

# FOTOELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN POLYKRISTALLINEN HALBLEITERN

DISSERTATION Nr. 572 (1985)

VORGELEGT DEM DEPARTEMENT DE CHIMIE

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE LAUSANNE

ZUR ERLANGUNG DES TITELS EINES DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

VON

**JEAN DESILVESTRO**

Diplomierter Chemiker, ETH Zürich  
von Winterthur (ZH)

angenommen von der Prüfungskommission:

Prof. Dr. M. Grätzel, Referent  
Prof. Dr. D. Landolt, Korreferent  
Prof. Dr. R. Memming, Korreferent

Lausanne EPFL  
1985



meinen lieben Eltern  
in Dankbarkeit



Herrn Professor Dr. Michael Grätzel, unter dessen Leitung ich die vorliegende Promotionsarbeit ausführen durfte, danke ich bestens für seine wertvollen Ratschläge und die anregenden Diskussionen, aber auch für seine Grosszügigkeit, die das Experimentieren und Forschen zu einem interessanten und lehrreichen Erlebnis werden liessen.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie, die mich bei der Ausführung dieser Arbeit mit Rat und Tat unterstützt und für ein angenehmes Arbeitsklima gesorgt haben, möchte ich herzlich danken.

Mein besonderer Dank geht an

die Herren Dr. Michael Neumann-Spallart und Dr. Thomas Geiger für zahlreiche praktische Tips und stimulierende Diskussionen,

Herrn Dr. Kuppuswamy Kalyanasundaram für seine ausgezeichnete Literaturdokumentation, die er der Gruppe zur Verfügung stellte,

Herrn Dr. Pierre Infelta für die benutzerfreundlichen Computerprogramme,

Fräulein Sandra Savage für ihre Hilfe bei der Fertigstellung des Manuskripts.

Ebenso danke ich den Glasbläsern, Elektronikern und Mechanikern für ihre äusserst wertvolle Arbeit.

Ein grosser Dank gebührt auch dem "Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung" für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.



INHALTSVERZEICHNIS

|  |     |
|--|-----|
| <b>SYMBOLE, ABKÜRZUNGEN UND DEFINITIONEN</b>   | iii |
| <b>1. EINLEITUNG</b>   | 1   |
| 1.1. Die Sonne als potentieller Energielieferant   | 1   |
| 1.2. Geschichtliches zu den fotovoltaischen und fotoelektrochemischen Zellen                                 | 3   |
| 1.3. Abstecken des Arbeitsfeldes   | 7   |
| <b>2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b>  | 11  |
| 2.1. Das Bändermodell  | 11  |
| 2.2. Der Kontakt Halbleiter/Elektrolyt   | 12  |
| 2.3. Elektronentransferprozesse an Halbleitern   | 15  |
| <b>3. EXPERIMENTELLER TEIL</b>   | 20  |
| 3.1. Materialien   | 20  |
| 3.2. Herstellung der Elektroden  | 21  |
| 3.3. Fotoelektrochemische und elektrochemische Experimente   | 23  |
| 3.4. Analytik  | 26  |
| 3.5. Elektrische Messungen an $WO_3$   | 31  |
| 3.6. Versuche zur $H_2O$ -Oxidation an CdS.  | 32  |
| <b>4. FESTKÖRPEREIGENSCHAFTEN UND FOTOELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG DER POLYKRISTALLINEN HALBLEITER</b> | 35  |
| 4.1. CdS-Elektroden  | 35  |
| 4.2. $WO_3$ -Elektroden  | 39  |
| 4.2.1. Bemerkungen zum Herstellungsprozess   | 39  |
| 4.2.2. Abschätzung der Elektrodenoberfläche  | 40  |
| 4.2.3. Abschätzung der Kapazität der Raumladungsschicht  | 43  |
| 4.2.4. Strom/Spannungs-Kurven  | 46  |
| a) Der Einfluss verschiedener Elektronendonoren  | 46  |
| b) Beschichtung mit $RuO_2$ oder Au  | 50  |
| c) Hysterese   | 53  |
| d) pH-Abhängigkeit   | 56  |
| e) Abhängigkeit von der Lichtintensität  | 60  |
| f) Abhängigkeit von der Wellenlänge  | 61  |
| 4.3. $TiO_2$ -Elektroden   | 67  |
| <b>5. FOTOSYNTHETISCHE HALBZELLEN</b>  | 69  |
| 5.1. Wasseroxidation an beleuchteten $WO_3$ -Elektroden  | 69  |
| 5.2. Fotooxidation von $SO_4^{2-}$ an $WO_3$   | 72  |
| 5.3. Diverse Fotooxidationsprozesse an $WO_3$  | 78  |

