiO₂ / CdS- 120p. Die elektrochemische Abscheidung wurde mit folgenden Parametern durchgeführt: pH 2, T = 70 °C, E -0,65 V. Die Bestrahlung erfolgte mit einer Hg – Lampe (IGW) unter dem Einsatz eines UV cut- off- Filters.</i>	112
<i>Abbildung 86: Absorptionsverhalten des Methylviologenradikals nach 60 min Bestrahlung mittels einer Lichtquelle mit 300 W. Die Anregung erfolgt im sichtbaren Bereich des Lichtes unter der Anwendung des GG400 cut- off- Filters und eines Wasserfilters. Die Bildungsgeschwindigkeit von MV⁺ nach 60 Minuten wird als Einfügung zu sehen.</i>	114
<i>Abbildung 87: Positionen des Leitungsbandes und Valenzbandes bei den verschiedenen Halbleitern.</i>	116

Abbildung 88: Schematische Darstellung der Lage der Valenzbänder von PbS und TiO₂ im Falle eines Größenquantisierungseffektes von Bleisulfid.....117

7. Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Zusammenhang zwischen Beschleunigungsspannung und Wellenlänge.</i>	<i>18</i>
<i>Tabelle 2: Redoxreaktionen, die im Elektrolyt stattfinden, und die entsprechenden Potentiale.</i>	<i>27</i>
<i>Tabelle 3: Vergleich zwischen Leiter, Isolator und Halbleiter. Die signifikanten Unterschiede in der Leitfähigkeit und dem Widerstand sind aus der Tabelle abzuleiten.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabelle 4: Variation der verschiedenen Temperatur- und Luftfeuchtigkeitseinstellungen um optimale Bedingungen für das Ziehen des Titandioxidfilms zu finden. Homogener und mesoporöser Film ist nur bei der Luftfeuchtigkeit von 15 % und Temperatur von 20 °C oder 25 °C gegeben.</i>	<i>58</i>
<i>Tabelle 5: Abhängigkeit der Dicke des Filmes von der Ziehgeschwindigkeit aus dem Sol.</i>	<i>59</i>
<i>Tabelle 6: Photokatalytische Aktivität der imprägnierten Photokatalysatoren. Die Bestrahlung dauert 60 Minuten.</i>	<i>115</i>

8. Literaturverzeichnis

- [1] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/
- [2] E. Riedel, Anorganische Chemie, 5. Auflage, Walter de Gruyter Berlin New York **2010**, S. 177 ff.
- [3] A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, I. Bannat, M. Wark, *J of Phys. Chem.*, 113, **2009**, 7429
- [4] C. Y. Wang, R. Pagel, D. W. Bahnemann, J. K. Dohrmann, *J of Phys. Chem. B*, 18, **2004**, 14082
- [5] L. C. Su, C. L. Chu, Y. S. Dong, *J of Inorg. Mat.*, 25, **2010**, 753
- [6] A. O. Ibadon, G. M. Greenway, P. Falaras, *Appl. Cat. B- Enviromental*, 84, **2008**, 351
Z. Liu, C. C. Liu, J. Ya, *Renewable Energy*, 36, **2011**, 1177
- [7] M. Grätzel, *Nature*, 414, **2001**, 338
- [8] J. A. Rengifo- Herrera, C. Pulgarin, *Solar Energy*, 84, **2010**, 37
- [9] B. Smarsly, G. Garnweitner, R. Assink, C. J. Brinker, *Progress in Organic Coating*, 47, **2003**, 393
- [10] S. Higashimoto, M. Azuma, *Appl. Cat. B: Enviromental*, 89, **2009**, 557
- [11] I. Bannat, K. Wessels, T. Oekermann, J. Rathousky, D. W. Bahnemann, M. Wark, *Chem. of Materials*, 21, **2009**, 1645
- [12] J. Rathousky, V. Kalousek, V. Yarovy, M. Wark, J. Jirkovsky, *J of Photochem. and Photobiol.*, 216, **2010**, 126
- [13] A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, L. Robben, V. Yarovy, M. Wark, *Chem. of Materials*, 22, **2010**, 108
- [14] M. Janus, A. W. Morawski, *J. of Adv. Oxid. Technol.*, 13, **2010**, 313
- [15] J. A. Rengifo- Herrera, C. Pulgarin, *Solar Energy*, 84, **2010**, 37
- [16] K. Koci, K. Mateju, L. Obalova, *Appl. Cat. B: Environmental*, 96, **2010**, 239
- [17] J. L. Zhang, Z. F. Yuan, *Adv. Appl. Ceramics*, 109, **2010**, 362

