ulm university universität
uulm

Fakultät für
Naturwissenschaften
Institut für Elektrochemie

Beiträge zur (Photo)elektrokatalyse: Entwicklung von Kohlenstoffnitrid Photokathoden und Untersuchungen zur Selektivität an Modellelektroden

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades *doctor rerum naturalium* (Dr. rer. nat.)
an der Universität Ulm

Vorgelegt von:
Hanna Braun
aus Kassel

2022

Diese Arbeit wurde an der Universität Ulm am Institut für Elektrochemie von April 2019 bis Oktober 2022 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Timo Jacob angefertigt.

Amtierender Dekan:

Prof. Dr. Thorsten Bernhardt

Gutachter:

Prof. Dr. Timo Jacob (1. Gutachter)

Prof. Dr. Radim Beránek

Tag der Promotion:

15.12.2022

Für meine Familie.

„Vernünftige Einsicht zu haben, ist die größte Tugend, und Weisheit ist es,
Wahres zu reden und gemäß der Natur zu handeln, indem man auf sie hört. “

Heraklit von Ephesos

Inhaltsverzeichnis

1 Vorteile der Photoelektrochemie **1**

2 Grundlagen der Photoelektrochemie **5**

2.1 Halbleiterphysik 5

2.1.1 Bändermodell 5

2.1.2 Dotierung 8

2.1.3 Photo(elektro)chemie 10

2.2 Stand der Forschung 14

2.2.1 Elektrokatalyse und Photo(elektro)katalyse 14

2.2.2 Kohlenstoffnitrid modifizierte Photoelektroden 16

3 Verwendete Methoden und Materialien **19**

3.1 Präparation und Herstellung der Elektroden 19

3.1.1 H-terminierte p-Si(111)- und n-Si(111)-Elektroden 19

3.1.2 Pb-Elektrode 20

3.1.3 NiO_x-Elektroden 20

3.2 Photo(elektro)chemische Methoden 22

3.2.1 Zyklische Voltammetrie 22

3.2.2 Galvanostatische und potentiostatische Messungen 25

3.2.3 Photostrom- und Photospannungsmessungen 25

3.2.4 Kelvin-Sonde 26

3.2.5 UV/Vis-Spektroskopie 27

3.2.6 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie 28

3.2.7 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie 30

3.2.8 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie 31

3.2.9 *In-situ* H_2O_2-Bestimmung mittels Mikroelektrode 31

3.3 Verwendete Chemikalien 33

4 Photo(elektro)chemische Katalyse 35

4.1 Reduktion von Brenztraubensäure: Photo(elektro)katalyse *versus* Elektrokatalyse 35

4.1.1 (Photo)elektrochemische Charakterisierung an p-Si, n-Si und Pb 36

4.1.2 Faradaysche Effizienzen für Hell- und Dunkelmessungen . . . 43

4.1.3 Zusammenfassung - Reduktion von Brenztraubensäure . . . 56

4.2 NiO_x basierte Photokathoden für die katalytische Sauerstoffreduktion 57

4.2.1 Optische und oberflächenspezifische Analysen 59

4.2.2 Photo(elektro)chemische Charakterisierung 69

4.2.3 Photo(elektro)katalytische Reduktion von Sauerstoff 82

4.2.4 Zusammenfassung - NiO_x-Photokathoden 85

5 Zusammenfassung 87

Literaturverzeichnis 91

Abbildungsverzeichnis 100

Tabellenverzeichnis 109

Publikationen 113

Danksagung 115

Lebenslauf 117

1 Vorteile der Photoelektrochemie

Mit dem *Pariser Klimaschutzabkommen*, das im Jahr 2015 in Kraft getreten ist, haben sich 195 Staaten dazu verpflichtet, den Anstieg der globalen Temperatur auf unter 2 °C zum vorindustriellen Wert[1] zu begrenzen.[1] Für die Verwirklichung der Ziele, ist 2021 in Deutschland ein neues Klimaschutzgesetz in Kraft getreten. In diesem *Generationenvertrag für das Klima* wurde unter anderem die Treibhausgasneutralität, ein Gleichgewicht zwischen erzeugten Treibhausgasen und deren Abbau, bis 2045 beschrieben.[2] Ein besonderes Problem, bei der Verwirklichung der Ziele, stellt die Reduktion von CO_2 dar.

Neben der Förderung natürlicher Ökosysteme, wie Wälder und Moore als natürliche Kohlenstoffspeicher,[3,4] erlangt auch wissenschaftlich die Reduktion von CO_2 immer mehr Bedeutung, wie wissenschaftliche Publikationen seit dem Jahr 2013 zeigen.
In Abbildung 1.1 ist in Blau die Anzahl der Veröffentlichungen zur elektrochemischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid zwischen den Jahren 2008 bis 2022 gezeigt. 2021 lag die Zahl der Publikationen bereits bei über 1200 und auch im Jahr 2022 ist die Tendenz steigend.
Eine große Herausforderung der Elektrokatalyse stellt die Kontrolle und das Verständnis über die Verteilung der Produkte dar. Für effiziente Reaktionen ist das Erreichen einer maximalen Umsetzung zum gewünschten Produkt mit möglichst geringen Kosten wichtig. Auch die Art der Aktivierung des Prozesses und die damit verbundenen Energieressourcen sind von Bedeutung. Bei elektrochemischen Umsetzungen wird ein externes Potential an die Elektrode angelegt, bei welchem

[1] Mittelwert zwischen den Jahren 1850-1900.

die Reaktion abläuft. Die Verteilung und Selektivität der Produkte kann dabei maßgeblich über das gewählte Potential beeinflusst werden.[5–8]

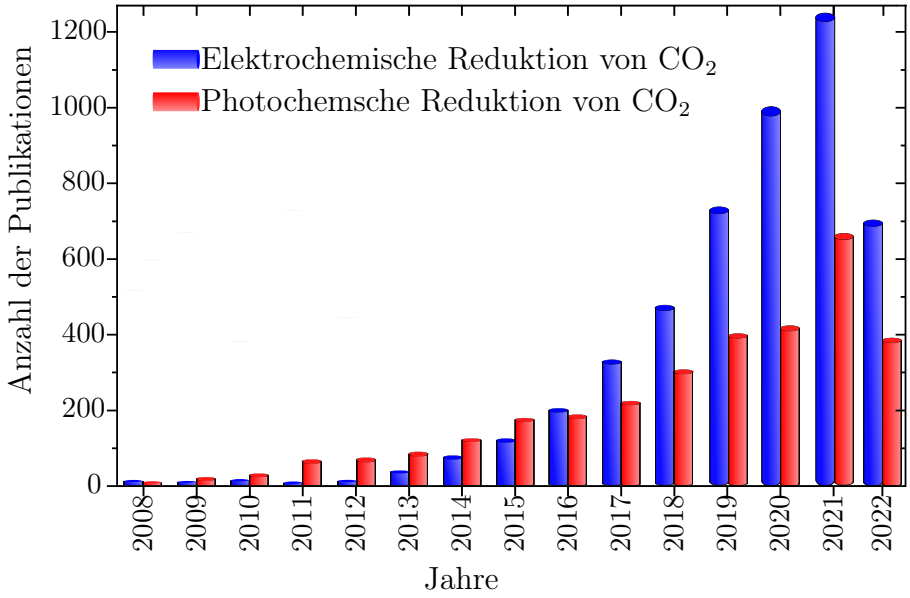

Abbildung 1.1: Anzahl der Publikationen zu den Schlagwörtern „elektrochemische Reduktion von CO_2“ und „photochemische Reduktion von CO_2“ von 2008 bis 2022. Die Daten wurden am 26.07.2022 über *Web of Science* generiert.

In Graphik 1.1 sind neben den Publikationen zur elektrochemischen CO_2 Reduktion auch Daten zur photochemischen Reduktion in Rot dargestellt. Auffallend ist, dass zwischen 2009 und 2015 die Anzahl der Publikationen zur photochemischen Reduktion höher waren als zur elektrochemischen Reduktion. Der Anstieg der Publikationen ist in den letzten Jahren deutlich langsamer gestiegen. Ein zentrales Element bei der photochemischen Katalyse ist die effiziente Nutzung der Sonne als Energiequelle.[9,10]

Aber nicht nur der Klimawandel regt ein Umdenken in der Bevölkerung an. Auch die Zufuhr von Gas und die daraus resultierenden politischen Probleme zeigen, dass erneuerbaren Energiequellen immer wichtiger werden. Sonnenenergie ist dabei vielfältig einsetzbar. Beispielsweise kann über Siliziumsolarzellen Strom erzeugt und anderweitig weiter verwendet werden.[11–14] Die Energie der Sonne kann auch genutzt werden, um Reaktionen direkt durch Licht, wie bei der Photosynthese, ablaufen zu lassen.[10,15–18]

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Vorteile der photo(elektro)chemischen Katalyse näher betrachtet. In Kapitel 4.1 wird der Unterschied zwischen der elektrochemischen und der photo(elektro)chemischen Reduktion von Brenztraubensäure als Testsystem untersucht. Durch die Betrachtung eines einfachen Reduktionsprozesses wird der Einfluss verschiedener Faktoren wie Licht, Potential und Eduktkonzentration untersucht. Dabei werden eine Blei Elektrode, eine *n*-Silizium sowie eine *p*-Silizium Halbleiterelektrode miteinander verglichen.
In Kapitel 4.2 wird die Entwicklung und Analyse von Photokathoden beschrieben. Diese Elektroden können für die Reduktion von Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. Die Produktion von Wasserstoffperoxid ist, wie die Reduktion von CO_2, ein Prozess, der viel in der aktuellen Forschung untersucht wird. Wasserstoffperoxid hat ein breites Anwendungsspektrum, da es als Desinfektionsmittel, chemischer Grundstoff und als zukünftiger Energieträger für Brennstoffzellen einsetzbar ist. Bislang erfordert die großtechnische Herstellung jedoch große Anlagen sowie eine kostspielige Extraktion von Lösungsmitteln und Reaktanten.[19–25] Auch werden hierbei hohe Energiemengen benötigt. Photoaktive Materialien könnten die Herstellung von Wasserstoffperoxid durch erneuerbare Energien ermöglichen. Dadurch können nicht erneuerbare Energiequellen durch die Sonnenenergie substituiert werden.

2 Grundlagen der Photoelektrochemie

2.1 Halbleiterphysik

2.1.1 Bändermodell

In dieser Arbeit werden unterschiedliche Systeme mit Halbleitermaterialien näher untersucht.
Für die Beschreibung von Halbleitern ist ein grundlegendes Verständnis des Energiebandmodells notwendig. Es handelt sich hierbei um eine Erweiterung der Molekülorbitaltheorie, welche die elektronischen Eigenschaften von Metallen aber auch von Halbleitern beschreibt.
In der Molekülorbitaltheorie werden die kovalenten Bindungen von Molekülen beschrieben. Es werden, wenn sich in einem Molekül die Atomorbitale überlagern, die Wellenfunktionen kombiniert und zwei sog. Molekülorbitale gebildet. Diese zwei Molekülorbitale sind zum einen das bindende σ-Orbital und das antibindende σ^*-Orbital.[26, 27] Überlagern sich N Atome in einem Metall, werden ebenfalls bindende σ-Orbitale und antibindende σ^*-Orbitale gebildet, welche in der Summe den jeweiligen Atomorbitalen entsprechen. Der Abstand zwischen den einzelnen Niveaus verringert sich und es bildet sich ein sogenanntes Energiekontinuum, welches als Band bezeichnet wird.[28] Für Halbleiter, wie beispielsweise Silizium, kann ebenfalls mittels dem Bändermodell die Bandstruktur beschrieben werden. In Abbildung 2.1 ist die Bildung der Bänder, ausgehend von N Silizium Atomorbitalen, schematisch dargestellt. Für ein einzelnes Siliziumatom gilt die Elektronenkonfiguration: $[\mathrm{Si}]\,3s^2\,3p^2(\mathbf{a})$. Da ein Siliziumatom vier gleichwertige Bindungen mit weiteren Siliziumatomen bilden kann, hybridisieren das 3s und das 3p Orbital zu vier sp^3

Orbitalen (**b**). Überlappen zwei hybridisierte Orbitale können bindende und antibindende Orbitale gebildet werden, wobei die bindenden Orbitale komplett gefüllt sind (**c**). Bei einer Anzahl von N Atomen bilden sich kontinuierliche Energiebänder. Das höchste besetzte Band (resultierend aus den bindenden Orbitalen) ist das Valenzband (engl.: *valence band*, VE), das niedrigste, nicht besetzte Energieniveau (antibindende Orbitale) ist das Leitungsband (engl.: *conduction band*, CB).
Zwischen der Energie der oberen Kante des Valenzbandes (E_V) und der unteren Kante des Leitungsbandes (E_C) befindet sich eine Energielücke, die sogenannte Bandlücke (engl.: *band gap*, E_g) (**d**).[28–30]

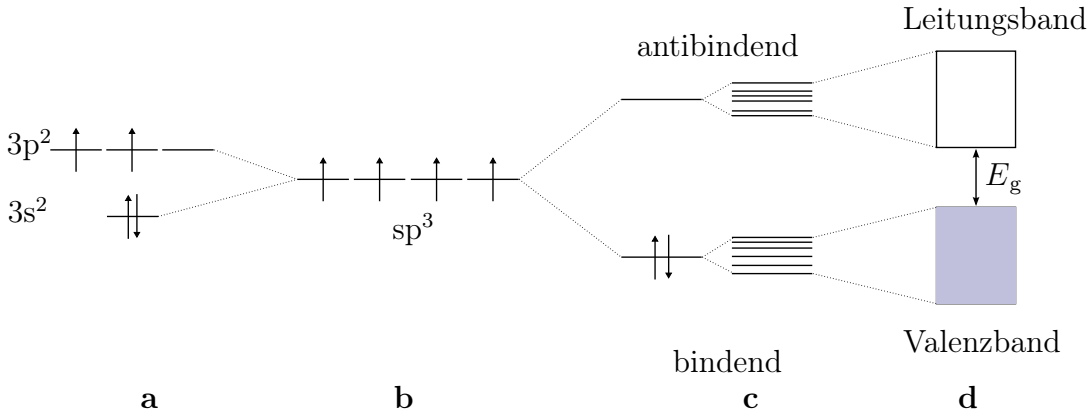

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Bändermodells anhand des Siliziumatoms. **a** zeigt die Elektronenkonfiguration von einem Siliziumatom, durch Hybridisierung werden sp^3 Orbitale **b** gebildet. Überlappungen von zwei sp^3 Orbitalen zweier Atome resultieren in bindenden und antibindenden Orbitalen **c** und es werden, bei der Überlappung einer Vielzahl von Atomen, das Valenzband und das Leitungsband **d** gebildet. Zwischen diesen befindet sich die Bandlücke (E_g). Darstellung in Anlehnung an [28].

Die Bandlücke ist bei metallischen Materialien nicht zu finden, da das Leitungsband mit dem Valenzband überlappt. Hier ergibt sich die elektrische Leitfähigkeit daraus, dass die Elektronen (e^-) delokalisiert sind und von den besetzten bindenden in die unbesetzten antibindenden Orbitale übergehen können.[26] Bei Halbleitern und Isolatoren besteht eine Bandlücke welche dazu führt, dass bei einer Temperatur von T=0 K keine Leitfähigkeit vorliegt. Für Halbleiter jedoch liegt die Bandlücke zwischen 1 und 4 eV und kann durch thermische oder lichtinduzierte Anregung überbrückt werden. Bei Isolatoren ist die Bandlücke dagegen größer als 4 eV, diese

Materialien sind nicht elektrisch leitfähig.[30]

Wenn die Temperatur 0 K beträgt, sind alle Zustände bis zum sogenannten Fermi-Niveau E_F mit N Elektronen besetzt. Das Fermi-Niveau ist als Energie beschrieben, bei der die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand mit einem Elektron besetzt ist, 0,5 beträgt. Das ergibt sich aus der Fermi-Dirac Verteilung ($f(E)$):

$$f(E) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(E-E_\mathrm{F})/k_\mathrm{B}T} + 1}. \tag{2.1}$$

E ist die Energie des Niveaus, E_F die Fermi-Energie und k_B ist die Boltzmann Konstante.[31]

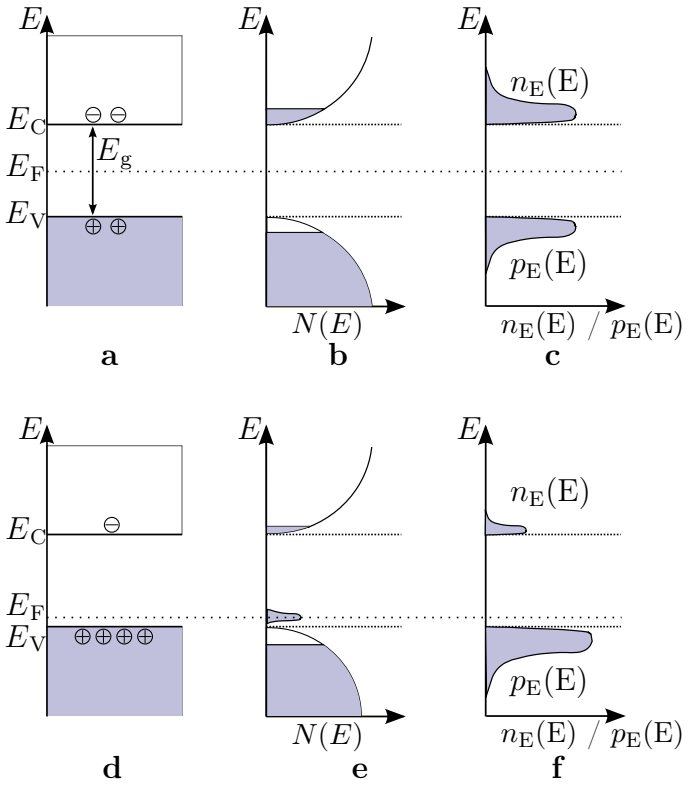

Abbildung 2.2: Darstellungen des Banddiagramms mit Lage des Fermi-Niveaus (**a** und **d**), sowie die Dichten der besetzten Zustände (**b**, **e**) sind dargestellt. In **c** und **e** sind die Verteilungen der Energiedichten der Löcher (nE(E)) und Elektronen (pE(E)) zu sehen. Diese ergeben sich aus $N(E)$ und der Fermi-Dirac Verteilung. Die Abbildungen sind für intrinsische Halbleiter (**a**-**c**) und p-Halbleiter (**d**-**f**) abgebildet. Darstellung in Anlehnung an [28].

Bei einem intrinsischen Halbleiter befindet sich das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke, wie in Abbildung 2.2**a** dargestellt ist. Innerhalb der Bandlücke befin-

den sich keine Zustände und es können dadurch auch keine besetzt werden. Die Dichte der besetzten Zustände $N(E)$ ergibt sich aus dem Produkt der Fermi-Dirac Verteilung $f(E)$ und der Zustandsdichte $D(E)$ (engl.: *density of states*, DOS).[31–33] Aus thermodynamischer Sicht kann das Fermi-Niveau, solange es sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, mit dem elektrochemischen Potential von Elektronen gleichgesetzt werden.[30]

2.1.2 Dotierung

Im Abschnitt 2.1.1 wurde das Fermi-Niveau für intrinsische Halbleiter beschrieben. Bei einem intrinsischen Halbleiter sind die Konzentrationen der Elektronen n und der Löcher (engl.: *holes*, h^+) p gleich ($n = p$). Eine schematische Darstellung des Banddiagramms (**a**), die Dichte besetzter Zustände (**b**) und der Verteilung der Energiedichten von Löchern und Elektronen (**c**) für einen intrinsischen Halbleiter, sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Wie in Abbildung 2.2**c** dargestellt, können keine Energiedichten der Löcher und Elektronen in der Bandlücke gefunden werden. Da es hier keine Zustände gibt, kann die Bandlücke nicht besetzt werden.[30]
Die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern wird erhöht, indem sie mit Atomen mit mehr bzw. weniger Valenzelektronen dotiert werden. Zum Beispiel bei Silizium können einzelne Siliziumatome durch Phosphoratome ausgetauscht werden. Phosphor hat im Gegensatz zu Silizium fünf anstatt vier Valenzelektronen. Da vier Bindungen zu anderen Siliziumatomen ausgebildet werden, werden lediglich vier Elektronen verwendet und ein zusätzliches Elektron ist frei. Diese Art von Halbleitern, welche eine höheren Konzentration an Elektronen besitzen, werden als n-Halbleiter bezeichnet. Die Elektronen sind Hauptladungsträger (engl.:*majority charge carrier*) und die Löcher sind Minoritätsladungsträger (engl.: *minority charge carrier*). Um einen Überschuss an Löchern zu erhalten, wird ein Siliziumatom durch ein Atom mit drei Valenzelektronen ersetzt, zum Beispiel Bor. Halbleiter mit sich bewegenden Löchern sind p-Halbleiter. Majoritätsladungsträger sind somit die Löcher. Da in dieser Arbeit der Fokus auf p-Halbleitern liegt und diese näher untersucht werden, ist in Abbildung 2.2**d**-**f** die Darstellung der Bänder und die Verteilung der Energiedichten für p-Halbleiter dargestellt. Das Fermi-Niveau ist bei p-Halbleitern, wie in **d** dargestellt, nicht in der Mitte der Bandlücke, sondern in der Nähe der

Valenzbandkante. Daraus ergibt sich, dass die Dichte der besetzten Zustände für Löcher und Elektronen nicht gleich ist, wie in Abbildung 2.2**e** zu sehen.[28,31,32,34,35] Die bisherigen Ausführungen zur Lage des Fermi-Niveaus wurden ausschließlich für Gleichgewichtsbedingungen beschrieben. Wenn jedoch der Halbleiter mit Licht bestrahlt wird, werden Elektronen sowie Löcher generiert und der Halbleiter befindet sich nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Energie der anregenden Photonen ($h\nu$) muss für die Anregung höher als die Energie der Bandlücke sein. Die Verteilungen der Elektronen und Löcher, wenn der Halbleiter nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist, werden durch das *Quasi*-Fermi-Niveau beschrieben.

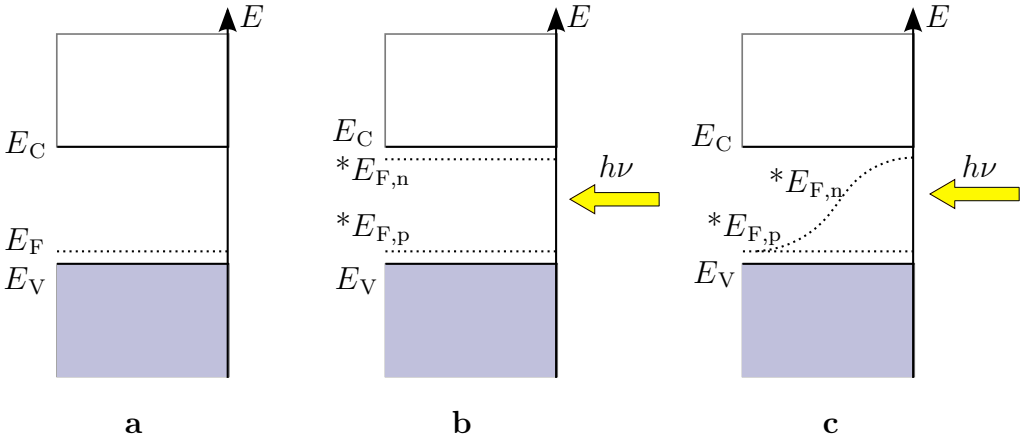

Abbildung 2.3: Bildung der *Quasi*-Fermi-Niveaus durch Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren bei der Anregung mit Licht. In **a** ist ein p-Halbleiter vor der Anregung, im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. Unter Bestrahlung **b** verschiebt sich das *Quasi*-Fermi-Niveau der Elektronen in Richtung Leitungsbandkante. In **c** ist dargestellt, wie sich $E_{\mathrm{F,n}}$ verändert, wenn nur eine lokale Anregung an der Oberfläche stattfindet. Abbildung nach [32] .

Das *Quasi*-Fermi-Niveau für Elektronen wird mit $^*E_{\mathrm{F,n}}$ beschrieben, das für Löcher mit $^*E_{\mathrm{F,p}}$. Da sich die Dichte der Majoritätsladungsträger nur geringfügig ändert, ändert sich das Level des Fermi-Niveaus nicht. Die Darstellung für die *Quasi*-Fermi-Niveaus für einen p-Halbleiter befindet sich in Abbildung 2.3. $^*E_{\mathrm{F,p}}$ liegt energetisch auf der Höhe von E_F vor der Bestrahlung mit $h\nu$. Im Gegensatz dazu wird bei der Anregung die Dichte der Minoritätsladungsträger erhöht und das *Quasi*-Fermi-Niveau der Elektronen verschiebt sich hin zur Leitungsbandkante E_{C}. Abbildung 2.3**c** zeigt den Fall, wenn die Anregung nur lokal an der Halbleiteroberfläche erfolgt. Die Elektronen-Loch-Paare werden nur lokal erzeugt und $^*E_{\mathrm{F,n}}$ verändert sich im Vergleich zu **b**. Je größer der Abstand zu der Oberfläche ist, desto

geringer ist die Konzentration der Elektronen und $^*E_{\mathrm{F,n}}$ fällt ab.[32]
Allgemein kann das *Quasi*-Fermi-Niveau der Elektronen ($^*E_{\mathrm{F,n}}$) mit dem elektrochemischen Potential der Elektronen, das *Quasi*-Fermi-Niveau der Löcher ($^*E_{\mathrm{F,p}}$) mit dem elektrochemischen Potential der Löcher gleichgesetzt werden.[32]

2.1.3 Photo(elektro)chemie

Die bereits beschriebene Theorie des Fermi-Niveaus gilt nicht nur für Metalle und Halbleiter, sondern kann ebenfalls auf ein Redox-Paar in Lösung angewendet werden. Für eine einfache Redoxreaktion im Elektrolyten

$$\mathrm{Red} \rightleftharpoons \mathrm{Ox} + \mathrm{e}^- \tag{2.2}$$

kann das Elektrodenpotential (E_{Redox}, in V) über die Nernst-Gleichung beschrieben werden:

$$E_{\mathrm{Redox}} = E^0_{\mathrm{Redox}} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\mathrm{Ox}}}{a_{\mathrm{Red}}}. \tag{2.3}$$

$E^0{}_{\mathrm{Redox}}$ ist das Reduktionspotential unter Standardbedingungen, R die Gaskonstante, F die faradaysche Konstante und z die Ladungszahl der Zellreaktion. Die Aktivität der reduzierten und oxidierten Spezies wird durch a beschrieben. Wie in Kapitel 2.1.1 erwähnt, kann das elektrochemische Potential gleich dem Fermi-Niveau gesetzt werden und über Gleichung 2.3 erhält man somit auch $E_{\mathrm{F,Redox}}$.
Wird eine elektrochemische Zelle betrachtet, steht die Elektrode (Metall oder Halbleiter) in Kontakt mit dem Elektrolyten. Die darin enthaltenen Redox-Paare können an der Elektrode reduziert oder oxidiert werden und liegen vor der Messung zu gleichen Teilen vor.
In Abbildung 2.4**a** ist die Verteilung der oxidierten und reduzierten Spezies im Elektrolyten dargestellt. Nach dem Modell von Gerischer können diese mit besetzten und unbesetzten Zuständen gleichgesetzt werden.[37,38] Daraus ergibt sich die Lage des Redox Fermi-Niveaus, welches ebenfalls in der Abbildung dargestellt ist. Es ist zu sehen, dass zu Beginn, wenn ein Halbleiter in den Elektrolyt getaucht wird, die Fermi-Niveaus beider Systeme unterschiedliche Energien haben. Durch Ladungen, die die Grenzfläche überqueren, stellt sich ein Gleichgewicht ein, bis sich das Potential des Halbleiters dem des Redox Systems angeglichen hat. Dieses Gleichgewicht

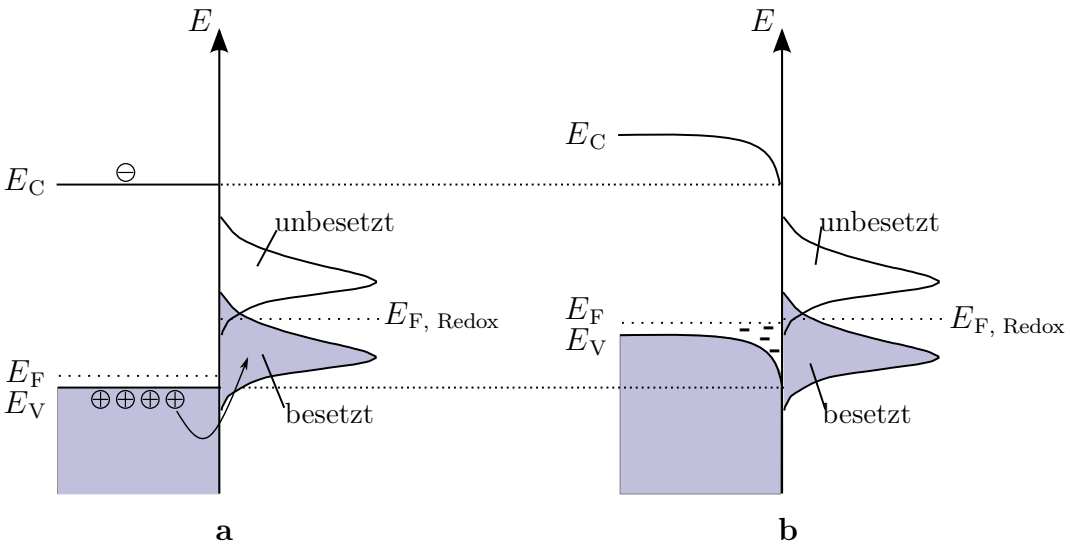

Abbildung 2.4: **a** stellt einen *p*-Halbleiter im Kontakt mit einem Elektrolyten dar, bevor sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Wird ein Gleichgewicht erreicht, sind das Fermi-Niveaus des Halbleiters und das Redox Fermi-Niveau energetisch gleich, **b**. Abbildung nach [36] .

beschreibt das elektrochemische Gleichgewicht. Das Fermi-Niveau des Halbleiters verschiebt sich dabei auf das Niveau des Redox Fermi-Niveaus (Abbildung 2.4**b**). Das Redox Fermi-Niveau kann als konstant angenommen werden, da dort mehr verfügbare Zustände zu finden sind als im Halbleiter.[32,36,38,39]

In Abbildung 2.4 ist ein *p*-dotierter Halbleiter dargestellt. Das Fermi-Niveau ist hierbei vor der Einstellung des Gleichgewichts energetisch positiver als das des Elektrolyten. Durch den Übergang von Löchern in den Elektrolyten sinkt die Konzentration der Hauptladungsträger an der Oberfläche und es bildet sich dort eine Verarmungsschicht (engl.: *depletion layer*). Diese Schicht wird Raumladungszone (engl.: *space charge layer*, SCL) genannt und ihre Ausdehnung ist von der Dotierung und somit von der Konzentration der Ladungsträger abhängig.[30,36] In der Lösung bildet sich, auf Grund des Ladungstransferprozesses, ein Überschuss an positiver Ladung, dessen elektrisches Feld den Austausch weiterer Ladungen verhindert. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein und die Bandkanten des Valenz- und Leitungsbandes werden nach unten gebogen (engl.: *band bending*) (Abbildung 2.4**b**). Innerhalb des Halbleiters bleibt die Konzentration an Hauptladungsträgern konstant. Der Abstand zwischen Valenzband und Fermi-Niveau ändert sich dort nicht.[36,40]

Neben der Verarmungsschicht kann die Raumladungszone durch ein extern angelegtes Potential verändert werden. Wird ein negatives Potential angelegt, wird das

Fermi-Level angehoben und die Raumladungszone weiter ausgedehnt, es entsteht eine tiefere Verarmungsschicht (Abbildung 2.5**a**).

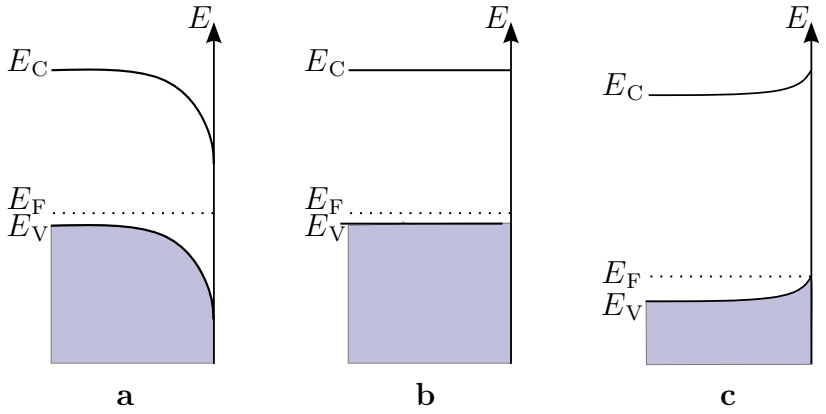

Abbildung 2.5: Abgebildet sind drei Zustände der Raumladungszone bei extern angelegtem Potential. Wird ein *p*-Halbleiter negativ polarisiert bildet sich eine tiefe Verarmungsschicht (**a**) aus. In **b** ist der Flachbandzustand zu sehen. Wird ein hohes positives Potential an einen *p*-Halbleiter angelegt bildet sich die Akkumulationsschicht aus, welche in **c** dargestellt ist. Abbildungen nach [41].

Wird jedoch die Elektrode stark positiv polarisiert, im Falle eines *p*-Halbleiters, wird das Fermi-Level abgesenkt und befindet sich im Valenzband (**c**). Dadurch werden die Hauptladungsträger an der Oberfläche akkumuliert. Dieser Zustand wird auch Anreicherungs- oder Akkumulationsschicht genannt. Das führt zu einer entgegengesetzten Bandverbiegung und die Oberfläche der Halbleiterelektrode verhält sich praktisch wie ein Metall. Zwischen diesen beiden Zuständen, stark negativ bzw. positiv polarisierte Elektrode, befindet sich das sogenannte Flachbandpotential (engl.: *flat band potential*, E_{FB}). Bei diesem Potential findet keine Bandverbiegung statt, wie in Abbildung 2.5**b** dargestellt ist. Die Oberflächenladungsdichte ist in diesem Fall Null und das vorliegende Potential kann mit dem *potential of zero charge (pze)* einer Metallelektrode verglichen werden.[38,42–44] Im Falle des *p*-Halbleiters ist das Flachbandpotential nah an der Valenzbandkante gelegen, bei *n*-Halbleitern nah der Leitungsbandkante. Ist E_{FB} sowie die Bandlücke bekannt, können darüber die Positionen der Bänder bestimmt werden.

Wird eine metallische Elektrode in den Elektrolyt getaucht, bildet sich ebenfalls durch Angleichung des Fermi-Niveaus ein Gleichgewicht aus. Wird ein negatives Potential angelegt verschiebt sich das Fermi-Niveau nach oben. Durch die frei beweglichen Elektronen ist die Gesamtladung im Metall an der Oberfläche lokalisiert

und die Potentialänderung (U_{DL}) findet innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht statt, siehe Abbildung 2.6**a**. Diese Änderung beeinflusst die Aktivierungsenergie sowie die Geschwindigkeitskonstante (k) für alle Prozesse an der Oberfläche. Die Potentialabhängigkeit der kathodischen Geschwindigkeitskonstante (k_k) ist durch das Arrhenius-Gesetz beschrieben:

$$k_k = A \cdot \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF(E-E^0)}{RT}\right]. \tag{2.4}$$

mit dem präexponentiellen Faktor A. α ist der Ladungstransferkoeffizient für Reduktionsreaktion und E^0 das Standardpotential.[34, 45–47]

Wird ein Halbleiter ohne Oberflächenzustände betrachtet, ist der Einfluss durch Lichtanregung in Abbildung 2.6**b** dargestellt. Durch die Anregung werden Löcher im Valenzband und Elektronen im Leitungsband erzeugt. Die Löcher wandern in den Halbleiter, die Elektronen fließen in Richtung Elektrolyt und können die oxidierte Spezies reduzieren (Abbildung 2.6**b**). Die *Quasi*-Fermi-Niveaus werden, auf Grund der Änderung der Konzentration der reaktiven Ladungen, verschoben. Durch die geringe Mobilität der Ladungen im Volumen und der geringeren Gesamtkonzentration, verglichen mit der des Metalls, findet der Potentialabfall in der Verarmungsschicht statt und ändert sich kaum. Die Aktivierungsenergie und die Geschwindigkeitskonstante sollten sich somit ebenfalls vernachlässigbar gering verändern.[34, 45, 46, 48]

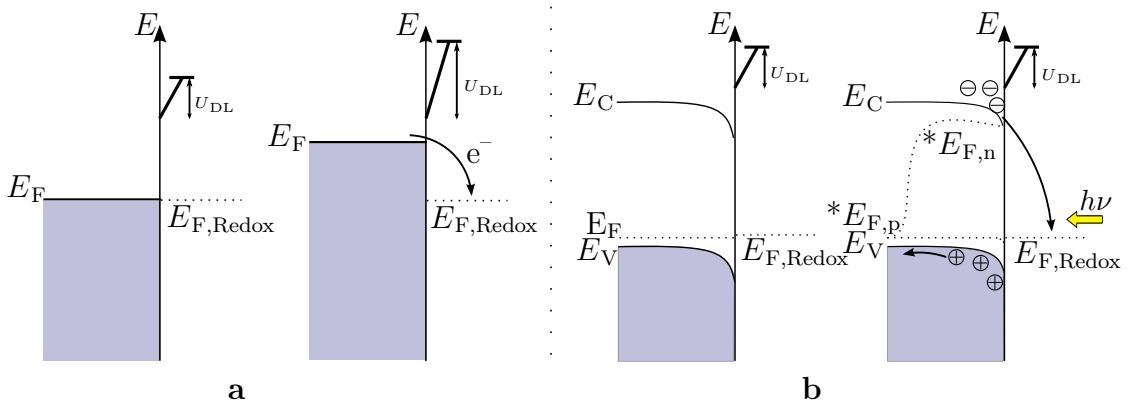

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer metallischen Elektrode bei Anlegen eines negativen Potentials (**a**) und der damit zusammenhängenden Änderung des Potentials entlang der elektrochemischen Doppelschicht (U_{DL}). Wird ein *p*-Halbleiter bestrahlt bilden sich die *Quasi*-Fermi-Niveaus aus und Elektronen können vom Leitungsband zum Elektrolyten fließen, dargestellt in **b**. U_{DL} wird in diesem Fall nicht beeinflusst. Abbildung nach [45].