|   |            |
|---|------------|
| 5.3.1. Oxidation von $\text{Cl}^-$ und $\text{Br}^-$                        | 80         |
| 5.3.2. Oxidation von $\text{Fe}^{2+}$                                       | 82         |
| 5.3.4. Oxidation von $\text{Ce}^{3+}$                                       | 84         |
| 5.4. Wasseroxidation an beleuchteten $\text{TiO}_2$ -Elektroden             | 86         |
| 5.5. Energieschemata für die untersuchten Halbleiter/<br>Redoxsysteme       | 87         |
| <b>6. DUNKELREAKTIONEN AN HALBLEITERN</b>                                   | <b>90</b>  |
| 6.1. Einleitung   | 90         |
| 6.2. Reduktion von $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ an $\text{TiO}_2$            | 90         |
| 6.3. Reduktion von $\text{Ag}^+$ an $\text{WO}_3$ und $\text{TiO}_2$        | 93         |
| 6.4. Reduktionen unter kontrolliertem Massentransport                       | 95         |
| 6.4.1. Einleitung   | 95         |
| 6.4.2. Theorie  | 96         |
| 6.4.3. Reduktion von $\text{Fe}^{3+}$ und $\text{Ce}^{4+}$ an $\text{WO}_3$ | 98         |
| a) Rotierende Scheibenelektrode   | 98         |
| b) Zyklische Voltammetrie   | 108        |
| 6.4.4. Oxidation von $\text{Fe}^{2+}$ an $\text{WO}_3$                      | 114        |
| 6.5. Reduktion von $\text{H}^+$ an $\text{WO}_3$                            | 117        |
| <b>7. FOTOELEKTROCHEMIE AN HALBLEITERELEKTRODEN UND -TEILCHEN</b>           | <b>119</b> |
| 7.1. Einleitung   | 119        |
| 7.2. Das System $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}^+$                | 120        |
| 7.2.1. Elektrochemische Experimente   | 120        |
| 7.2.2. Beleuchtung von Teilchensuspensionen                                 | 124        |
| 7.2.3. Schlussfolgerungen   | 126        |
| 7.3. Das System $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}^{3+}$             | 129        |
| 7.3.1. Experimente an $\text{WO}_3$ -Elektroden und -Teilchensuspensionen   | 130        |
| 7.3.2. Diskussion   | 134        |
| <b>8. ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN</b>                            | <b>139</b> |
| - LITERATURVERZEICHNIS  | 142        |
| - LEBENSLAUF  | 153        |
| - PUBLIKATIONEN   | 154        |

**SYMBOLLE, ABKÜRZUNGEN UND DEFINITIONEN****Allgemeine Abkürzungen**

|       |                            |
|-------|----------------------------|
| bpy   | 2,2'-Bipyridyl             |
| CB    | Leitungsband               |
| $e^-$ | Elektron                   |
| $h^+$ | Loch                       |
| phen  | Phenanthrolin              |
| MV    | Methylviologen             |
| NHE   | Normalwasserstoffelektrode |
| SCE   | Gesättigte Kalomelektrode  |
| VB    | Valenzband                 |