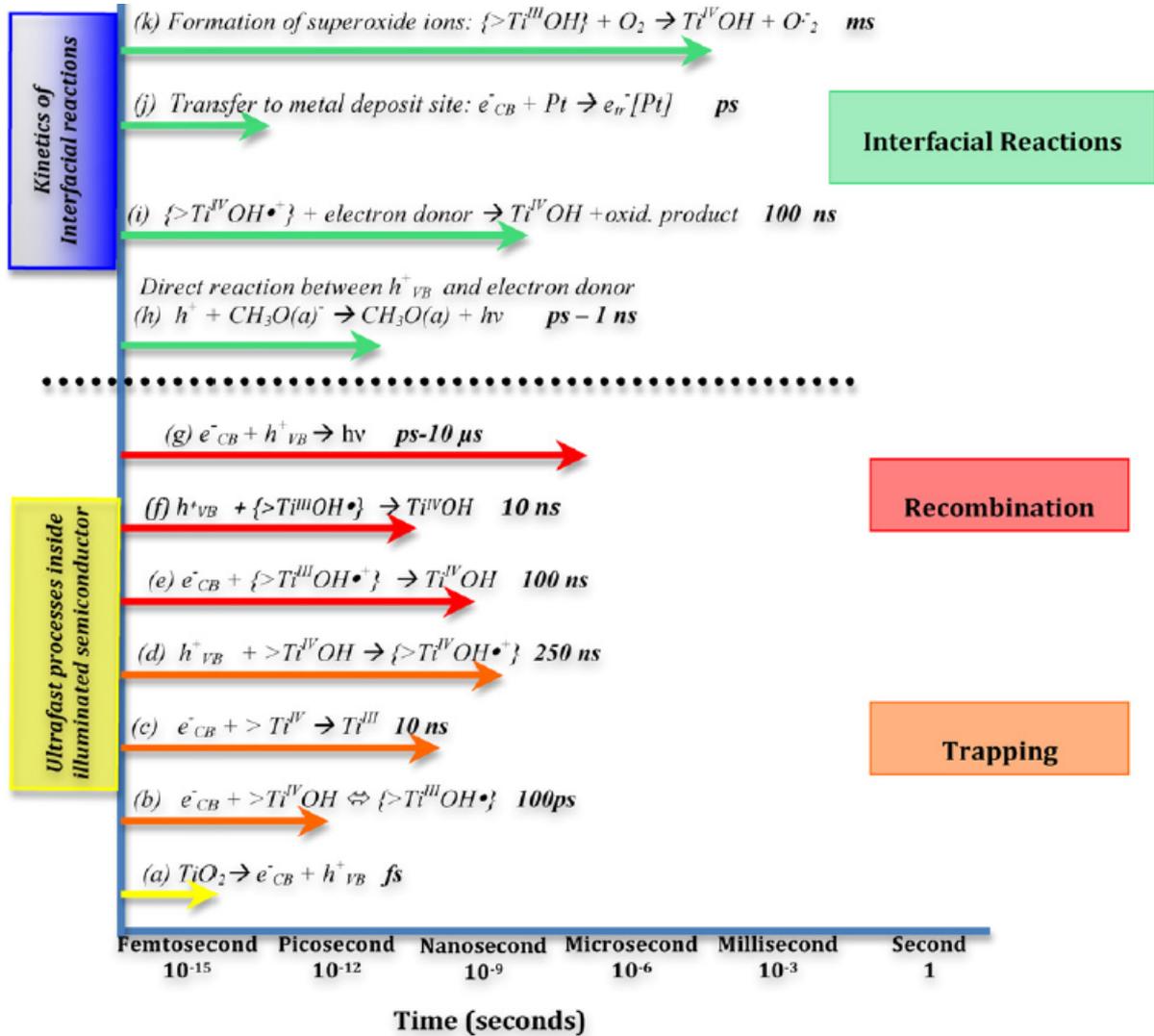
- [18] M. A. Aramendia, V. Borau, J. C. Colmenares, *Appl. Cat. B: Environmental*, 80, **2008**, 88
- [19] I. Bannat, K. Wessels, M. Wark, *Chem. of Mat.*, 21, **2009**, 1645
- [20] A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, *J. of Adv. Oxid. Technol.*, 12, **2009**, 9
- [21] C. L. Li, J. A. Yuan, B. Y. Han, *Int. J. of Hydr. Energy*, 35, **2010**, 7073
- [22] H. Kisch, *J. für prakt. Chemie- Zeitung*, 336, **1994**, 635
- [23] B. Ohtani, J. Kawaguchi, M. Kozama, *J. of Photoch. and Photobiol. A - Chemistry*, 90, **1995**, 75
- [24] A. E. Raevskaya, A. L. Stroyuk, *J. of Nanopart. Res.*, 6, **2004**, 149
- [25] S. Somasundaram, C. R. Chenthamarakshan, *Chem. of Materials*, 16, **2004**, 3846
- [26] M. C. Neves, T. Trindade, *J. of Photoch. and Photobiol. A- Chemistry*, 204, **2009**, 168
- [27] T. Tatsuma, S. Saithos, *Langmuir*, 18, **2002**, 7777
- [28] W. K. Ho, J. C. Yu, *Langmuir*, 20, **2004**, 5865
- [29] A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, V. Yarovsky, *Chem. of Materials*, 22, **2010**, 108
- [30] A. O. Ibadon, G. M. Greenway, Y. Yue, *J. of Photoch. and Photobiol. A - Chemistry*, 197, **2008**, 321
- [31] S. Sreekantan, K. A. Saharudin, *Nanotechn.*, 21, **2010**, 365603
- [32] V. Kalousek, J. Tschirch, D. W. Bahnemann, *Superlattices and Microstructures*, 44, **2008**, 506
- [33] A. Deshpande, N. M. Gupta, *Inter. J. of Hydr. Energy*, 35, **2010**, 3287
- [34] V. Gonzales-Pedro, X. Q. Xu, I. Mora.Sero, *ACS Nano*, 4, **2010**, 5783
- [35] H. N. Chen, L. Wang, Y. Zou, *J. of Nanomater.*, 138, **2011**, 235
- [36] Y. Jin-Nouchi, T. Hattori, Y. Sumida, *Chemphyschem*, 11, **2010**, 3592
- [37] A. P. Davis, C. P. Huang, *Wat. Res.*, 25, **1991**, 1273
- [38] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do>
- [39] T. Ohno, N. Murakami, *Curr. Org. Chem.*, 14, **2010**, 699