2.2 Stand der Forschung

Um ein genaueres Verständnis über die vorliegenden Systeme zu erhalten, wird im Folgenden der aktuelle Stand in der Literatur genauer beschrieben.

2.2.1 Elektrokatalyse und Photo(elektro)katalyse

In Kapitel 2.1.3 werden die Grenzflächen zwischen Metallen bzw. Halbleitern zu dem Elektrolyt näher beschrieben. Des Weiteren wird erläutert wie sich diese Grenzflächen bei dem Anlegen eines negativen Potentials und der Bestrahlung der Halbleiterelektrode verändern und sich die Fermi-Level verschieben.
Wird eine Reduktion, wie beispielsweise die Reduktion von CO_2 auf Kupfer, näher betrachtet, führt der Einfluss des angelegten Potentials zu einer Verschiebung der Selektivitäten. Ren *et al.* sowie Wang *et al.* und weitere untersuchten die Einflüsse des Potentials auf die Bildung bestimmter Produkte und die daraus resultierenden Selektivitäten. Die Selektivitäten können bereits in einem kleinen Potentialfenster verschoben werden, da sowohl die Aktivierungsenergie als auch die Geschwindigkeitskonstante direkt von dem Reaktionspotential beeinflusst werden.[5–8]
Diese Abhängigkeit von dem angelegten Potential sollte, wie in Kapitel 2.1.3 erwähnt, bei Halbleiterelektroden nicht bestehen. Von Radim Beránek wurde die

Hypothese aufgestellt, dass die Kontrolle der Selektivitäten für verschiedene Potentiale bei lichtinduzierter Photo(elektro)katalyse an wohldefinierten Halbleitern ohne Oberflächenzustände besser kontrolliert werden können. Nur die Konzentration der reaktiven Ladungen sollte, wie bereits beschrieben, die Fermi-Level verschieben und die Selektivitäten beeinflussen.[45] In der vorliegenden Arbeit findet ein direkter Vergleich zwischen der elektrokatalytischen sowie photoelektrokatalytischen Reduktion einer Carbonylverbindung statt. Die elektrokatalytische Reduktion von Carbonylverbindungen ist besonders für die pharmazeutische Industrie von Bedeutung.[49–52] Viele der elektrokatalytischen Reaktionen wurden an bekannten metallischen Elektroden wie Kupfer, Platin, Blei und Gold durchgeführt und analysiert.[53–56] Ein wichtiger Faktor für die Untersuchung der elektrochemischen Katalyse von Carbonylverbindungen ist die Steuerung der Selektivität zwischen dem Monomer- und dem Dimerprodukt, welche stark von den experimentellen Bedingungen abhängig ist.[55,57] Um die selektive Steuerung von Reaktionen genauer zu untersuchen ist es von Vorteil einfache Systeme zu betrachten. Eine einfache, aber für biologische Systeme wichtige, α-Ketocarbonsäure ist 2-Oxopropansäure (Brenztraubensäure, engl.: *pyruvic acid*, PA).[58,59] Bereits 1981 wurden ihre elektrochemischen Eigenschaften an platinierten Platinoberflächen im sauren Medium von Horányi *et al.* näher beschrieben.[60] Bei dieser Reduktion können zwei Produkte erhalten werden: 2-Hydroxypropansäure (Milchsäure, engl.: *lactic acid*, LA) und 2,3-Dihydroxy-2,3-Dimethylbutandisäure (2,3-Dimethylweinsäure, engl.: *2,3-Dimethyltartaric acid*, DMTA). Die Bildung der Milchsäure erfolgt dabei über die Hydrierung der Carbonylfunktion, DMTA wird durch elektrochemische Pinakolisierung hergestellt (Abbildung 2.7).[61]

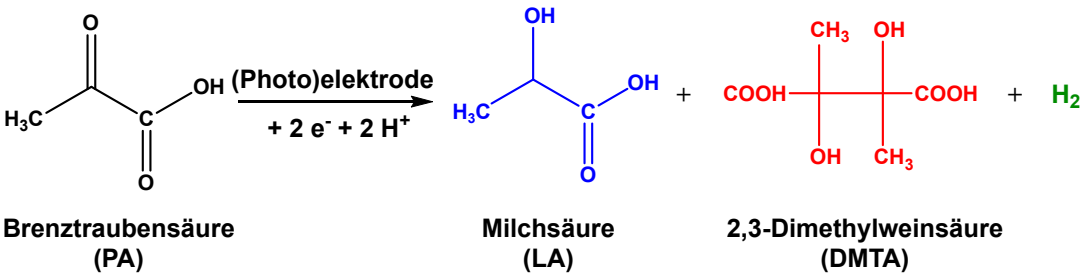

Abbildung 2.7: Reaktionsgleichung für die Reduktion der Brenztraubensäure. Über eine Hydrierung wird Milchsäure hergestellt. DMTA wird über eine Pinakolisierung hergestellt. Als drittes Produkt bildet sich Wasserstoff.

Milchsäure ist vor allem für die Lebensmittelindustrie sowie die Bio- und Polymerindustrie ein essentielles Edukt, weshalb eine selektive Produktion von Interesse ist.[62,63] DMTA hingegen kann für fundamentale Untersuchungen verwendet werden und bei der Steuerung der Selektivitäten Aufschluss über die Bevorzugung des dimeren Produktes liefern.[64,65]
Anfang 2000 wurde von Martin *et al.* die Steuerung der selektiven elektrochemischen Reduktion von Brenztraubensäure beschrieben. Untersucht wurden die Einflüsse verschiedener Elektrolyte, unterschiedliche Konzentrationen von PA sowie die Unterschiede zwischen der Reduktion auf Blei und Kupfer.[61,64,66,67] Das Hauptprodukt mit der höchsten Selektivität war dabei Milchsäure. Die Bildung von DMTA war hingegen nur favorisiert, wenn die Ausgangskonzentration der Brenztraubensäure über 0,1 M lag. Das lässt sich auf den Bildungsmechanismus (Abbildung 2.7) zurückführen. Da es sich bei der Bildung von DMTA um eine Dimerisierung von zwei Molekülen handelt, ist eine höhere Konzentration an Brenztraubensäure für die Reduktion zu DMTA von Vorteil.

2.2.2 Kohlenstoffnitrid modifizierte Photoelektroden

Neben der Möglichkeit für die selektive Reduktion von Carbonylverbindungen, werden Halbleiterelektroden besonders für lichtinduzierte Prozesse wie die Wasserspaltung oder die Reduktion von CO_2 näher untersucht und verwendet. 1971 wurde von Fujishima und Honda ein System für die elektrochemische Spaltung von Wasser, basierend auf der Verwendung von Titandioxid (TiO_2) vorgestellt.[68] TiO_2 wurde ebenfalls von Grätzel *et al.* 1991 für die Anwendung in einer Farbstoffsolarzelle beschrieben.[69] Hier wurden besonders die geringen Kosten für die Herstellung der Photoelektrode hervorgehoben. Titandioxid ist ein weit verbreiteter und viel untersuchter *n*-Halbleiter. Besonders seine Stabilität und Nichttoxizität macht ihn zu einem wichtigen Material in der Nutzung von solarer Energie.[70–73] Jedoch weißt TiO_2 eine große Bandlücke von etwa 3,2 eV auf, wodurch lediglich die UV Strahlung des Sonnenlichts genutzt werden kann.[70,74] Um einen größeren Teil des Sonnenlichts, den sichtbaren Bereich, ebenfalls nutzen zu können, wurden Modifikationen von TiO_2 untersucht. Der positive Einfluss von unter anderem Stick-

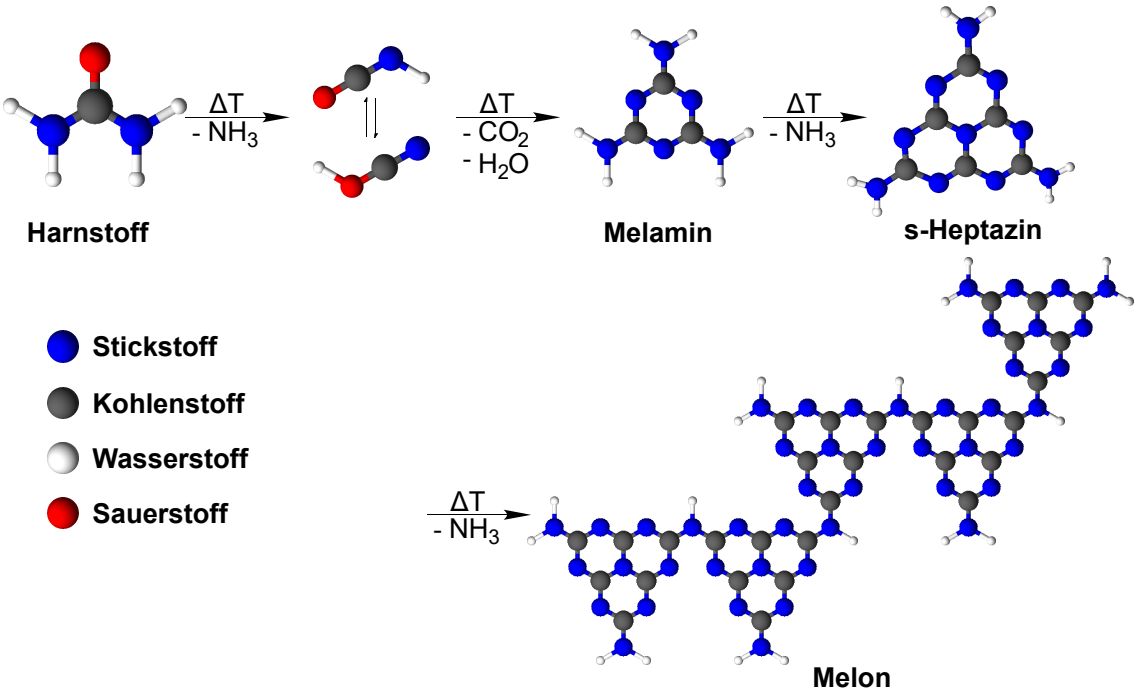

Abbildung 2.8: Bildung des Melons ausgehend von Harnstoff. Die thermale Zersetzung erfolgt über Melamin und s-Heptazin. Nach[92],[93] und[84].

stoff auf die optischen Eigenschaften wurde von Sato 1986 bereits untersucht.[75] Auch Kisch *et al.* und Beránek *et al.* untersuchten die Veränderung der TiO_2-Oberfläche durch Stickstoff und die Verschiebung der Absorption zum sichtbaren Spektrum.[76–83] Mittels chemischer Gasphasenabscheidung (engl.: *chemical vapor deposition*, CVD) von stickstoffreichen Materialien, wie Harnstoff, kann Stickstoff auf der Oberfläche von Titandioxid aufgetragen werden. Bei der thermalen Zersetzung von Harnstoff wird polymeres Kohlenstoffnitrid (engl.: *polymeric carbon nitride*, PCN, auch Melon genannt) gebildet.[80,84] Die Umwandlung über Melamin ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Polymere Kohlenstoffnitride zeichnen sich, neben ihrer Robustheit, ihrer günstigen und einfachen Herstellung, sowie ihrer mittleren Bandlücke von 2,7 eV, vor allem durch ihre hohe katalytische Aktivität und ihr Potenzial für Energieumwandlung- und -speicherung aus.[85–91] Wang *et al.* zeigten 2009 beispielsweise, dass polymeres Kohlenstoffnitrid als metallfreier Photokatalysator für die Wasserstoffentwicklung verwendet werden kann.[85]

Als weitere Anwendungsmöglichkeit von polymeren Kohlenstoffnitriden wurde von Shiraishi *et al.* der Einsatz in der Reduktion von Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid näher untersucht.[24,95–98] Wird PCN als Katalysator für die photochemische Reaktion verwendet, kann die Umwandlung im sichtbaren Licht stattfinden. Dies hat

den Vorteil, dass das entstandene H_2O_2 nicht durch das zur Anregung eingesetzte UV-Licht wieder zersetzt werden kann.[99] Des Weiteren wird bei Kohlenstoffnitriden die Zwei-Elektronen Reduktion von Sauerstoff selektiv bevorzugt (Gleichung 2.5). Das geschieht über die Bildung eines 1,4-Endoperoxides an der Oberfläche, welches zu H_2O_2 umgewandelt wird. Auch die im Leitungsband lichtinduzierten Elektronen bieten eine hohe thermodynamische Triebkraft um Sauerstoff zu reduzieren.[24, 97, 100]

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2 \tag{2.5}$$

Hingegen findet beispielsweise bei TiO_2 parallel die nicht bevorzugte Ein-Elektronen Reduktion statt, welche zur Bildung von Superoxiden führt:[97]

$$O_2 + H^+ + e^- \longrightarrow {}^\bullet OOH. \tag{2.6}$$

Werden anstatt von Photoanoden Photokathoden betrachtet, ist Nickel(II)oxid (NiO) der am weitesten verbreitete *p*-Halbleiter. Nickeloxid wurde, wie TiO_2, für die Verwendung in Farbstoffsolarzellen näher untersucht und etabliert.[101–108]
Nickeloxid ist, wie Titandioxid, ein Halbleiter mit einer breiten Bandlücke von 3,2-4,0 eV und absorbiert somit ebenfalls nur im UV-Bereich.[109–111] Die photokatalytische Aktivität von Nickeloxid kann, neben der Modifikation mit Farbstoffen, auch durch die Kombination mit Titandioxid erhöht werden, da sich zwischen dem *n*-TiO_2 und dem *p*-NiO ein p-n-Übergang (engl.: *p-n junction*) bildet.[112–114]
Dabei wird an der Grenzfläche, wie bei dem Kontakt mit einem Elektrolyten (2.1.3), eine Raumladungszone ausgebildet. Wenn das System im Gleichgewicht ist, ist der Titandioxid-Bereich positiv geladen und der des Nickeloxides negativ. Unter Bestrahlung werden Elektronen-Loch-Paare erzeugt und durch das innere elektrische Feld der Raumladungszone getrennt. Die Löcher fließen in Richtung positives Feld, die Elektronen in Richtung negatives Feld und werden somit effizient getrennt. Dadurch wird die photokatalytische Aktivität erhöht.[113] Allerdings kann so nur eine geringe Verschiebung in den sichtbaren Bereich erzeugt werden. Folglich ist auch weiterhin nur das UV-Licht nutzbar.[114]

3 Verwendete Methoden und Materialien

3.1 Präparation und Herstellung der Elektroden

Für die vorliegende Arbeit wurden zwei unterschiedliche photoelektrokatalytische Reduktionen angeschaut. Die Reduktion von Brenztraubensäure wurde auf Siliziumelektroden und Blei durchgeführt. Für die Sauerstoffreduktion wurden Nickeloxid basierte Photokathoden verwendet, deren Herstellung im Nachfolgenden näher beschrieben wird.

3.1.1 H-terminierte p-Si(111)- und n-Si(111)-Elektroden

Die photoelektrokatalytische Reduktion von Brenztraubensäure erfolgte mit Bor dotierten (*p*-Si, (111)-orientiert, einseitig polierten) Silizium *Wafern* mit einem spezifischen Widerstand von 5-10 Ω cm und einer Dicke von 525 ± 20 µm der Firma Si-Mat. Die elektrochemische Reduktion wurde mit Phosphor dotierten (*n*-Si, (111)-orientiert, einseitig polierten) Silizium *Wafern*, desselben Herstellers, durchgeführt. Der spezifische Widerstand betrug 10-20 Ω cm. Die Präparation beider Si–*Wafer* erfolgte für jede durchgeführte Messung identisch, um eine möglichst hohe Wiederholbarkeit zu gewährleisten. Die *Wafer* wurden mit einem Diamantstift in 1,5×1,5 cm große Proben geschnitten und nacheinander für je zehn Minuten in Aceton, Isopropanol und demineralisiertem Wasser mit Ultraschall gereinigt. Eine gründliche Reinigung der Oberfläche mit demineralisiertem Wasser erfolgte zwischen den Reinigungsschritten. Die Lagerung erfolgte in demineralisiertem Wasser für die spätere Verwendung.

Für eine wasserstoffterminierte Oberfläche wurden die Elektroden vor der Messung eine Minute in 50%igem Fluorwasserstoff (HF) geätzt. Bei jeder Ätzung wurde frische Flusssäure verwendet. Danach erfolgte das Abspülen mit Wasser und die Trocknung mit Stickstoff. Um eine gute elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten, wurde die nicht polierte Seite der Si-Elektroden auf einer Kupferplatte mit In-Ga-Eutektikum befestigt. Bei der Verwendung der Si-Elektroden wurde sichergestellt, dass alle in gleicher Weise sowie innerhalb einer kurzen Zeitspanne präpariert und verwendet wurden. Das geschah mit dem Ziel, Abweichungen der Selektivitäten aufgrund von Veränderungen auf der Oberfläche zu verhindern.

3.1.2 Pb-Elektrode

Wie in der Einführung beschrieben, ist die Reduktion von Brenztraubensäure auf Blei in der Literatur bekannt. Deshalb diente eine Bleifolie als Referenzsystem für die metallische Reduktion. Die Bleifolie wurde vor der Messung mit Schleifpapier (CarbiMet Plain, 220 [P240]) poliert und mit Aceton gereinigt. Mit einem Kupferband konnte die elektrische Leitfähigkeit hergestellt werden.

3.1.3 NiO_x-Elektroden

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Charakterisierung neu entwickelter Photokathoden für die Reduktion von Sauerstoff beschrieben. Mit Fluor dotierte Zinnoxid beschichtete Gläser (engl.: *fluor tin oxide*, FTO) wurden mit Nickeloxid (NiO_x) als Basis beschichtet. Die Auftragung der NiO_x Lage erfolgte über ein literaturbekanntes Verfahren.[103] Für eine Ausgangslösung mit 44 % Nickel Massenanteil wurden 2,74 g Nickelchlorid ($NiCl_2$ x 6 H_2O), 0,5 g Polymerethylengylkol 10.000 (PEG 10.000), 1,5 g Ethanol und 1,5 g deionisiertes Wasser für 24 Stunden gerührt. Die FTO-Gläser wurden in kochender KOH-Lösung gereinigt, anschließend mit Wasser gespült und getrocknet. Die Beschichtung erfolgte mittels Tauchbeschichtung (engl.: *dip coating*). Die FTO-Gläser wurden in die $NiCl_2$-Lösung für zehn Minuten, mit einer Tauchgeschwindigkeit von 25 mm s^{-1}, getaucht. Abschließend erfolgte die Kalzinierung zu NiO_x bei 450 °C mit einer Heizrate von 15 °C min^{-1} für

30 min im Muffelofen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine weiter NiO_x-Lage in gleicher Weise aufgetragen.

Die Beschichtung der NiO_x-Elektroden mit Titandioxid (TiO_2) erfolgte ebenfalls mittels *dip coating*. Hierfür wurden 0,4 mL Salzsäure zu 170 mL Isopropanol gegeben und anschließend langsam 15 mL Tetraisopropylorthotitanat (TIPT) dazu getropft. Um eine dünne TiO_2 Schicht zu erhalten wurde die NiO_x-Elektrode nach 20 s in der Lösung mit einer Geschwindigkeit von 8 mm s^{-1} herausgezogen. Die Elektroden trockneten eine Stunde an der Luft, um anschließend im Muffelofen mit einer Heizrate von 15 °C min^{-1} bei 450 °C für 30 min kalziniert zu werden.

Die PCN Schicht wurde sowohl auf NiO_x als auch auf die NiO_x-TiO_2-Elektroden mittels chemischer Gasphasenabscheidung (engl.: *chemical vapor deposition*, CVD) aufgetragen. Hierfür wurden jeweils zwei Elektroden in ein Schlenkrohr gelegt, welches mit einem Rundkolben verbunden wurde, der 1 g Harnstoff enthielt. Dieser Reaktor wurde im Muffelofen für 30 min bei 450 °C erhitzt.[78]

So wurden die vier Elektrodenarten NiO_x; NiO_x-PCN; NiO_x-TiO_2 und NiO_x-TiO_2-PCN hergestellt. In Abbildung 3.1 sind die Elektroden sowie die Reihenfolge der Herstellung abgebildet.

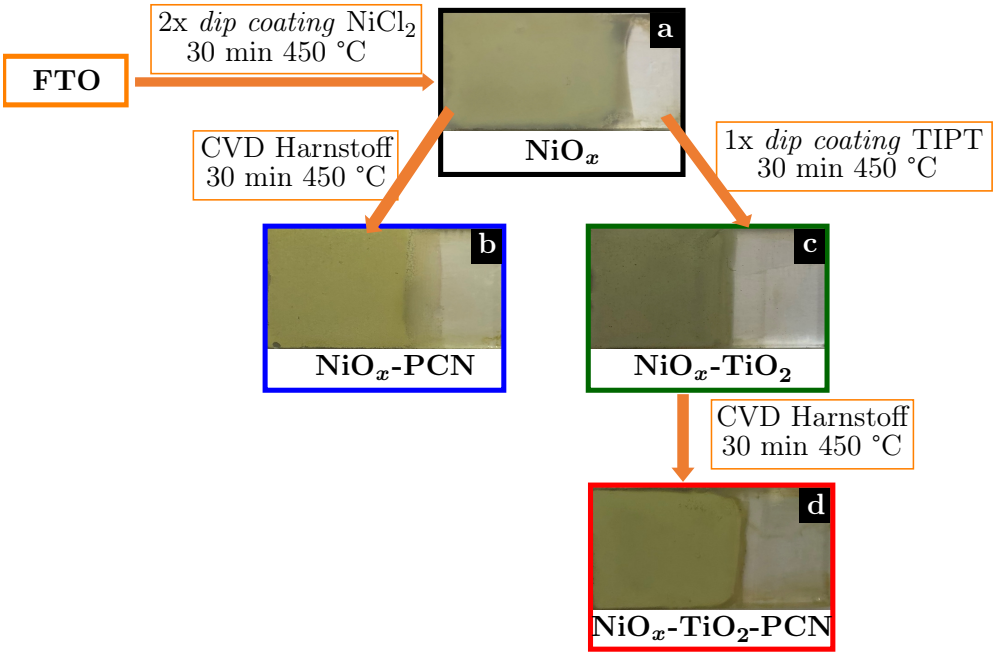

Abbildung 3.1: Schema der Herstellungsschritte und Bilder der Elektroden: **a** NiO_x; **b** NiO_x-PCN; **c** NiO_x-TiO_2 und **d** NiO_x-TiO_2-PCN.

3.2 Photo(elektro)chemische Methoden

Für die nähere Untersuchung und Charakterisierung der unterschiedlichen Systeme fanden verschiedene, etablierte Methoden Verwendung. Diese Methoden decken sowohl rein elektrochemische als auch spektroskopische Messmethoden ab. Die hergestellten Elektroden wurden auch in Systemen untersucht welche Elektrochemie und Spektroskopie miteinander vereinen. Im Folgenden werden die verwendeten Methoden im Detail beschrieben. Der Fokus liegt im Besonderen auf der Durchführung, die zugrunde liegende Theorie wird an dieser Stelle nur in den Grundzügen erläutert.

3.2.1 Zyklische Voltammetrie

Im vorliegenden System können elektrochemische Prozesse mit zyklischer Voltammetrie (engl.: *cyclic voltammetry*, CV), die durch den Verlauf eines dreiecksförmigen Potential-Zeit-Verlaufs bestimmt wird, näher betrachtet werden.[115] Die Messung erfolgt in einem Drei-Elektrodenaufbau, bestehend aus einer Arbeitselektrode (engl.: *working electrode*, WE), einer Referenzelektrode (engl.: *reference electrode*, RE) und einer Gegenelektrode (engl.: *counter electrode*, CE). Zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode wird ein Potential, welches mit der Zeit variiert, angelegt. Die daraus resultierende Stromantwort wird gegen das Potential aufgetragen. Der entstandene zyklische Graph zeigt Strom-Maxima und -Minima (engl.: *peaks*), die die Prozesse an der Arbeitselektrode wiedergeben.[116] Für den Verlauf der Messungen wird bei einem Potential E_{start}, bei dem keine Prozesse an der WE ablaufen sollten, begonnen. Anschließend wird mit einer konstanten Scangeschwindigkeit v, welche durch

$$v = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \text{const.}, \tag{3.7}$$

definiert wird, das Potential bis zu einem Umkehrpotential E_λ, erhöht bzw. verringert.[117–119]

Von einer linearen Sweep Voltammetrie (engl.: *linear sweep voltammetry*, LSV) spricht man, wenn die Änderung des Startpotentials linear und stetig auf ein Endpotential erfolgt. Ein Umkehrpotential gibt es hierbei nicht. Diese Messungen wurden für die Bestimmung der Photoströme verwendet.

Alle elektrochemischen Messungen sind in einem Drei-Elektrodenaufbau durchgeführt worden. Die Probe wurde als Arbeitselektrode mit einer aktiven Oberfläche von 0,5 cm^2 verwendet. Ein Platindraht diente als Gegenelektrode und eine Silber/-Silberchlorid (Ag/AgCl, 3,5 M) Elektrode als Referenzelektrode. Für die Reduktion der Brenztraubensäure wurde eine elektrochemische Zelle mit zwei Kammern verwendet, wie in Abbildung 3.2 dargestellt. Durch diese Zellkonstruktion konnten Konzentrationsveränderungen durch Reaktionen der entstandenen Produkte an der Gegenelektrode ausgeschlossen werden.

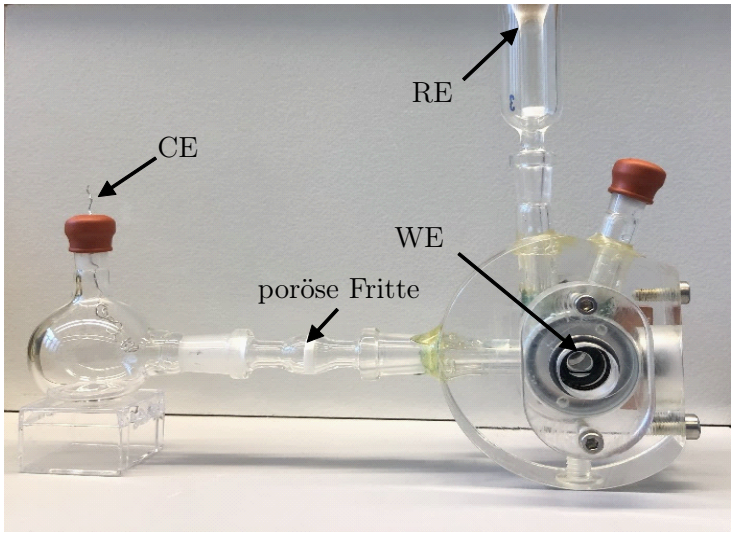

Abbildung 3.2: Für die Reduktion von Brenztraubensäure verwendete elektrochemische Zelle mit zwei Kammern. Die Kammern sind durch eine poröse Fritte voneinander getrennt, durch welche kein Stoffaustausch stattfinden kann.

Die CV's von Brenztraubensäure auf den Elektroden wurden mit einer Scangeschwindigkeit von 5 $mV\,s^{-1}$ gemessen. Um die Photoaktivität von *p*-Si zu messen, wurde die Elektrode von vorne (engl.: *frontside irradiation*) mit einer weißen LED von Instytut Fotonowy alle fünf Sekunden bestrahlt. Die Angabe der unterschiedlichen Intensitäten erfolgte in Prozent, die zugehörigen Intensitäten in mW können der Tabelle 3.1 sowie dem Graph in Abbildung 3.3 entnommen werden. Die Intensitäten wurden mit einer Fotodiode unter Verwendung einer „weißen LED" als Quelle gemessen. Der vordefinierte Kalibrierungswert für die weiße LED entspricht einer weißen LED mit einer Farbtemperatur von 2700 K.
Um die Photoströme der einzelnen Elektroden vergleichen zu können, wurden für die NiO_x-Elektroden LSV-Messungen durchgeführt. Die Elektroden wurden

während der Potentialänderung, die mit einer Scangeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} erfolgte, alle 5 s mit einem Sonnensimulator (engl.: *solar simulator*), der auf eine Sonne (100 mW cm^{-2}) eingestellt war, bestrahlt. Der Sonnensimulator war mit einem Luftmassenfilter 1.5G (engl.: *air mass filter*) ausgestattet. Durch diesen Filter wird das Xenonlampenspektrum verändert, sodass es den spezifischen natürlichen Sonnenbedingungen entspricht. Die Änderung zwischen Hell- und Dunkelstrom gibt den Photostrom für die jeweilige Elektrode an.

Tabelle 3.1: Intensitäten der weißen LED.

Weiße LED	**Intensität in mW**
100 %	35,19
75 %	30,88
50 %	24,44
25 %	13,82
10 %	5,85
5 %	3,15

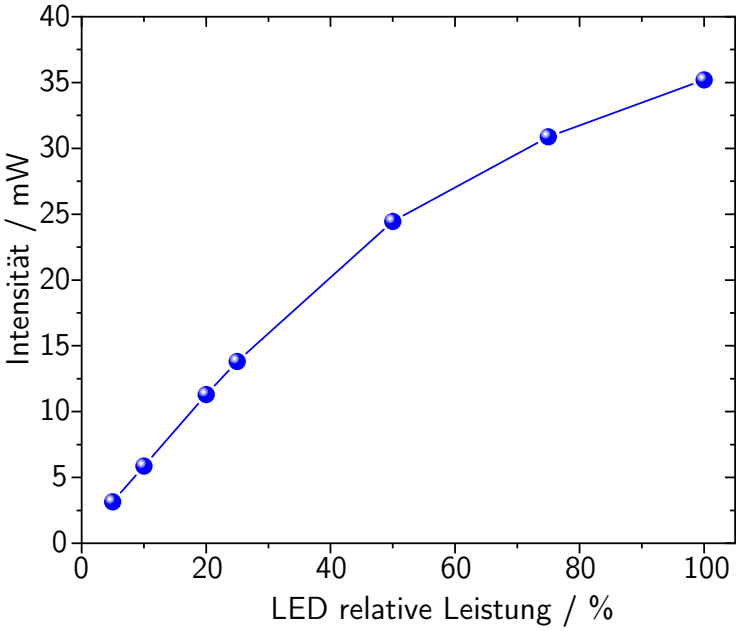

Abbildung 3.3: Relative Leistung der weißen LED aufgetragen gegen die mit einer Photodiode gemessenen Intensität.

3.2.2 Galvanostatische und potentiostatische Messungen

Für die photo(elektro)katalytischen Reduktionsmessungen wurden galvanostatische und potentiostatische Messungen ebenfalls in einem Drei-Elektrodenaufbau durchgeführt. Bei diesen Methoden wird entweder der Strom, während der galvanostatischen Messung, oder das Potential, für die potentiostatische Messung, über eine bestimmt Zeit konstant gehalten. Mit Hilfe dieser Messungen kann die Reduktion bei einem bestimmten Potential oder Strom näher untersucht werden. Die Auswahl der Potentiale erfolgte anhand der CV's für die jeweilige Elektrode. Des Weiteren konnte die Stabilität der Elektroden über mehrere Stunden mit potentiostatischen Messungen untersucht werden. Für die photo(elektro)katalytischen Untersuchungen wurde die Elektrode zusätzlich während der Messung bestrahlt.
Die Reduktion der Brenztraubensäure fand in der Zweikammerzelle, die in Abbildung 3.2 dargestellt ist, statt. Für die Halbleiterelektrode erfolgten die potentiostatische Messungen unter Bestrahlung von vorne durch den Elektrolyten. Durch Variation der Lichtintensitäten der weißen LED (s. Tabelle 3.1) ließen sich unterschiedliche Stromdichten messen. Für die metallischen Elektroden konnten diese Stromdichten für galvanostatische Messungen verwendet werden, um einen vergleichbaren Ladungsfluss während der Reduktion zu erhalten.

3.2.3 Photostrom- und Photospannungsmessungen

Eine weitere Möglichkeit der Charakterisierung, der in dieser Arbeit entwickelten NiO_x basierten Halbleiterelektroden, ist die Beschreibung des Photostroms und der Photospannung bei verschiedenen Wellenlängen. Die Photomessungen erfolgten in einem Drei-Elektrodenaufbau.
Für die Photostrommessungen wurden die Photoelektroden, bei unterschiedlichen konstanten Potentialen, mit monochromatischem Licht bestrahlt. Die Wellenlängen variierten hierbei in 10 nm Schritten von 600 nm bis 300 nm. Um die Photoströme bei verschiedenen Wellenlängen vergleichen zu können, wird der Wirkungsgrad für die Umwandlung von einfallenden Photonen in Strom (engl.: *Incident-Photon-to-Current Efficiency*, IPCE) bestimmt. Das Verhältnis zwischen dem Photostrom und

der Rate einfallender Photonen wird als Funktion der Wellenlänge angegeben:[30]

$$\mathrm{IPCE}(\%) = \frac{j_{\mathrm{photo}} hc}{\lambda P e} \cdot 100 = 1240 \left(\frac{j_{\mathrm{photo}}}{\lambda P} \right). \tag{3.8}$$

j_{photo} gibt die Photostromdichte an, P die Leistungsdichte des Lichts und λ ist die eingestrahlte Wellenlänge. Das Produkt aus dem planckschen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c wird durch die Elementarladung e geteilt wodurch sich $1240\,\mathrm{W\,nm\,A^{-1}}$ ergibt. Der gemessene IPCE-Graph zeigt den Wellenlängenbereich in dem die Photoelektrode Licht absorbiert und somit die höchste Effizienz liefert.
Photospannungen wurden über Messungen der Leerlaufspannung (engl.: *open circuit potential*, OCP) unter Bestrahlung bestimmt. Durch das an und ausschalten des monochromatischen Lichts alle 5 s, konnte die Differenz zwischen den OCP-Werten als Photospannung bestimmt werden. Vor den Messungen wurde, für die Stabilisierung des Systems, 1 min im Dunkeln gemessen. Das Licht wurde in einem Wellenlängenbereich von 700 nm bis 300 nm in 10 nm Schritten verändert.

3.2.4 Kelvin-Sonde

Die Bestimmung der Oberflächenphotospannung (engl.: *surface photovoltage*, SPV) wurde mittels Kelvin-Sonde (engl.: *kelvin probe*) durchgeführt. Sie eignet sich für die Charakterisierung von Halbleitern. Diese zerstörungsfreie Methode zeigt die lichtinduzierte Änderung der Austrittsarbeit.[120] Mit der verwendeten Kelvin-Sonde der Firma Instytut Fotonowy, konnte die Austrittsarbeit der Halbleiterelektroden gemessen werden. Durch die Einbindung eines Monochromators und einer Xenon-Gasentladungslampe, beides ebenfalls von Instytut Fotonowy, konnte eine Änderung durch Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen induziert werden. Über der zu untersuchenden Probe befand sich eine schwingende Referenzelektrode, bestehend aus einem Goldgitter. Somit wird die gemessene Austrittsarbeit auf die von Gold (5,1 eV) bezogen. Die Kalibrierung der Frequenz vor jeder Messung erfolgte durch die Messung einer Goldprobe.

Um eine hohe Leitfähigkeit der Proben zu gewährleisten, wurden diese mit Hilfe von leitfähigem Klebeband auf dem Probenhalter befestigt. Die Messung der

Kontaktspannung (engl.: *contact potential difference*, CPD) erfolgte zu Beginn im Dunkeln, bis sich das System, sowohl für die Goldprobe als auch für die Proben, stabilisierte. Dafür wurde über einen längeren Zeitraum bei drei unterschiedlichen Höhen je eine Messung durchgeführt und die Mittelwerte dieser Messungen über die Zeit aufgetragen (in Abbildung 3.4 für die Goldprobe).

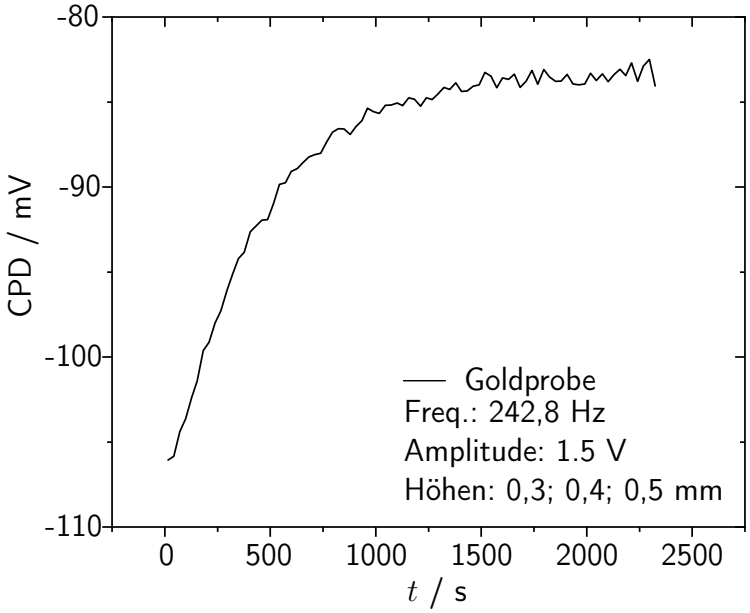

Abbildung 3.4: Gold CPD über die Zeit für die Stabilisierung des Systems und die Kalibrierung des Gerätes.

Die Einbeziehung des Monochromators mit der Xenon-Gasentladungslampe ermöglichte einen Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1000 nm für die Bestrahlung der Photoelektroden. Für die Oberflächenphotospannungsspektroskopie wurden die Elektroden bei einer festen Höhe 60 mal im Dunkeln und anschließend 60 mal im Hellen gemessen. Dabei wurde die Bestrahlung von 500 nm bis 300 nm in 20 nm Stufen verändert.

3.2.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die Bestimmung der optischen Eigenschaften der in 3.1.3 beschrieben Photokathoden erfolgte mit UV/Vis spektroskopischen Messungen. Für diese Messungen wurde ein UV-2401 UV/Vis-Spektrometer von Shimadzu, mit Diffusreflexionszubehör, verwendet. Für den Absorptionsgrad (Absorptionskoeffizient, α) der Elektroden wurde sowohl die Reflexion (ρ) als auch die Transmission (τ) gemessen, da

die auftreffende Strahlung an der Oberfläche reflektiert oder transmittiert werden kann:

$$\alpha\,(\%) = 100\,\% - \rho\,(\%) - \tau\,(\%). \tag{3.9}$$

Die Spektren wurden von der Rückseite der Elektroden und relativ zu FTO aufgenommen.