**Symbole**

|                     |   |
|---------------------|---|
| A                   | a) Oberfläche, b) Optische Dichte   |
| c                   | Konzentration   |
| C                   | Kapazität   |
| d                   | Dicke, Abstand  |
| D                   | Diffusionskoeffizient   |
| $D(\tilde{E})$      | Normierte Zustandsdichte des Redoxsystems pro Energieeinheit                                  |
| E                   | Potential   |
| $E^0$               | Standardredoxpotential  |
| $\tilde{E}$         | Energie   |
| $\Delta\tilde{E}^*$ | Aktivierungsenergie   |
| EA                  | Elektronenaffinität   |
| F                   | Faraday-Konstante   |
| h                   | Plancksche Konstante  |
| i                   | Strom   |
| I                   | Lichtintensität   |
| j                   | Stromdichte   |
| k                   | Boltzmannkonstante  |
| $k_1, \dots, k_i$   | Geschwindigkeitskonstanten  |
| $k^0$               | heterogene Standardgeschwindigkeitskonstante  |
| K                   | Gleichgewichtskonstante   |
| L                   | Diffusionslänge   |
| m                   | Masse   |
| $m^0$               | Ruhemasse des Elektrons   |
| $m_e^*$             | effektive Elektronenmasse   |
| n                   | a) Elektronendichte (Anzahl $e^-$ pro Volumen)<br>b) Zahl der pro Mol transferierten Ladungen |
| N                   | Zustandsdichte (Zustände pro Volumen)   |
| $N_D$               | Donordichte   |
| p                   | a) Löcherdichte (Anzahl $h^+$ pro Volumen), b) Permeabilität                                  |
| P                   | Leistung, ev. Leistung pro Flächeneinheit   |
| q                   | Elementarladung   |
| Q                   | elektrische Ladung  |

|              |  |
|--------------|--|
| r            | Radius   |
| R            | a) Gaskonstante, b) Reflexion                          |
| T            | a) Temperatur, b) Transmission                         |
| U            | Spannung, Potentialdifferenz                           |
| v            | Geschwindigkeit  |
| W            | Austrittsarbeit (work function)                        |
| $\alpha$     | a) Absorptionskoeffizient, b) Durchtrittsfaktor        |
| $\epsilon$   | a) Dielektrizitätskonstante, b) Extinktionskoeffizient |
| $\epsilon^0$ | Permittivität des Vakuums                              |
| $\eta$       | a) Effizienz, Ausbeute, b) Überspannung                |
| $\kappa$     | elektronischer Transmissionskoeffizient                |
| $\lambda$    | a) Wellenlänge, b) Reorganisationsenergie              |
| $\mu$        | Beweglichkeit  |
| $\nu$        | kinematische Viskosität                                |
| $\rho$       | a) spezifischer Widerstand, b) Dichte                  |
| $\sigma$     | Wirkungsquerschnitt                                    |
| $\omega$     | Rotationsfrequenz                                      |

### Indices

|     |                                      |
|-----|--------------------------------------|
| c,C | Leitungsband (conduction band)       |
| e   | Elektron                             |
| F   | Fermi                                |
| fb  | Flachband                            |
| G   | Bandlücke (band gap)                 |
| h   | Loch (hole)                          |
| H   | Helmholtz                            |
| ox  | oxidiert, Oxidations-                |
| p   | peak                                 |
| pc  | Fotostrom (photo current)            |
| ph  | Foto-                                |
| pl  | Plateau                              |
| rec | Rekombination                        |
| red | reduziert, Reduktion                 |
| s   | Oberfläche (surface)                 |
| sc  | Raumladung (space charge)            |
| ss  | Oberflächenzustände (surface states) |
| T   | Oberflächenzustand (trap)            |
| v,V | Valenzband                           |

### Definition

"rückwärtspolarisiert" ist gleichbedeutend mit "Polarisierung in Sperrichtung".