- [40] T. Miwa, S. Kaneco, *Int. J. of Hydr. Energy*, 35, **2010**, 6554
- [41] S. Shamaila, A. K. Sajjad, *Mater. Res. Bull.*, 45, **2010**, 1375
- [42] D. W. Bahnemann, *Res. on Chem. Intermed.*, 26, **2000**, 207
- [43] H. G. Fu, J. Q. Wang, *Chem. J. of Chin. Univ.*, 24, **2003**, 1671
- [44] G. D. Yang, Y. Jiang, *J. of Mater. Chem.*, 20, **2010**, 5301
- [45] D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann, *Appl. Cat. B- Enviromental*, 99, **2010**, 398
- [46] <http://www.chemat.com/>
- [47] L. E. Scriven, *Mat. Res. Soc, Symp. Proc.*, 121, **1988**
- [48] L. E. Scriven, C. J. Brinker, *Materials Research Society*, Pittsburgh, **1988**, 717
- [49] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Korrigierte Auflage, WILEY-VCH, **2001**, S. 908
- [50] A. J. Hurd, *ACS Adv. In Chem. Series*, to be published
- [51] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, *Chem. Eng. Sci.*, **1974**, 29, 389
- [52] C. J. Brinker, G. C. Frye, *Thin Solid Films*, **1991**, 201, 97
- [53] C. J. Brinker, G. C. Frye, *Thin Solid Films*, **1991**, 201, 97
- [54] S. Schulze, *Elektronenmikroskopische Strukturanalysemethoden*, TU Chemnitz-Zwickau, Skript
- [55] F- Praktikum, *Transmissionselektronenmikroskop*, TU Dresden, Skript
- [56] K. G. Lickfeld, *Elektronenmikroskopie*, UTB Ulmer, **1979**, 45
- [57] Praktikum „Analytische Transmissionselektronenmikroskopie“, IFW Dresden
- [58] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Vollständig überarbeitet Auflage, WILEY-VCH, **1998**
- [59] M. Randall, *Trans. Faraday Soc.*, 44, **1922**, 1684
- [60] W. M. Latimer, *Oxidation Potentials*, Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, N. J., **1952**
- [61] C. Berecki-Bidermann, G. Biedermann, Report to Analytical Section, IUPAC, **1953**
- [62] W. M. Latimer, *Oxidation Potentials*, Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, N. J., **1952**
- [63] P. Kubelka, *J. of Optical Soc. of America*, 38, **1948**, 448