Die Bandlücken der Materialien wurden mittels diffuser Reflexionsspektroskopie (engl.: *diffuse reflectance spectroscopy*, DRS) gemessen. Da die Elektroden aus Abbildung 3.1 eine zu hohe Reflexion aufwiesen, wurden die aufgetragenen Schichten von dem FTO-Glas gekratzt und mit ca. 2 g Bariumsulfat gemischt. Anschließend konnten daraus Pellets gepresst und gemessen werden.
Bandenergien können über die Gleichung[121]:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_\mathrm{g})^n}{h\nu} \tag{3.10}$$

berechnet werden. A ist eine Konstante, $h\nu$ ist die Energie eines Photons und n beschreibt die Art des Elektronenübergangs. Wenn es sich um eine direkte Bandlücke handelt ist $n = 0,5$, bei einer indirekten Bandlücke ist $n = 2$. Für die Berechnung wird angenommen, dass der Absorptionskoeffizient proportional zur Kubelka-Munk-Funktion ($F(R_\infty)$) ist:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}. \tag{3.11}$$

R_∞ beschreibt die diffuse Reflexion der Probe relativ zur Reflexion eines Standards (Bariumsulfat). Durch Auftragen von $[F(R_\infty)h\nu]^{1/n}$ gegen $h\nu$ kann durch Extrapolieren des linearen Teils die Bandlücke bei $[F(R_\infty)h\nu]^{1/n} = 0$ abgelesen werden.

3.2.6 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Für die Analyse der Produkte der Brenztraubensäure fand ein Hochleistungsflüssigkeitschromatograph (engl.: *high performance liquid chromatography*, HPLC) von Shimadzu Verwendung. Kalibriert wurde für die Brenztraubensäure sowie die beiden Produkte, Milchsäure und 2,3-Dimethylweinsäure. In Abbildung 3.5**a** sind die HPLC-Spektren der einzelnen, reinen Chemikalien für eine Konzentration von

10 mM dargestellt. In **b** sind die Kalibrierkurven der Substanzen gezeigt, mit denen die Auswertung der HPLC-Messungen durchgeführt wurde.

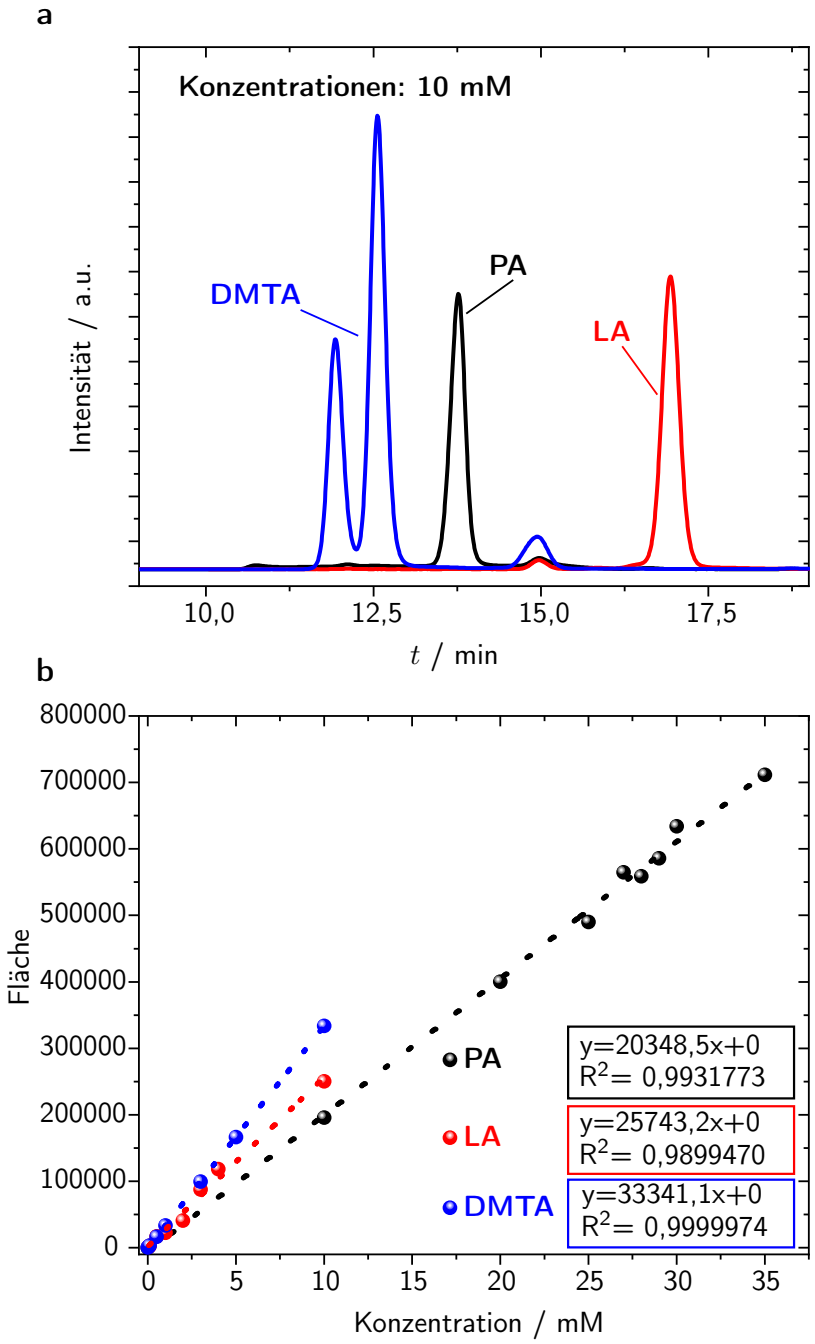

Abbildung 3.5: **a** zeigt die einzelnen Substanzen und deren Peak-Aufteilung über die Zeit. In **b** sind die erhaltene Kalibrierkurven über einen bestimmten Konzentrationsbereich sowie die linearen Fits dargestellt.

Eine Rezex ROA-Organic Acid H^+ (8%) LC Säule (300 x 7,8 mm) wurde auf 60 °C geheizt und mit einer Flussrate von 0,5 mL min^{-1} mit 0,01 M Schwefelsäure als

mobile Phase durchspült. Eine eindeutige Trennung der Peaks erfolgte mit einem Brechungsindexdetektor. Mit den durch die HPLC-Analyse erhaltenen Konzentrationen konnten die faradayschen Effizienzen (engl.: *faradaic efficiencies*, FE) mit

$$\mathrm{FE_x} = \frac{z_\mathrm{x} \cdot n_\mathrm{x} \cdot F}{Q_\mathrm{x}} \cdot 100\ \%. \tag{3.12}$$

bestimmt werden. x definiert hierbei das zu bestimmende Produkt, z gibt die Anzahl der Elektronen an, die für die Bildung von LA und DMTA erforderlich sind. Die Stoffmenge des Produktes ist n, die faradaysche Konstante ist F und die gesamte Ladung während der potentiostatischen oder galvanostatischen Reduktion ist Q. Die Messungen wurden fünfmal durchgeführt, und die Unsicherheit der Werte der faradayschen Effizienz wird mit 2σ angegeben (σ ist die Standardabweichung).

3.2.7 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Joanna Kuncewicz von der Fakultät für Chemie der Jagiellonian Universität in Krakau, Polen, führte die Messungen für die Charakterisierung der Oberflächen der NiO_x-Elektroden durch.

Die Morphologie und die Elementanalysen der hergestellten Schichten wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (engl.: *scanning electron microscope*, SEM) Vega 3 LM (Tescan) bestimmt. Dieses war mit einer LaB6-Kathode und einem energiedispersiven Röntgenspektroskopie-Detektor (engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) (10 $\mathrm{mm^2}$ x-act SDD-Detektor, Oxford Instruments) ausgestattet und wurde mit einer Spannung von 20 kV betrieben.
Zusätzlich wurden die Phasenstrukturen der Elektroden mittels Röntgenbeugung (engl.: *X-ray diffraction*, XRD) untersucht. Es wurde ein Röntgendiffraktometer MiniFlex 600 (Rigaku) verwendet, das mit einer nickelfiltrierten CuKα-Lampe (λ=1,54 Å) ausgestattet ist und mit einer Spannung von 40 kV arbeitet.

3.2.8 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Für den Nachweis, dass sich PCN auf den NiO_x-Elektroden abgeschieden hat, wurden Fourier-Transformations-Infrarot-Spektren (FTIR) aufgenommen. Die Spektren wurden von in Kaliumbromid (KBr)-Pellets gepressten Pulverproben mit einem Shimadzu IRTracer-100-Spektrometer mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Für die Herstellung der Pellets wurden die Schichten, der, wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, hergestellten Elektroden von dem FTO-Glas abgekratzt und mit KBr vermischt. Ein Spektrum mit 500 Scanvorgängen erfolgte von jeder Probe.

3.2.9 *In-situ* H_2O_2-Bestimmung mittels Mikroelektrode

Die Entwicklung von Wasserstoffperoxid H_2O_2 wurde von Andreas Hellmann aus dem Institut für analytische Chemie bestimmt.

In-situ-H_2O_2-Messungen wurden in einem Vier-Elektroden-Setup durchgeführt (Abbildung 3.6), indem eine mit Preußischblau (PB) modifizierte Mikroelektrode (Durchmesser 25 µm, vorgespannt bei -0,05 V vs. Ag/AgCl, WE1) in einem Abstand von ca. 50 µm zum modifizierten FTO-Substrat (vorgespannt bei -0,8 V vs. Ag/AgCl, WE2) mit Hilfe eines Schrittmotors und eines inversen Mikroskops positioniert wurde. Ein Platindraht diente in dem Vier-Elektroden-Setup als Gegenelektrode.

Die Proben wurden 10 min lang in 50 mM phosphatgepufferter Salzlösung (engl.: *phosphate-buffered saline*, PBS) bei $\lambda = 420$ nm beleuchtet. Für Messungen unter O_2-freien Bedingungen wurde die Lösung 5 min vorher mit Argon gespült und ein konstanter Argon-Strom wurde während des gesamten Experiments über der Messzelle gehalten. Zur Beleuchtung der Proben wurde eine optische Faser (Durchmesser 1000 µm, M59-L01, Thorlabs GmbH, Bergkirchen, Deutschland) verwendet, die mit einer blauen 110 mW-LED (M420F3, Thorlabs GmbH) verbunden war.
Die elektrochemische Abscheidung von PB auf Pt-Mikroelektroden wurde nach O. G. Voronin et al. durchgeführt.[122]
Zusammengefasst wurden vier Zyklen zwischen einem Potenzialbereich von 0,4 und 0,75 V gegen Ag/AgCl bei einer Abtastrate von 0,02 V s^{-1} in einer frisch herge-

stellten Lösung von 1,25 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ und 1,25 mM $FeCl_3$ in 0,1 M HCl und 0,1 M KCl durchgeführt. Nach der Abscheidung von PB wurden die Elektroden mit Reinstwasser gespült und durch weitere 10 Zyklen in Elektrolytlösung (0,1 M KCl und 0,1 M HCl) aktiviert. Anschließend wurden die Elektroden erneut mit Reinstwasser gespült und dann 1 h lang bei 80 °C temperiert. Die Kalibrierung wurde gemäß einem bereits veröffentlichten Verfahren durchgeführt.[123]

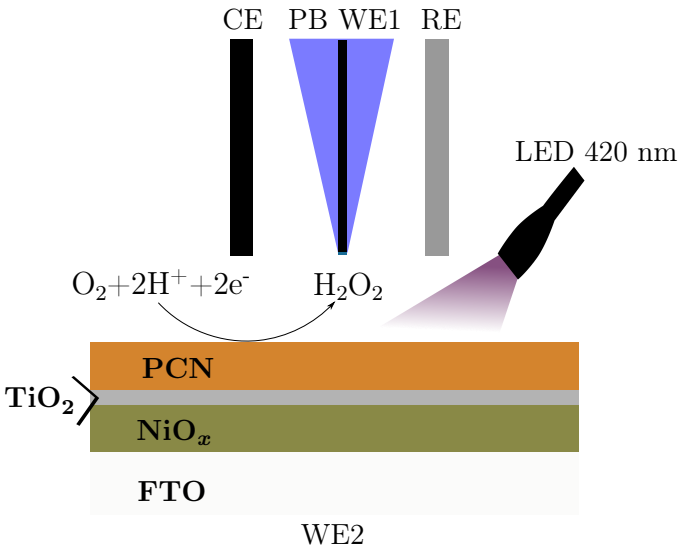

Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Vier-Elektroden-Aufbaus für die Analyse von H_2O_2 mit der NiO_x-TiO_2-PCN Elektrode als Arbeitselektrode 2. Die Elektroden wurden mit einer 420 nm LED bestrahlt. Als Arbeitselektrode 1 diente die Preußischblau Mikroelektrode. Eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode wurde verwendet, sowie ein Platindraht als Gegenelektrode.

3.3 Verwendete Chemikalien

Chemikalien und Materialien	**Reinheit**	**Hersteller**
Si-Wafer Bor dotiert		Silicon Materials, Kaufering
Si-Wafer Phosphor dotiert		Silicon Materials, Kaufering
Bleifolie 2,0 mm	$\geq 99,998\,\%$	Alfa Aesar, Kandel
Flour-Zinn-Oxid-Plättchen		Sigma Aldrich, Seelze
Platindraht 0,5 mm	99,99 %	MaTecK, Jülich
Indium-Gallium-Eutektikum	$\geq 99,99\,\%$	Alfa Aesar, Kandel
Nickel(II)chlorid hexahydrat	$\geq 99,90\,\%$	Sigma Aldrich, Seelze
Polyethylengylkol 10000		Alfa Aesar, Kandel
Ethanol	>89,5 %	VWR Chemicals, Radnor
Salzsäure	37,0-38,0 %	Merck, Darmstadt
Tetraisopropyl-orthotitanat	97 %	Sigma Aldrich, Seelze
Harnstoff	$\geq 99,5\,\%$	Merck, Darmstadt
Aceton	p.a. >99 %	Merck, Darmstadt
Isopropanol	$\geq 98\,\%$	VWR Chemicals, Radnor
Fluorwasserstoff	50 %	BASF, Ludwigshafen
Kaliumhydroxid	85,5 %	VWR Chemicals, Radnor
Borsäure	99,8 %	Merck, Darmstadt
Natriumhydroxid	$\geq 99,0\,\%$	Merck, Darmstadt
Brenztraubensäure	98 %	Sigma Aldrich, Seelze
Milchsäure	$\sim 90\,\%$	Sigma Aldrich, Seelze
2,3-Dimethyltartaric acid	99 %	Sigma Aldrich, Seelze
Schwefelsäure suprapure	96 %	Merck, Darmstadt
Stickstoff	99,95 %	MTI Industriegase, Neu-Ulm
Sauerstoff 3.5	99,95 %	Westfalen

4 Photo(elektro)chemische Katalyse

4.1 Reduktion von Brenztraubensäure: Photo(elektro)katalyse *versus* Elektrokatalyse

In Kapitel 2.1.3 und 2.2.1 wurde der Unterschied zwischen Halbleiterelektroden und metallischen Elektroden bei Redoxreaktionen näher beschrieben. Eine direkte Gegenüberstellung der faradayschen Effizienz einer elektrochemischen und photoinduzierten Reduktion erfolgte in der Literatur bisher nicht. Im folgenden Kapitel wird auf die Reduktion von Brenztraubensäure als Modelsystem näher eingegangen. Die Eigenschaften der Säure wurden in Kapitel 2.2.1 beschrieben, ebenfalls kann dort die Reduktion zu Milchsäure und 2,3-Dimethlyweinsäure (Abbildung 2.7) nachgelesen werden.
In dieser Arbeit kamen drei Systeme für den direkten Vergleich zwischen der rein elektrochemischen und der photoinduzierten Katalyse in Betracht:

1. Eine *p*-Typ Siliziumelektroden für die photokatalytische Reduktion,
2. eine *n*-Typ Siliziumelektroden für die Reduktion im Dunkeln, die sich, wie in Kapitel 2.1.3 erläutert, bei negativen Potentialen wie eine metallische Elektrode verhalten sollte,
3. die von Martin *et al.* genauer untersuchte Bleielektrode als Referenz.[61,66,67]

In Abschnitt 4.1.1 werden die drei verschiedenen Elektroden nebeneinander betrachtet und anhand von zyklischen Voltammogrammen untersucht. Im Abschnitt 4.1.2 werden die faradayschen Effizienzen der Elektroden gegenübergestellt.

4.1.1 (Photo)elektrochemische Charakterisierung an p-Si, n-Si und Pb

Da die Reduktion von Brenztraubensäure bisher nicht an Siliziumelektroden (photo)-elektrochemisch näher untersucht wurde, erfolgte die Aufnahme von Zyklovoltammogrammen in 1 M PA in 10 mM Schwefelsäure. Dabei wurde das *p*-Si von vorne mit 100 % relativer Intensität der verwendeten weißen LED bestrahlt.

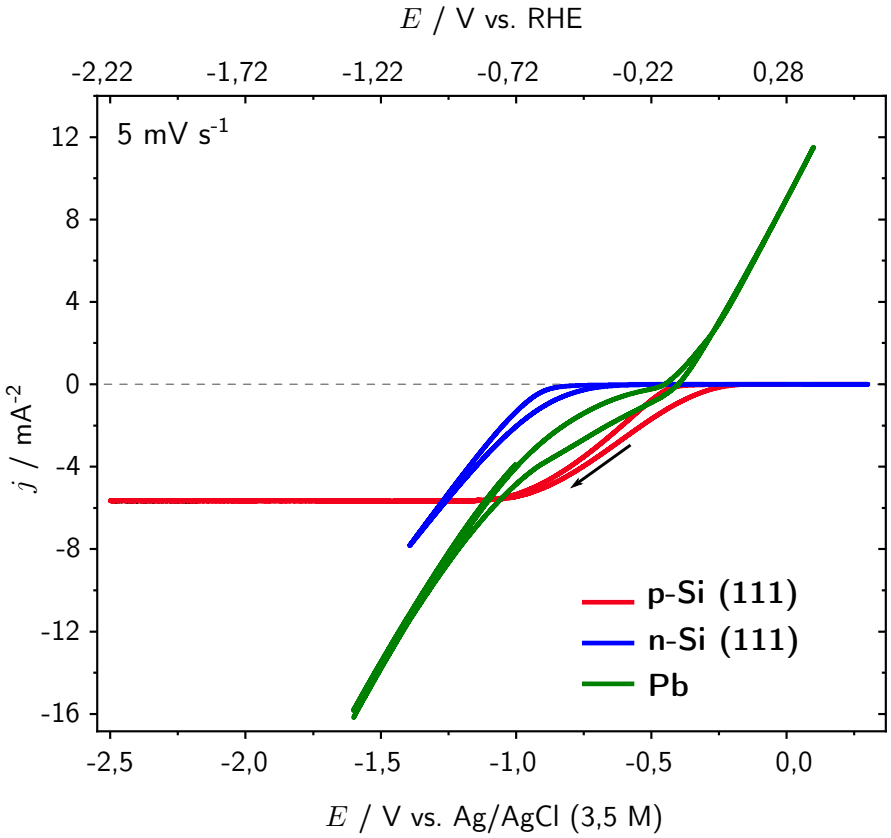

Abbildung 4.1: Zyklische Voltammogramme der drei unterschiedlichen Elektroden in 1 M PA in 10 mM H_2SO_4 (pH 1,33). In Rot ist das *p*-Si dargestellt, die Elektrode wurde während der gesamten Messung mit 100 % Lichtintensität der weißen LED von vorne bestrahlt. *n*-Si (blau) und Pb (grün) waren im Dunkeln während der Messungen. Die Scanrate für alle CV'S war 5 mV s^{-1} und die Referenzelektrode Ag/AgCl (3,5 M).

In Abbildung 4.1 sind die zyklischen Voltammogramme gegen eine Silber/Silberchlorid Referenz sowie gegen RHE (1 M Brenztraubensäure pH 1,33) angegeben. Besonders fällt auf, dass die Pb-Elektrode (grün) sowie die *n*-Si-Elektrode (blau) sich sehr ähnlich verhalten. Die Halbleiterelektrode (rot) zeigt einen anderen Ver-

lauf. Eine Bestrahlung der Elektrode während der gesamten Messung erfolgte mit der weißen LED von vorne. Ab etwa -1 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) erreicht das Zyklovoltammogramm von *p*-Si einen Grenzstrom. Dies bedeutet, dass die Stromdichte über einen endlichen Bereich konstant bleibt und nicht vom angelegten Strom abhängig ist. Er ist der maximale Strom, der bei einer Elektrolyse für dieses System auftreten kann.[32, 124]

Auch wenn der Elektrolyt keine Brenztraubensäure enthält, kann dieser Grenzstrom für das *p*-Si System beobachtet werden. In Abbildung 4.2**a** ist der Einfluss durch das Zufügen von Brenztraubensäure dargestellt. In Rot gestrichelt ist das CV für 10 mM Schwefelsäure als Elektrolyt gezeigt. Auch hier ist ein Grenzstrom sichtbar, welcher mit der maximalen Produktionsrate von Wasserstoff zusammenhängt. Wird Brenztraubensäure hinzugefügt (1 M Lösung) (rotes, durchgehendes CV) kann eine deutlich höhere Stromdichte bei negativen Potentialen für die Reduktion von Brenztraubensäure erreicht werden. Die Bestrahlung erfolgte bei beiden CV's mit der weißen LED (relative Intensität 100 %) von vorne.

Ebenfalls in Abbildung 4.2 lässt sich erkennen, dass die Reduktion der Brenztraubensäure zu DMTA und LA bei der *p*-Si-Elektrode bereits bei ungefähr -0,1 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) beginnt. Die Wasserstoffentwicklung jedoch erst bei -0,5 V vs. Ag/AgCl (3.5 M).

Der Vergleich zwischen dem Beginn der Reduktion von Brenztraubensäure und der Wasserstoffentwicklung für die Elektroden mit metallischem Verhalten ist in Abbildung 4.2**b** und **c** dargestellt. Hier setzt die Reduktion von PA bei -0,7 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) an der *n*-Si-Elektrode (**b**, blauer, durchgehender Graph) und bei -0,5 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) an der Pb-Elektrode (**c**, grüner, durchgehender Graph) ein. Für beide Elektroden beginnt die Wasserstoffentwicklung in 10 mM Schwefelsäure als Elektrolyt erst bei negativeren Potentialen. Bei *n*-Si bei einem Potential von -1,1 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) und für Pb ist ein Potential von -1,4 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) für die Zersetzung von Wasser erforderlich. Besonders Pb zeigt somit ein hohes Überpotential für die Wasserstoffentwicklung. Daher bietet sich die genauere Betrachtung der Reduktion von Brenztraubensäure an Pb als Referenzsystem an.

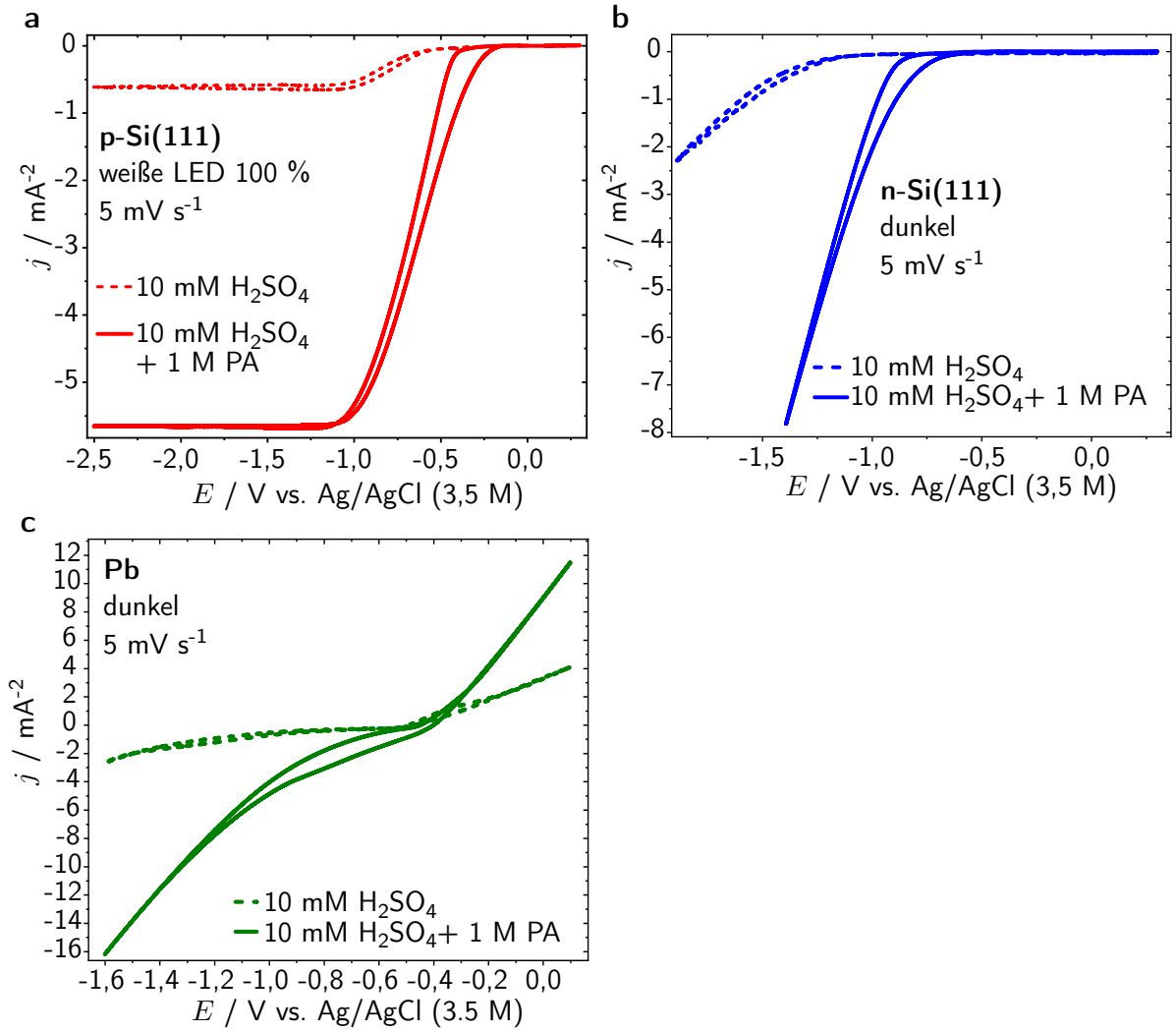

Abbildung 4.2: Vergleich zwischen dem elektrochemischen Verhalten der Elektroden in 10 mM Schwefelsäure (gestrichelte CV's) und bei Zusetzen von 1 M Brenztraubensäure (durchgängige Graphen). Die zyklischen Voltammogramme wurden gegen Silber/Silberchlorid aufgenommen mit einer Scanrate von 5 mV s^{-1}. **a** zeigt das Verhalten der *p*-Si-Elektrode. Bei beiden Messungen wurde die *p*-Si-Elektrode von vorne mit 100 % Lichtintensität bestrahlt. In **b** ist der Unterschied für *n*-Si und in **c** für die Pb-Elektrode dargestellt.

In den Zyklovoltammogrammen in den Abbildungen 4.1 und 4.2 wurde der Unterschied zwischen der *p*-Si-Elektrode bei durchgehender Bestrahlung und den Elektroden im Dunkeln näher betrachtet. Das CV von *p*-Si unterscheidet sich dabei von den im Dunkeln aufgenommenen CV's der *n*-Si sowie der Pb-Elektrode. Die Konzentration der Brenztraubensäure lag bei den Messungen bei 1 mol l^{-1}.

Die Abhängigkeit von der Lichtintensität sowie die Konzentrationsabhängigkeit der Halbleiterelektrode werden im Folgenden ebenfalls näher erläutert, da eine genauere Betrachtung der photoelektrochemischen Analyse von PA auf *p*-Si bisher nicht durchgeführt wurde.

Um nähere Informationen über den Photostrom der Halbleiterelektrode zu erhalten, wurden linear sweep Voltammogramme aufgenommen und das Licht alle 5 s an und aus geschaltet. Durch diese *chopped*-Messungen können sowohl der Dunkelstrom als auch der Photostrom in einem Voltammogramm abgelesen und verglichen werden. LSV's wurden für vier verschiedene Lichtintensitäten der weißen LED gemessen (siehe Abbildung 4.3). Die Messungen erfolgten, wie die CV's, mit *frontside irradiation* und in 1 M Brenztraubensäure.

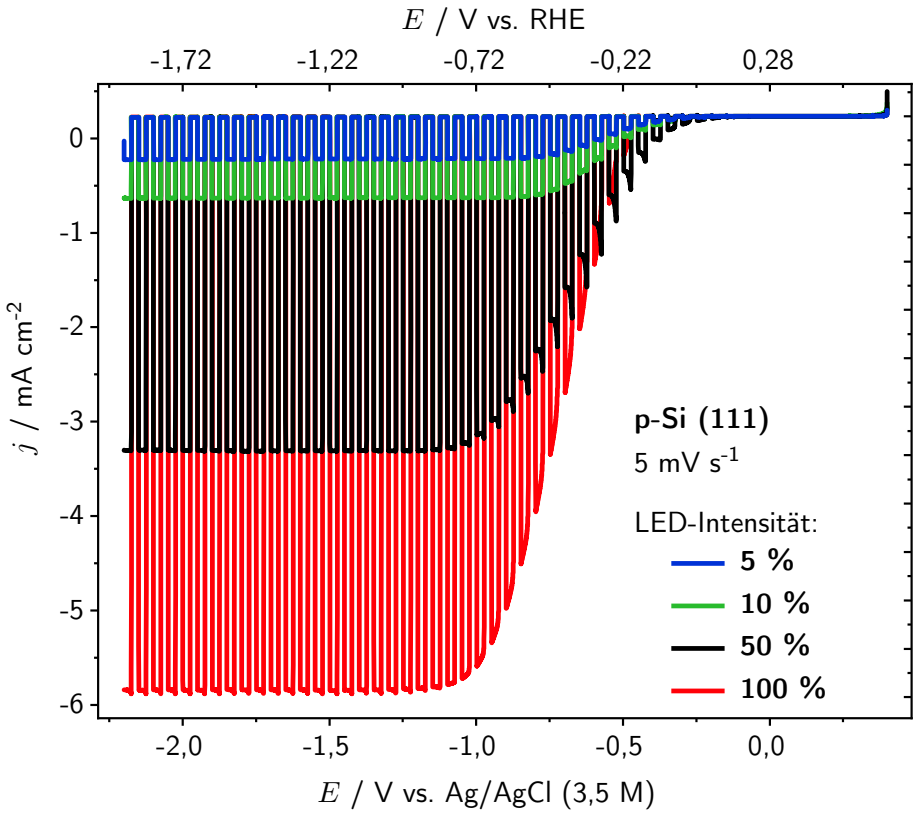

Abbildung 4.3: Linear Sweep Voltammogramme von *p*-Si für unterschiedliche Lichtintensitäten der weißen LED. Die Intensitäten waren: 5 % (blaues LSV), 10 % (grünes LSV), 50 % (schwarzes LSV) und 100 % (rotes LSV). Während den Messungen wurde das Licht alle 5 s an und ausgeschaltet, bei einer Scangeschwindigkeit von 5 s^{-1}. Die Bestrahlung der *p*-Si-Elektrode erfolgte, während der Messung, von vorne und die Konzentration der Brenztraubensäure betrug 1 M. Die Stromdichte ist sowohl gegen Silber/Silberchlorid aufgetragen als auch gegen RHE. Der pH-Wert der 1 M PA liegt bei 1,33.

Der Dunkelstrom für die Halbleiterelektrode ist für alle vier Messungen gleich und liegt bei etwa -0,005 mA cm^{-2}. Ein Dunkelstrom kann auftreten, wenn entweder eine Reaktion im Elektrolyten stattfindet oder die Elektrode durch das extern angelegte Potential oxidiert bzw. reduziert wird. Da in Abbildung 4.3 keine Dunkelströme erkennbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Elektrode nicht während der Messung, durch das angelegte Potential reduziert wurde. Die Photoströme nehmen, wie zu erwarten war, mit steigender Lichtintensität zu. Somit wird für 5 % Intensität (blaues LSV) der geringste Photostrom mit -0,44 mA cm^{-2} erzielt und für 100 % (rotes LSV) der höchste Photostrom von -5,92 mA cm^{-2}. Für 10 % liegt der Photostrom bei -0,84 mA cm^{-2} und für 50 % bei -3,44 mA cm^{-2}. Bei allen vier Intensitäten wird der Grenzstrom für die Umsetzung der Brenztraubensäure erreicht. Jedoch ist der Beginn, mit zunehmender Lichtintensität, zu negativeren Potentialen verschoben.

Martin *et al.* haben beschrieben, dass die selektive Reduktion zu DMTA vor allem von der Konzentration der Brenztraubensäure abhängt.[64]

Die bisherigen Charakterisierungen wurden in 1 M Brenztraubensäure durchgeführt. Als weitere Konzentrationen wurden 30 mM und 300 mM für *p*-Si photoelektrochemisch näher betrachtet. In Abbildung 4.4 sind für die drei Konzentrationen die Strom-Potential-Kurven gegeneinander aufgetragen. Bei allen Messungen wurden 100 % der LED verwendet und alle 5 Sekunden an und ausgeschaltet.

Das rot dargestellte LSV ist gleich zu dem roten in Abbildung 4.3. Bei abnehmender Konzentration sinkt der Photostrom. Für 30 mM (blaues LSV) liegt der Photostrom bei -5,4 mA cm^{-2}, für 300 mM (grünes LSV) bei 4,5 mA cm^{-2}. Der höhere Photostrom für 30 mM Brenztraubensäure in 10 mM Schwefelsäure lässt sich auf die Entwicklung von Wasserstoff zurückführen, die parallel stattfindet.

In Abbildung 4.2 wurde das CV für Schwefelsäure gezeigt und die Wasserstoffentwicklung setzte bei -0,6 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) ein. Bei niedrigeren Konzentrationen der Brenztraubensäure ist der Anteil an Wasser deutlich höher und somit überlagert die Wasserstoffentwicklung bei höheren Potentialen die Reaktion. Es konnte auch während der Messungen, mit geringer Konzentration und hohen Potentialen, eine hohe Gasbildung an der Elektrode beobachtet werden. Bei den geringeren Konzentrationen kann, wie bei der 1 M PA-Lösung, ebenfalls ein Grenzstrom gemessen werden, allerdings zu negativeren Potentialen verschoben. Da sich weni-

ger PA-Moleküle in der Lösung befinden, werden auch weniger an der Si-Oberfläche reduziert. Die Reaktion läuft langsamer ab und erreicht den Grenzstrom erst bei negativeren Potentialen, was darauf hindeutet, dass weniger Moleküle direkt an der Oberfläche vorhanden sind und die Reaktion somit, auf Grund des Mechanismus, langsamer abläuft.

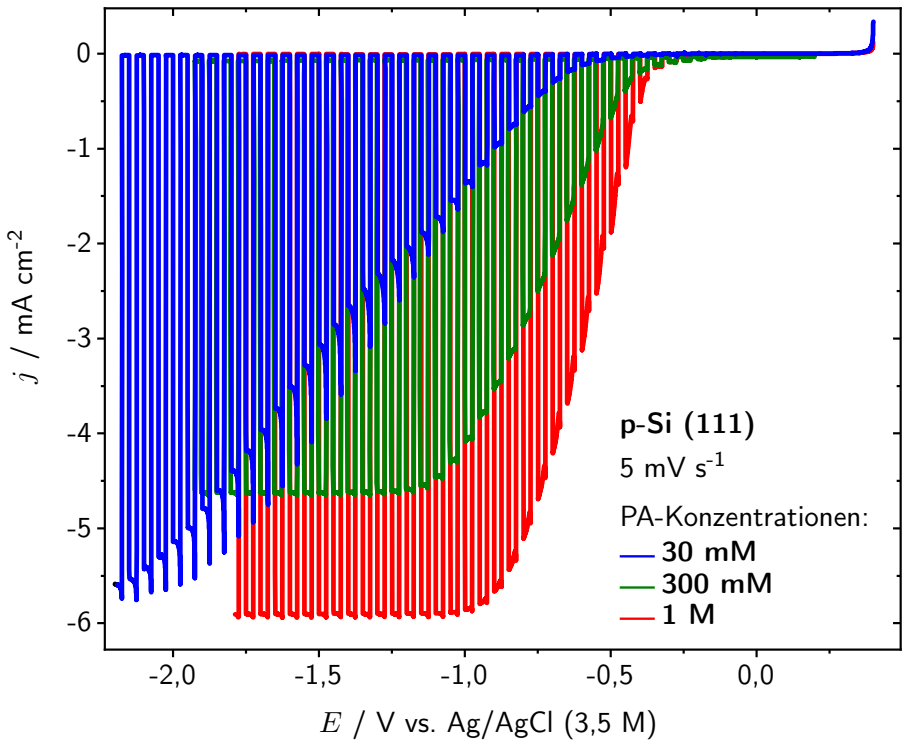

Abbildung 4.4: Stromdichte-Potential-Kurven für 1 M (rotes LSV), 300 mM (grünes LSV) und 30 mM (blaues LSV) Brenztraubensäure in 10 mM Schwefelsäure als Elektrolyt. Während der Messungen wurde die *p*-Si-Elektrode von vorne mit 100 % relative Intensität der LED alle 5 s bestrahlt. Die LSV's wurden mit 5 s^{-1} aufgenommen. Auftragung ist nur gegen Ag/AgCl (3,5 M) dargestellt, da die pH-Werte für die unterschiedlichen Konzentrationen variieren.

Für die Bestimmung der faradayschen Effizienzen wurden die drei verschiedenen Konzentrationen bei -0,8 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) und unterschiedlichen Lichtintensitäten gemessen. Die Korrelation zwischen der Lichtintensität und der durchschnittlichen Stromdichte nach einer Stunde bei -0,8 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) ist in Abbildung 4.5 zu sehen.

Für die drei Konzentrationen ist die Entwicklung der Stromdichte ähnlich. Je höher die Lichtintensität, desto höher der reduktive Photostrom. Das stimmt mit den LSV's bei den verschiedenen Konzentrationen überein. Für die nachfolgenden

Bestimmungen der faradayschen Effizienzen wird der Fokus auf die 1 molare Brenztraubensäure gelegt.