## 1. EINLEITUNG

### 1.1. Die Sonne als potentieller Energielieferant

Gesellschaftsordnung, Kultur und Wohlstand kommender Generationen werden unter anderem davon abhängen, ob es uns in den nächsten Jahren gelingt, das Energieproblem in den Griff zu bekommen. Infolge Verknappung fossiler Energieträger und steigender Umweltverschmutzung sollten erneuerbare und "saubere" Energiequellen wie Wind, Gezeiten, Erdwärme und die Sonnenstrahlung vermehrt erschlossen werden<sup>1</sup>. Vor allem die Sonne stellt ein bis anhin viel zu wenig genutztes Energiereservoir dar. Über den Zeitraum 1966 bis 1975 und über 61 Stationen gemittelt strahlte die Sonne durchschnittlich  $140 \text{ W/m}^2$  auf die Schweiz ein<sup>2</sup>. Das entspricht einer jährlichen Energiemenge von  $1.84 \cdot 10^{20} \text{ J}$ . Im Vergleich dazu betrug der schweizerische Gesamtenergieverbrauch 1983  $6.83 \cdot 10^{17} \text{ J}$ <sup>3</sup>. Der 270-fache Energie-"Überschuss", der von der Sonne angeboten wird, darf aber nicht über einige grundlegende Schwierigkeiten der Sonnenenergienutzung hinwegtäuschen:

- die Sonnenstrahlung ist enormen Schwankungen unterworfen. Abbildung 1.1 zeigt den jahreszeitlichen Verlauf der Global- und der diffusen Strahlung für Lausanne<sup>2</sup>.

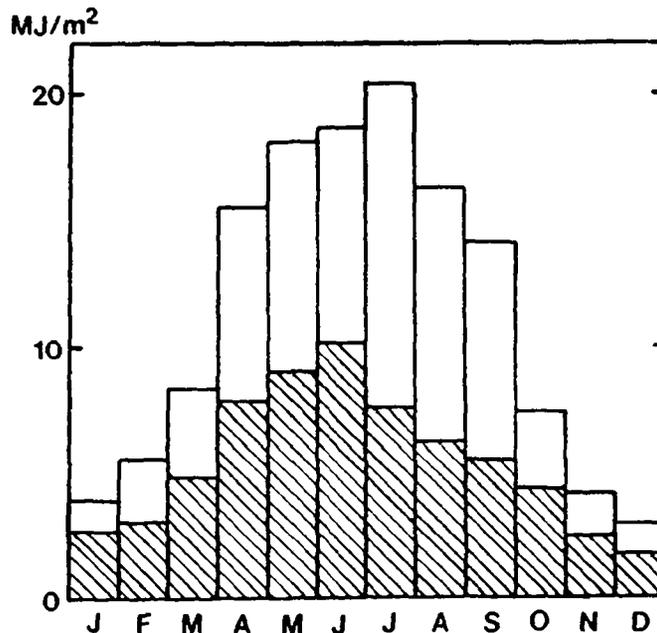


Abbildung 1.1: Mittlere Tagessummen der Globalstrahlung in Lausanne auf eine Horizontalfläche, aufgeteilt nach Monaten (J,F,...D: Januar,Februar,...Dezember), schraffiert: diffuser Anteil.

Da die Fluktuationen im allgemeinen nicht dem Energiebedarf folgen, sondern ihm sogar gegenläufig sind, wird die kurz- und mittelfristige Speicherung erforderlich.