- [64] M. Gurevich, *Phys. Z.*, 31, **1930**, 727
- [65] H. Weller, H. M. Schmidt, U. Koch, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 124, 557
- [66] L. Spannel, Diplomarbeit, TU Berlin, FRG, FB 6, **1985**
- [67] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 79, **1983**, 5566
- [68] D. Bahnemann, C. Kormann, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 91, **1987**, 3789
- [69] F. X. Ye, A. Ohmori, C. J. Li, *Surface and Coating Techn.*, 184, **2004**, 233
- [70] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95, **1995**, 69
- [71] H. Gerischer, *Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem.*, 58, **1975**, 263
- [72] H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.*, 82, **1977**, 133
- [73] M. A. Butler, D. S. Ginley, *J. of Mat. Science*, 15, **1980**, 1
- [74] V. M. Menendez, Dissertation, **2010**
- [75] C. M. Yan, Z. Chen, X. P. Zhao, *Solid State Comm.*, 140, **2006**, 18
- [76] J. Rathousky, D. Fattakhova-Rohlfing, M. Wark, T. Brezesinski, B. Smarsly, *Thin Solid Films*, 515, **2007**, 6541
- [77] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 79, **1984**, 4403
- [78] P. Scherrer, *Nachr. Gesell. Wiss. Göttingen*, **1918**, 190
- [79] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Korrigierte Auflage, WILEY-VCH, **2011**, 750
- [80] R. M. Barrer, *Diffusion in and Through Solids*, Cambridge University Press: Cambridge, **1951**
- [81] N. Liu, D. Wu, Y. Jiang, *J. Mater. Sci.*, 46, **2011**, 3349
- [82] R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, *J. Phys. Chem.*, 98, **1994**, 3183
- [83] A. N. Sreekumaran, R. Jose, Y. Shengyuan, S. Ramakrishna, *J. of Colloid and Interface Science*, 353, **2011**, 39
- [84] J. Rathousky, V. Kalousek, C. Walsh, *Nanotech Conference and Expo*, **2009**, 202
- [85] M. Fusi, E. Maccalini, T. Caruso, *Surf. Science*, 605, **2011**, 333

9. Anhang

[1] Die photoaktivierten Vorgänge im Titandioxid/45/.



10. Abkürzungsverzeichnis

γ_{LB}	Oberflächenspannung (flüssig - gas)
H	Viskosität des Lösung
U_0	die Ziehgeschwindigkeit
G	die Gravitation
P	Dichte der Lösung
P	der Druck
$p_{Umgebung}$	der Umgebungsdruck
Σ	die Oberflächenspannung
R	der Radius
$h(x)$	Dicke des Filmes
c_1	die Konstante
e_0	elektrische Elementarladung [$1,6 * 10^{-19}$ C]
m_0	Ruhemasse des Elektrons [$9,11 * 10^{-28}$ g]
C	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum [$3 * 10^8$ ms ⁻¹]
H	Plancksches Wirkungsquantum [$6,625 * 10^{-34}$ Js]
j_c	Stromdichte im Zentrum des crossover
Δ	der Winkel
G	die Gegenstandsweite
B	die Bildweite
V	Geschwindigkeit der Elektronen
λ	die Wellenlänge
F	die Brennweite
M	Vergrößerung der Linse