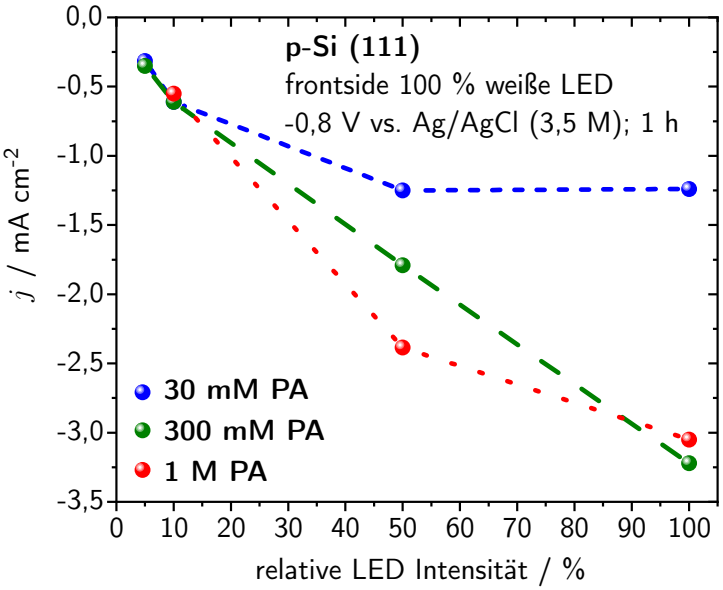

Abbildung 4.5: Auftragung der durchschnittlichen Stromdichten gegen die relative Lichtintensität der weißen LED. Der Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Lichtintensität wurde für die drei PA Konzentrationen bei -0,8 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) gemessen.

4.1.2 Faradaysche Effizienzen für Hell- und Dunkelmessungen

Basierend auf den aufgenommen CV's in Abbildung 4.1 wurden, für die *p*-Si-Elektrode, Potentiale entlang der Reduktionskurve gewählt. Mit diesen Potentialen konnten potentiostatische Messungen durchgeführt werden. Allerdings wurde nicht nur das Potential variiert, sondern auch die Lichtintensität für einzelne Messungen verändert und somit der Photostrom geändert.

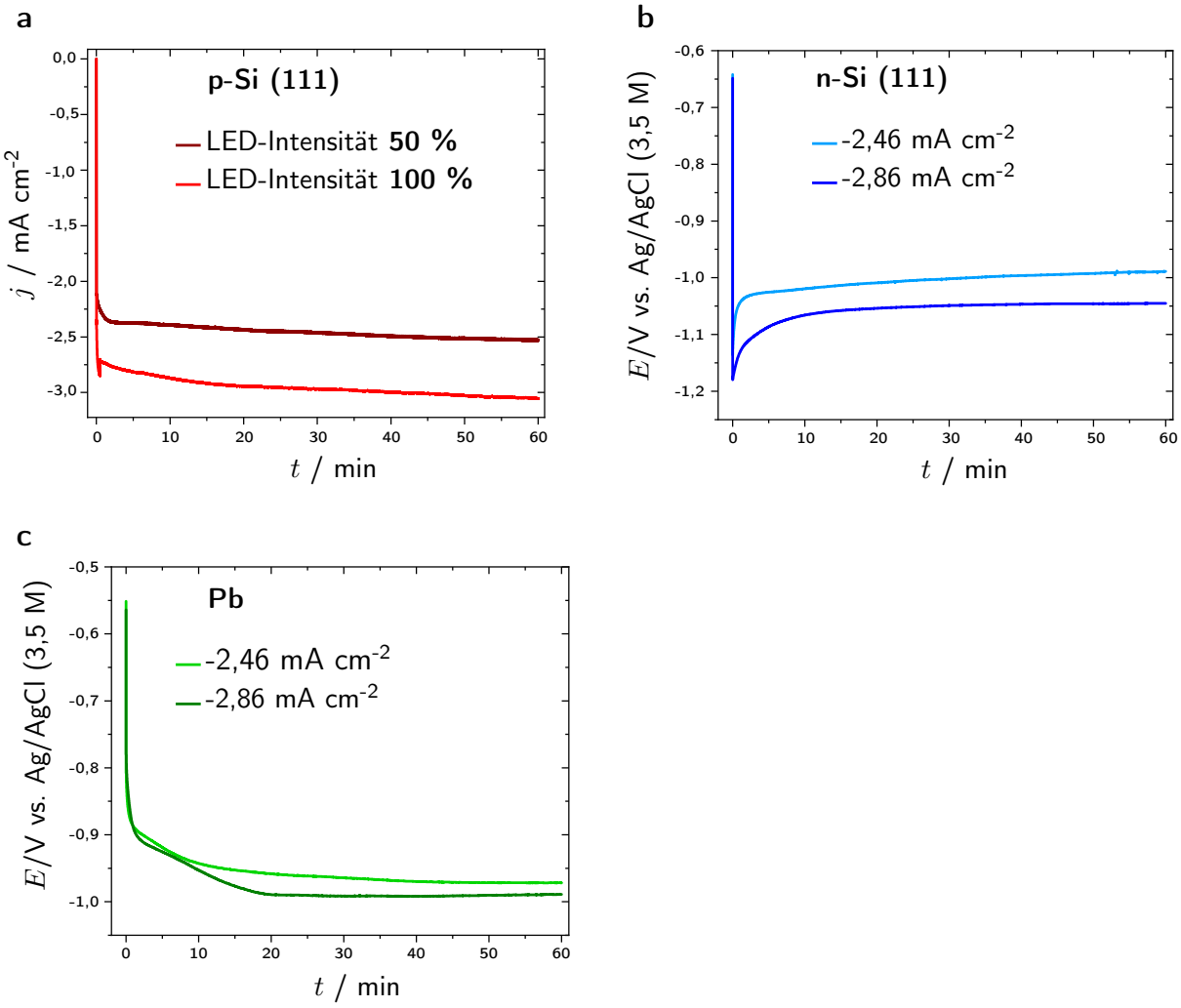

Abbildung 4.6: Einstündige galvanostatische und potentiostatische Messungen für *p*-Si (**a**), *n*-Si (**b**) und Pb (**c**) in 1 M PA in 10 mM H_2SO_4 gegen Ag/AgCl (3,5 M). Bei **a** wurde das *p*-Si während der gesamten Messung von vorne mit 100 % der weißen LED bestrahlt. Die für *n*-Si und Pb gewählten Stromstärken für die Strom-Zeit-Kurven wurde der potentiostatischen Kurve für *p*-Si (**a**) bei -0,8 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) für 50 % und 100 % entnommen.

Der Einfluss der Lichtintensität auf die faradayschen Effizienzen wurde im vorherigen Kapitel 4.1.1 in Abbildung 4.3 näher beschrieben.
Die Durchführung der potentiostatischen Messungen erfolgte für 1 M Brenztraubensäure über 1 h, um zu gewährleisten, dass sich die Oberfläche der Elektrode nicht zu stark verändert und die Ergebnisse wiederholbar waren. In Abbildung 4.6**a** ist der Stromverlauf bei -0,8 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) für *p*-Si dargestellt. Wie Abbildung 4.2**a** entnommen werden kann, liegt -0,8 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) direkt im Bereich der Reduktion von Brenztraubensäure. Für den dunkelroten Verlauf wurde die relative LED Intensität auf 100 % eingestellt, bei dem roten Graphen wurde die Elektrode mit 50 % während der Messung bestrahlt.
Bei 100 % relativer Lichtintensität kann ein durchschnittlicher Photostrom von -2,86 mA cm^{-2} abgelesen werden, für 50 % ein Photostrom von durchschnittlich -2,46 mA cm^{-2}. Für einen direkten Vergleich wurden die erhaltenen Stromdichten für die Reduktionen an den metallischen Elektroden für galvanostatische Messungen verwendet. Die während der Messungen geflossene Gesamtladung war somit gleich und konnte für die Berechnung der faradayschen Effizienzen verwendet werden (Gleichung 3.12). Die Potential-Zeit-Kurven für *n*-Si sowie Pb sind in Abbildung 4.6**b** und **c** abgebildet. Durch die konstanten Zeitverläufe ist zu erkennen, dass die Elektrodenoberflächen sich über die gewählte Zeitspanne von einer Stunde sich nicht signifikant verändert und stabil bleibt. Dadurch wird gewährleistet, dass sich die faradayschen Effizienzen der Produkte wiederholen lassen.
Für die Bestimmung der Effizienzen wurde, sowohl vor als auch nach jeder Messung, ein HPLC-Spektrum aufgenommen. In Abbildung 4.7 sind zudem zwei HPLC-Spektren dargestellt, welche darlegen, dass sich die Brenztraubensäure nicht durch die Bestrahlung zersetzt, wenn die *p*-Si-Elektrode von vorne durch den Elektrolyten bestrahlt wird. Das rote HPLC-Spektrum zeigt ein Spektrum nach einer Stunde Messung mit angelegtem Potential von -0,8 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) und 100 % relativer Lichtintensität. Das blaue Spektrum hingegen wurde nach einer Stunde aufgenommen in der kein Potential anlag und nur der Elektrolyt mit 100 % relativer Lichtintensität bestrahlt wurde. Es ist zu sehen, dass die Peaks für DMTA, bei 12,5 min, und LA, bei 16,9 min, welche ebenfalls in Abbildung 3.5 dargestellt sind, ausschließlich bei dem roten HPLC-Spektrum auftreten. Es konnten weder

DMTA noch LA ohne externes Potential produziert werden und somit kann davon ausgegangen werden, dass sich die Brenztraubensäure nicht unter Lichteinwirkung zersetzt.

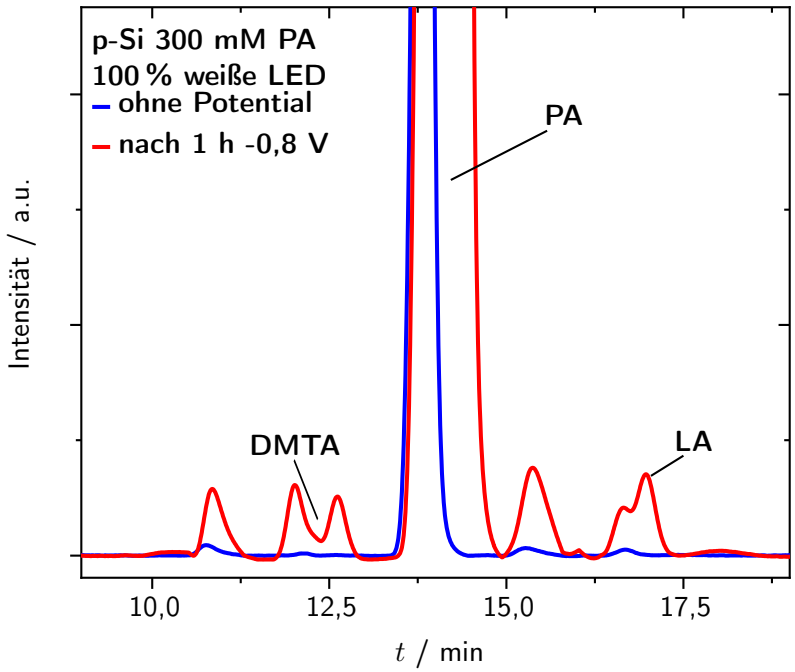

Abbildung 4.7: Das blaue HPLC Spektrum stellt die 300 mM Brenztraubensäure in 10 mM H_2SO_4 nach 1 h unter Bestrahlung mit 100 % der weißen LED dar. Währenddessen wurde kein Potential angelegt und nur die Brenztraubensäure wurde beleuchtet. Wird jedoch während der Bestrahlung ein Potential 1 h angelegt, hier -0,8 V vs. Ag/AgCl (3,5 M), ändert sich das Spektrum (rot). Die Peaks für DMTA, um 12,5 min, und LA, 16,9 min, sind im Gegensatz zu dem ohne angelegtem Potential, zu sehen.

Die Berechnung der faradayschen Effizienzen für Milchsäure und 2,3-Dimethylweinsäure erfolgte aus der geflossenen Gesamtladung, deren erhaltenen Konzentrationen und dem Volumen der Lösung (Gleichung 3.12). Um ausschließen zu können, dass es einen Unterschied zwischen den galvanostatischen und den potentiostatischen Messungen gibt wurden weitere Messungen durchgeführt. Der Unterschied und die Durchführung der beiden Messmethoden sind in Kapitel 3.2.2 beschrieben.

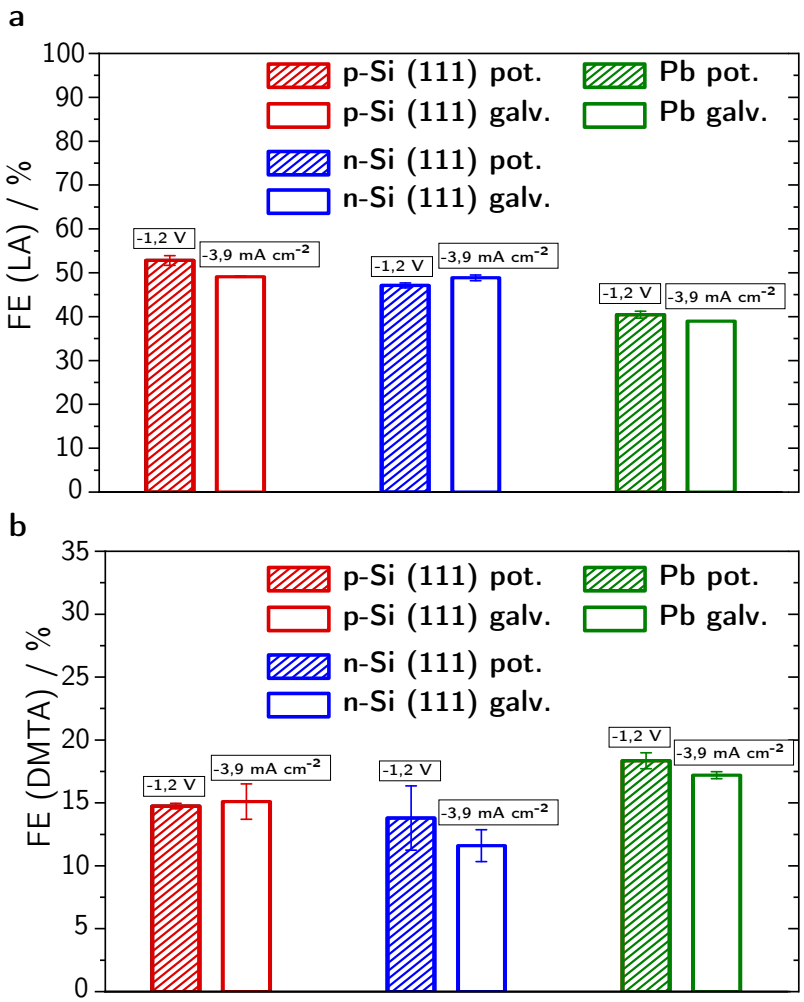

Abbildung 4.8: Vergleich der faradayschen Effizienzen zwischen galvanostatisch und potentiostatisch durchgeführter Messungen. Nebeneinander sind jeweils die Effizienzen der beiden Messmethoden dargestellt. Für *p*-Si, schwarze Balken, war die Bestrahlung 100 %. Die Brenztraubensäure Konzentration war 1 M und das Potential (gegen Ag/AgCl (3,5 M)) beziehungsweise der Strom wurden 1 h konstant gehalten. In **a** ist der Vergleich für Milchsäure dargestellt, in **b** für DMTA.

Das *p*-Si wurde, unter konstanter Bestrahlung, mit konstanter Stromdichte gemessen, welche bei der potentiostatischen Messung bei einem Potential von -1,2 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) erhalten wurde. Für die metallischen Elektroden konnte das bei den galvanostatischen Messungen gemessene Potential für die Überprüfung angelegt werden. Jede Messung erfolgte fünfmal für die Berechnung der Standardabweichung. Die erhaltenen Ergebnisse sind Abbildung 4.8 zu entnehmen.

Sowohl für die faradayschen Effizienzen von LA als auch für die von DMTA lassen sich ähnliche Effizienzen ablesen wie für die galvanostatische und potentiostatische

Messung. Bei Milchsäure liegt der Unterschied zwischen 1 % bis 3 %. Für DMTA liegen die Effizienzen ebenfalls zwischen 1 % und 2,5 % auseinander. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Messmethoden liegen im Bereich der Fehlerbalken, resultierend daraus sollte es keinen Unterschied zwischen den Messmethoden geben.

Für den Vergleich der faradayschen Effizienzen der drei Elektroden wurden die photoelektrochemischen Messungen mit *p*-Si, mit einem angelegten Potential von -0,8 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) durchgeführt. Um unterschiedliche Stromdichten, zu erhalten, kamen verschiedene Lichtintensitäten zur Anwendung, somit wurde eine Kontrolle durch die Beleuchtung erhalten. In Abbildung 4.9 sind die Effizienzen in Prozent gegen die Stromdichte in **a** für Milchsäure und in **b** für 2,3-Dimethylweinsäure aufgetragen. Die hierbei gewählten relativen Lichtintensitäten für die *p*-Si Messungen mit Licht (10 %, 50 % und 100 %) stehen jeweils bei dem roten Graphen an den Punkten. Für *n*-Si und Pb wurden die erhaltenen Stromdichten von *p*-Si für die galvanostatischen Messungen angelegt.
Bei der Reduktion zu Milchsäure kann die höchste Selektivität für Pb (grüner Graph) erzielt werden. Bei -2,86 mA cm^{-2} konnten $(33{,}9 \pm 3{,}6)$ % zu LA umgesetzt werden. Jedoch sinkt die Selektivität bei positiveren Stromdichten (-0,5 mA cm^{-2}) auf $(20{,}6 \pm 0{,}3)$ %.
Ein ähnlicher Verlauf, wie für die Pb-Elektrode, zeigt sich für *n*-Si (blauer Graph). Durch das Anlegen negativer Stromdichten und somit negativen Potentialen, verhält sich die *n*-Halbleiterelektrode durch die Ausbildung der Akkumulationsschicht wie ein Metall, siehe Kapitel 2.1.3. Bei *n*-Si steigen die Effizienzen von $(15{,}45 \pm 2{,}8)$ % bei -0,5 mA cm^{-2} auf $(29{,}8 \pm 1{,}5)$ % bei -2,86 mA cm^{-2}. Somit ergibt sich für beide Elektroden ein Anstieg von etwa 15 % mit abfallender Stromdichte. Dass sich die *n*-Si-Elektrode metallisch und nicht wie ein Halbleiter verhält, zeigt sich, wenn die FE's von *p*-Si betrachtet werden.
Der Verlauf des roten Graphs unterscheidet sich dahingehend, dass lediglich ein Anstieg von ungefähr 7 % mit zunehmend negativen Stromdichten erhalten wird. Wird die Elektrode mit 10 % relativer Lichtintensität der weißen LED bestrahlt liegt die faradaysche Effizienz für Milchsäure als Produkt bei $(18{,}4 \pm 1{,}8)$ % und für 100 % Intensität bei $(25{,}3 \pm 1{,}4)$ %.

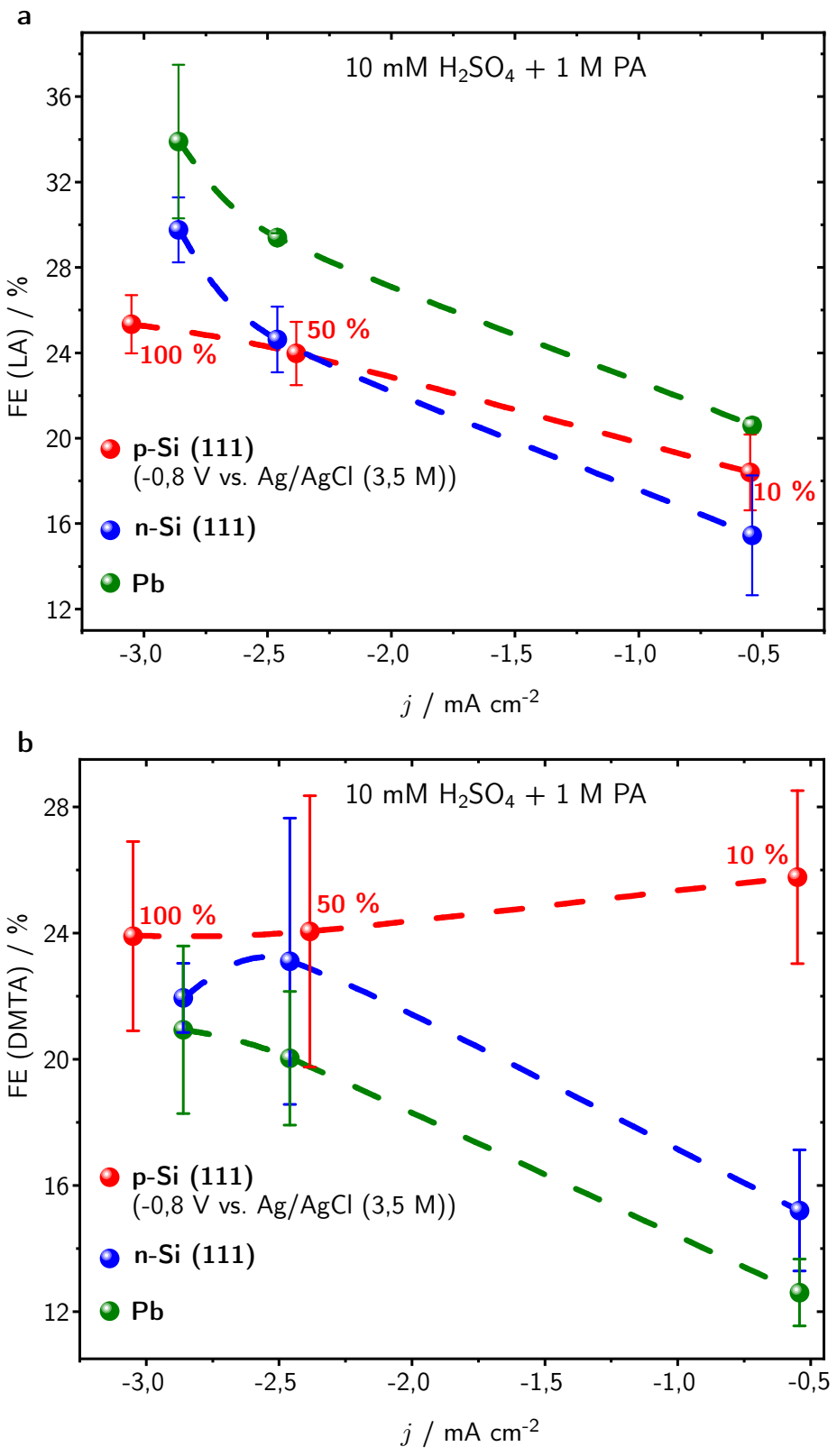

Abbildung 4.9: Auftragung der berechneten faradayschen Effizienzen gegen die Stromdichte j. Die FE's für Milchsäure sind in **a** dargestellt, die von DMTA in **b**. In Rot ist jeweils der Verlauf von p-Si zu sehen. Über den aufgetragenen Punkten steht die Lichtintensität, welche während der Messung verwendet wurde. Für alle p-Si Messungen wurden -0,8 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) angelegt. Die erhaltenen Stromdichten wurden für die dunkel Messungen, n-Si (blauer Graph) und Pb (grüner Graph) verwendet.

Betrachtet man Abbildung 4.9**b**, wird deutlich, dass sich *n*-Si unter Akkumulationsbedingungen anders verhält als *p*-Si unter Bestrahlung. Dargestellt sind die berechneten faradayschen Effizienzen für die Umsetzung zu 2,3-Dimethylweinsäure.
Für die elektrochemischen Messungen steigt die Effizienz bei negativer werdender Stromdichte. Die Änderung bei Pb beträgt 8 %, der höchste Wert wird für -2,86 mA cm^{-2} mit $(20{,}9 \pm 1{,}1)$ % erreicht.
n-Si zeigt den geringsten Wert bei positiveren Stromdichten. Erkennbar ist, dass die faradayschen Effizienzen steigen je negativer die angelegte Stromdichte während der Messung war. Allerdings wird hier bei -2,46 mA cm^{-2} ein Maximum von $(23{,}1 \pm 4{,}5)$ % erhalten und der höchste Wert wird nicht für die niedrigste Stromdichte erreicht. Im Vergleich zu den anderen Punkten wird bei diesem Wert ein höherer Fehlerbalken angezeigt. Allgemein liegen bei den faradayschen Effizienzen von DMTA größere Fehlerbalken vor. Im Gegensatz zur Milchsäure waren die Konzentrationen von DMTA im Elektrolyten deutlich geringer. Die Analysen mit der HPLC wurden dadurch erschwert und die Standardabweichungen größer. Die Standardabweichung aller Messpunkte ergab sich durch die fünfmalige Wiederholung der jeweiligen Messungen. Es wurde darauf geachtet, dass die Präparation, der Aufbau und die Potentialverläufe sich nicht signifikant veränderten. Jedoch konnte nicht verhindert werden, dass einzelne Messpunkte eine größere Abweichung haben.
Im Vergleich zu den metallischen Elektroden, verhält sich die *p*-Si-Elektrode entgegengesetzt. Mit steigender Lichtintensität und somit negativeren Stromdichten, sinken die faradayschen Effizienzen. Allerdings nur um etwa 2 %. Über einen Bereich von 2,5 mA cm^{-2} bleiben die berechneten Effizienzen für den Halbleiter nahezu konstant. Diese Ergebnisse korrelieren gut mit der Annahme, dass die faradayschen Effinzienzen von Halbleitern weniger durch die Stromdichte verändert werden.[45]
In Abbildung 4.9**b** ist auch zu erkennen, dass die Bildung des Dimers bei positiveren Strömen gegenüber der Milchsäure bevorzugt wird. Für die metallischen Elektroden hingegen ist die Selektivität für das Dimerprodukt bei positiven Strömen sehr gering. Ausgangskonzentration der Brenztraubensäure für die Messung betrug 1 M. Somit sollte die Bildung von DMTA eher stattfinden als bei niedrigeren Konzentrationen.
Bei Betrachtung der Reaktionsgleichung, Abbildung 2.7, lässt sich erkennen, dass für das Dimer zwei Moleküle bei der Reduktion reagieren müssen, bei der Bildung

von Milchsäure hingegen nur eins. Das kann bei höheren Konzentrationen gewährleistet werden.[64]

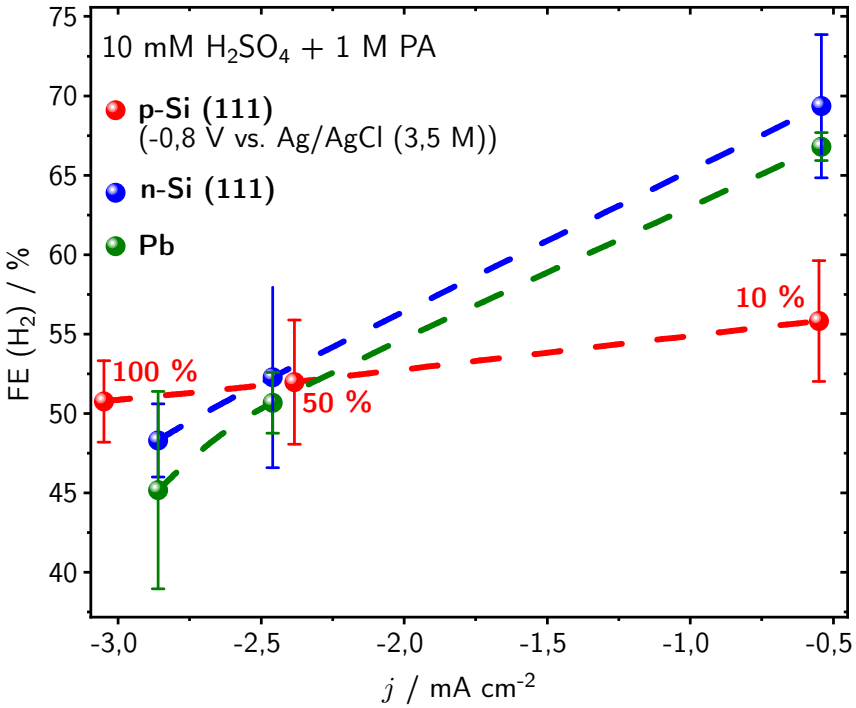

Abbildung 4.10: Auftragung der faradayschen Effizienzen für Wasserstoff. Da die Wasserstoffkonzentration nicht analytisch bestimmt werden konnten, wurden sie aus den Effizienzen für LA und DMTA bestimmt: $FE(H_2) = 100 - FE(LA) - FE(DMTA)$. Das ergibt sich aus der Annahme, dass Brenztraubensäure während der Messung zu 100 % reduziert wird.

Neben Milchsäure und 2,3-Dimethylweinsäure entsteht als drittes Produkt Wasserstoff bei der Reduktion der Brenztraubensäure. Der Anteil des Wasserstoffs wurde jedoch nicht analytisch gemessen. Auf Grund des Versuchsaufbaus war das nicht möglich. Wird allerdings angenommen, dass Brenztraubensäure, wie in der Reaktionsgleichung 2.7 beschrieben, zu 100 % reduziert wird, kann der Anteil des Wasserstoffs berechnet werden:

$$FE(H_2) = 100 - FE(LA) - FE(DMTA). \tag{4.13}$$

In Abbildung 4.10 sind die danach berechneten faradayschen Effizienzen für Wasserstoff für die drei Elektroden dargestellt.
Da bei der photoelektrochemischen Reduktion von Brenztraubensäure deutlich

mehr DMTA produziert wurde, ist der Anteil an Wasserstoff geringer als für die Reduktionen im Dunkeln. Besonders bei den positiveren Stromdichten kann angenommen werden, dass weniger Wasserstoff bei der *p*-Si-Elektrode produziert wird als bei *n*-Si und Pb.

Der Unterschied zwischen der elektrochemischen und der photoinduzierten Reduktion von Brenztraubensäure wird bei einer Konzentration von 1 M PA deutlich. Um den Einfluss von Halbleiterelektroden auf die Reaktion bei kleineren Konzentrationen festzustellen, wurden Konzentrationen von 300 mM und 30 mM ebenfalls untersucht. Der Einfluss auf die (photo)elektrochemischen Eigenschaften der Konzentrationen wurde bereits im vorherigen Kapitel in Abbildung 4.4 dargestellt.
In den Abbildungen 4.11 und 4.12 sind die faradayschen Effizienen für Milchsäure, DMTA und Wasserstoff für 300 mM und 30 mM gezeigt. Die Effizienzen von Wasserstoff wurden, wie für 1 M PA, aus den Effizienzen der anderen beiden Produkte berechnet. Das geschah unter der Annahme, dass die Brenztraubensäure vollständig reduziert wird.
Die Stromdichten, mit denen die *n*-Si sowie die Pb-Elektrode gemessen wurden, wurden über die potentiostatischen Messungen von *p*-Si erhalten. Anhand der LSV's bei verschiedenen Konzentrationen 4.4 ist zu erkennen, dass die Reduktion bei abnehmender Konzentration zu negativeren Potentialen verschoben ist. Daher wurde für die *p*-Si-Elektrode für 300 mM -1,2 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) gewählt und für 30 mM -2 V vs. Ag/AgCl (3,5 M). Für 300 mM Brenztraubensäure wurden 100 %, 50 %, 10 % und 5 % relative Lichtintensität verwendet. Zusätzlich zu diesen wurden für 30 mM die relativen Lichtintensitäten von 75 % und 25 % gemessen.
Im Gegensatz zu den 1 Molaren Untersuchungen fällt auf, dass der Trend der faradayschen Effizienzen für die drei Elektroden bei kleineren Konzentrationen sehr ähnlich ist. Bei 300 mM wird mit negativerer Stromdichte die Entwicklung von Milchsäure erhöht. Die erhaltenen Effizienzen liegen dabei für die drei Elektroden zwischen 46 % und 52 % bei negativen Stromdichten. Für die Reduktion von 30 mM Brenztraubensäure können ebenfalls faradaysche Effizienzen für Milchsäure von bis zu 60 % erzielt werden

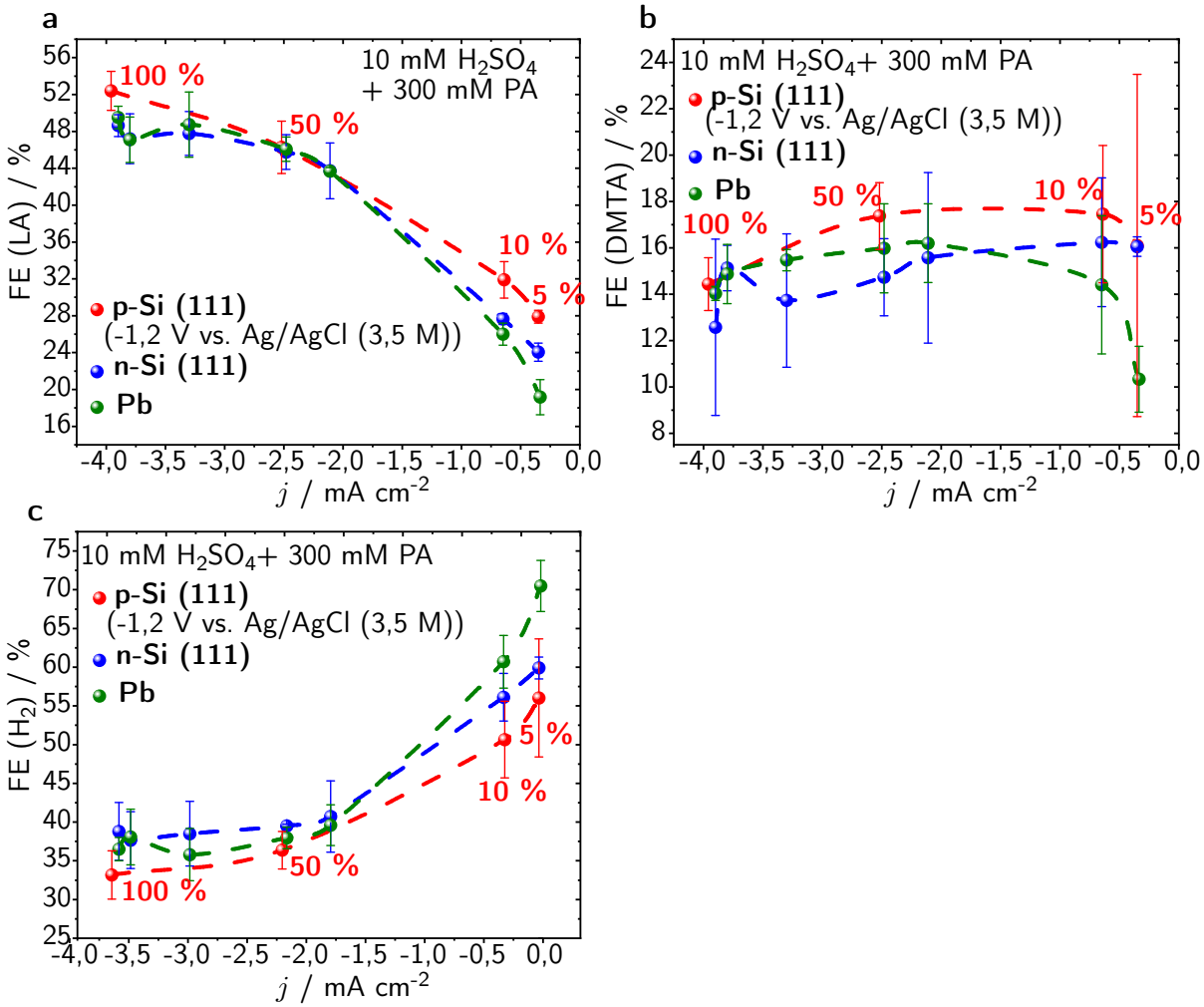

Abbildung 4.11: Faradaysche Effizienzen für 300 mM Brenztraubensäure in 10 mM H_2SO_4. **a** zeigt die Wirkungsgrade für Milchsäure, **b** für DMTA und **c** die berechneten für Wasserstoff. Alle Messungen wurden 1 h lang durchgeführt, außer bei -0,35 mA cm^{-2}, diese Messungen wurden 2 h lang durchgeführt. Das *p*-Si (roter Graph) wurde bei -1,2 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) bei verschiedenen Lichtintensitäten gemessen. Das Potential von -1,2 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) liegt im Bereich der Strombegrenzung, siehe Abbildung 4.4 (grüner Graph). Die erhaltenen Stromdichten wurden zur Messung der *n*-Si und der Pb-Elektroden verwendet.

Für DMTA sinken die faradayschen Effizienzen und bei einer Ausgangskonzentration von 30 mM Brenztraubensäure wird nahezu kein DMTA produziert.
Das lässt sich mit dem Reaktionsmechanismus beschreiben und damit, dass DMTA das Produkt der Dimerisierung ist. Bei der Dimerisierung müssen sich jeweils zwei Moleküle zur selben Zeit an der Elektrodenoberfläche aufhalten, um miteinander reagieren zu können. Das ist bei höheren Konzentrationen gegeben. Die Hydrierung zu Milchsäure wird durch eine höhere Protonenentwicklung und somit durch niedrigere PA-Konzentrationen begünstigt.[64]
Im Gegensatz zu den Effizienzen für die 1 M Konzentration werden bei den geringeren Konzentrationen wenige Unterschiede zwischen der elektrochemischen und der photoelektrochemischen Reduktion von Brenztraubensäure sichtbar. Dieses Verhalten bei niedrigen Konzentrationen, welches im Widerspruch mit der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Hypothese steht, lässt sich auf zwei Faktoren zurückführen.
Erstens ändert sich bei unterschiedlichen Stromdichten bei niedrigen Konzentrationen die Oberflächenkonzentration von Reaktanten und Zwischenprodukten.
Zweitens ändert sich auch der präexponentielle Faktor A (siehe Gleichung 2.4), der vom Grad der Bedeckung abhängt.
Diese beiden Faktoren beeinflussen die Kinetik der Reaktion, die durch photogenerierte Elektronen (n) in dem p-Halbleiter vorangetrieben wird. Für die Umwandlung bei hoher Oberflächenkonzentration der Reaktanten kann die Kinetik durch die Stromdichte für die Halbleiterelektrode als

$$j_\mathrm{n} = zek_\mathrm{n} n_\mathrm{s}^\alpha \Gamma_\mathrm{O}^\beta \tag{4.14}$$

beschrieben werden. z ist die Anzahl der übertragenen Elektronen, e die Elementarladung, k_n die Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransferprozess, n_s ist die Oberflächenkonzentration der Elektronen. Γ_O^β beschreibt die Oberflächenkonzentration der Elektronenakzeptorspezies. O gibt an, dass es sich auf die oxidierte Spezies bezieht und α und β sind die Reaktionsordnungen in Bezug auf Elektronen und Elektronenakzeptorspezies. Die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers wird durch die Bestrahlung nicht beeinflusst. k_n ist unabhängig von dem angelegten Potential oder der angelegten Stromdichte.