- aufgrund der geringen Leistungsdichte der Sonne werden riesige Flächen benötigt. Sollen beispielsweise 30% des schweizerischen Energiebedarfs (1983) durch Sonnenenergieumwandlung mit einem Wirkungsgrad von 10% gedeckt werden, sind 770 km<sup>2</sup> erforderlich, was einem Viertel des Kantons Waadt entspricht.
- die Wirkungen einer grossräumigen Sonnenenergienutzung auf Biosphäre, Klima und Landschaftsbild sind schwierig abzuschätzen, dürfen aber sicher nicht vernachlässigt werden.
- die heute auf dem Markt erhältlichen Systeme wie Solarkollektoren, Wärmepumpen und Siliziumzellen (fotovoltaische Zellen) werden zum Teil unter erheblichem Technologie- und Energieaufwand<sup>1c</sup> hergestellt und arbeiten erst nach Jahren kostendeckend. Selbst das photovoltaische Modul mit dem besten Leistungs/Preis-Verhältnis<sup>5</sup> (Wirkungsgrad von 8.4% bei voller Besonnung) kostet 2500 SFr./m<sup>2</sup> und würde beim heutigen Strompreis von 0.195 SFr./kWh erst nach mehr als 100 Jahren den "break-even point" erreichen. Kosteneinsparungen könnten realisiert werden durch konsequente Fokussierung des Sonnenlichts in Gegenden mit hohem Anteil an Direktstrahlung und durch neuartige Kristallisationstechniken, bei denen ein gemischt mono-/polykristallines Siliziumband aus einer Schmelze durch einen Spalt von wenigen Zehntelmillimetern gezogen wird<sup>1c, 5c</sup>. Aber selbst wenn sich die Kosten der photovoltaischen Zellen drastisch verminderten, bliebe der stets hohe Preis der Speicherbatterien. Die Kapazität heutiger Akkumulatoren von 40 Wh/kg<sup>5a, b</sup> dürfte sich in absehbarer Zeit um einen Faktor von maximal 4-5 erhöhen<sup>6</sup>. Die Energiedichten von Warmwasser- (z.B. SPEOS<sup>7</sup>) und Latentwärmespeichern<sup>1d, 8</sup> liegen ebenfalls recht niedrig mit 20-70 Wh/kg. Wasserstoff als "Energievektor" steht seit längerer Zeit zur Diskussion<sup>1c, 9</sup>. Die Vorzüge von H<sub>2</sub> liegen in den hohen Energiedichten von 33'000 Wh/kg für flüssigen Wasserstoff und von bis zu 2800 Wh/kg für Metallhydride<sup>10</sup>. Desweiteren lässt sich Wasserstoff direkt zum Antrieb von Fahrzeugen verwenden oder kann in Luft/Wasserstoff-Brennstoffzellen bei Bedarf in Elektrizität umgewandelt werden.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass die Sonne nur dort wirkungsvoll zur Energieversorgung beitragen kann, wo der Leistungsbedarf pro

Flächeneinheit klein ist ( $10\text{-}20\text{ W/m}^2$ ) und im Rahmen unseres wirtschaftlichen Denkens nur dann, wenn die Umwandlung der Sonnenstrahlung kostenmässig mit anderen Energiequellen konkurrenzieren kann. Diese Bedingungen sind zum heutigen Zeitpunkt vor allem in Gegenden, die nicht an ein zentral organisiertes Energieverteilungsnetz angeschlossen sind (grosse Gebiete von Entwicklungsländern, abgelegene Häuser, Berghütten etc.), erfüllt. Andererseits aber sollte man bedenken, dass nicht nur der Preis pro Energieeinheit in die Kostenanalyse eingehen sollte, sondern auch der Schaden, den wir unserer Umwelt zufügen, wenn wir beispielsweise unsere fossilen Energieträger zu CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und Stickoxiden verbrennen. Diese Schäden sind sehr viel schwieriger abzuschätzen, da wir ihr Ausmass noch kaum kennen und noch weniger wissen, ob und mit welchen Mitteln wir sie rückgängig machen können. Eines der Ziele der Energieforschung sollte es daher sein, kostengünstige und umweltfreundliche Systeme zu entwickeln, die mit solaren Wirkungsgraden von  $>10\%$  beispielsweise Wasserstoff und ein anderes speicherbares Produkt wie Sauerstoff, Chlor oder Brom erzeugen.