11. Wissenschaftliche Beiträge

Zeolith- Tagung in Kiel:

Poster: Spray- and Dip-coated mesoporous crystalline TiO₂ films for photocatalytic applications

Zeolith- Tagung in München:

Poster: Electrochemical deposition of cadmium sulfide nanoparticles in mesoporous titanium dioxide thin films

SPEA6- Konferenz in Prag:

Poster: Photocatalytic Properties of Cadmium Sulfide Nanoparticles Deposited in Mesoporous Titanium Dioxide Thin Films

Katalytiker- Tagung in Weimar:

Poster: Photocatalyst fabrication by electrochemical deposition: CdS nanoparticles in mesoporous TiO₂ thin films

“Palladium Doped Porous Titania Photocatalysts: Impact of Mesoporous Order and Crystallinity”, *Chemistry of Materials*, Ismail A. A., Bahnemann D.W., Robben L., Yarovy V., Wark M.

“3-D Multilayered Platinum/Titania Nanocomposite Films For Photocatalytic Air Purification”, Ismail A. A., Bahnemann D. W., Rathousky J., Yarovy V., Wark M., manuscript

“pH-Control of the photocatalytic degradation mechanism of rhodamine B over Pb₃Nb₄O₁₃” *J. of Phys. Chem.*, Merka O., Yarovy V., Bahnemann D. W., Wark M.

“On the way to the photocatalyst: electrochemical deposition of cadmium sulfide nanoparticles in mesoporous titanium dioxide thin films”, Yarovy V., Wark M., manuscript

“A low cost procedure for the preparation of mesoporous layers of TiO₂ efficient in the environmental clean-up”, *J. of photoch. and photobiol. A: Chemistry*, Rathousky J., Kalousek V., Yarovyi V., Wark M, Jirkovsky J.

12. Lebenslauf



Persönliche Daten

Name: Viktor Yarovyj

Geburtsdatum: 23.06.1980

Geburtsort: Winniza, Ukraine

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

- 03.2008 – 03.2011 **Dissertation im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Hannover, unter Anleitung von Prof. Dr. Michael Wark und Prof. Dr. Detlef Bahnemann**
Thema:“ Neue TiO₂- Filme mit organisierter Mesoporosität und gezielter Modifizierung als Photokatalysatoren unter sichtbarem Licht “
- 10.2001 – 02.2008 **Studium an der Leibniz Universität Hannover**
Akademischer Grad: Diplom-Chemiker
Schwerpunkte: Physikalische Chemie, Thermodynamik, Katalyse, Technische Chemie, Mikroskopie, Photochemie, Elektrochemie , Nanotechnologie
- 10.1996 – 06.2001 **Gesamtschule Bertha von Suttner, Kaiserslautern**
Allgemeine Hochschulreife, Abitur
- 09.1986 – 09.1996 **Gesamtschule, Gorlovka, Ukraine**

Auslandsaufenthalte, Tagungen und Konferenzen

- 11.2008 J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Prague 8, Czech Republic
3- wöchiger Aufenthalt zum Erlernen der Methodik Gasabsorption (Krypton) unter Anleitung von Prof. J. Rathousky
- 05.2009 Pysarzhevski Institute of Physical Chemistry, Kyiv, Ukraine
2- wöchiger Aufenthalt zum Vertiefen der Kenntnisse über die Katalyse und Photochemie
- 03.2009 Zeolith – Tagung in Kiel, internationale Konferenz
- 03.2010 Zeolith – Tagung in München, internationale Konferenz
- 06.2010 SPEA6 (Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications) – internationale Konferenz in Prag (Tschechien)

**GEWIDMET
MEINEN KURZ
VERSTORBENEN
GROßMUTTER (ЯРОВАЯ
КЛАВДИЯ АЛЕКСЕЕВНА)
UND GROßVATER
(ТРАХТЕНБЕРГ БОРИС
ШНЕУРОВИЧ)**