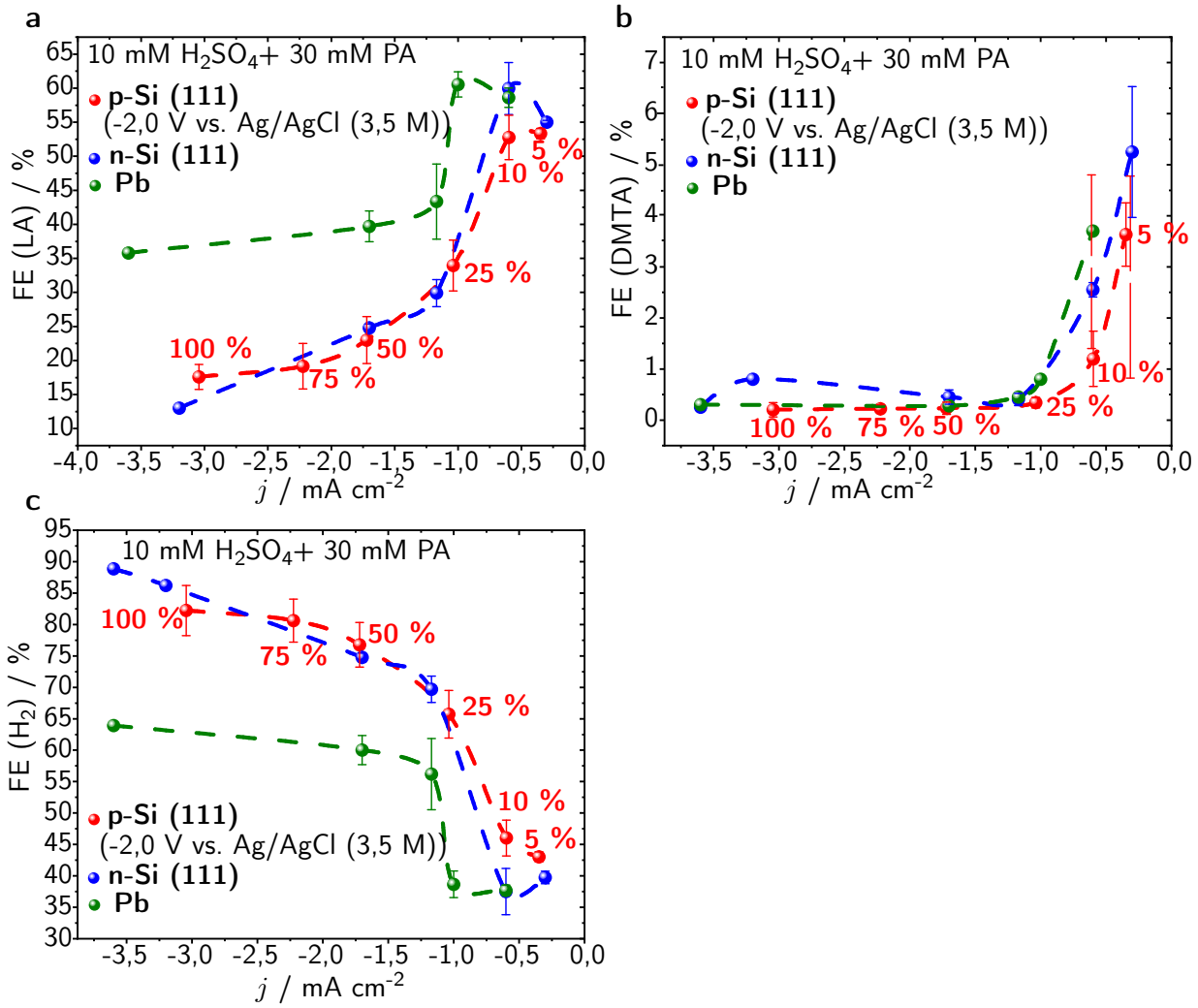

Abbildung 4.12: Messungen der faradayschen Effizienz für eine 30 mM Brenztraubensäurekonzentration. In Rot sind die *p*-Si-Werte dargestellt, die bei -2 V gegen Ag/AgCl (3,5 M) mit verschiedenen LED-Intensitäten gemessen wurden: 100 %, 75 %, 50 %, 25 %, 10 % und 5 %. Die erhaltenen Stromdichten wurden für die Messungen der *n*-Si und der Pb-Elektroden verwendet. Die Messungen dauerten 1 h, bei -0,6 und -0,3 mA cm^{-2} wurden die Messungen 2 h durchgeführt, um eine höhere Konzentration der Produkte zu erreichen.

Die Situation ist bei metallischen und Halbleitern und Akkumulationsbedingungen anders. Die Stromdichte j_m für Metalle wird beschrieben durch:

$$j_\mathrm{m} = zek_\mathrm{m}\Gamma_\mathrm{O}^{\beta}. \tag{4.15}$$

Die Oberflächenkonzentration der Ladungen und die vorexponentielle Konstante werden unter der Geschwindigkeitskonstante k_m subsumiert. Aufgrund des Potentialabfalls in der Doppelschicht hängt die Geschwindigkeitskonstante für Metall-

elektroden vom angelegten Potential ab.

Diese Annahmen für den Unterschied zwischen den unterschiedlich berechneten Geschwindigkeitskonstanten und den Einfluss auf die Selektivität können jedoch nur erfüllt werden, wenn sich der Halbleiter nahezu ideal verhält. Bei niedrigen Brenztraubensäurekonzentrationen wird es unwahrscheinlicher, dass die Annahme einer konstanten relativen Oberflächenkonzentration der reaktiven Spezies (PA und Zwischenprodukte) bei unterschiedlichen Stromdichten erfüllt wird. Bedeckungsvariationen können sowohl zu Änderungen der Aktivierungsenergie als auch der Entropie führen. In ähnlicher Weise kann sich bei sehr niedrigen Konzentrationen der Präexponentialfaktor ändern. Diese Änderungen können durch die sogenannte Konfigurationsentropie beschrieben werden.[125] Die Konfigurationsentropie beschreibt einen Teil der Entropie, welcher sich auf diskrete repräsentative Positionen der sich bildenden Teilchen bezieht, d.h. auf alle möglichen Konfigurationen oder Teilchenpositionen eines Systems. Bedeckungsänderungen bringen Konfigurationsentropiebeiträge mit sich, die die dissoziative Adsorption von Reaktanten an überfüllten katalytischen Oberflächen behindern können.

Eine höhere Wasserstoffentwicklung bei niedrigen Konzentrationen kann zusätzlich die Oberfläche des Halbleiters und die Oberflächenkonzentration beeinflussen.

Konzentrationen von mehr als 1 M Brenztraubensäure wurden in dieser Arbeit aus folgenden Gründen nicht berücksichtigt. Zum einen aufgrund der begrenzten Analyse sehr hoher Konzentrationen in der HPLC. Zum anderen waren höher konzentrierte Lösungen viskoser und zeigten eine deutliche Gelbverfärbung, was in Kombination mit der Bestrahlung durch den Elektrolyten die photoelektrochemischen Messungen beeinflusst hätte.

4.1.3 Zusammenfassung - Reduktion von Brenztraubensäure

In den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 wurden die Selektivitäten für die Reduktion der Brenztraubensäure an drei unterschiedlichen Materialien näher untersucht. In 4.1.2 wurden die drei Systeme:

1. *p*-Typ Siliziumelektroden für die photokatalytische Reduktion,
2. *n*-Typ Siliziumelektroden für die Reduktion im Dunkeln mit gleicher Oberflächenbeschaffenheit,
3. die von Martin *et al.* genauer untersuchte Bleielektrode als Referenz[61,66,67]

miteinander verglichen. Einen derartigen direkten Vergleich zwischen photoelektrokatalytischer und elektrokatalytischer Reduktion ließ sich in der Literatur zuvor nicht finden. Es wurde festgestellt, dass die *n*-Si-Elektrode, bei negativen Potentialen, metallisches Verhalten aufweist. Die faradayschen Effizienzen von *n*-Si und Pb zeigten ähnliche Verläufe mit steigenden negativen Stromdichten, dargestellt in Abbildung 4.9.
Besonders für eine Ausgangskonzentration von 1 M wurde festgestellt, dass die Bildung der Dimethylweinsäure im Fall der Halbleiterelektrode hohe Effizienzen im Gegensatz zu den metallischen Elektroden aufweist, ebenfalls in Abbildung 4.9 zu sehen. Auch wurde gezeigt, dass die faradayschen Effizienzen für LA und DMTA für das *p*-Si bei einer hohen Brenztraubensäurekonzentration weniger stark mit steigender negativer Stromdichte beeinflusst werden. Sie zeigten nahezu lineare Verläufe über einen breiten Stromdichtenbereich. Somit konnten diese Beobachtungen die zuvor aufgestellte Annahme, dass die faradayschen Effizienzen elektrochemischer Reaktionen an belichteten Halbleitern weniger stark von der Stromdichte abhängen, bestätigt werden. Diese Ergebnisse können positive Schlussfolgerungen für die Entwicklung von neuartigen selektiven Prozessen an Halbleiterelektroden haben.

4.2 NiO_x basierte Photokathoden für die katalytische Sauerstoffreduktion

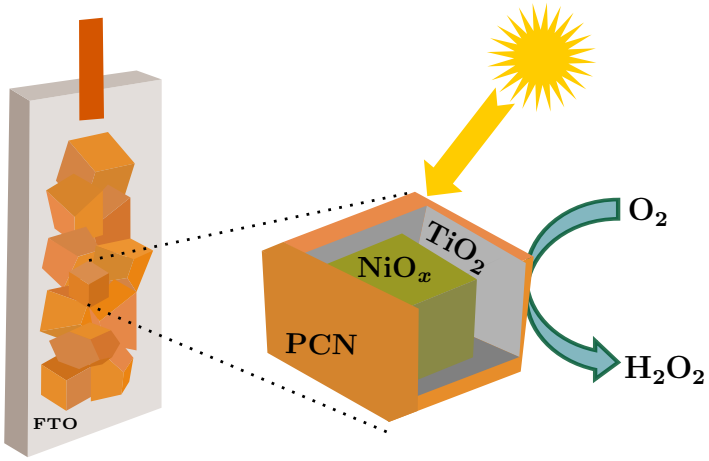

Abbildung 4.13: Schematische Darstellung einer NiO_x-TiO_2-PCN-Elektrode auf FTO und deren Anwendung bei der Reduktion von Sauerstoff unter Sonnenlicht.

In Abbildung 4.13 ist eine Nickeloxid-Kohlenstoffnitrid Photokathode und deren Anwendung schematisch dargestellt. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, sind besonders PCN-Materialien vielversprechende Photokatalysatoren. Da jedoch bisher der Forschungsschwerpunkt auf Photoanoden lag, wurden in dieser Arbeit Photokathoden näher untersucht.

In Kapitel 2.2.2 ist NiO_x als etablierter Halbleiter für Kathoden aufgeführt worden. Für die Möglichkeit sichtbares Licht zu verwenden, werden in diesem Kapitel NiO_x-PCN-Hybridelektroden näher betrachtet. Dabei agiert NiO_x als Lochkollektor. Eine TiO_2-Zwischenschicht auf dem NiO_x soll zusätzlich zwei Vorteile bringen. Zum einen bildet sich zwischen NiO_x und TiO_2 ein p-n-Übergang aus, welcher die Eigenschaften der Halbleitermaterialien verbessern kann. Zum anderen ist bekannt, dass sich PCN gut auf TiO_2 abscheiden lässt und so ein höherer Betrag auf der Elektrode sein sollte.[80,81]

Es werden vier unterschiedliche Elektroden näher betrachtet. Deren Herstellung wurde in Kapitel 3.1.3 beschrieben.

In Abschnitt 4.2.1 werden die Oberflächenstrukturen sowie die optischen Eigenschaften näher untersucht und beschrieben. Die photo(elektro)chemischen Messungen werden im Abschnitt 4.2.2 diskutiert. Die jeweiligen Untersuchungen wurden

für die vier unterschiedlichen Elektroden durchgeführt, um den jeweiligen Einfluss von TiO_2 und PCN zu betrachten.
Wie in Abbildung 4.13 dargestellt, sollen die entwickelten Elektroden für die Entwicklung von Wasserstoffperoxid genutzt werden. In Kapitel 2.2.2 wurde die erfolgreiche Wasserstoffperoxidentwicklung in Systemen mit PCN-Photoanoden beschrieben. Der Vorteil einer Photokathode besteht darin, dass H_2O_2 getrennt von der Gegenelektrode erzeugt werden kann und die parallele Oxidation von H_2O_2 vermieden werden kann. In Abschnitt 4.2.3 werden die entwickelten Elektroden hinsichtlich ihrer Aktivität für die Entwicklung von Wasserstoffperoxid unter sichtbarem Licht untersucht.

4.2.1 Optische und oberflächenspezifische Analysen

In Kapitel 3.1.3 ist die Herstellung der vier NiO_x-basierten Elektroden beschrieben. Die so neu entwickelten Elektroden wurden zunächst mit einem Elektronenmikroskop näher beschrieben. In Abbildung 4.14 sind die REM-Bilder der Elektroden dargestellt. Die Bilder **a-d** zeigen einen größeren Bereich, **e-h** zeigen einen vergrößerten Teil der Elektrodenoberfläche.

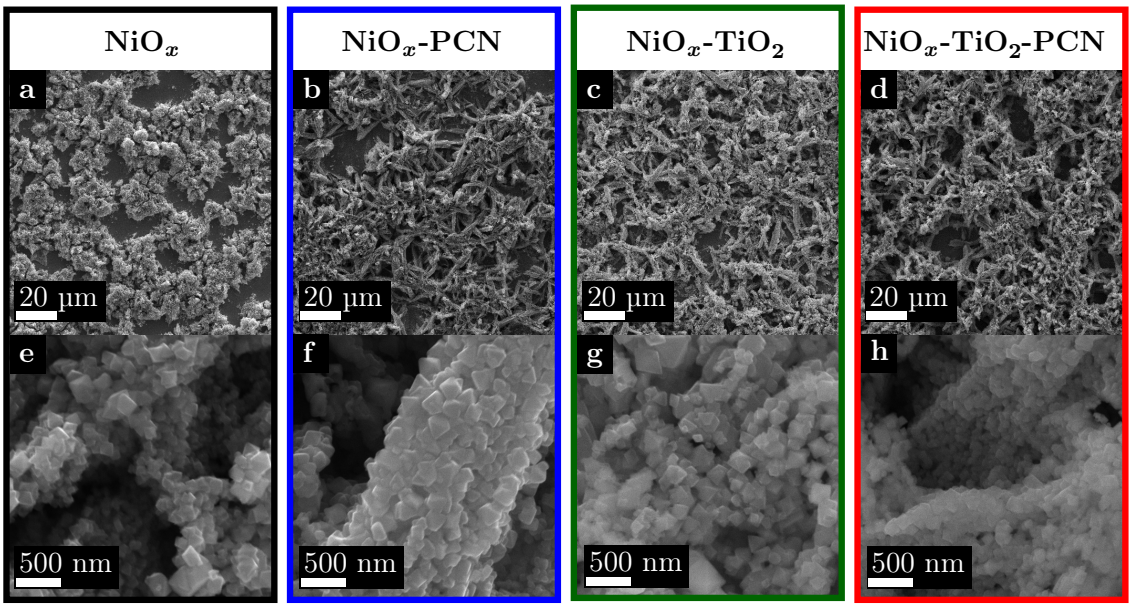

Abbildung 4.14: REM-Bilder der vier Elektroden, NiO_x, NiO_x-PCN, NiO_x-TiO_2, NiO_x-TiO_2-PCN. Pro Elektrode wurden Bilder mit zwei verschiedenen Vergrößerungen aufgenommen, die Skalenbalken sind mit 20 µm (**a-d**) und 500 nm (**e-h**) gekennzeichnet.

Die schwarz umrandeten Bilder (Abbildung 4.14**a** und **e**) zeigen die Elektrode mit NiO_x vor der Auftragung von PCN und TiO_2. Die Inseln in **a** deuten darauf hin, dass das NiO_x keinen homogenen Film auf dem FTO-Glas bildet. Die unebene Schicht kann durch die Auftragung mittels *dip coating* entstanden sein. Wird der betrachtete Abschnitt vergrößert (**e**) lassen sich kristalline Strukturen erkennen. Die daraus bestimmte mittlere Partikelgröße liegt für diese Elektrode bei 120 nm. Über das *dip coating* Verfahren wurden größere Partikelgrößen erhalten als in der Literatur angegeben wird. Li *et al.* haben über die Rakel Methode (engl.: *doctor blade method*) Partikelgrößen von 16 nm synthetisiert.[103]

Bei der Abscheidung des PCNs bilden sich auf der NiO_x-Oberfläche faserartige Strukturen, welche in Abbildung 4.14**b** zu sehen sind. Auch in den Bilder **c** und

d sind diese Strukturen erkennbar. Die Veränderung der NiO_x-Oberfläche kann durch die erneute Kalzinierung bei 450 °C entstehen. In **f** bis **h** sind die vergrößerten REM-Bilder nach der Auftragung von PCN und TiO_2 gezeigt. Die kristalline Struktur der NiO_x-Partikel hat sich nicht durch die Kalzinierung verändert. Die mittlere Partikelgröße, bestimmt über die REM-Bilder Abbildung 4.14, für die NiO_x-PCN-Elektrode liegt bei 135 nm. Die Vergrößerung der Partikel kann von der erneuten Kalzinierung kommen. Auch kann es sein, dass das PCN sich um die NiO_x-Partikel legt und somit die Partikel vergrößert. Es kann angenommen werden, dass die Struktur maßgeblich durch das NiO_x bestimmt wird. Das PCN sowie das TiO_2 ummanteln wahrscheinlich die Kristalle, ändern jedoch die innere Struktur nicht, was bei den vergrößerten Bildern in der unteren Reihe sichtbar wird.
Da alle Elektroden kristalline Strukturen aufweisen, erfolgte eine nähere Untersuchung mittels Röntgenbeugung. In Abbildung 4.15 ist das XRD-Muster der Elektroden und eines FTO-Glases als Referenz dargestellt.

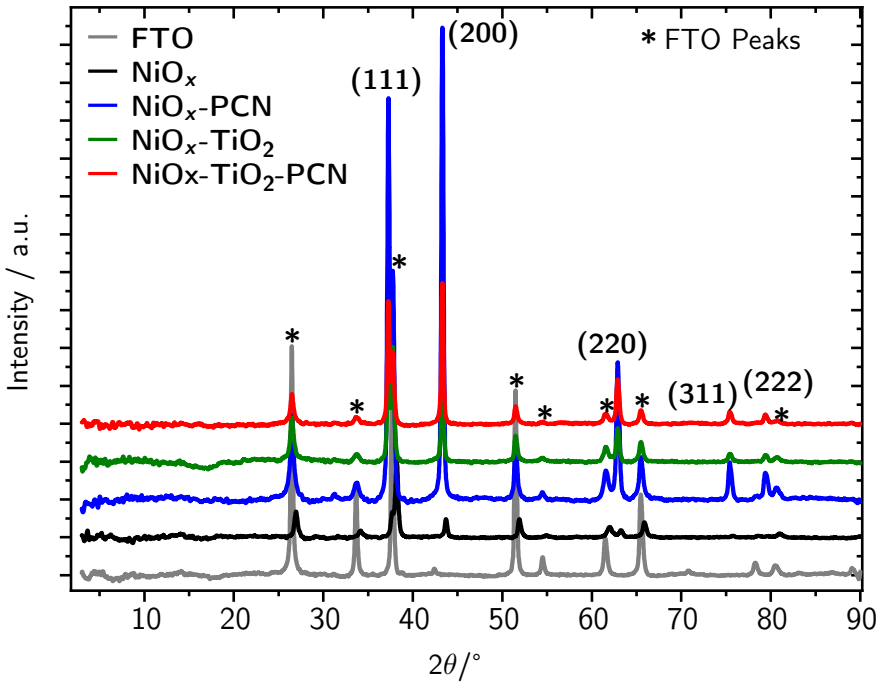

Abbildung 4.15: XRD Reflexionen der Photoelektroden. Da die photoaktiven Filme auf Zinnoxid Glas aufgetragen sind, wurde auch ein XRD Spektrum von FTO gemessen, in grau dargestellt. Die zum FTO zugehörigen Reflexionen sind mit Sternchen markiert. Die Peaks von NiO_x sind mit den (hkl) Ebenen gekennzeichnet.

Das Muster des FTO's ist in grau abgebildet, die Reflexionen die vom Zinnoxid ausgehen liegen bei 26,46 ° (110), 33,68 ° (101), 37,68 ° (200), 51,48 ° (211), 61,52 °

(310), 65,6 ° (301), 78,24 ° (321) und 80,58 ° (222).[126,127] Diese Reflexionen sind mit einem Sternchen markiert.

Wird das XRD-Muster für NiO_x betrachtet, welches in Schwarz dargestellt ist, sind die charakteristischen Peaks für NiO_x erkennbar. Die beiden intensivsten Peaks bei $2\,\theta$ ∼37,5 ° und ∼43,7 ° lassen sich der (111) beziehungsweise der (200) Ebene zuordnen. Der Peak der (220) Ebene liegt bei $2\,\theta$ ∼63,3 °, der für die (311) bei ∼75,8 ° und der (222) Peak ist bei ∼78,7 ° zu sehen, jedoch alle mit geringer Intensität. Die (311) und (222) Peaks haben bei den Elektroden mit PCN und TiO_2 eine höhere Intensität. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass nach erneuter Kalzinierung des NiO_x sich die kristalline Struktur weiter ausbildet. Die Unterschiede in den Intensitäten der erhaltenen Peaks und Verschiebungen der Thetawerte lassen sich allerdings auch auf die unterschiedlichen Beschaffenheiten der einzelnen Elektroden zurückführen.

In Abbildung 3.1 sind Bilder der vier Elektroden dargestellt. Es fällt auf, dass die Elektroden mit einer PCN-Schicht eine andere Farbe aufweisen. Die NiO_x-Elektrode als auch die Elektrode mit TiO_2 als oberste Schicht haben hingegen die gleiche Farbe.

Bei dem *dip coating* Prozess für die TiO_2-Schicht wurde die Elektrode mit einer sehr geringen Geschwindigkeit aus der Lösung gezogen, weswegen sich nur eine dünne Schicht auf dem NiO_x gebildet hat. Um zu überprüfen, ob sich TiO_2 wirklich auf der Elektrode abgeschieden hat, wurden EDX-Messungen durchgeführt. Die Analysen wurden für NiO_x-TiO_2 und NiO_x-TiO_2-PCN an den in Abbildung 4.16 gekennzeichneten Stellen aufgenommen. Für die NiO_x-TiO_2-Elektrode ist die EDX-Analyse in Tabelle 4.1 dargestellt, die für die NiO_x-TiO_2-PCN-Elektrode in Tabelle 4.2. Bei beiden Elektroden kann Titan an unterschiedlichen Stellen nachgewiesen werden. Wie angenommen ist der Anteil an Titan im Gegensatz zu Nickel deutlich geringer. Die Ionenverhältnisse sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 ebenfalls angegeben.

Die Analyse des PCN's ist hingegen mittels EDX nicht möglich, da sowohl Stickstoff als auch Kohlenstoff in der Umgebung vorkommen und somit immer mit analysiert werden. Zwischen den beiden Elektroden kann lediglich ein Anstieg des Kohlenstoffanteils gemessen werden. Dieser kann allerdings auch auf die Durchführung

der Messungen zurückzuführen sein (Tabelle 4.2).

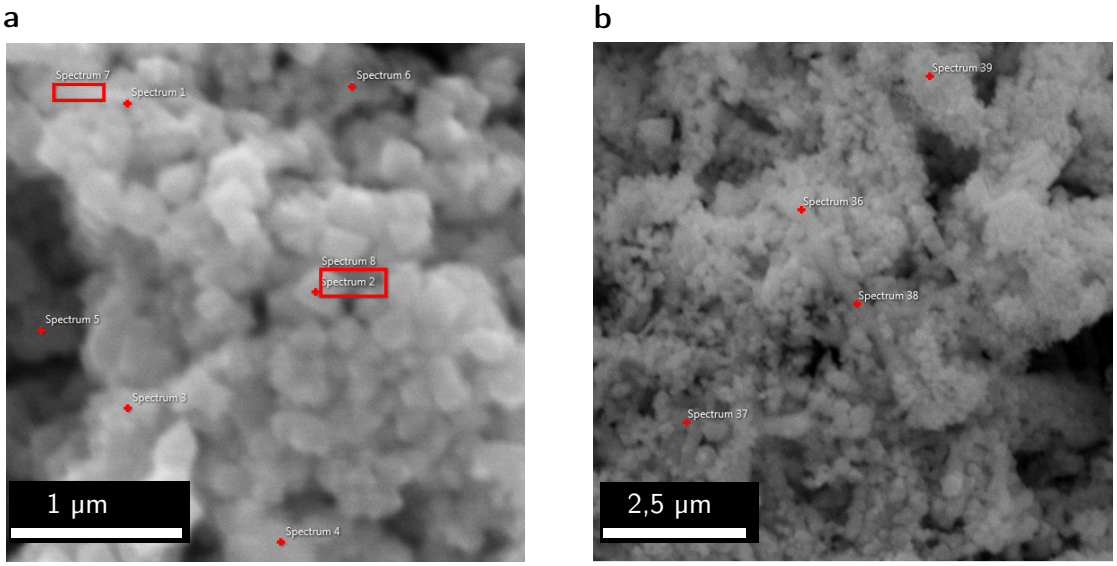

Abbildung 4.16: Bild **a** zeigt die Oberfläche der NiO_x-TiO_2-Elektrode, **b** die der NiO_x-TiO_2-PCN-Elektrode. Die EDX-Analysen wurden zum einen an den rot markierten Punkten als auch in dem Bereich der roten Vierecke aufgenommen.

Tabelle 4.1: EDX-Analyse der NiO_x-TiO_2-Elektrode. Die Punkte an denen die Spektren aufgenommen wurden sind in Abbildung 4.16**a)** dargestellt. Die Elementaranalysen sind in Atom % angegeben, ebenfalls die Ionenverhältnisse von Ti und Ni.

Spektrum Label	**C**	**O**	**Ti**	**Ni**	**Ti:Ni**
Spektrum 1	22,5	52,55	0,75	24,2	0,031
Spektrum 2	30,93	42,38	0,46	26,23	0,018
Spektrum 3	24,2	47,29	0,88	27,63	0,032
Spektrum 4	23,92	46,13	0,77	29,19	0,026
Spektrum 5	19,4	30,56	1,15	48,9	0,024
Spektrum 6	22,96	47,06	0,99	28,99	0,034
Spektrum 7	14,59	53,36	1,04	31,01	0,034
Spektrum 8	22,22	47,69	0,68	29,41	0,023

Tabelle 4.2: EDX Elementaranalyse und Ionenverhältnisse von Ti zu Ni in Atom % für die NiO_x-TiO_2-PCN-Elektrode. Die Spektren wurden an den in Abbildung 4.16**b** gekennzeichneten Punkten aufgenommen.

Spektrum Label	**C**	**N**	**O**	**Ti**	**Ni**	**Ti:Ni**
Spektrum 36	12,32	3,25	30,96	0,41	53,06	0,008
Spektrum 37	12,76	4,38	26,48	0,44	55,94	0,008
Spektrum 38	9,35	3,8	23,01	0,43	63,4	0,007
Spektrum 39	10,17	6,55	27,22	0,42	55,64	0,008

Da ein Nachweis von PCN mittels EDX nicht möglich ist, wurden FTIR Spektren der Materialien aufgenommen. Hierfür wurden die auf FTO aufgetragenen Schichten abgekratzt und das Pulver mit KBr vermischt. In Abbildung 4.17 sind die Messungen dargestellt.

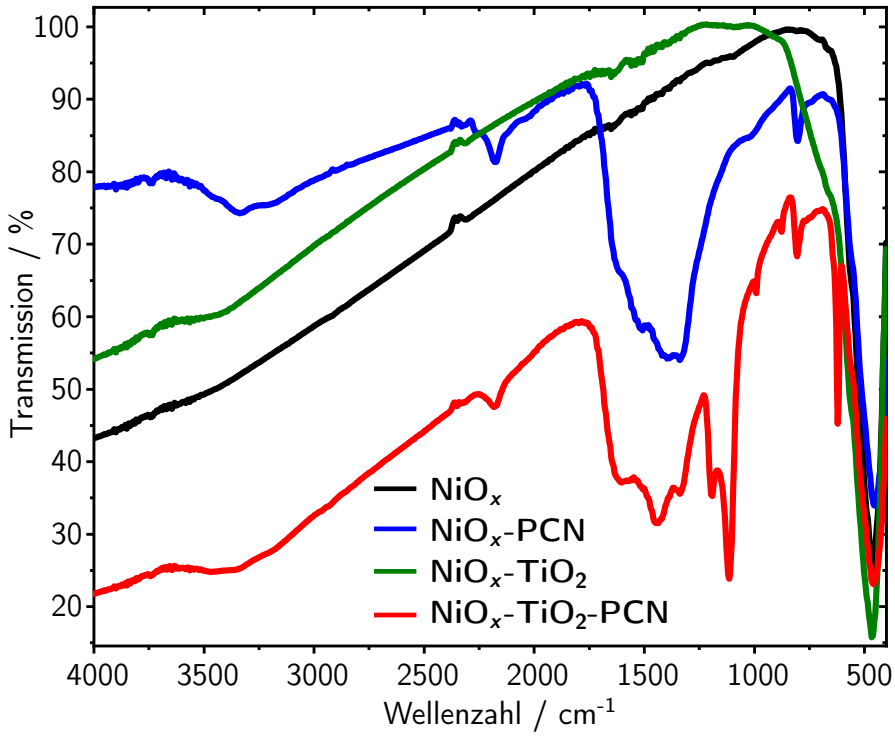

Abbildung 4.17: FTIR-Spektren der vier Proben. Für die Messungen wurden die hergestellten Filme von den FTO-Gläsern abgekratzt und mit KBr gemischt vermessen.

Im Gegensatz zu den NiO_x und NiO_x-TiO_2 Spektren zeigen die FTIR-Spektren der PCN-Proben den typischen Fingerabdruck von PCN-basierten Materialien im Bereich von 1200 bis 1700 cm^{-1}. Der Bereich kann maßgeblich den ν(C-NH-C)

und ν(C=N) Streckschwingungen zugeordnet werden. Der Peak bei 800 cm^{-1}, welcher ebenfalls typisch für PCN-Materialien ist, entspricht dem Triazinring Atmungsmodus.[128,129] Im Bereich 2150-2175 cm^{-1} sind ν(C≡N) Schwingungen und bei 3450 cm^{-1} die Streckschwingungen von NH_x- oder OH-Gruppen vorhanden.

Neben den oberflächenspezifischen Analysen wurden auch die optischen Eigenschaften näher betrachtet. In Kapitel 2.2.2 wurde der positive Effekt von stickstoffreichen Verbindungen auf die optischen Eigenschaften von TiO_2 beschrieben.
Wie TiO_2 absorbiert auch NiO_x nicht im sichtbaren Bereich. Das Auftragen von PCN sollte, durch die kleinere Bandlücke, eine Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich gewährleisten. Um das zu überprüfen wurden unter anderem UV/Vis-Spektren aufgenommen. Die erhaltenen Spektren für die vier Elektroden sind in Abbildung 4.18 dargestellt.

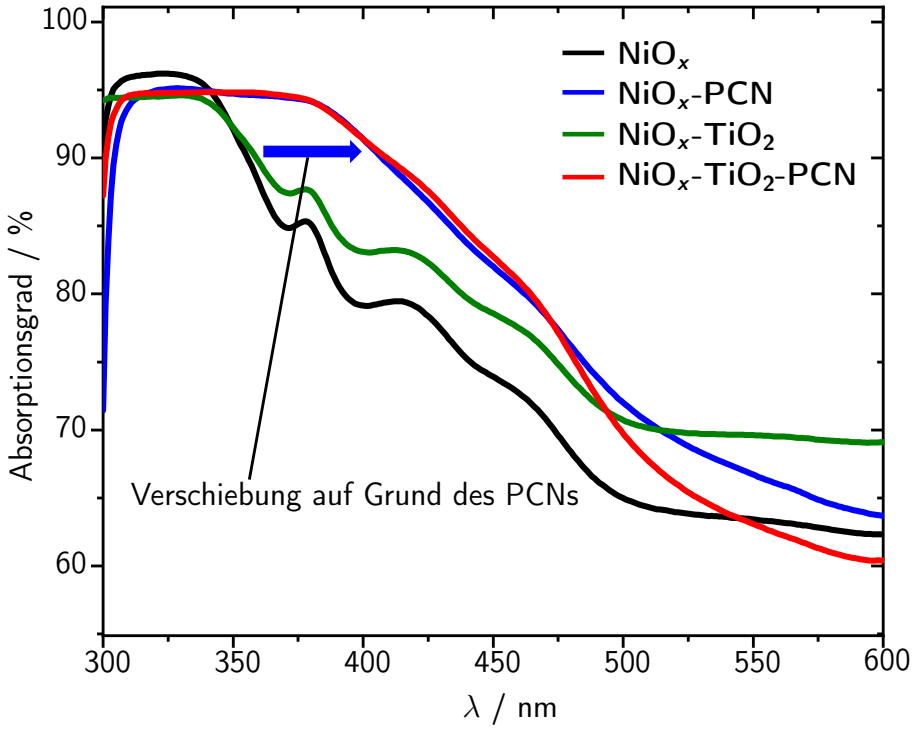

Abbildung 4.18: Darstellung der aufgenommen UV/Vis-Spektren der vier Elektroden: NiO_x (schwarz), NiO_x-PCN (blau), NiO_x-TiO_2 (grün) und NiO_x-TiO_2-PCN (rot). Die Absorptionsgrade der Elektroden sind zwischen 300 nm und 600 nm abgebildet.

In Rot und Blau sind die Spektren der Elektroden mit PCN gezeigt, in Schwarz und Grün die von NiO_x und NiO_x mit TiO_2. Die Elektrode NiO_x-TiO_2 zeigt einen

ähnlichen Absorptionsverlauf wie die NiO_x-Elektrode. Die Elektroden absorbieren das Licht im ultravioletten Bereich mit einem Absorptionskoeffizienten von etwa 95 %, die Absorptionskante liegt bei 340 nm. Im sichtbaren Licht ab 400 nm wird nur noch bis 500 nm Licht effizient absorbiert. Der Absorptionskoeffizient sinkt dabei von 95 % auf 65 %. Allerdings wird die maximale Absorption im sichtbaren Licht für die NiO_x-TiO_2-Elektrode angehoben. Es wird mehr Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbiert als bei der NiO_x-Elektrode. Diese Beobachtung deckt sich mit der Literatur, in der ebenfalls beschrieben wird, dass die NiO_x-TiO_2-Hybridelektroden eine Rotverschiebung im Absorptionsspektrum aufweisen.[113,114] Das blaue sowie das rote Spektrum zeigen die Elektroden welche PCN enthalten. Wie bereits beschrieben, haben die Elektroden mit PCN in Abbildung 3.1 eine gelblich gefärbte Oberfläche. Hieraus resultiert, dass die Elektroden im blauen Bereich des Absorptionsspektrums Licht absorbieren können. Die Spektren der beiden Elektroden zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf, der sich von dem NiO_x Spektrum unterscheidet. Das kann darauf zurückzuführen sein, dass das PCN die optischen Eigenschaften dieser Elektroden dominiert. Die Absorptionskante wird durch die Abscheidung des PCN's zu 380 nm verschoben. Im Vergleich zu den Elektroden ohne PCN lässt sich bis 500 nm eine höhere Absorption nachweisen. Der Absorptionskoeffizient wurde somit durch die Modifizierung mit Harnstoff zum sichtbaren Spektrum verschoben, wie es ebenfalls für TiO_2 von Beránek *et al.* beschrieben wurde.[78–83]

Um die Bandlücken der neu entwickelten Elektroden zu bestimmen, wurden die Proben mit diffuser Reflexionsspektroskopie gemessen. Im Methodenteil, in Abschnitt 3.2.5 ist beschrieben, wie die Spektren gegen die Kubelka-Munk-Funktion umgerechnet werden können. In Abbildung 4.19 sind die einzelnen Bestimmungen der optischen Absorptionskanten nach dem Tauc-Verfahren dargestellt.

Für die NiO_x-Elektrode (Abbildung 4.19**a**) sowie für die mit TiO_2 (**b**) können direkte optische Bandlücken von 3,3 eV ermittelt werden. Sowohl TiO_2 als auch NiO_x sind Halbleiter mit einer breiten Bandlücke. In der Literatur wird NiO_x mit einer Bandlücke zwischen 3,6 eV und 4,0 eV angegeben, diese kann sich jedoch je nach Herstellungsverfahren verschieben.[109,110,130] Bandlücken für die Anatas Modifikation von TiO_2 werden in der Literatur mit etwa 3,2 eV angegeben.[78] Für die Messungen der DRS-Spektren wurde das aktive Material von den FTO-Gläsern

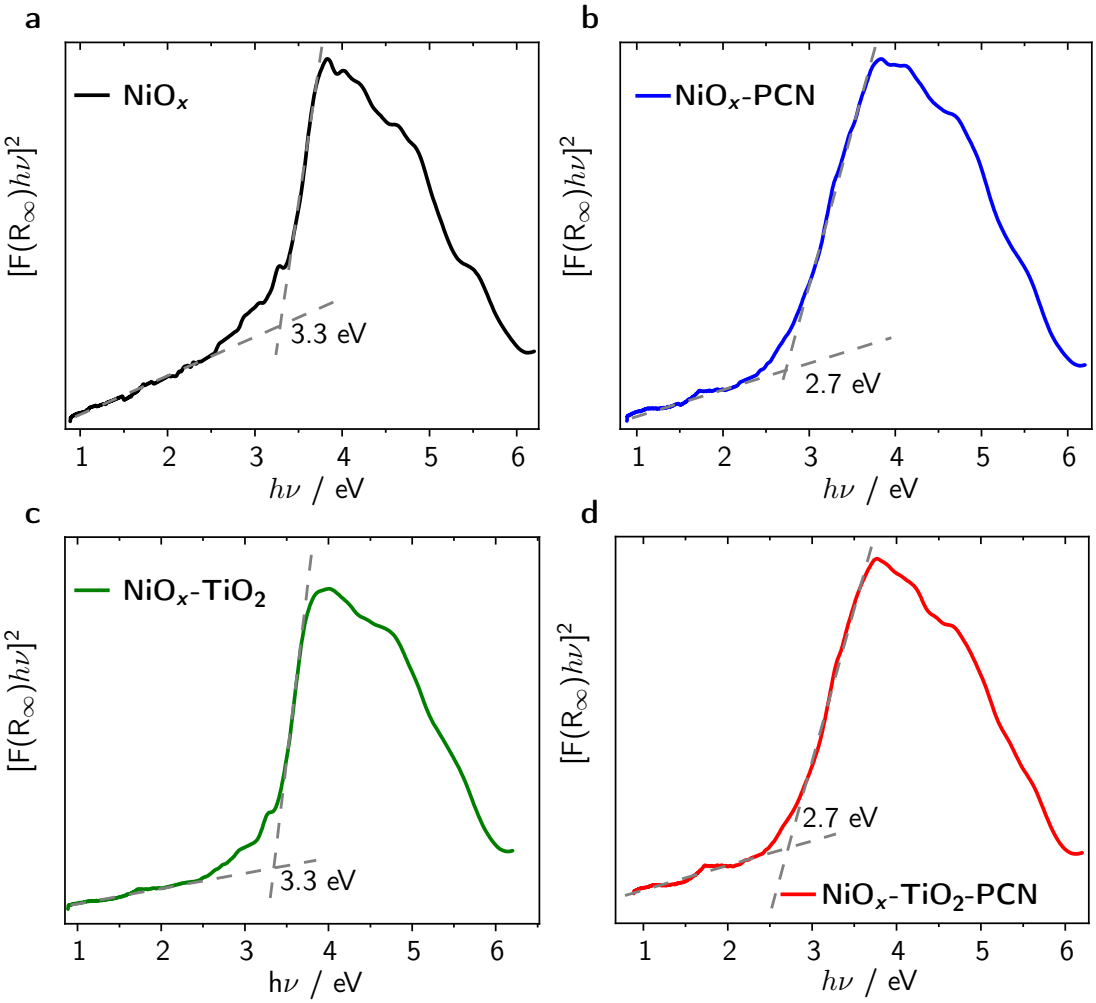

Abbildung 4.19: Bestimmung der optischen Bandlücken über das Tauc-Verfahren. Für die Bestimmung wurde ein direkter optischer Übergang angenommen. **a** zeigt NiO_x, **b** NiO_x-PCN, **c** NiO_x-TiO_2 und **d** die NiO_x-TiO_2-PCN-Elektrode.

gekratzt und als Pulver vermessen. Somit hat das TiO_2 nur einen sehr geringen Anteil in der Probe, im Gegensatz zu NiO_x (siehe Tabelle 4.1). Da das NiO_x die Proben dominierte, wurde für beide Materialien die gleiche Bandlücke bestimmt und somit nicht die eigentliche Bandlücke von TiO_2.