## 1.2. Geschichtliches zu den fotovoltaischen und fotoelektrochemischen Zellen

Die Geschichte der **fotoelektrochemischen Zellen** begann im Jahre 1839, als der Franzose Edmond Becquerel beobachtete, dass zwei Platinelektroden, die in eine wässrige Lösung eingetaucht und über ein Galvanometer verbunden wurden, beim Beleuchten der einen Elektrode eine Fotospannung erzeugten<sup>11</sup>. Becquerel erkannte deutlich, dass auch eine unterschiedliche Erwärmung der Elektroden Ströme liefert. Mit verschiedenen Filtern und einem Thermoelement konnte er thermische und fotovoltaische Effekte auseinanderhalten und nachweisen, dass violette und blaues Licht die grössten Fotospannungen ergab. Er hielt auch fest, dass zwei frisch gereinigte Platinbleche **keinen** Fotoeffekt zeigen. Im nächsten Schritt veränderte Becquerel die Metalloberflächen chemisch, indem er Metalle anodisierte und so eine Oxidschicht bildete. Die stärksten Fotoeffekte erzielte er hingegen, wenn er Silber Joddämpfen aussetzte und eine der Silber/Silberjodid-Elektroden beleuchtete. Becquerel hat schon klar geschlossen, dass die Fotoströme chemischen Reaktionen entsprechen müssen und Spekulationen angestellt über deren Natur und den Bezug zur gerade erfundenen Fotografie mit Silberjodidschichten durch Daguerre.

Auch die Entdeckung des **fotogalvanischen Effekts**, wo die Lösung und nicht die Elektrode das Licht absorbiert, geht zurück auf Becquerel<sup>12</sup>. Die Entwicklungsgeschichte der fotogalvanischen Zellen<sup>13</sup> soll hier jedoch nicht eingehender behandelt werden.

1873 beschrieb der Engländer W. Smith die **Fotoleitfähigkeit** von Selen<sup>14</sup>. Drei Jahre danach gelang es Adams und Day, durch Belichten eines platinkontaktierten Selenstabes eine Fotospannung zu erzeugen und damit die erste trockene **fotovoltaische Zelle** zu konstruieren<sup>15</sup>. Auch wiesen die Autoren darauf hin, dass in den meisten ihrer Proben der Strom aus dem stärker beleuchteten Teil des Selens in den nächsten Platinkontakt floss und nicht umgekehrt (heute würden wir von einem Schottky-Kontakt n-Halbleiter/Metall sprechen). Anscheinend unabhängig erfand auch C. E. Fritts 1884 in New York die Selenzelle. Durch den Sandwich-Aufbau Metallträger/dünne Selenschicht/transparenter Goldkontakt erreichte Fritts sehr niedrige Widerstandswerte und eine hohe Empfindlichkeit, die gar zur Messung des Mondlichtes ausreichte<sup>16</sup>.

1887 entdeckte H. Hertz die Emission von Elektronen aus Metallen durch Bestrahlung mit UV-Licht. A. Einstein gelang es 1905, diesen **fotoelektrischen Effekt** "quanta"-tativ zu erklären<sup>17</sup>, wofür er später mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde.

Zu Beginn unseres Jahrhunderts waren somit alle grundlegenden fotoelektrischen Phänomene bekannt und zumindest an Metallen prinzipiell verstanden. Dennoch erfolgte die weitere Entwicklung nur langsam und schubweise. Mehr als ein Jahrhundert lang begnügte man sich damit, Fotospannungen zwischen verschiedenen Metallen, die in unterschiedliche Elektrolyte eingetaucht wurden, zu messen<sup>13b,18</sup>, ohne die zugrundeliegenden Prinzipien erkennen zu können. 1920 beobachtete C. Renz<sup>19a</sup>, dass sich wässrige Suspensionen von Oxiden wie  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $H_2WO_4$ ,  $CeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$  verfärben, wenn er sie in Gegenwart von Glycerin oder Reduktionsmitteln wie Aldehyden, Zitronensäure,  $SnCl_2$  der "Tessiner Sommersonne" aussetzte. Kurz darauf führte E. Baur ähnliche Versuche mit ZnO-Aufschlämmungen in  $AgNO_3$ -haltigen wässrigen Lösungen durch und interpretierte die Fotoreaktionen richtig als Redoxprozesse an ZnO ("molekulare Elektrolyse")<sup>19b,c</sup>. Der fundamentale Mechanismus der Trennung von Elektron/Loch-Paaren an der Grenzfläche Elektrolyt/Halbleiter wurde jedoch erst sehr viel später erkannt (s. unten).