Für die Proben, die PCN enthalten, verkleinert sich die direkte optische Bandlücke zu 2,7 eV. Dieser Wert stimmt mit den Literaturwerten von PCN überein, der ebenfalls bei 2,7 eV liegt.[95] Das über die chemische Gasphasenabscheidung aufgetragene PCN bildet eine dickere Schicht als das Titandioxid mittels *dip coating*. Auf den Bildern der Elektroden in Abbildung 3.1 ist eine deutliche Farbveränderung der PCN-Elektroden zu sehen. Durch die dicker aufgetragene Schicht liegt ein höherer Anteil in dem gemessenen Pulver vor und die Bandlücke verändert sich. Die klei-

nere Bandlücke ist auch im Einklang mit der verschobenen Absorptionskante im UV/Vis-Spektrum in Abbildung 4.18.

Modifikationen einer Oberfläche wie die Abscheidung von TiO_2 oder PCN auf NiO_x ändern nicht nur das diffuse Reflexionsspektrum. Änderungen der Oberfläche beeinflussen ebenfalls die Ladungsträgerverteilung und somit das Oberflächenphotospannungssignal.[120,131] Um diese zu bestimmen wurde eine Kelvin-Sonde verwendet. Diese misst die Differenz der Kontaktpotentiale (engl.: *contact potential difference*, CPD) zwischen der Probe und einer Goldplatte. Dabei wird die Goldplatte von oben an die Probe angenähert. Es wird die oberste Schicht der Elektrode betrachtet. Für die Betrachtung der Oberflächenphotospannung wird die Elektrode, ebenfalls von oben, mit monochromatischem Licht bestrahlt. Im Gegensatz zu elektrochemischen Untersuchungen wird die Elektrode, während der Messung, nicht zerstört.

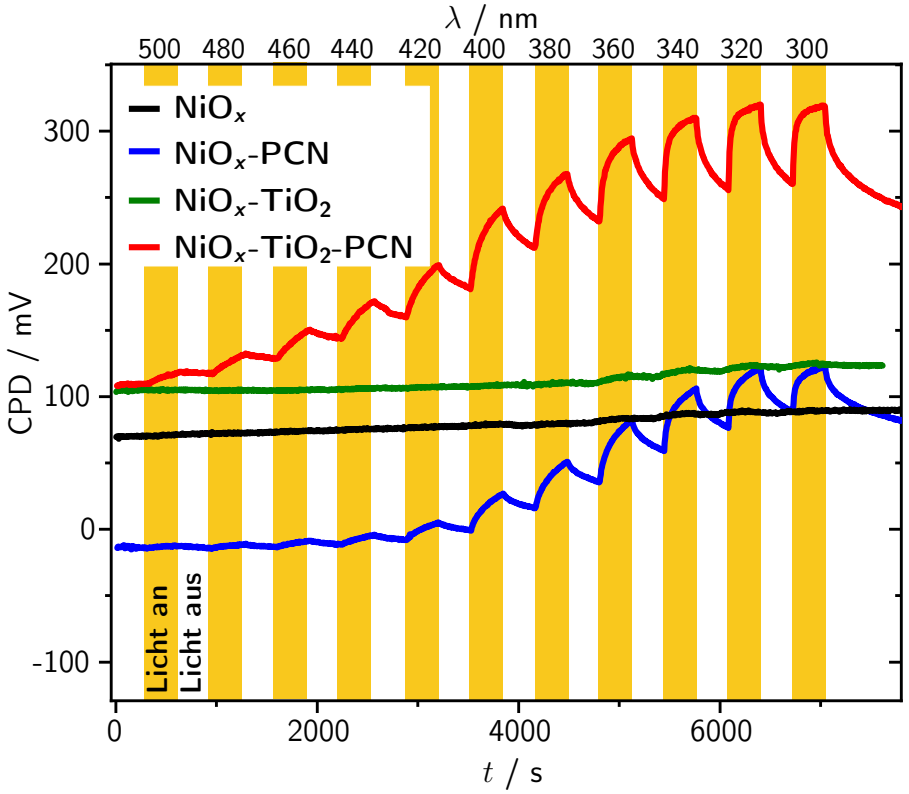

Abbildung 4.20: Abbildung der Kelvin-Sonde Messungen mit monochromatischem Licht. Die obere x-Achse zeigt die Wellenlängen, mit denen die Elektroden bestrahlt wurden. Es wurde 60 Mal im Dunkeln gemessen und anschließend 60 Mal mit Licht, gelb hinterlegte Bereiche. Das monochromatische Licht wurde in 20 nm Schritten von 500 nm bis 300 nm verändert.

Der Einfluss der Beleuchtung während der Messung des Kontaktpotentials ist in Abbildung 4.20 dargestellt. In der Abbildung ist gelb hinterlegt zu welchen Zeitpunkten das Licht an war und somit eine lichtinduzierte Veränderung des Kontaktpotentials stattfand. Der Wellenlängenbereich wurde von 500 bis 300 nm in 20 nm Schritten gemessen.
In Schwarz und Grün sind die NiO_x- und NiO_x-TiO_2-Elektroden dargestellt. Bei Wellenlängen über 400 nm bleibt die Austrittsarbeit nahezu konstant. Unter 400 nm lässt sich bei beiden Elektroden ein Anstieg der Potentialdifferenz ablesen, wenn die Elektrode bestrahlt wird. Dieser Anstieg ist für die NiO_x-TiO_2-Elektrode prägnanter als für die NiO_x-Elektrode. Der Wellenlängenbereich, in dem eine Änderung des Kontaktpotentials für die NiO_x- und NiO_x-TiO_2-Elektroden stattfindet, ist im Einklang mit den Ergebnissen der UV/Vis-Spektren (Abbildung 4.18).
Im Gegensatz zu den geringen Oberflächenphotospannungen bei dem schwarzen und grünen Graphen, sind die Änderungen der CPD-Werte für den roten sowie blauen Graphen deutlich sichtbar. Die Elektroden mit PCN als oberste Schicht zeigen einen Anstieg der Oberflächenphotospannung bei Bestrahlung der Elektrode. Die NiO_x-TiO_2-PCN-Elektrode zeigt über den gesamten Wellenlängenbereich von 500 nm bis 300 nm einen Anstieg, wenn die Elektrode mit Licht bestrahlt wurde. Das Maximum liegt dabei zwischen 300 nm und 360 nm. Die hohe Photoaktivität in diesem Wellenlängenbereich wurde mit den UV/Vis-Daten bereits erläutert.
Die NiO_x-PCN-Elektrode hat ihren maximalen Anstieg bei der Bestrahlung ebenfalls in diesem Wellenlängenbereich. Die Aktivität der Elektrode ist jedoch geringer als für die Elektrode mit der TiO_2-Zwischenschicht. Durch die Bestrahlung können für beide Elektroden Ladungen effizient erzeugt und getrennt werden.
Bei beiden Elektroden steigt auch der CPD-Wert im Dunkeln während der Messung an. Das kann darauf zurückzuführen sein, dass die Zeit, die im Dunkeln gemessen wurde, nach der Bestrahlung, zu kurz war. Es wurde jeweils 60 Durchgänge im Dunkeln und 60 im Hellen gemessen. Der langsame Abfall der Spannungen im Dunkeln weist darauf hin, dass die Elektroden die induzierten Ladungen speichern. PCN wird in der Literatur als Material für Energiespeicherung angegeben. Das kann den deutlichen Anstieg der Oberflächenphotospannung und den langsamen Abfall dieser im Dunkeln erklären.[132]

4.2.2 Photo(elektro)chemische Charakterisierung

Nachdem die oberflächenspezifischen sowie die optischen Eigenschaften im Abschnitt 4.2.1 näher betrachtet wurden, konnten für die Kohlenstoffnitird Elektroden höhere Photospannungen und ein breiteres Absorptionsspektrum analysiert werden. Im folgenden Abschnitt werden die photoelektrochemischen Eigenschaften näher untersucht.

Die Messungen wurden in 0,1 M Borat Puffer mit einem pH-Wert von 9 durchgeführt. Im Zuge zweier Bachelorarbeiten im Arbeitskreis, wurde Borat Puffer als geeigneter Elektrolyt untersucht. Die Elektroden wurden in einem Drei-Elektroden Aufbau gegen eine Silber/Silberchlorid (3,5 M) Referenzelektrode gemessen. In den nachfolgenden Graphen wird das Potential gegen die reversible Wasserstoffelektrode (engl.: *reversible hydrogen electrode*, RHE) dargestellt. Wenn nicht anders im Text beschrieben, erfolgte die Bestrahlung der Elektroden von hinten mit der jeweiligen Lichtquelle.

Die photoelektrochemischen Untersuchungen, mittels linearer Sweep Voltammetrie im kathodischen Scan, sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Die Potentialabhängigkeit des Photostroms wurde durch den Wechsel zwischen hell und dunkel, alle fünf Sekunden, erhalten. Abbildung 4.21 zeigt, wann das Licht während der Messung ausgeschaltet und angeschaltet war. Als Lichtquelle wurde ein Sonnensimulator mit 100 mW cm^{-2} Intensität und einem AM 1.5G Filter verwendet, um das natürliche Sonnenspektrum zu imitieren. Während der Messungen wurde Sauerstoff als Oxidationsmittel hinzugefügt, welches während der Messung reduziert wurde.

Das schwarze LSV zeigt das Verhalten der NiO_x-Elektrode. Besonders auffällig, im Vergleich zu den anderen Elektroden ist, dass im positiven Potentialbereich zwei reduktive Peaks zu sehen sind. Der Peak bei 1,22 V vs. RHE lässt sich der Reduktion von Ni^{3+} zu Ni^{4+} zuordnen. Die Ni^{2+}/Ni^{3+} Reduktion findet um 0,81 V vs. RHE statt.[133–135] Das LSV zeigt einen geringen Photostrom, aber einen hohen Dunkelstrom während der Messung. Der hohe Dunkelstrom kann auch bei dem grünen Strom-Potential-Verlauf von TiO_2 beobachtet werden. Auf die LSV's im Dunkeln, welche in Abbildung 4.24 dargestellt sind, wird später näher eingegangen. Wird der Dunkelstrom mit dem Strom unter Beleuchtung bei 0,25 V vs. RHE betrachtet, kann ein Photostrom von -5,4 µA cm^{-2} bestimmt werden. Dieser geringe Photostrom bestätigt, dass NiO_x, ohne zusätzlichen Katalysator oder weitere photoaktive Ma-

terialien auf der Oberfläche, eine geringe photoelektrochemische Aktivität zeigt.

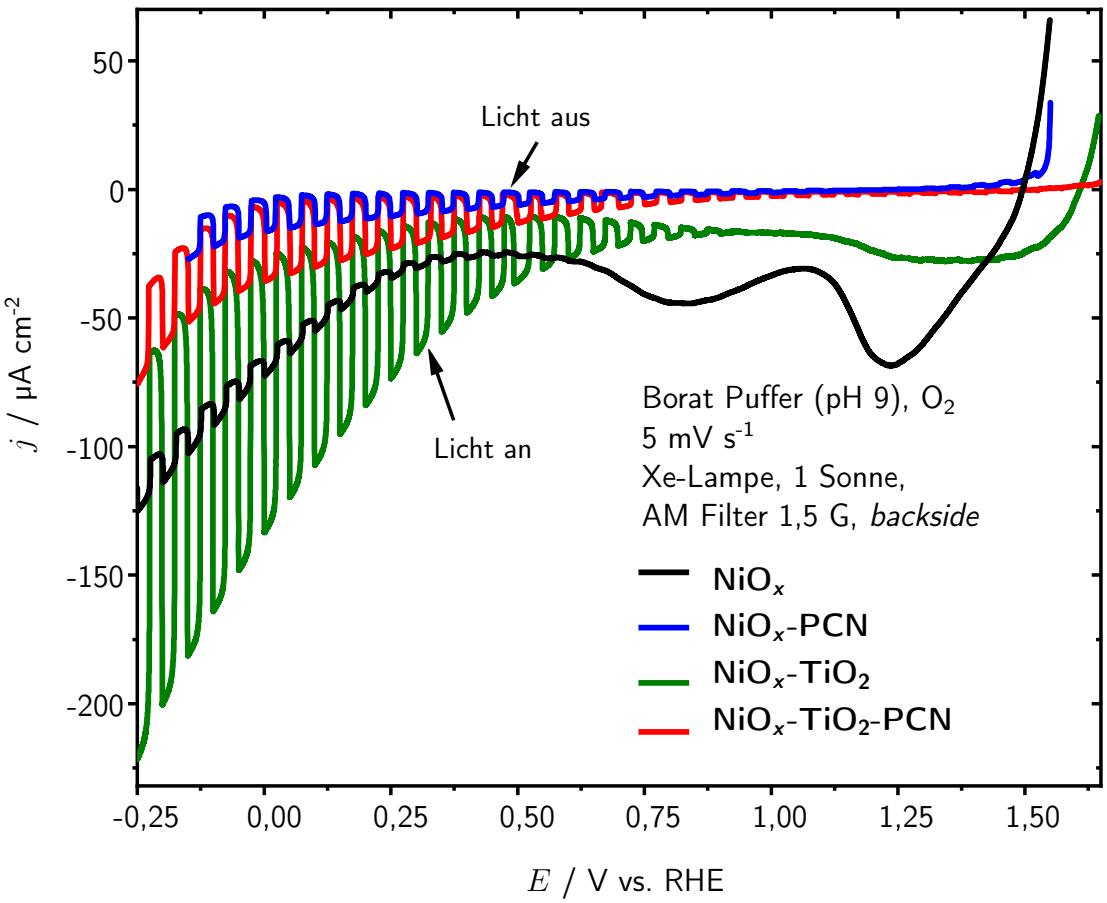

Abbildung 4.21: LSV Messungen im kathodischen Potentialbereich für die vier NiO_x-basierten Photoelektroden. Die Elektroden wurden von hinten mit einem Sonnensimulator (eine Sonne, 100 mW cm^{-2}) bestrahlt. Das Licht wurde alle 5 s an und ausgeschaltet, um den Photostrom zu betrachten. Die Scangeschwindigkeit war 5 mV^{-1}, als Elektrolyt wurde 0,1 M Borat Puffer verwendet und während der gesamten Messung wurde mit Sauerstoff gespült. Das Potential ist gegen RHE aufgetragen.

Im Vergleich zur NiO_x-Elektrode fällt bei der Elektrode NiO_x-TiO_2 auf, dass der Strom unter Beleuchtung deutlich ansteigt. Der ermittelte Photostrom bei 0,25 V vs. RHE liegt bei -59,2 µA cm^{-2}. Dieser Anstieg des Photostroms um 53,7 µA cm^{-2} im Vergleich zum NiO_x zeigt, dass durch den p-n-Übergang zwischen NiO_x und TiO_2 nicht nur das Absorptionsspektrum in Richtung sichtbarem Licht verschoben wird, sondern vor allem die photoelektrochemische Aktivität erhöht wird. Der erhaltene Photostrom für die NiO_x-TiO_2-Elektrode ist der höchste von den vier

gemessenen Photoelektroden.

Im Vergleich zu NiO_x zeigen die Elektroden mit PCN (blaues und rotes LSV) einen höheren Photostrom, allerdings einen geringeren als die Elektrode mit TiO_2. Der Photostrom bei 0,25 V vs. RHE für NiO_x-PCN ist -9,2 µA cm^{-2}, der für NiO_x-TiO_2-PCN bei diesem Potential -20,5 µA cm^{-2}. Das TiO_2 beeinflusst auch bei den Elektroden mit PCN die Photoaktivität und erhöht diese. Jedoch zeigen die PCN-Elektroden geringere Photoströme verglichen mit den NiO_x-TiO_2-Hybridelektrode. Anhand der LSV's mit Hell- und Dunkelstrom im Wechsel kann das Anfangspotential (engl.: *onset potential*) des Photostroms abgelesen, beziehungsweise es kann das Potential bestimmt werden, bei dem der Übergang zwischen anodischem und kathodischem Photostrom stattfindet, dargestellt in Abbildung 4.22. Dieses Potential gibt das Flachbandpotential an.[136] Das Flachbandpotential kann bei p-Halbleitern mit der Valenzbandkante (E_{VB}) gleichgesetzt werden.

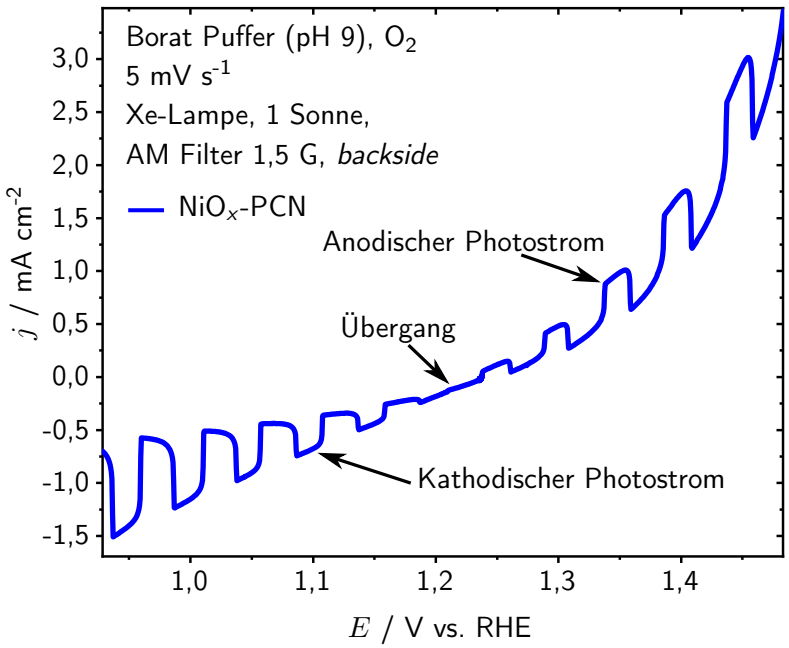

Abbildung 4.22: Ausschnitt des NiO_x-PCN LSV's aus Abbildung 4.21 bei *backside* Bestrahlung mit einer Sonne. Bei 1,22 V vs. RHE ist der Übergang zwischen anodischem Photostrom bei positiveren Potentialen und kathodischem Photostrom bei negativeren Potentialen zu sehen. Dieses Potential stellt das Flachbandpotential dar.[136]

Wie in Abbildung 4.22 abgebildet, liegt das *onset* Potential für NiO_x-PCN bei 1,22 V vs. RHE. Die *onset* Potentiale für die anderen Elektroden wurden auf gleiche

Weise aus den LSV's in Abbildung 4.21 abgelesen. Das für NiO_x liegt bei 0,67 V vs. RHE, das für die NiO_x-TiO_2-Elektrode bei 1,01 V vs. RHE. Für NiO_x-TiO_2-PCN bei 1,58 V vs. RHE.
In Abschnitt 4.2.1 wurden die jeweiligen Bandlücken der einzelnen Elektroden über das Tauc-Verfahren bestimmt. Mit Hilfe dieser können die Leitungsbandkanten (E_{CB}) berechnet und die Bänder in einem Energiediagramm dargestellt werden.

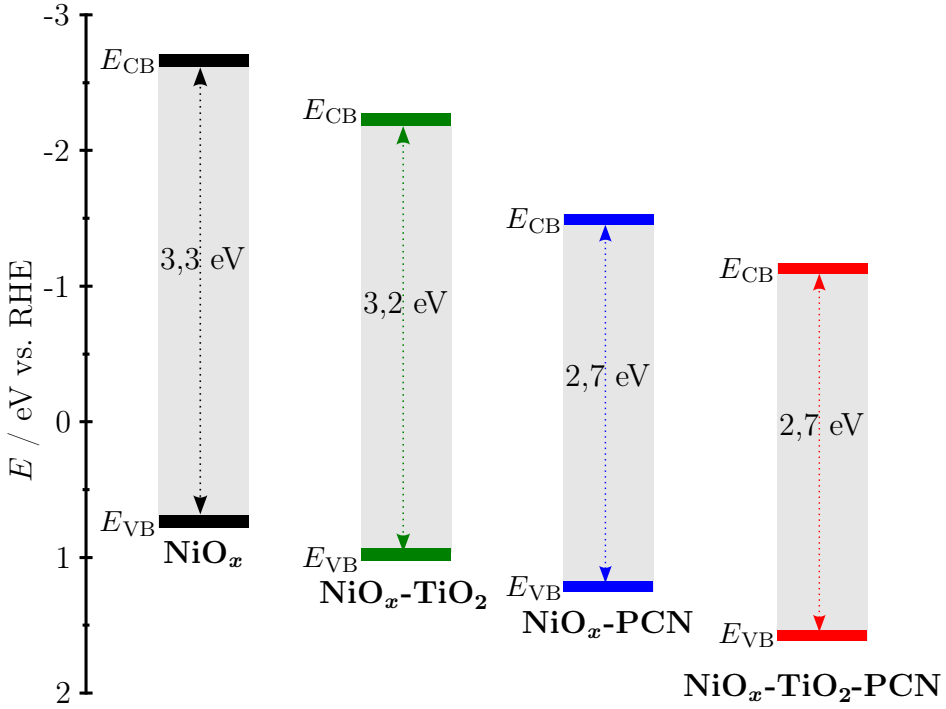

Abbildung 4.23: Energiediagramm der vier Photoelektroden. Die Valenzbandkante wurde über das *onset* Potential bestimmt, die Bandlücken mittels des Tauc Verfahrens in Abschnitt 4.2.1. Mit der Bandlücke wurden die Leitungsbandkanten berechnet. Die Bandkanten sind in eV gegen RHE und das Vakuumniveau angegeben. Für die NiO_x-TiO_2-Elektrode ist eine Bandlücke von 3,2 eV angegeben, da diese für TiO_2-Elektroden üblich ist und auf Grund der verwendeten Methode nicht nachgewiesen werden konnte.

Die erhaltenen Bänder können in einem Energiediagramm, mit den in Elektronenvolt umgerechneten Potentialen, dargestellt werden. In Abbildung 4.23 sind die berechneten Potentiale der Bandkanten sowohl gegen RHE als auch gegen das Vakuumniveau (E_{vac}) gezeigt.

Bei der Betrachtung des LSV's von NiO_x wurde bereits der hohe Dunkelstrom erwähnt. In Abbildung 4.24 sind die Potential-Strom-Kurven ohne Lichteinstrahlung

gezeigt. Ein hoher Dunkelstrom bei Photoelektroden kann, wie bereits in Kapitel 4.1.1 beschrieben, auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen kann eine Reaktion im Elektrolyten stattfinden. Wenn der im Elektrolyt vorhandene Sauerstoff auch im Dunkeln von der Elektrode reduziert wird, so kann ein höherer Dunkelstrom bei dem Reduktionspotential betrachtet werden. Zum anderen kann es auf eine Oxidation oder Reduktion der Elektrode, auch als Korrosion bezeichnet, hinweisen. Letztere ist die Ursache für den hohen Dunkelstrom der NiO_x-Elektrode, in Schwarz dargestellt. Wie bereits beschrieben, lassen sich die Peaks bei 1,23 und 0,83 V vs. RHE auf die Reduktionsprozesse von Nickel zurückführen. Auch die Elektrode NiO_x-TiO_2, grünes LSV, zeigt einen Peak zwischen 1,5 V und 1,1 V vs. RHE. Da im vorherigen Kapitel 4.2.1 beschrieben wurde, dass die optischen Eigenschaften der Elektrode auf Grund der dünnen Schicht maßgeblich durch das NiO_x bestimmt werden könnte dieser Peak von der Reduktion von Ni^{3+} zu Ni^{4+} kommen.

Die NiO_x- und NiO_x-TiO_2-Elektroden zeigen im Vergleich zu den PCN-Elektroden während des gesamten Potentialscans einen höheren Dunkelstrom. Das kann auf weitere Prozesse hindeuten, welche im Dunkeln an den Elektroden ablaufen.

Die Photoelektroden mit einer PCN-Schicht, in Rot und Blau dargestellt, zeigen nahezu keinen Dunkelstrom. Das deutet darauf hin, dass diese Elektroden während der Potentialänderung nicht reduziert werden und auch keine Prozesse im Dunkeln im Elektrolyten katalysieren. Erst bei einem Potential von -0,25 V vs. RHE beginnt ein Abfall der Stromdichte, welcher auf die Wasserstoffentwicklung zurückzuführen ist. Diese Zunahme der Stromdichte kann ebenfalls bei der Elektrode NiO_x-TiO_2 beobachtet werden.

Zusammenfassend kann durch die LSV's im Dunkeln gezeigt werden, dass das Kohlenstoffnitird die NiO_x-Elektrode passiviert. Die elektrochemischen Eigenschaften von NiO_x können nicht in Abbildung 4.24 für die rote und blaue LSV's beobachtet werden. Das PCN bildet eine Schicht um die NiO_x-Kristalle, wie in den REM-Bildern 4.14 gezeigt wurde. Dadurch besteht kein direkter Kontakt zwischen dem Elektrolyt und dem NiO_x und die charakteristischen elektrochemischen Eigenschaften von NiO_x treten durch diese Passivierung nicht auf. Die dünne TiO_2-Schicht hingegen bildet keine kompakte Schicht auf dem NiO_x, wie bereits die optischen Analysen gezeigt haben, und eine elektrochemische Passivierung von NiO_x findet

nicht statt. Daher kann im grünen LSV, in Abbildung 4.24, ein höherer Dunkelstrom und ein Peak im Bereich der Nickelreduktion beobachtet werden.

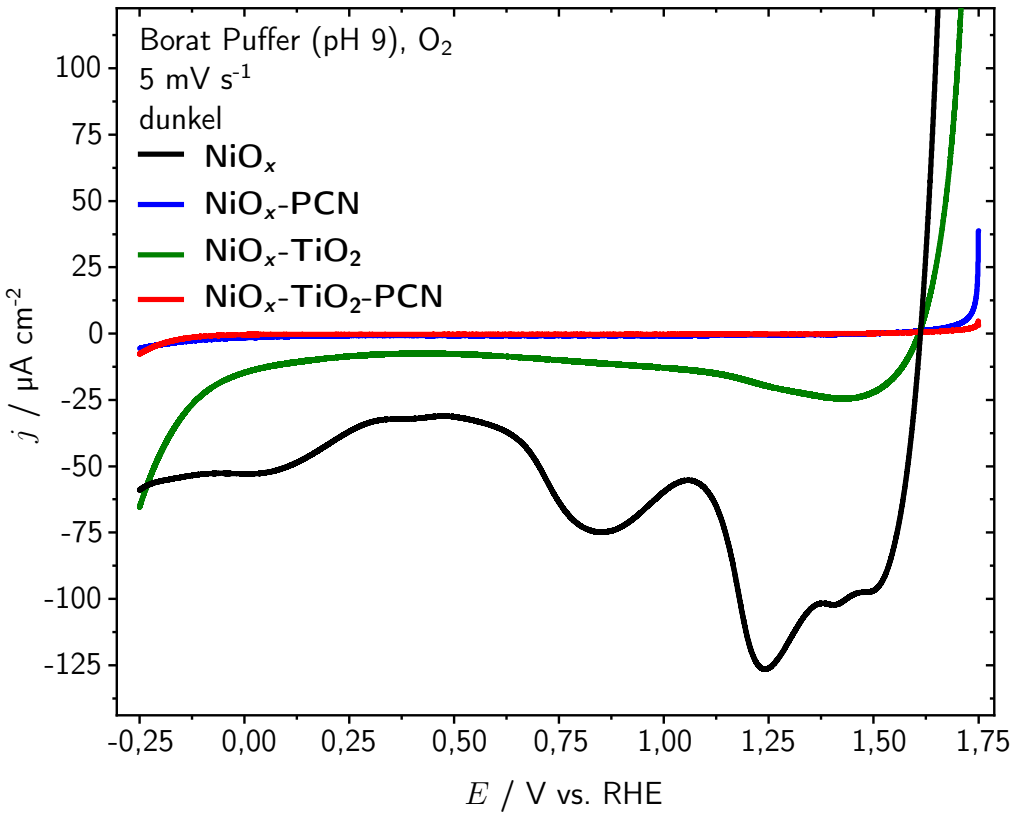

Abbildung 4.24: LSV Messungen im Dunkeln der vier entwickelten Photoelektroden. Die LSV's wurden in Borat Puffer mit 5 mV s^{-1} aufgenommen.

Für die LSV's wurde ein Sonnensimulator mit einem breiten Lichtspektrum für die Bestrahlung verwendet. Wie im Abschnitt 4.2.1 in den Absorptionsspektren der entwickelten Photoelektroden gemessen, absorbieren die Elektroden nicht im gesamten Wellenlängenbereich der Sonne. Für den Zusammenhang zwischen dem Photostrom und der Wellenlänge des Lichts, wurde der Wirkungsgrad für die Umwandlung von einfallenden Photonen in Strom gemessen. Monochromatisches Licht wurde verwendet und in 10 nm Schritten von 300 nm bis 600 nm verändert. Um einen Photostrom zu erhalten wurde das Licht für jede Wellenlänge 5 s angeschaltet und anschließend wieder ausgeschaltet.
In Abbildung 4.25 ist das IPCE mit der Bestrahlung der Elektrode von hinten gezeigt. Die Messungen wurden bei -0,064 V vs. RHE durchgeführt. Dieses Potential wurde gewählt, da dort der Photostrom besonders gut messbar war und die Wasserstoffentwicklung erst danach beginnt. Die IPCE Werte auf der y-Achse sind

geringer als die Photoströme aus den LSV's andeuten. Das lässt sich auf kleinere aktive Oberfläche zurückführen und auf die geringere Intensität des monochromatischen Lichts.

Die Abbildung 4.25 zeigt, dass der höchste IPCE-Wert für die NiO_x-TiO_2-Elektrode (grün) erzielt wird und der geringste von der NiO_x-Elektrode (schwarze). Die NiO_x-Elektrode zeigt einen Strom zwischen 300 nm und 350 nm. Das ist der Bereich, in dem der höchste Absorptionskoeffizient für diese Elektrode im UV/Vis-Spektrum gemessen werden konnte (Abbildung 4.18). Bei Wellenlängen über 370 nm wird kein Photostrom erhalten.

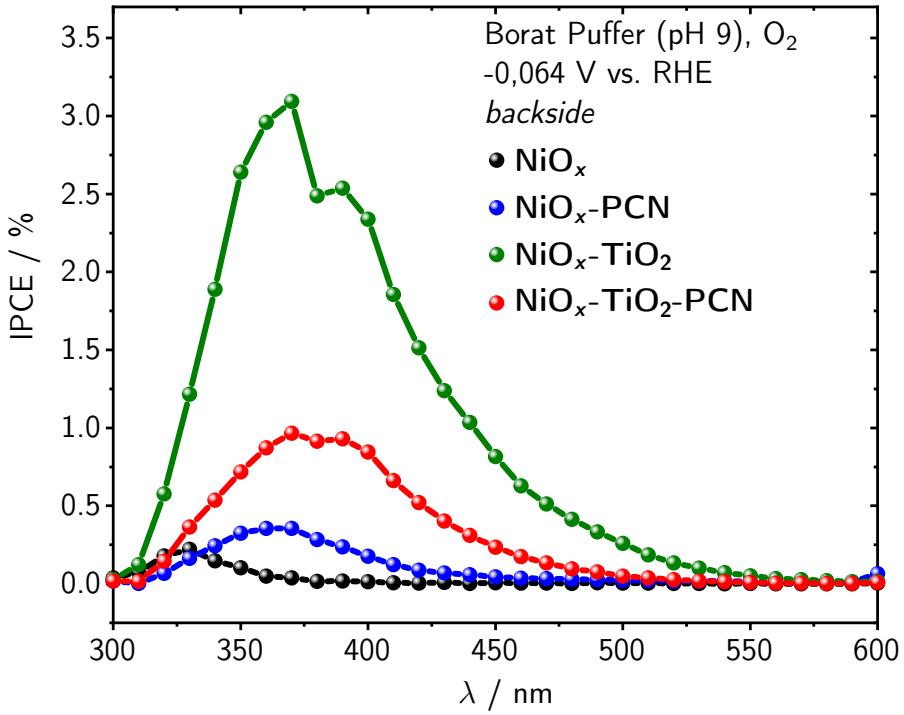

Abbildung 4.25: Darstellung der IPCE-Werte in Prozent, aufgetragen gegen die Wellenlänge. Die vier Elektroden wurden bei -0,064 V vs. RHE in Borat Puffer gemessen. Die Elektroden wurden während der Messung von hinten alle 5 s mit monochromatischen Licht bestrahlt. Die Wellenlängen wurden in 10 nm Schritten von 300 nm bis 600 nm variiert.

Die NiO_x-TiO_2-Elektrode zeigt hingegen zwischen 300 nm und 550 nm einen Photostrom. Der Peak für die effizienteste Nutzung des Lichts ist bei 370 nm. Da liegt im UV/Vis-Spektrum ebenfalls die Absorptionskante. Jedoch wird auch bei Wellenlängen im sichtbaren Bereich eine Photoaktivität beobachtet. Zum einen zeigt die Absorption durch das TiO_2 eine Rotverschiebung (Abbildung 4.18). Zum anderen wurde bei der Betrachtung der LSV's ein Anstieg des Photostroms gezeigt

(Abbildung 4.21).

Die IPCE-Werte der Elektroden mit PCN sind ebenfalls im Einklang mit dem UV/Vis-Spektren und den gemessenen Photoströmen bei den Voltammogrammen. Die NiO_x-PCN-Elektrode (blauer Graph) zeigt von den modifizierten NiO_x-Elektroden den geringsten Wirkungsgrad für die Umwandlung des Lichts. Jedoch ist eine deutliche Verschiebung zu den sichtbaren Wellenlängen zu sehen, der Peak liegt bei 365 nm. Die Elektrode mit der TiO_2-Zwischenlage (rot) zeigt einen höheren IPCE-Wert an. Zwischen 310 nm bis 500 nm wird Licht bei dieser Elektrode effizient genutzt. Im sichtbaren Licht zwischen 370 nm und 390 nm werden die höchsten Werte erhalten. Das deckt sich mit dem Absorptionsspektrum in Abbildung 4.18.

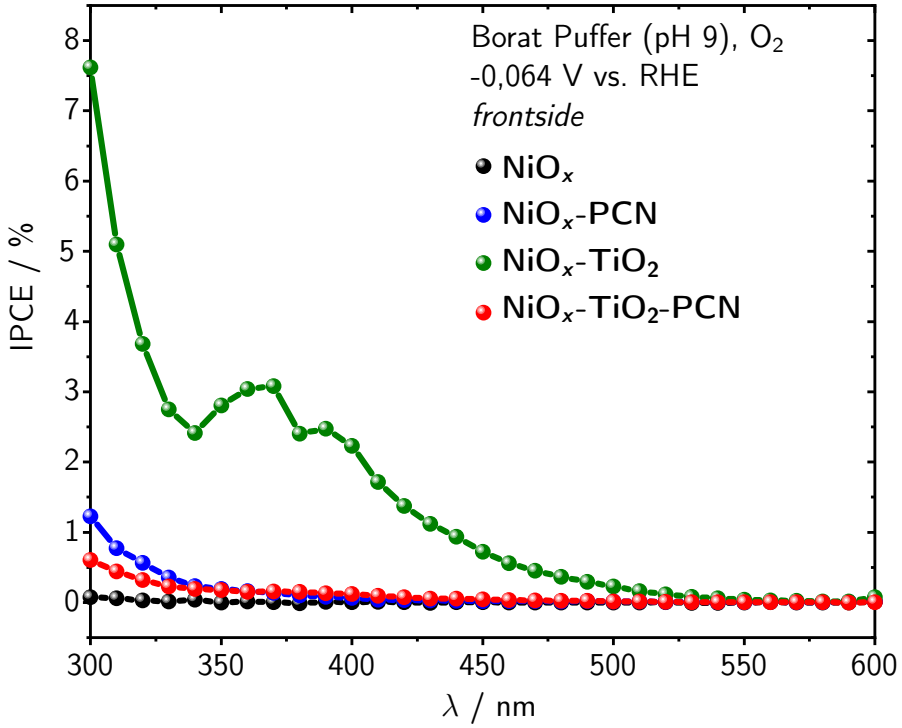

Abbildung 4.26: IPCE-Spektren der vier Elektroden mit Bestrahlung von vorne durch den Elektrolyten. Auch diese Spektren wurden bei -0,064 V vs. RHE in Borat Puffer gemessen. Die Änderung der Wellenlänge wurde wie die für die IPCE's mit *backside* Bestrahlung durchgeführt.

Während der Messung der IPCE-Spektren in Abbildung 4.25 wurden die Elektroden von hinten bestrahlt. Das Substrat wird durch das transparente FTO-Glas beleuchtet, wodurch die Ladungen in der Nähe von diesem entstehen. In einer kompakten Photokathode haben die generierten Elektronen bei der *backside* Be-

leuchtung einen längeren Weg, um den Elektrolyten zu erreichen. Wird hingegen die Elektrode durch den Elektrolyten von vorne bestrahlt, bilden sich die Ladungen in der Nähe der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Photokatalysator. Dadurch haben, in diesem Fall die Löcher, bei einer Photokathode, einen längeren Weg, um das leitfähige Substrat, das FTO-Glas, zu erreichen.[137,138] In Abbildung 4.26 sind IPCE-Spektren abgebildet, bei deren Messung die vier Elektroden von vorne durch den Elektrolyten mit dem monochromatischen Licht bestrahlt wurden.
Im Gegensatz zu den IPCE Messungen mit *backside* Beleuchtung, zeigen die modifizierten Elektroden, außer der NiO_x-TiO_2-Elektrode (grüner Graph), keine sichtbare Photoaktivität. Der grüne Graph zeigt keine Veränderung der IPCE-Werte im Vergleich zu der mit *backside* bestrahlten Messung. Der Anstieg unter 300 nm kann auf das FTO zurückzuführen sein.
Werden die PCN-Elektroden betrachtet, können, wenn das Licht als erstes auf das PCN trifft, Elektronen-Loch-Paare nicht effizient gebildet werden und es findet kein Transport der Löcher Richtung FTO statt. Dadurch ist kein Photostrom messbar. Durch diese Messung mit *frontside* Bestrahlung zeigt sich, dass der Transport der Löcher zum FTO-Glas der limitierende Faktor für die Photokathoden ist. Für die weiteren photoelektrochemischen Messungen wurde somit die Bestrahlung von hinten durch das FTO-Glas beibehalten.
Es hat sich gezeigt, dass die mit PCN-modifizierten NiO_x-Elektroden geringe Photoströme aufweisen. Jedoch ist die Oberflächenphotospannung für die Elektroden mit PCN deutlich größer als für die Elektroden ohne PCN (Abbildung 4.20). Diese Messungen wurden ohne Elektrolyt und mit Bestrahlung von oben durchgeführt. Um den Einfluss des Elektrolyten, Borat Puffer, und die Zugabe von Sauerstoff während der photoelektrochemischen Messung zu analysieren, wurde die Leerlaufspannung (engl.: *open circuit potential*, OCP) in Abhängigkeit der Wellenlänge des Lichts gemessen. Dabei wurde das Licht in 10 nm Schritten von 300 nm bis 700 nm verändert. Zu Beginn der Messung wurde das OCP für 60 s im Dunkeln gemessen damit sich die Elektrode stabilisieren konnte. Das Licht wurde jeweils für 5 s angeschaltet und anschließend für 5 s ausgeschaltet. Während der Messung wurde Sauerstoff dem Borat Puffer zugefügt.
In Abbildung 4.27**a** sind die Photospannungen der vier Elektroden zu sehen. Es zeigt sich, dass bei den Photoelektroden ähnliche Verläufe zu erkennen sind wie bei

den Messungen der Oberflächenphotospannungen (Abbildung 4.20). Um die Änderung der OCP Werte für NiO_x und NiO_x-TiO_2 zu erkennen, ist in Abbildung 4.27**b** der Bereich bis 2,5 mV vergrößert. Für NiO_x (schwarz) kann keine Photospannungsaktivität gemessen werden. Es zeigt sich durch die verschiedenen Analysen, dass die NiO_x-Elektrode, ohne zusätzliche Modifizierung durch ein weiteres photoaktives Material oder einen Katalysator, nur geringe Photoaktivitäten zeigt.
Durch die Auftragung von TiO_2 kann der Photostrom in den LSV Messungen deutlich gesteigert werden. Bei den Oberflächenphotospannungen wird jedoch nur ein geringer Anstieg der Aktivität beobachtet. Die OCP Messungen im Elektrolyt zeigen für die NiO_x-TiO_2-Elektrode (grüner Graph) einen Anstieg von 0,24 mV im sichtbaren Wellenlängenbereich bis 500 nm. Wie bei den IPCE-Messungen ist die Absorption des Lichts im Bereich zwischen 330 nm bis 500 nm gegeben. Im Vergleich zu den UV/Vis-Spektren scheint die Einbeziehung des Elektrolyten und des Sauerstoffs die Absorption der NiO_x-TiO_2-Elektrode zu höheren Wellenlängen zu verschieben.
Es wird, durch die Bestrahlung mit Licht, für alle untersuchten Photoelektroden eine positive Potentialänderung erhalten. Das bedeutet, dass die Photoelektrode sich wie ein p-Halbleiter verhält. Für n-Halbleiter, wie reines TiO_2, wird eine negative Potentialänderung bei den OCP Messungen in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen. Da der Anteil des NiO_x deutlich höher ist im Vergleich zum TiO_2, wie in den XPS-Daten beschrieben wurde, dominieren die p-Halbleiter Eigenschaften.
Auch für die Elektroden mit PCN zeigt sich, dass es sich um p-Halbleiter handelt. Wie durch die Messungen mit der Kelvin-Sonde erwartet werden konnte, kann eine Änderung der *open ciruit* Potentiale bei Bestrahlung gemessen werden. Die NiO_x-PCN-Elektrode (blauer Graph) zeigt bei 370 nm ein Maximum von 1,89 mV. Das Maximum bei den IPCE-Spektren, Abbildung 4.25 (blauer Graph), liegt bei 365 nm.

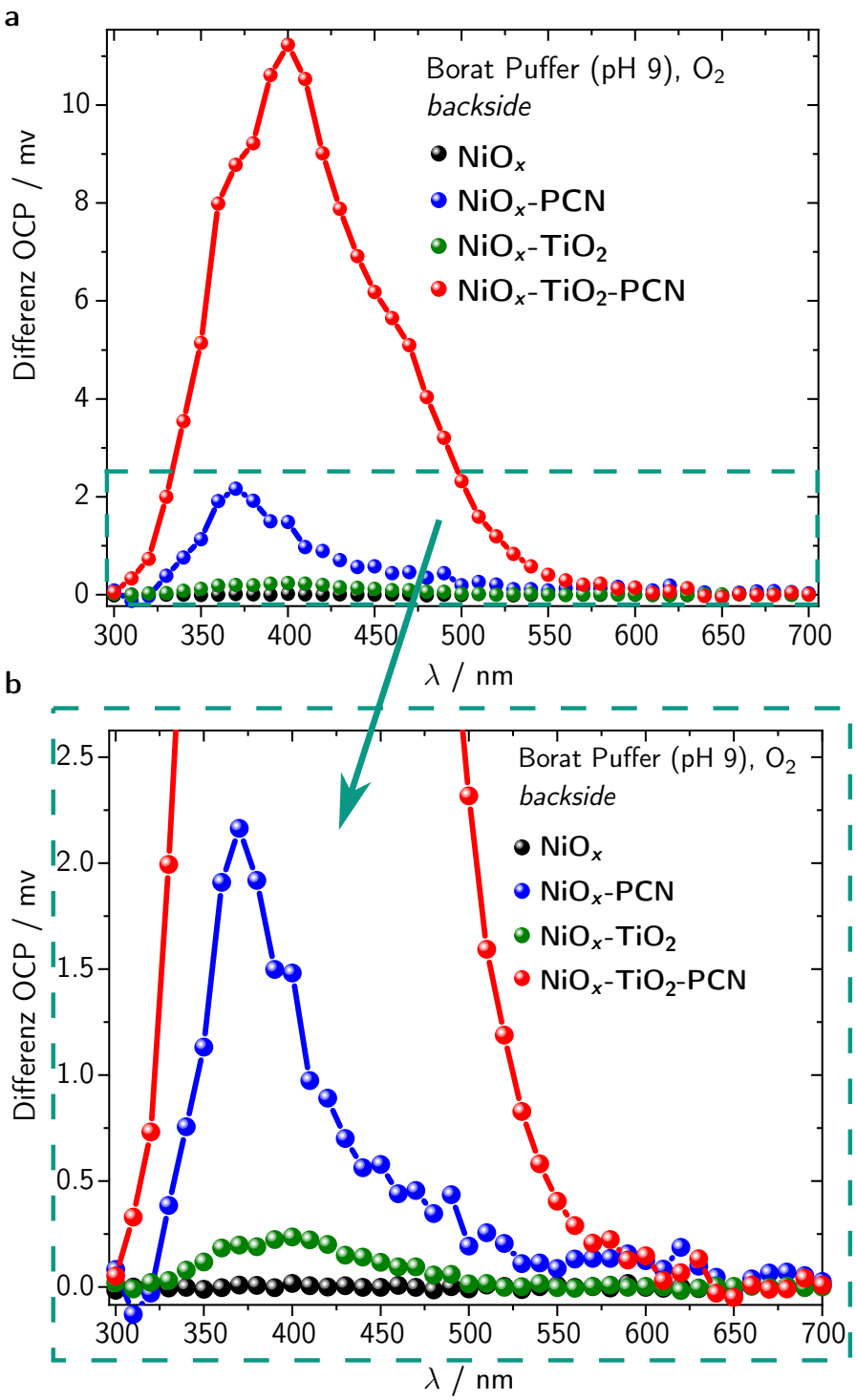

Abbildung 4.27: Photospannungsverläufe der vier Elektroden. Die Differenzen der OCP-Werte, die im Hellen und im Dunkeln gemessen wurden, sind gegen die Wellenlänge aufgetragen. Nach einer Minute Messung im Dunkeln, für die Stabilisierung des Systems, wurde alle 5 s das Licht an und ausgeschaltet. Es wurde monochromatisches Licht von 300-700 nm verwendet. In **a** ist der gesamte Bereich bis 10 mV dargestellt. Der Bereich bis 2,5 mV ist für die bessere Darstellung der NiO_x- und NiO_x-TiO_2-Elektroden in **b** abgebildet.

Die PCN-modifizierten Photokathoden zeigen, wie bei den Oberflächenphotospannungsmessungen, über einen breiten Wellenlängenbereich von 310 nm bis 560 nm eine höhere Änderung des OCPs. Unter Lichteinwirkung werden wahrscheinlich Löcher in der PCN-Schicht erzeugt und auf das NiO_x (bei der NiO_x-PCN-Elektrode) und schließlich auf das FTO-Glas übertragen Das führt zu einer positiven Photospannungsantwort. Die TiO_2-Schicht zwischen NiO_x und PCN verbessert wahrscheinlich die Ladungstrennung, sodass unter identischen Versuchsbedingungen höhere OCP-Werte gemessen werden. Die NiO_x-TiO_2-PCN-Elektrode (rot) weist im sichtbaren Licht, bei 400 nm, eine Änderung von 9,09 mV auf. Die NiO_x-TiO_2-Elektroden haben nur eine geringe Ladungsakkumulation und weisen somit eine niedrigere Photospannung auf.

Die NiO_x-Elektrode sowie die modifizierten Elektroden wurden photoelektrochemisch genau untersucht. Um die Charakterisierung der neu entwickelten Photokathoden abzuschließen, wurde die Stabilität gemessen. Für die elektrochemischen Messmethoden ist die aktive Fläche der Elektrodenoberfläche im Elektrolyten. Somit kann sie während der Durchführung sowohl durch den Elektrolyten als auch durch das angelegte Potential zerstört werden.

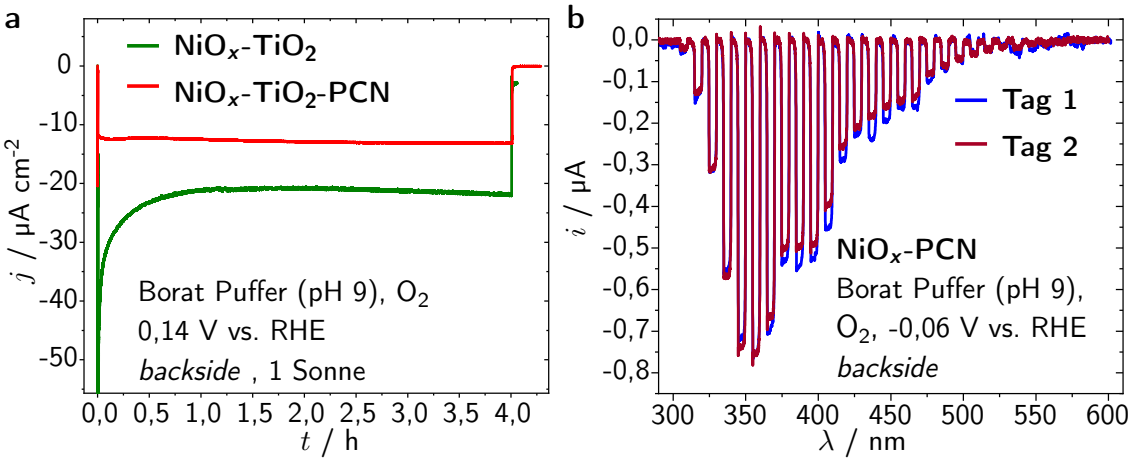

Abbildung 4.28: **a** zeigt die Stabilität der NiO_x-TiO_2- und NiO_x-TiO_2-PCN-Elektroden. Die potentiostatische Messung bei 0,14 V vs. RHE und der Bestrahlung mit einer Sonne wurde über 4 h durchgeführt. **b** zeigt den Stromverlauf gegen die Wellenlänge einer NiO_x-PCN-Elektrode, welche an zwei aufeinanderfolgenden Tagen gemessen wurden. Diese Messung wurde bei -0,06 V vs. RHE und mit einem Monochromator durchgeführt. Alle Spektren wurden in Borat Puffer pH9 und unter Sauerstoffzugabe gemessen.

Die Stabilität wurde auf zwei Arten betrachtet. In Abbildung 4.28**a** sind potentiostatische Messungen der NiO_x-TiO_2 (grün) und der NiO_x-TiO_2-PCN (rot) Elektroden dargestellt. Es wurde ein Potential von 0,14 V vs. RHE über 4 h angelegt. Beide Elektroden weisen einen linearen Stromverlauf über die Zeit auf.
Die Stabilität der NiO_x-PCN-Elektrode wurde ebenfalls überprüft. Eine Elektrode, welche für die IPCE-Messungen verwendet wurde, wurde am nächsten Tag erneut gemessen. In Abbildung 4.28**b** ist der Strom gegen die Wellenlänge abgebildet.
Zwischen den beiden Messungen wurde die Elektrode mit demineralisiertem Wasser abgespült und über Nacht getrocknet.
Der pinke Stromverlauf wurde am ersten Tag gemessen. Bei einem Potential von -0,06 V vs. RHE wurde das Licht alle 5 s an und wieder aus geschaltet. Die Wellenlängen wurden in 10 nm Schritten geändert. Die Messung am zweiten Tag (blauer Graph) wurde identisch durchgeführt. Während der Messungen im Borat Puffer wurde Sauerstoff zugefügt. Beide Messungen weisen einen niedrigen Dunkelstrom auf, wie es für die PCN-Elektroden in den LSV's beobachtet wurden. Der Photostrom ist für die Elektrode bei 360 nm am höchsten. An Tag 1 kann ein Wert von 0,74 µA auf, der Wert für die Messung an Tag 2 liegt bei 0,75 µA.
Die Messungen in Abbildung 4.28 zeigen, dass die modifizierten Elektroden eine hohe elektrochemische Stabilität aufweisen. Durch Anlegen eines Potentials sowie durch das Eintauchen in den Elektrolyten werden die photoaktiven Filme nicht zerstört. Die Elektroden können somit mehrmalig verwendet werden und auch über einen längeren Zeitraum vermessen werden.

4.2.3 Photo(elektro)katalytische Reduktion von Sauerstoff

Für die In-situ-Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der Elektroden wurden mit Preußischblau (PB) modifizierte H_2O_2-Mikrosensoren verwendet. Wie in Abbildung 3.6 dargestellt, wurde der Sensor etwa 50 µm über der Elektrodenoberfläche angebracht.
Die Messungen fanden in einem Vier-Elektroden-Aufbau statt. Dabei dienten die neu entwickelten NiO_x-basierten Elektroden als zweite Arbeitselektrode. An diesen wurde während der Messung ein Potential von -0,8 V vs. Ag/AgCl angelegt, um den im Elektrolyten vorhandenen Sauerstoff zu reduzieren. An der Preußischblau modifizierten Elektrode wurde ein Potential von -0,05 V vs. Ag/AgCl angelegt, um entstandenes H_2O_2 zu detektieren.
In Abbildung 4.29**a-d** sind die jeweiligen Stromverläufe der beiden Arbeitselektroden über die Zeit für die vier untersuchten Elektroden aufgetragen. Die Elektroden wurden während der Messungen mit einer 420 nm LED bestrahlt. **b** und **d** zeigen die Stromänderungen der Elektroden mit PCN. Besonders für die NiO_x-TiO_2-PCN-Elektrode (**d**) konnte an der PB-modifizierten Elektrode eine sofortige Stromreaktion beobachtet werden.

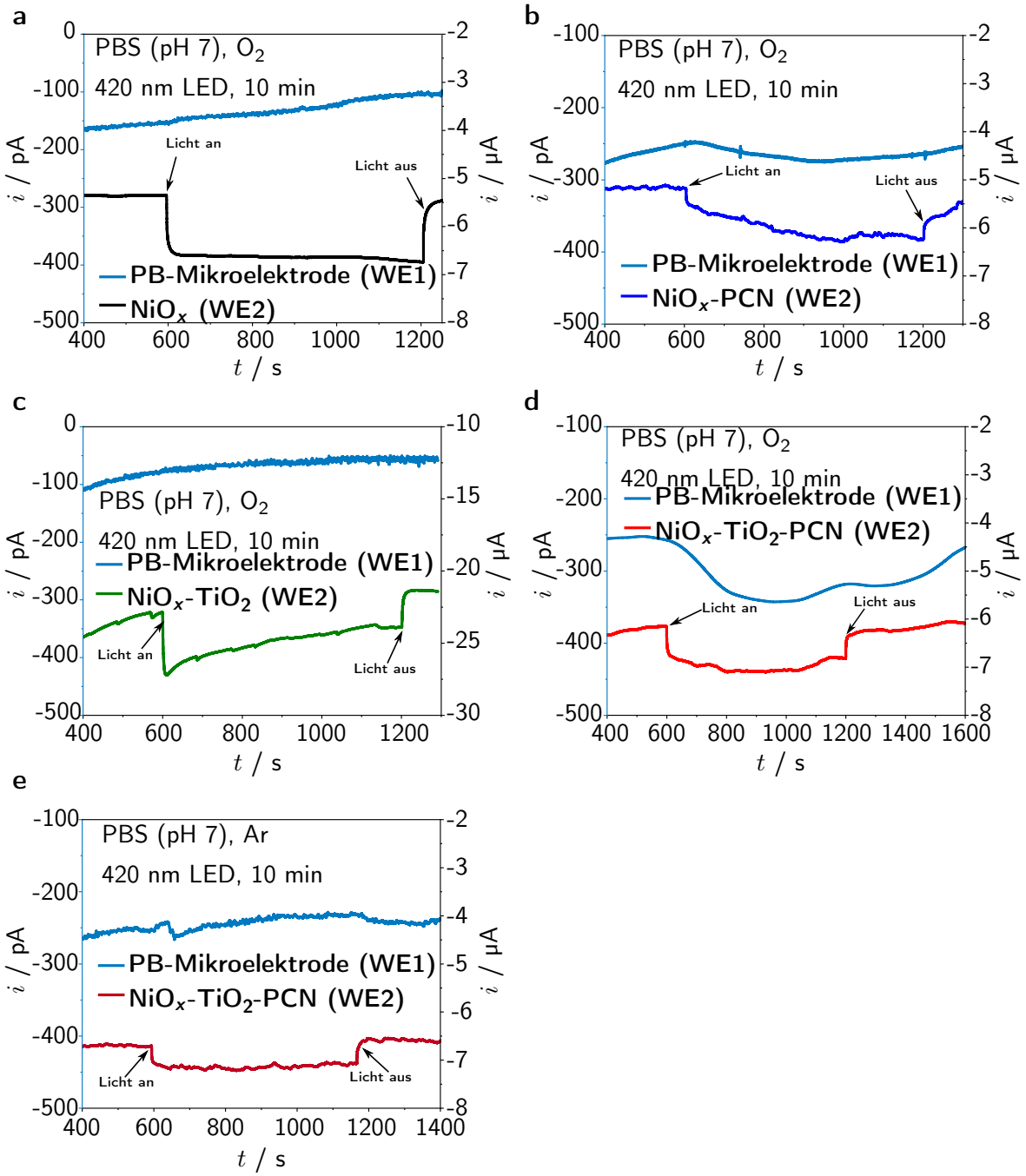

Abbildung 4.29: **a-d** Chronoamperometrische Graphen, aufgenommen an der mit Preußischblau (PB) modifizierten Mikroelektrode bei einem Potential von -0,05 V gegen Ag/AgCl (WE1, blauer Graph), die in einem Abstand von 50 µm zu den Elektroden (-0,8 V gegen Ag/AgCl, WE2) angeordnet ist. Beleuchtung der Probe bei $\lambda = 420$ nm für 10 min in 50 mM PBS. **e** zeigt die NiO_x-TiO_2-PCN-Probe in O_2 freiem Elektrolyt. In diesem Kontrollexperiment konnte kein H_2O_2 beobachtet werden.

Basierend auf dem Faradayschen Gesetz:

$$n = \frac{Q}{F \cdot z}. \tag{4.16}$$

wurden die Konzentrationen an gebildetem H_2O_2 bestimmt.
Die Gesamtmenge an H_2O_2 liegt bei (0,32±0,08) pmol (z = 3) für die NiO_x-TiO_2-PCN-Elektrode. Für die NiO_x-PCN-Elektrode liegt die berechnete Konzentration bei (0,030±0,007) pmol (z = 3) (Abbildung 4.30).
Bei der NiO_x sowie der NiO_x-TiO_2-Elektrode lässt sich keine Änderung des Stromverlaufs der Preußischblau modifizierte Mikroelektrode in den Graphen **a** und **c** erkennen. Somit konnte keine H_2O_2-Entwicklung beobachtet werde.
Als Kontrollexperiment wurde die NiO_x-TiO_2-PCN-Elektrode auch in Abwesenheit von Sauerstoff untersucht. In Abbildung 4.29**e** lässt sich für diesen Fall ebenfalls keine Änderung des Stromverlaufs der WE1 erkennen.

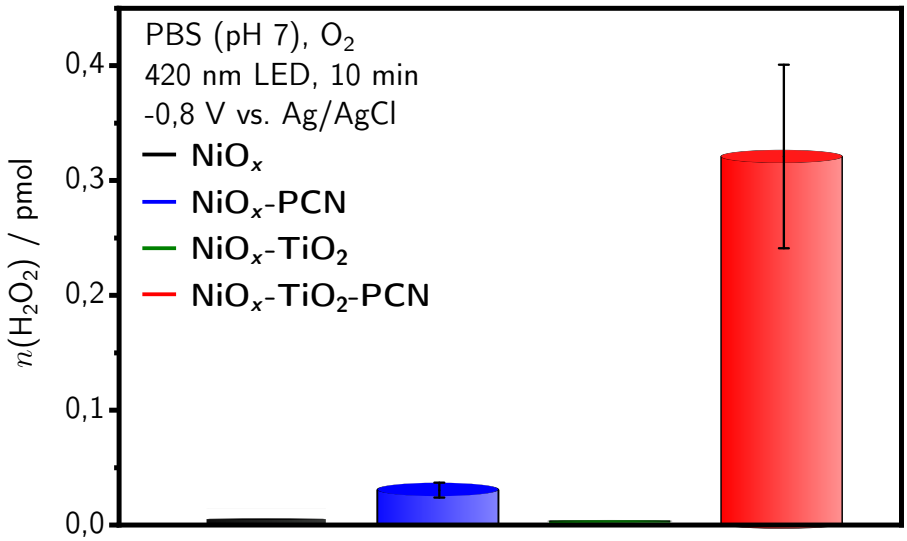

Abbildung 4.30: Balkendiagramm der mit der PB-modifizierten Mikroelektrode bestimmten H_2O_2-Menge nach 10 min Beleuchtung (420 nm) der vier Elektroden. Die PB-modifizierte Mikroelektrode wurde in einem Abstand von 50 µm zum Substrat positioniert, die Sondenfläche beträgt etwa 0,2 mm^2. (Die Fehlerbalken entsprechen drei wiederholten Messungen). Für die NiO_x- und NiO_x-TiO_2-Elektroden lässt sich kein H_2O_2 aus den Stromverläufen bestimmen.

4.2.4 Zusammenfassung - NiO_x-Photokathoden

In den beiden vorherigen Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 wurden die Eigenschaften der neu entwickelten Nickeloxid basierten Photokathoden analysiert. Diese Art von PCN-basierten Elektroden konnte bisher nicht in der Literatur gefunden werden. Sie stellen eine neue Art von Photokathoden dar, welche für unterschiedliche photoelektrokatalytische Prozesse verwendet werden können.
Die kristallinen Elektroden zeigen, dass die Modifizierungen mit TiO_2 und PCN unterschiedliche Einflüsse auf das NiO_x haben. Für die NiO_x-TiO_2-Hybridelektrode konnten die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften reproduziert werden. Durch die Abscheidung eines dünnen TiO_2-Films, welcher die NiO_x-Elektrode nicht passiviert, kann in optischen Analysen eine Rotverschiebung gemessen werden (Abbildung 4.18). Durch die Ausbildung eines p-n-Übergangs werden die erzeugten Elektronen und Löcher effizient getrennt, was sich in der deutlichen Steigerung der Photoströme gezeigt hat. Für die NiO_x-TiO_2-Elektroden wurde der höchste Photostrom der vier Elektroden erhalten (Abbildungen 4.21 und 4.25).
Die mit PCN-modifizierten Elektroden zeigten in den optischen Analysen eine deutliche Verschiebung des Absorptionsspektrums zum sichtbaren Bereich (Abbildung 4.18).
Eine Bandlücke von 2,7 eV wurde in Abbildung 4.19 mit dem Tauc-Verfahren für die PCN-Proben ermittelt. Das PCN bildet, im Vergleich zu der TiO_2-Schicht, eine kompakte Schicht auf NiO_x, welche die elektrochemischen Eigenschaften des NiO_x passiviert. Das konnte durch die fehlenden Nickel-Reduktionspeaks und die Abwesenheit von Dunkelströmen nachgewiesen werden (Abbildungen 4.21 und 4.24).
Über *frontside* IPCE-Messungen (Abbildung 4.26) konnte für die PCN-Elektroden bestimmt werden, dass für diese der Transport der Löcher der limitierende Faktor ist. Allgemein konnte durch die Photostrommessungen auch gezeigt werden, dass für die Elektroden NiO_x-PCN und NiO_x-TiO_2-PCN nur geringe Photoströme gemessen werden können (Abbildungen 4.21 und 4.25).
Jedoch zeigten die PCN-modifizierten Photokathoden hohe Photospannungen. Sowohl bei den Oberflächenphotospannungen, welche mit der Kelvin-Sonde gemessen wurden (Abbildung 4.20), als auch in der Elektrolytumgebung bei der Messung der OCP-Differenzen (Abbildung 4.27), zeigten die Elektroden höhere Werte als die Elektroden ohne PCN. Diese Ergebnisse konnten in Einklang mit den positiven

Ladungsspeichereigenschaften von PCN-Materialien gebracht werden. Durch die TiO_2-Zwischenschicht konnten die photoelektrochemischen Eigenschaften gegenüber der NiO_x-PCN weiter verbessert werden. Hierbei wird zum einen die effiziente Ladungstrennung durch den gebildeten p-n-Übergang zwischen NiO_x und TiO_2 genutzt, zum anderen agiert TiO_2 als Binder und ein höherer Betrag an PCN sollte abgeschieden worden sein.
Die PCN-modifizierten NiO_x-Elektroden wurden entwickelt und näher untersucht, um Photokathoden für die Reduktion von Sauerstoff zu erhalten. Die Möglichkeiten von PCN Sauerstoff im sichtbaren Licht effizient zu Wasserstoffperoxid zu reduzieren wurden in Kapitel 4.2.3 untersucht. Für die Photokathoden ohne PCN konnte in den Analysen keine H_2O_2-Konzentration detektiert werden (Abbildung 4.29). Die größte Menge an H_2O_2 konnte für die NiO_x-TiO_2-PCN-Probe gemessen werden. Auch die NiO_x-PCN-Elektrode entwickelte, unter Bestrahlung mit 420 nm, Wasserstoffperoxid, jedoch um etwa den Faktor 10 geringer als die Elektrode mit der TiO_2-Zwischenschicht (Abbildung 4.30).
Es konnte gezeigt werden, dass die neu entwickleten Elektroden mit PCN die Möglichkeit bieten, im sichtbaren Wellenlängenbereich, Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid zu reduzieren. Da Wasserstoffperoxid ein wichtiger Ausgangsstoff als grünes Reduktionsmittel in der Industrie ist und auch im medizinischen Bereich ein großes Anwendungsspektrum findet, bieten die PCN-basierten Photokathoden neue Möglichkeiten für die grüne Herstellung von H_2O_2.

5 Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit war es zwei mögliche Ansätze zu zeigen, bei denen photoelektrochemische Systeme Vorteile gegenüber elektrochemischen Systemen bieten können. Dabei konnte auch eine zuvor aufgestellte Hypothese für ein elektrochemisches System, welches sich nahezu ideal verhalten sollte, bestätigt werden.
Eine *p*-Si(111) Elektrode unter Bestrahlung wurde einer *n*-Si(111) Elektrode unter Akkumulierungsbedingungen im Dunkeln und einer Bleielektrode für die Reduktion von Brenztraubensäure gegenübergestellt. Als Reduktionsreaktion wurde die Umsetzung von Brenztraubensäure zu Milchsäure und 2,3-Dimethylweinsäure näher betrachtet.
Die nähere Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von Brenztraubensäure hat gezeigt, dass sich die *n*-Si Elektrode unter Akkumulierungsbedingungen wie ein Metall verhält. Somit konnten erstmals die Unterschiede zwischen einer photoelektrochemischen und elektrochemischen Reaktion direkt an zwei Siliziumelektroden und folglich an nahezu identischen Materialien untersucht werden.
Bei hohen Konzentrationen von 1 M Brenztraubensäure liegt ein annähernd ideales System vor, da im Gegensatz zu der metallischen (Blei) und semi-metallischen (*n*-Si) Elektrode für den *p*-Si Halbleiter eine geringere Abhängigkeit von der Stromdichte nachgewiesen werden konnte. Die mit einer HPLC bestimmten Konzentrationen der Produkte und die daraus berechneten faradayschen Effizienzen blieben über einen größeren Stromdichtenbereich konstant. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass das dimere Produkt, 2,3-Dimethylweinsäure, für das photoelektrochemische System im Vergleich zu Milchsäure bevorzugt gebildet wurde. Diese Untersuchungen bieten die Möglichkeit, dass Photoelektroden für die Umsetzung verschiedener Ausgangsstoffe eingesetzt werden können und damit mildere Konditionen gewählt werden können.

Jedoch zeigte sich, dass die Hypothese, dass Halbleiter weniger von der Stromdichte beeinflusst werden, lediglich für hohe Konzentrationen bestätigt werden kann. Wird die Konzentration des Ausgangsstoffes reduziert, konnte kein deutlicher Unterschied zwischen den einzelnen Systemen beobachtet werden. Für 300 mM sowie 30 mM Brenztraubensäure waren die faradayschen Effizienzen der Produkte für die Reduktion von Brenztraubensäure auf *p*-Silizium unter photoelektrochemischen Bedingungen ebenfalls von der Stromdichte abhängig.
Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der faradayschen Effizienzen wurde Silizium verwendet. Die Silizium Elektroden konnten jedoch nur jeweils einmal verwendet werden, um Einflüsse auf die Ergebnisse durch Oberflächenveränderungen vorzubeugen. Photoelektroden, die einfacher hergestellt und mehrmals verwendet werden können und somit auch kostengünstiger sind, wurden im zweiten Teil der Arbeit entwickelt und näher untersucht. Auf der Basis von Nickeloxid wurden erstmals Photokathoden mit Kohlenstoffnitrid sowie Titandioxid hergestellt. Die Photokathoden mit PCN auf Nickeloxid stellen dabei eine neue Art von Photoelektroden dar.
Die optischen Eigenschaften von Nickeloxid werden dabei durch das PCN beeinflusst: Es konnte eine deutliche Verschiebung vom UV-Bereich zum sichtbaren Wellenlängenbereich mit unterschiedlichen Messmethoden nachgewiesen werden. Auch die photoelektrochemischen Eigenschaften von Nickeloxid konnten durch die Herstellung von Hybridelektroden im Vergleich zu der NiO_x-Elektrode verbessert werden. Jedoch zeigten die Elektroden mit PCN deutlich geringere Photoströme als eine Nickeloxid-Titandioxid Hybridelektrode. Diese Elektrode wurde als zusätzliche Vergleichselektrode ebenfalls untersucht, da sie in der Literatur bereits bekannt ist. Im Gegensatz zu den Photoströmen der unterschiedlichen Elektroden konnte gezeigt werden, dass eine wichtige Eigenschaft von Kohlenstoffnitrid-Elektroden die Fähigkeit vom Speichern von Ladungen ist. Dies wurde durch hohe Photospannungen sowohl außerhalb als auch innerhalb einer Zelle festgestellt.
Mit Hilfe der NiO_x-PCN und der NiO_x-TiO_2-PCN Elektroden konnte erfolgreich Sauerstoff reduziert und Wasserstoffperoxid hergestellt werden. Die Messungen konnten bei 420 nm und somit im sichtbaren Wellenlängenbereich, der im Sonnenspektrum zum größten Anteil vorliegt, durchgeführt werden, wodurch der Einsatz der Elektroden unter Sonneneinstrahlung möglich wäre. Somit wäre eine grüne

Herstellungsweise für das in der Industrie wichtige Reduktionsmittel Wasserstoffperoxid.

Insgesamt zeigen die untersuchten Systeme die Möglichkeit weitere Ansätze im Bereich der Photokathoden zu verfolgen. Die Untersuchung der Stabilität der faradayschen Effizienzen sowie die Favorisierung einzelner Produkte kann auf weitere, komplexere, wichtige Reduktionsreaktionen ausgeweitet werden, wie die Reduktion von Kohlenstoffdioxid.

Literaturverzeichnis

[1] Europäische Union.

[2] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschurz. (18.08.2021).

[3] Dean, W. E. and Gorham, E. *Geology* **26**(6), 535 (1998).

[4] Maljanen, M., Sigurdsson, B. D., Guðmundsson, J., Óskarsson, H., Huttunen, J. T., and Martikainen, P. J. *Biogeosciences* **7**(9), 2711–2738 (2010).

[5] Ren, D., Fong, J., and Yeo, B. S. *Nature communications* **9**(1), 925 (2018).

[6] Wang, L., Nitopi, S. A., Bertheussen, E., Orazov, M., Morales-Guio, C. G., Liu, X., Higgins, D. C., Chan, K., Nørskov, J. K., Hahn, C., and Jaramillo, T. F. *ACS Catalysis* **8**(8), 7445–7454 (2018).

[7] Kuhl, K. P., Cave, E. R., Abram, D. N., and Jaramillo, T. F. *Energy & Environmental Science* **5**(5), 7050 (2012).

[8] Reller, C., Krause, R., Volkova, E., Schmid, B., Neubauer, S., Rucki, A., Schuster, M., and Schmid, G. *Advanced Energy Materials* **7**(12), 1602114 (2017).

[9] Armaroli, N. and Balzani, V. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **46**(1-2), 52–66 (2007).

[10] Balzani, V., Credi, A., and Venturi, M. *ChemSusChem* **1**(1-2), 26–58 (2008).

[11] Goetzberger, A., Palz, W., and Willeke, G., editors. *Seventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference.* Springer Netherlands, Dordrecht, (1987).

[12] Green, M. A. In *Seventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference,* Goetzberger, A., Palz, W., and Willeke, G., editors, 681–687. Springer Netherlands, Dordrecht (1987).

[13] Wang, A., Zhao, J., and Green, M. A. *Applied Physics Letters* **57**(6), 602–604 (1990).

[14] Wenham, S. R. and Green, M. A. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **4**(1), 3–33 (1996).

[15] Ciamician, G. *Science (New York, N.Y.)* **36**(926), 385–394 (1912).

[16] Service, R. F. *Science (New York, N.Y.)* **309**(5734), 548–551 (2005).

[17] Lewis, N. S. and Nocera, D. G. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103**(43), 15729–15735 (2006).

[18] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., and Pettersson, H. *Chemical Reviews* **110**(11), 6595–6663 (2010).

[19] Sandelin, F., Oinas, P., Salmi, T., Paloniemi, J., and Haario, H. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45**(3), 986–992 (2006).

[20] Sanli, A. E. and Aytaç, A. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**(1), 869–875 (2011).

[21] Kato, S., Jung, J., Suenobu, T., and Fukuzumi, S. *Energy Environ. Sci.* **6**(12), 3756 (2013).

[22] Russo, V., Tesser, R., Santacesaria, E., and Di Serio, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52**(3), 1168–1178 (2013).

[23] Mase, K., Yoneda, M., Yamada, Y., and Fukuzumi, S. *Nature Communications* **7**, 11470 (2016).

[24] Shiraishi, Y., Kanazawa, S., Kofuji, Y., Sakamoto, H., Ichikawa, S., Tanaka, S., and Hirai, T. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **53**(49), 13454–13459 (2014).

[25] Iglesias, D., Giuliani, A., Melchionna, M., Marchesan, S., Criado, A., Nasi, L., Bevilacqua, M., Tavagnacco, C., Vizza, F., Prato, M., and Fornasiero, P. *Chem* **4**(1), 106–123 (2018).

[26] *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2. aufl. edition, (2011).

[27] Sato, N. *Electrochemisty at metal and semiconductor electrodes.* Elsevier, New York, (1998).

[28] Kasap, S. O. *Principles of electronic materials and devices.* McGraw-Hill, Boston, 3. ed., international ed. edition, (2006).

[29] Mills, A. and Le Hunte, S. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108**(1), 1–35 (1997).

[30] Licht, S., Bard, A. J., and Stratmann, M., editors. *Semiconductor electrodes and photoelectrochemistry*, volume Vol. 6 of *Encyclopedia of electrochemistry / ed. by A. J. Bard and M. Stratmann.* Wiley-VCH, Weinheim, (2002).

[31] Sze, S. M. *Semiconductor devices, physics and technology.* Wiley, Hoboken, N.J, 3. ed. edition, (2012).