Mit dem Aufkommen der Amateurfotografie und der Filmindustrie Ende der zwanziger Jahre stieg die Nachfrage nach Belichtungsmessern und Fotozellen für den Tonfilm und liess das Interesse an fotovoltaischen Zellen wieder erwachen. Die Se- und  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Fotozellen wurden zur technischen Reife entwickelt<sup>16,20</sup>. Im gleichen Zeitraum wurden mit dem Bändermodell für Metalle (Felix Bloch) und für Halbleiter (Alan Wilson) die Grundlagen für das Verständnis der Halbleiter erarbeitet<sup>21</sup>. Obschon seit langem über die Natur der Sperrschicht zwischen Metall und Halbleiter spekuliert wurde<sup>16</sup>, gelang der Durchbruch erst Ende der dreissiger Jahre aufgrund der Arbeiten von N.F.Mott und W.Schottky<sup>21,22</sup>. Während des Zweiten Weltkrieges und in den Jahren danach erfolgte die weitere Entwicklung vor allem in den USA, wo sehr reines polykristallines Germanium und Silizium hergestellt wurde. Auch lernte man, die elektrischen Eigenschaften durch geeignete Donator- und Akzeptorverunreinigungen (Dotierung) zu kontrollieren. Im Laufe der intensiven Arbeiten bei "Bell Labs" zur Entwicklung eines Halbleiterverstärkerelements wurden unter anderem die Bedeutung von Oberflächenzuständen für die Güte des Schottky-Kontaktes erkannt und Methoden zum Züchten von Einkristallen entwickelt. Schliesslich erwuchs 1954 aus diesen Bemühungen, sozusagen als Nebenprodukt der Transistorforschung, die Erfindung der Si-Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 6% durch Chapin, Fuller und Pearson<sup>23</sup>. Im gleichen Jahr wurde auch die  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{CdS}$ -Zelle entwickelt, und bald darauf folgte GaAs als Material für fotovoltaische Zellen. Seither hält die Suche nach geeigneten Heterokontakten Halbleiter/Halbleiter, Metall/Halbleiter und Metall/Isolator/Halbleiter an<sup>24</sup>. Die besten mit der heutigen Technologie herstellbaren Zellen ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ) erreichen Effizienzen von 24.7% bei einer Lichtkonzentrierung, die 178 Sonnen entspricht<sup>25</sup>.

Das tiefere Verständnis der Halbleiterphysik und die besseren Materialien verhalfen auch der Fotoelektrochemie seit Mitte der fünfziger Jahre von der Spielerei oder gar Laborkuriosität zu einem eigenständigen Zweig der Elektrochemie zu werden. Das theoretische Rüstzeug zur Beschreibung des Halbleiter/Elektrolyt-Kontaktes<sup>26</sup> und des Elektronentransfers an Halbleiterelektroden<sup>27</sup> wurde von Brattain/Garett und von Gerischer geliefert. Aber erst nachdem Fujishima und Honda 1971 die "zyklische Wasserspaltung" an einem  $\text{TiO}_2$ -Einkristall (Rutil), der mit einer Pt-Elektrode verbunden war, veröffentlicht hat-

ten<sup>28</sup> und nicht zuletzt, getriggert durch die "Ölkrise" im Jahre 1973, setzte der eigentlich "Boom" in der Fotoelektrochemie ein. Es erscheint als Ironie des Schicksals, dass Fujishima und Honda damals gar nicht  $\text{H}_2\text{O}$ , sondern  $\text{O}_2$  an der Platinelektrode reduzierten. Zudem wird die Arbeit noch heute von vielen Autoren im falschen Sinne zitiert! Die Wasserspaltung gelang schliesslich durch einen pH-Gradienten von 14 zwischen  $\text{TiO}_2$  und Pt<sup>29</sup>, was einem "chemischen Bias" von mehr als 0.8V entspricht.