[32] Memming, R. *Semiconductor electrochemistry.* Wiley-VCH-Verl., Weinheim, 2. ed. edition, (2015).

[33] von Bünau, G. and Wolff, T. *Photochemie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen.* VCH, Weinheim and New York, (1987).

[34] Kisch, H. *Semiconductor photocatalysis: Principles and applications.* Wiley-VCH, Weinheim, (2015).

[35] Beranek, R. *Advances in Physical Chemistry* **2011**, 1–20 (2011).

[36] Nozik, A. J. and Memming, R. *The Journal of Physical Chemistry* **100**(31), 13061–13078 (1996).

[37] Gerischer, H. and Ekardt, W. *Applied Physics Letters* **43**(4), 393–395 (1983).

[38] Gerischer, H. *Electrochimica Acta* **35**(11-12), 1677–1699 (1990).

[39] Lewis, N. S. *Annual Review of Physical Chemistry* **42**(1), 543–580 (1991).

[40] Peter, L. M. In *Photocatalysis,* Schneider, J., Bahnemann, D., Ye, J., Li Puma, G., and Dionysiou, D. D., editors, Energy and Environment Series, 1–28. Royal Society of Chemistry, Cambridge (2016).

[41] Niveditha, C. V., Nizamudeen, A. C., Ramanarayanan, R., Jabeen Fatima, M. J., and Swaminathan, S. *Materials Research Express* **5**(3), 035504 (2018).

[42] Lohmann, F. *Z. Naturforsch.* (22a), 843 (1967).

[43] Krol, R. In *Photoelectrochemical Hydrogen Production,* van de Krol, R. and Grätzel, M., editors, volume 102 of *Electronic Materials: Science & Technology*, 13–67. Springer US, Boston, MA (2012).

[44] Hagfeldt, A. and Graetzel, M. *Chemical Reviews* **95**(1), 49–68 (1995).

[45] Beranek, R. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* (58), 16724–16729 (2019).

[46] Peter, L. In *Photoelectrochemical Water Splitting,* Lewerenz, H.-J. and Peter, L., editors, Energy and Environment Series, 19–51. Royal Society of Chemistry, Cambridge (2013).

[47] He, Z.-D., Chen, Y.-X., Santos, E., and Schmickler, W. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **57**(27), 7948–7956 (2018).

[48] Gao, Y. Q., Georgievskii, Y., and Marcus, R. A. *The Journal of Chemical Physics* **112**(7), 3358–3369 (2000).

[49] Nilges, P. and Schröder, U. *Energy Environ. Sci.* **6**(10), 2925 (2013).

[50] Farnia, G., Sandonà, G., Fornasier, R., and Marcuzzi, F. *Electrochimica Acta* **35**(7), 1149–1155 (1990).

[51] Reid, E. B. and Siegel, J. R. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* , 520 (1954).

[52] Polcaro, A. M., Palmas, S., and Dernini, S. *Electrochimica Acta* **38**(2-3), 199–203 (1993).

[53] de Hemptinne, X. and Schunck, K. *Transactions of the Faraday Society* **65**, 591 (1969).

[54] Pletcher, D. and Razaq, M. *Electrochimica Acta* **26**(7), 819–824 (1981).

[55] Kodama, Y., Imoto, M., Ohta, N., Kitani, A., and Ito, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **507**(1-2), 103–109 (2001).

[56] Parpot, P., Bettencourt, A., Chamoulaud, G., Kokoh, K., and Belgsir, E. *Electrochimica Acta* **49**(3), 397–403 (2004).

[57] Cognet, P., Ghanem-Lakhal, A., Berlan, J., Wilhelm, A.-M., Delmas, H., and Fabre, P.-L. *Chemical Engineering Science* **55**(14), 2571–2578 (2000).

[58] Wang, J. and Diao, P. *Electrochimica Acta* **56**(27), 10159–10165 (2011).

[59] Brahman, P. K., Pandey, N., Kumar, J. S., Somarouthu, P., Tiwari, S., and Pitre, K. S. *Arabian Journal of Chemistry* **9**, S1897–S1904 (2016).

[60] Horányi, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **117**(1), 131–137 (1981).

[61] Martin, C., Huser, H., Servat, K., and Kokoh, K. B. *Electrochimica Acta* **50**(12), 2431–2435 (2005).

[62] Jones, G. and Jenkins, S. J. *Journal of the American Chemical Society* **130**(44), 14483–14492 (2008).

[63] Paul Ross, R., Morgan, S., and Hill, C. *International Journal of Food Microbiology* **79**(1-2), 3–16 (2002).

[64] Martin, C., Servat, K., Huser, H., and Kokoh, K. B. *Journal of Applied Electrochemistry* **36**(6), 643–647 (2006).

[65] Negron-Mendoza, A. and Albarran, G. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* **35**(4-6), 469–472 (1990).

[66] Martin, C., Huser, H., Servat, K., and Kokoh, K. B. *Electrochimica Acta* **51**(1), 111–117 (2005).

[67] Martin, C., Huser, H., Servat, K., and Kokoh, K. B. *Tetrahedron Letters* **47**(20), 3459–3462 (2006).

[68] Fujishima, A. and Honda, K. *Nature* **238**(5358), 37–38 (1971).

[69] O'Regan, B. and Grätzel, M. *Nature* **353**, 737 EP – (1991).

[70] Fujishima, A., Rao, T. N., and Tryk, D. A. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **1**(1), 1–21 (2000).

[71] Kavan, L., Grätzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C., and Scheel, H. J. *Journal of the American Chemical Society* **118**(28), 6716–6723 (1996).

[72] Grätzel, M. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **22**(1/2), 7–13 (2001).

[73] CARP, O. *Progress in Solid State Chemistry* **32**(1-2), 33–177 (2004).

[74] Mardare, D., Tasca, M., Delibas, M., and Rusu, G. I. *Applied Surface Science* **156**(1-4), 200–206 (2000).

[75] Sato, S. *Chemical Physics Letters* **123**(1-2), 126–128 (1986).

[76] Sakthivel, S. and Kisch, H. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **4**(5), 487–490 (2003).

[77] Sakthivel, S., Janczarek, M., and Kisch, H. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**(50), 19384–19387 (2004).

[78] Beranek, R. and Kisch, H. *Electrochemistry Communications* **9**(4), 761–766 (2007).

[79] Beranek, R. and Kisch, H. *Photochem. Photobiol. Sci.* **7**(1), 40–48 (2008).

[80] Mitoraj, D. and Kisch, H. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **16**(1), 261–269 (2010).

[81] Bledowski, M., Wang, L., Ramakrishnan, A., Khavryuchenko, O. V., Khavryuchenko, V. D., Ricci, P. C., Strunk, J., Cremer, T., Kolbeck, C., and Beranek, R. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **13**(48), 21511–21519 (2011).

[82] Bledowski, M., Wang, L., Ramakrishnan, A., and Beranek, R. *MRS Proceedings* **1442** (2012).

[83] Bledowski, M., Wang, L., Ramakrishnan, A., Bétard, A., Khavryuchenko, O. V., and Beranek, R. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **13**(12), 3018–3024 (2012).

[84] Kessler, F. K., Zheng, Y., Schwarz, D., Merschjann, C., Schnick, W., Wang, X., and Bojdys, M. J. *Nature Reviews Materials* **2**(6) (2017).

[85] Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J. M., Domen, K., and Antonietti, M. *Nature materials* **8**(1), 76–80 (2009).

[86] Wang, X., Blechert, S., and Antonietti, M. *ACS Catalysis* **2**(8), 1596–1606 (2012).

[87] Maeda, K., Wang, X., Nishihara, Y., Lu, D., Antonietti, M., and Domen, K. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**(12), 4940–4947 (2009).

[88] Zheng, Y., Jiao, Y., Chen, J., Liu, J., Liang, J., Du, A., Zhang, W., Zhu, Z., Smith, S. C., Jaroniec, M., Lu, G. Q. M., and Qiao, S. Z. *Journal of the American Chemical Society* **133**(50), 20116–20119 (2011).

[89] Zheng, Y., Liu, J., Liang, J., Jaroniec, M., and Qiao, S. Z. *Energy Environ. Sci.* **5**(5), 6717 (2012).

[90] Yang, F., Kuznietsov, V., Lublow, M., Merschjann, C., Steigert, A., Klaer, J., Thomas, A., and Schedel-Niedrig, T. *Journal of Materials Chemistry A* (2013).

[91] Podjaski, F., Kröger, J., and Lotsch, B. V. *Advanced Materials* **30**(9) (2018).

[92] Jürgens, B., Irran, E., Senker, J., Kroll, P., Müller, H., and Schnick, W. *Journal of the American Chemical Society* **125**(34), 10288–10300 (2003).

[93] Mitoraj, D. and Kisch, H. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **47**(51), 9975–9978 (2008).

[94] Im, C., Kirchhoff, B., Krivtsov, I., Mitoraj, D., Beranek, R., and Jacob, T. *arXiv* .

[95] Cui, Y., Ding, Z., Liu, P., Antonietti, M., Fu, X., and Wang, X. *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**(4), 1455–1462 (2012).

[96] Shiraishi, Y., Kanazawa, S., Tsukamoto, D., Shiro, A., Sugano, Y., and Hirai, T. *ACS Catalysis* **3**(10), 2222–2227 (2013).

[97] Shiraishi, Y., Kanazawa, S., Sugano, Y., Tsukamoto, D., Sakamoto, H., Ichikawa, S., and Hirai, T. *ACS Catalysis* **4**(3), 774–780 (2014).

[98] Krivtsov, I., Mitoraj, D., Ilkaeva, M., Sardo, M., Mafra, L., Neumann, C., Turchanin, A., Li, C., Dietzek, B., Leiter, R., Biskupek, J., Kaiser, U., Im, C., Kirchhoff, B., Jacob, T., and Beranek, R. *Water-Soluble Polymeric Carbon Nitride Colloidal Nanoparticles for Highly Selective Quasi-Homogeneous Photocatalysis.* (2019).

[99] Goldstein, S., Aschengrau, D., Diamant, Y., and Rabani, J. *Environmental science & technology* **41**(21), 7486–7490 (2007).

[100] Su, F., Mathew, S. C., Lipner, G., Fu, X., Antonietti, M., Blechert, S., and Wang, X. *Journal of the American Chemical Society* **132**(46), 16299–16301 (2010).

[101] Qin, P., Zhu, H., Edvinsson, T., Boschloo, G., Hagfeldt, A., and Sun, L. *Journal of the American Chemical Society* **130**(27), 8570–8571 (2008).

[102] Qin, P., Linder, M., Brinck, T., Boschloo, G., Hagfeldt, A., and Sun, L. *Advanced Materials* **21**(29), 2993–2996 (2009).

[103] Li, L., Gibson, E. A., Qin, P., Boschloo, G., Gorlov, M., Hagfeldt, A., and Sun, L. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **22**(15), 1759–1762 (2010).

[104] Sakurai, K. and Fujihara, S. *Key Engineering Materials* **445**, 74–77 (2010).

[105] Odobel, F. and Pellegrin, Y. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4**(15), 2551–2564 (2013).

[106] Dini, D., Halpin, Y., Vos, J. G., and Gibson, E. A. *Coordination Chemistry Reviews* **304-305**, 179–201 (2015).

[107] Jung, O., Pegis, M. L., Wang, Z., Banerjee, G., Nemes, C. T., Hoffeditz, W. L., Hupp, J. T., Schmuttenmaer, C. A., Brudvig, G. W., and Mayer, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **140**(11), 4079–4084 (2018).

[108] Amthor, S., Braun, H., Gröne, J., Nauroozi, D., Jacob, T., and Rau, S. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* (49), 3735–3742 (2019).

[109] Sato, H., Minami, T., Takata, S., and Yamada, T. *Thin Solid Films* **236**(1-2), 27–31 (1993).

[110] Mohanty, P., Rath, C., Mallick, P., Biswal, R., and Mishra, N. C. *Physica B: Condensed Matter* **405**(12), 2711–2714 (2010).

[111] Sonavane, A. C., Inamdar, A. I., Shinde, P. S., Deshmukh, H. P., Patil, R. S., and Patil, P. S. *Journal of Alloys and Compounds* **489**(2), 667–673 (2010).

[112] SREETHAWONG, T., SUZUKI, Y., and YOSHIKAWA, S. *International Journal of Hydrogen Energy* **30**(10), 1053–1062 (2005).

[113] Shifu, C., Sujuan, Z., Wei, L., and Wei, Z. *Journal of hazardous materials* **155**(1-2), 320–326 (2008).

[114] Guo, J., Fu, W., Yang, H., Yu, Q., Zhao, W., Zhou, X., Sui, Y., Ding, J., Li, Y., Cheng, S., and Li, M. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**(24), 245202 (2010).

[115] Hamann, C. H. and Vielstich, W. *Elektrochemie*. Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte auflage edition, (2005).

[116] Carriedo, G. A. *Journal of Chemical Education* **65**(11), 1020 (1988).

[117] O. Stern. *Zeitschrift für Elektrochemie* (30), 508–516 (1924).

[118] Speiser, B. *Chemie in unserer Zeit* **15**(1), 21–26 (1981).

[119] Aristov, N. and Habekost, A. *World Journal of Chemical Education* **3**(5), 115–119 (2015).

[120] Kronik, L. *Surface Science Reports* **37**(1-5), 1–206 (1999).

[121] Pankove, J. I. *Optical processes in semiconductors*. Dover sciences books. Dover Publications Inc, New York, (2012).

[122] Voronin, O. G., Hartmann, A., Steinbach, C., Karyakin, A. A., Khokhlov, A. R., and Kranz, C. *Electrochemistry Communications* **23**, 102–105 (2012).

[123] Hellmann, A., Daboss, S., Zink, F., Hartmann, C., Radermacher, P., and Kranz, C. *Electrochimica Acta* **353**, 136458 (2020).

[124] Oh, J., Deutsch, T. G., Yuan, H.-C., and Branz, H. M. *Energy Environ. Sci.* **4**(5), 1690 (2011).

[125] Teschner, D., Novell-Leruth, G., Farra, R., Knop-Gericke, A., Schlögl, R., Szentmiklósi, L., González Hevia, M., Soerijanto, H., Schomäcker, R., Pérez-Ramírez, J., and López, N. *Nature chemistry* **4**(9), 739–745 (2012).

[126] Zhu, H., Yang, D., Yu, G., Zhang, H., and Yao, K. *Nanotechnology* **17**(9), 2386–2389 (2006).

[127] Azam, A., Habib, S. S., Salah, N. A., and Ahmed, F. *International journal of nanomedicine* **8**, 3875–3881 (2013).

[128] Savateev, A., Pronkin, S., Willinger, M. G., Antonietti, M., and Dontsova, D. *Chemistry, an Asian journal* **12**(13), 1517–1522 (2017).

[129] Zhang, G., Lin, L., Li, G., Zhang, Y., Savateev, A., Zafeiratos, S., Wang, X., and Antonietti, M. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **57**(30), 9372–9376 (2018).

[130] He, J., Lindström, H., Hagfeldt, A., and Lindquist, S.-E. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**(42), 8940–8943 (1999).

[131] L. Kronik and Y. Shapira. *undefined* (1999).

[132] Lau, V. W.-h. and Lotsch, B. V. *Advanced Energy Materials* **12**(4), 2101078 (2022).

[133] Nail, B. A., Fields, J. M., Zhao, J., Wang, J., Greaney, M. J., Brutchey, R. L., and Osterloh, F. E. *ACS nano* **9**(5), 5135–5142 (2015).

[134] Marrani, A. G., Novelli, V., Sheehan, S., Dowling, D. P., and Dini, D. *ACS applied materials & interfaces* **6**(1), 143–152 (2014).

[135] Wood, C. J., Summers, G. H., Clark, C. A., Kaeffer, N., Braeutigam, M., Carbone, L. R., D'Amario, L., Fan, K., Farré, Y., Narbey, S., Oswald, F., Stevens, L. A., Parmenter, C. D. J., Fay, M. W., La Torre, A., Snape, C. E., Dietzek, B., Dini, D., Hammarström, L., Pellegrin, Y., Odobel, F., Sun, L., Artero, V., and Gibson, E. A. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **18**(16), 10727–10738 (2016).

[136] Hankin, A., Bedoya-Lora, F. E., Alexander, J. C., Regoutz, A., and Kelsall, G. H. *Journal of Materials Chemistry A* **7**(45), 26162–26176 (2019).

[137] Lindquist, S. E., Finnström, B., and Tegnér, L. *Journal of The Electrochemical Society* **130**(2), 351–358 (1983).

[138] van de Krol, R. and Grätzel, M., editors. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. Electronic Materials: Science & Technology. Springer US, Boston, MA, (2012).

Abbildungsverzeichnis

1.1 Anzahl der Publikationen zu den Schlagwörtern „elektrochemische Reduktion von CO_2“ und „photochemische Reduktion von CO_2“ von 2008 bis 2022. Die Daten wurden am 26.07.2022 über *Web of Science* generiert. 2

2.1 Schematische Darstellung des Bändermodells anhand des Siliziumatoms. **a** zeigt die Elektronenkonfiguration von einem Siliziumatom, durch Hybridisierung werden sp^3 Orbitale **b** gebildet. Überlappungen von zwei sp^3 Orbitalen zweier Atome resultieren in bindenden und antibindenden Orbitalen **c** und es werden, bei der Überlappung einer Vielzahl von Atomen, das Valenzband und das Leitungsband **d** gebildet. Zwischen diesen befindet sich die Bandlücke (E_g). Darstellung in Anlehnung an [28]. 6

2.2 Darstellungen des Banddiagramms mit Lage des Fermi-Niveaus (**a** und **d**), sowie die Dichten der besetzten Zustände (**b**, **e**) sind dargestellt. In **c** und **e** sind die Verteilungen der Energiedichten der Löcher (nE(E)) und Elektronen (pE(E)) zu sehen. Diese ergeben sich aus $N(E)$ und der Fermi-Dirac Verteilung. Die Abbildungen sind für intrinsische Halbleiter (**a-c**) und p-Halbleiter (**d-f**) abgebildet. Darstellung in Anlehnung an [28]. 7

2.3 Bildung der *Quasi*-Fermi-Niveaus durch Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren bei der Anregung mit Licht. In **a** ist ein *p*-Halbleiter vor der Anregung, im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. Unter Bestrahlung **b** verschiebt sich das *Quasi*-Fermi-Niveau der Elektronen in Richtung Leitungsbandkante. In **c** ist dargestellt, wie sich $E_{\mathrm{F,n}}$ verändert, wenn nur eine lokale Anregung an der Oberfläche stattfindet. Abbildung nach [32] 9

2.4 **a** stellt einen *p*-Halbleiter im Kontakt mit einem Elektrolyten dar, bevor sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Wird ein Gleichgewicht erreicht, sind das Fermi-Niveaus des Halbleiters und das Redox Fermi-Niveau energetisch gleich, **b**. Abbildung nach [36] 11

2.5 Abgebildet sind drei Zustände der Raumladungszone bei extern angelegtem Potential. Wird ein *p*-Halbleiter negativ polarisiert bildet sich eine tiefe Verarmungsschicht (**a**) aus. In **b** ist der Flachbandzustand zu sehen. Wird ein hohes positives Potential an einen *p*-Halbleiter angelegt bildet sich die Akkumulationsschicht aus, welche in **c** dargestellt ist. Abbildungen nach [41] 12

2.6 Schematische Darstellung einer metallischen Elektrode bei Anlegen eines negativen Potentials (**a**) und der damit zusammenhängenden Änderung des Potentials entlang der elektrochemischen Doppelschicht (U_{DL}). Wird ein *p*-Halbleiter bestrahlt bilden sich die *Quasi*-Fermi-Niveaus aus und Elektronen können vom Leitungsband zum Elektrolyten fließen, dargestellt in **b**. U_{DL} wird in diesem Fall nicht beeinflusst. Abbildung nach [45] 14

2.7 Reaktionsgleichung für die Reduktion der Brenztraubensäure. Über eine Hydrierung wird Milchsäure hergestellt. DMTA wird über eine Pinakolisierung hergestellt. Als drittes Produkt bildet sich Wasserstoff. 15

2.8 Bildung des Melons ausgehend von Harnstoff. Die thermale Zersetzung erfolgt über Melamin und s-Heptazin. Nach [92], [93] und [84] . . . 17

3.1 Schema der Herstellungsschritte und Bilder der Elektroden: **a** NiO_x; **b** NiO_x-PCN; **c** NiO_x-TiO_2 und **d** NiO_x-TiO_2-PCN. 21

3.2 Für die Reduktion von Brenztraubensäure verwendete elektrochemische Zelle mit zwei Kammern. Die Kammern sind durch eine poröse Fritte voneinander getrennt, durch welche kein Stoffaustausch stattfinden kann. 23

3.3 Relative Leistung der weißen LED aufgetragen gegen die mit einer Photodiode gemessenen Intensität. 24

3.4 Gold CPD über die Zeit für die Stabilisierung des Systems und die Kalibrierung des Gerätes. 27

3.5 **a** zeigt die einzelnen Substanzen und deren Peak-Aufteilung über die Zeit. In **b** sind die erhaltene Kalibrierkurven über einen bestimmten Konzentrationsbereich sowie die linearen Fits dargestellt. 29

3.6 Schematische Darstellung des Vier-Elektroden-Aufbaus für die Analyse von H_2O_2 mit der NiO_x-TiO_2-PCN Elektrode als Arbeitselektrode 2. Die Elektroden wurden mit einer 420 nm LED bestrahlt. Als Arbeitselektrode 1 diente die Preußischblau Mikroelektrode. Eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode wurde verwendet, sowie ein Platindraht als Gegenelektrode. 32

4.1 Zyklische Voltammogramme der drei unterschiedlichen Elektroden in 1 M PA in 10 mM H_2SO_4 (pH 1,33). In Rot ist das *p*-Si dargestellt, die Elektrode wurde während der gesamten Messung mit 100 % Lichtintensität der weißen LED von vorne bestrahlt. *n*-Si (blau) und Pb (grün) waren im Dunkeln während der Messungen. Die Scanrate für alle CV'S war 5 mV s^{-1} und die Referenzelektrode Ag/AgCl (3,5 M). 36

4.2 Vergleich zwischen dem elektrochemischen Verhalten der Elektroden in 10 mM Schwefelsäure (gestrichelte CV's) und bei Zusetzen von 1 M Brenztraubensäure (durchgängige Graphen). Die zyklischen Voltammogramme wurden gegen Silber/Silberchlorid aufgenommen mit einer Scanrate von 5 mV s^{-1}. **a** zeigt das Verhalten der *p*-Si-Elektrode. Bei beiden Messungen wurde die *p*-Si-Elektrode von vorne mit 100 % Lichtintensität bestrahlt. In **b** ist der Unterschied für *n*-Si und in **c** für die Pb-Elektrode dargestellt. 38

4.3 Linear Sweep Voltammogramme von *p*-Si für unterschiedliche Lichtintensitäten der weißen LED. Die Intensitäten waren: 5 % (blaues LSV), 10 % (grünes LSV), 50 % (schwarzes LSV) und 100 % (rotes LSV). Während den Messungen wurde das Licht alle 5 s an und ausgeschaltet, bei einer Scangeschwindigkeit von $5\,s^{-1}$. Die Bestrahlung der *p*-Si-Elektrode erfolgte, während der Messung, von vorne und die Konzentration der Brenztraubensäure betrug 1 M. Die Stromdichte ist sowohl gegen Silber/Silberchlorid aufgetragen als auch gegen RHE. Der pH-Wert der 1 M PA liegt bei 1,33. 39

4.4 Stromdichte-Potential-Kurven für 1 M (rotes LSV), 300 mM (grünes LSV) und 30 mM (blaues LSV) Brenztraubensäure in 10 mM Schwefelsäure als Elektrolyt. Während der Messungen wurde die *p*-Si-Elektrode von vorne mit 100 % relative Intensität der LED alle 5 s bestrahlt. Die LSV's wurden mit $5\,s^{-1}$ aufgenommen. Auftragung ist nur gegen Ag/AgCl (3,5 M) dargestellt, da die pH-Werte für die unterschiedlichen Konzentrationen variieren. 41

4.5 Auftragung der durchschnittlichen Stromdichten gegen die relative Lichtintensität der weißen LED. Der Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Lichtintensität wurde für die drei PA Konzentrationen bei -0,8 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) gemessen. 42

4.6 Einstündige galvanostatische und potentiostatische Messungen für *p*-Si (**a**), *n*-Si (**b**) und Pb (**c**) in 1 M PA in 10 mM H_2SO_4 gegen Ag/AgCl (3,5 M). Bei **a** wurde das *p*-Si während der gesamten Messung von vorne mit 100 % der weißen LED bestrahlt. Die für *n*-Si und Pb gewählten Stromstärken für die Strom-Zeit-Kurven wurde der potentiostatischen Kurve für *p*-Si (**a**) bei -0,8 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) für 50 % und 100 % entnommen. 43

4.7 Das blaue HPLC Spektrum stellt die 300 mM Brenztraubensäure in 10 mM H_2SO_4 nach 1 h unter Bestrahlung mit 100 % der weißen LED dar. Währenddessen wurde kein Potential angelegt und nur die Brenztraubensäure wurde beleuchtet. Wird jedoch während der Bestrahlung ein Potential 1 h angelegt, hier -0,8 V vs. Ag/AgCl (3,5 M), ändert sich das Spektrum (rot). Die Peaks für DMTA, um 12,5 min, und LA, 16,9 min, sind im Gegensatz zu dem ohne angelegtem Potential, zu sehen. 45

4.8 Vergleich der faradayschen Effizienzen zwischen galvanostatisch und potentiostatisch durchgeführter Messungen. Nebeneinander sind jeweils die Effizienzen der beiden Messmethoden dargestellt. Für *p*-Si, schwarze Balken, war die Bestrahlung 100 %. Die Brenztraubensäure Konzentration war 1 M und das Potential (gegen Ag/AgCl (3,5 M)) beziehungsweise der Strom wurden 1 h konstant gehalten. In **a** ist der Vergleich für Milchsäure dargestellt, in **b** für DMTA. 46

4.9 Auftragung der berechneten faradayschen Effizienzen gegen die Stromdichte j. Die FE's für Milchsäure sind in **a** dargestellt, die von DMTA in **b**. In Rot ist jeweils der Verlauf von *p*-Si zu sehen. Über den aufgetragenen Punkten steht die Lichtintensität, welche während der Messung verwendet wurde. Für alle *p*-Si Messungen wurden -0,8 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) angelegt. Die erhaltenen Stromdichten wurden für die dunkel Messungen, *n*-Si (blauer Graph) und Pb (grüner Graph) verwendet. 48

4.10 Auftragung der faradayschen Effizienzen für Wasserstoff. Da die Wasserstoffkonzentration nicht analytisch bestimmt werden konnten, wurden sie aus den Effizienzen für LA und DMTA bestimmt: FE(H_2) = 100 - FE(LA) - FE(DMTA). Das ergibt sich aus der Annahme, dass Brenztraubensäure während der Messung zu 100 % reduziert wird. 50

4.11 Faradaysche Effizienzen für 300 mM Brenztraubensäure in 10 mM H_2SO_4. **a** zeigt die Wirkungsgrade für Milchsäure, **b** für DMTA und **c** die berechneten für Wasserstoff. Alle Messungen wurden 1 h lang durchgeführt, außer bei -0,35 mA cm^{-2}, diese Messungen wurden 2 h lang durchgeführt. Das *p*-Si (roter Graph) wurde bei -1,2 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) bei verschiedenen Lichtintensitäten gemessen. Das Potential von -1,2 V vs. Ag/AgCl (3,5 M) liegt im Bereich der Strombegrenzung, siehe Abbildung 4.4 (grüner Graph). Die erhaltenen Stromdichten wurden zur Messung der *n*-Si und der Pb-Elektroden verwendet. 52

4.12 Messungen der faradayschen Effizienz für eine 30 mM Brenztraubensäurekonzentration. In Rot sind die *p*-Si-Werte dargestellt, die bei -2 V gegen Ag/AgCl (3,5 M) mit verschiedenen LED-Intensitäten gemessen wurden: 100 %, 75 %, 50 %, 25 %, 10 % und 5 %. Die erhaltenen Stromdichten wurden für die Messungen der *n*-Si und der Pb-Elektroden verwendet. Die Messungen dauerten 1 h, bei -0,6 und -0,3 mA cm^{-2} wurden die Messungen 2 h durchgeführt, um eine höhere Konzentration der Produkte zu erreichen. 54

4.13 Schematische Darstellung einer NiO_x-TiO_2-PCN-Elektrode auf FTO und deren Anwendung bei der Reduktion von Sauerstoff unter Sonnenlicht. 57

4.14 REM-Bilder der vier Elektroden, NiO_x, NiO_x-PCN, NiO_x-TiO_2, NiO_x-TiO_2-PCN. Pro Elektrode wurden Bilder mit zwei verschiedenen Vergrößerungen aufgenommen, die Skalenbalken sind mit 20 µm (**a-d**) und 500 nm (**e-h**) gekennzeichnet. 59

4.15 XRD Reflexionen der Photoelektroden. Da die photoaktiven Filme auf Zinnoxid Glas aufgetragen sind, wurde auch ein XRD Spektrum von FTO gemessen, in grau dargestellt. Die zum FTO zugehörigen Reflexionen sind mit Sternchen markiert. Die Peaks von NiO_x sind mit den (hkl) Ebenen gekennzeichnet. 60

4.16 Bild **a** zeigt die Oberfläche der NiO_x-TiO_2-Elektrode, **b** die der NiO_x-TiO_2-PCN-Elektrode. Die EDX-Analysen wurden zum einen an den rot markierten Punkten als auch in dem Bereich der roten Vierecke aufgenommen. 62

4.17 FTIR-Spektren der vier Proben. Für die Messungen wurden die hergestellten Filme von den FTO-Gläsern abgekratzt und mit KBr gemischt vermessen. 63

4.18 Darstellung der aufgenommen UV/Vis-Spektren der vier Elektroden: NiO_x (schwarz), NiO_x-PCN (blau), NiO_x-TiO_2 (grün) und NiO_x-TiO_2-PCN (rot). Die Absorptionsgrade der Elektroden sind zwischen 300 nm und 600 nm abgebildet. 64

4.19 Bestimmung der optischen Bandlücken über das Tauc-Verfahren. Für die Bestimmung wurde ein direkter optischer Übergang angenommen. **a** zeigt NiO_x, **b** NiO_x-PCN, **c** NiO_x-TiO_2 und **d** die NiO_x-TiO_2-PCN-Elektrode. 66

4.20 Abbildung der Kelvin-Sonde Messungen mit monochromatischem Licht. Die obere x-Achse zeigt die Wellenlängen, mit denen die Elektroden bestrahlt wurden. Es wurde 60 Mal im Dunkeln gemessen und anschließend 60 Mal mit Licht, gelb hinterlegte Bereiche. Das monochromatische Licht wurde in 20 nm Schritten von 500 nm bis 300 nm verändert. 67

4.21 LSV Messungen im kathodischen Potentialbereich für die vier NiO_x-basierten Photoelektroden. Die Elektroden wurden von hinten mit einem Sonnensimulator (eine Sonne, 100 mW cm^{-2}) bestrahlt. Das Licht wurde alle 5 s an und ausgeschaltet, um den Photostrom zu betrachten. Die Scangeschwindigkeit war 5 mV^{-1}, als Elektrolyt wurde 0,1 M Borat Puffer verwendet und während der gesamten Messung wurde mit Sauerstoff gespült. Das Potential ist gegen RHE aufgetragen. 70

4.22 Ausschnitt des NiO_x-PCN LSV's aus Abbildung 4.21 bei *backside* Bestrahlung mit einer Sonne. Bei 1,22 V vs. RHE ist der Übergang zwischen anodischem Photostrom bei positiveren Potentialen und kathodischem Photostrom bei negativeren Potentialen zu sehen. Dieses Potential stellt das Flachbandpotential dar.[136] 71

4.23 Energiediagramm der vier Photoelektroden. Die Valenzbandkante wurde über das *onset* Potential bestimmt, die Bandlücken mittels des Tauc Verfahrens in Abschnitt 4.2.1. Mit der Bandlücke wurden die Leitungsbandkanten berechnet. Die Bandkanten sind in eV gegen RHE und das Vakuumniveau angegeben. Für die NiO_x-TiO_2-Elektrode ist eine Bandlücke von 3,2 eV angegeben, da diese für TiO_2-Elektroden üblich ist und auf Grund der verwendeten Methode nicht nachgewiesen werden konnte. 72

4.24 LSV Messungen im Dunkeln der vier entwickelten Photoelektroden. Die LSV's wurden in Borat Puffer mit 5 mV s^{-1} aufgenommen. . . . 74

4.25 Darstellung der IPCE-Werte in Prozent, aufgetragen gegen die Wellenlänge. Die vier Elektroden wurden bei -0,064 V vs. RHE in Borat Puffer gemessen. Die Elektroden wurden während der Messung von hinten alle 5 s mit monochromatischen Licht bestrahlt. Die Wellenlängen wurden in 10 nm Schritten von 300 nm bis 600 nm variiert. . 75

4.26 IPCE-Spektren der vier Elektroden mit Bestrahlung von vorne durch den Elektrolyten. Auch diese Spektren wurden bei -0,064 V vs. RHE in Borat Puffer gemessen. Die Änderung der Wellenlänge wurde wie die für die IPCE's mit *backside* Bestrahlung durchgeführt. 76

4.27 Photospannungsverläufe der vier Elektroden. Die Differenzen der OCP-Werte, die im Hellen und im Dunkeln gemessen wurden, sind gegen die Wellenlänge aufgetragen. Nach einer Minute Messung im Dunkeln, für die Stabilisierung des Systems, wurde alle 5 s das Licht an und ausgeschaltet. Es wurde monochromatisches Licht von 300-700 nm verwendet. In **a** ist der gesamte Bereich bis 10 mV dargestellt. Der Bereich bis 2,5 mV ist für die bessere Darstellung der NiO_x- und NiO_x-TiO_2-Elektroden in **b** abgebildet. 79

4.28 **a** zeigt die Stabilität der NiO_x-TiO_2- und NiO_x-TiO_2-PCN-Elektroden. Die potentiostatische Messung bei 0,14 V vs. RHE und der Bestrahlung mit einer Sonne wurde über 4 h durchgeführt. **b** zeigt den Stromverlauf gegen die Wellenlänge einer NiO_x-PCN-Elektrode, welche an zwei aufeinanderfolgenden Tagen gemessen wurden. Diese Messung wurde bei -0,06 V vs. RHE und mit einem Monochromator durchgeführt. Alle Spektren wurden in Borat Puffer pH9 und unter Sauerstoffzugabe gemessen. 80

4.29 **a-d** Chronoamperometrische Graphen, aufgenommen an der mit Preußischblau (PB) modifizierten Mikroelektrode bei einem Potential von -0,05 V gegen Ag/AgCl (WE1, blauer Graph), die in einem Abstand von 50 µm zu den Elektroden (-0,8 V gegen Ag/AgCl, WE2) angeordnet ist. Beleuchtung der Probe bei $\lambda = 420$ nm für 10 min in 50 mM PBS. **e** zeigt die NiO_x-TiO_2-PCN-Probe in O_2 freiem Elektrolyt. In diesem Kontrollexperiment konnte kein H_2O_2 beobachtet werden. 83

4.30 Balkendiagramm der mit der PB-modifizierten Mikroelektrode bestimmten H_2O_2-Menge nach 10 min Beleuchtung (420 nm) der vier Elektroden. Die PB-modifizierte Mikroelektrode wurde in einem Abstand von 50 µm zum Substrat positioniert, die Sondenfläche beträgt etwa 0,2 mm^2. (Die Fehlerbalken entsprechen drei wiederholten Messungen). Für die NiO_x- und NiO_x-TiO_2-Elektroden lässt sich kein H_2O_2 aus den Stromverläufen bestimmen. 84

Tabellenverzeichnis

3.1 Intensitäten der weißen LED. 24

4.1 EDX-Analyse der NiO_x-TiO_2-Elektrode. Die Punkte an denen die Spektren aufgenommen wurden sind in Abbildung 4.16**a)** dargestellt. Die Elementaranalysen sind in Atom % angegeben, ebenfalls die Ionenverhältnisse von Ti und Ni. 62

4.2 EDX Elementaranalyse und Ionenverhältnisse von Ti zu Ni in Atom % für die NiO_x-TiO_2-PCN-Elektrode. Die Spektren wurden an den in Abbildung 4.16**b** gekennzeichneten Punkten aufgenommen. . . . 63

Publikationen

Artikel:

- Amthor, S., Braun, H., Gröne, J., Nauroozi, D., Jacob, T., Rau, S., Tailored protective groups for surface immobilization of ruthenium dyes. *Dalton transactions*, **49**, 3735-3742 (2019).
- Gao, D., Liu, R., Liu, S., Greiner, S., Anjass, M., Biskupek, J., Kaiser, U., Braun, H., Jacob, T., Streb, C., Electrocatalytic Oxygen Evolution by Hierarchically Structured Cobalt-Iron Composites. *ACS applied materials interfaces.*, **16**, 19048–19054 (2021).
- Braun, H., Jacob, T., Beranek, R., Distinct Current–Selectivity Trends in Electrocatalysis versus Photoelectrocatalysis: The Case of Pyruvic Acid Reduction. (In Vorbereitung.)
- Braun, H., Mitoraj, D., Kuncewicz, J., Hellmann, A., Kranz, C., Jacob, T., Macyk, W., Beranek, R., Polymeric carbon nitride-based photocathodes for visible light-driven selective reduction of oxygen to hydrogen peroxide. *ChemRxiv. Cambridge: Cambridge Open Engage* (2022); This content is a preprint and has not been peer-reviewed.

Konferenzbeiträge:

- Braun, H., Jacob, T., Beranek, R. (2022) Poster: Selectivity of pyruvic acid reduction: electrocatalysis versus photo(electro)catalysis, Gordon Research Conference-2022 Renewable Energy: Solar Fuels, Lucca.
- Braun, H., Jacob, T., Beranek, R. (2022) Poster: Selectivity of pyruvic acid reduction: electrocatalysis versus photo(electro)catalysis, SPEA11, Turin.

Danksagung

Der Inhalt dieser Seite wurde aus Datenschutzgründen entfernt.

Lebenslauf

Der Inhalt dieser Seite wurde aus Datenschutzgründen entfernt.

Name: Hanna Braun

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe und die Satzung der Universität Ulm zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe. Ich bin damit einverstanden, dass die Dissertation auch zum Zweck der Überprüfung der Einhaltung allgemein geltender wissenschaftlicher Standards benutzt wird, insbesondere auch unter Verwendung elektronischer Datenverarbeitungsprogramme.

Ulm, den .....

Hanna Braun