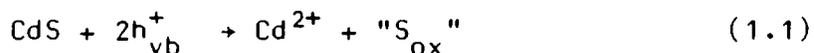
Seither wurden hauptsächlich zwei Strategien weiterverfolgt, die Entwicklung von fotosynthetischen Zellen einerseits und nassen fotovoltaischen (regenerativen) Zellen andererseits. Über 100 verschiedene Halbleitermaterialien, wobei Mischphasen wie  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  nicht mitgezählt sind, wurden auf ihre Eignung zur Energieumwandlung untersucht. Höhepunkte der noch immer anhaltenden Entwicklung waren die Unterdrückung der Fotokorrosion und die Erhöhung der Ladungstransferraten an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche durch die Wahl geeigneter Redoxpaare in Lösung wie Polysulfide<sup>31</sup> und -selenide<sup>32</sup>,  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ <sup>33</sup>,  $\text{VCl}_3/\text{VCl}_2$ <sup>32</sup>, organische und metallorganische Relays<sup>34</sup> oder durch Modifikation der Halbleiteroberfläche mit Redox-<sup>35</sup> und/oder Metallkatalysatoren<sup>36</sup>. Allerdings sind viele dieser Systeme, insbesondere Zellen vom Typ  $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{SnO}_2/\text{Katalysator}/\text{Elektrolyt}$ <sup>37</sup> aber auch gewisse Halbleiter/Metall/Elektrolyt-Kontakte<sup>36d</sup> nicht mehr fotoelektrochemische Zellen im eigentlichen Sinne, da die Höhe der Schottky Barriere und damit die maximal erreichbare Fotospannung nur vom Heterokontakt und nicht vom Elektrolyten abhängt. Die bisher höchste solare Effizienz einer fotoelektrochemischen Zelle von 13.3% wurde bei Bell Labs an  $\text{H}_2$  erzeugenden p-InP/Rh-Elektroden erreicht<sup>38</sup>. Parallel zu dieser Leistungssteigerung erhöhte sich auch, vor allem durch Impedanzmessungen und mit Hilfe zahlreicher in situ Spektroskopien<sup>39</sup>, das Verständnis der Vorgänge an der Grenzschicht Halbleiter/Elektrolyt.

Ebenso erlebte die Fotosynthese mit Halbleiter-Partikeln, die als Mikroelektroden betrachtet werden können, in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung. Ausgezeichnete reviews<sup>40</sup> geben einen Überblick über neuere Arbeiten auf dem Gebiet der fotoelektrochemischen Zellen und der Fotochemie an suspendierten Halbleitern.

### 1.3. Abstecken des Arbeitsfeldes

Einkristalle, die meist nur kosten- und energieaufwendig herzustellen sind, eignen sich kaum für die praktische Anwendung, wo prinzipiell hohe Flächen bedeckt werden müssen. Daher sollen im folgenden vor allem polykristalline Halbleitermaterialien auf ihre Eignung zur Lichtumwandlung untersucht werden. Allerdings sind wir uns der zusätzlichen Probleme, die mit polykristallinen Materialien auftreten, bewusst. Die elektrischen und optischen Eigenschaften sind nicht mehr so wohldefiniert wie in Einkristallen, sondern ergeben sich aus der Mittelung über die einzelnen kristallinen Körner und die Korngrenzen. Die Oberflächen und die Kontaktstellen zwischen den Körnern spielen eine entscheidende Rolle für das Verhalten des Halbleiters unter Licht, da Diskontinuitäten und Fehlstellen im allgemeinen zu erhöhter Elektron/Loch-Rekombination im Innern des Halbleiters führen. Die dem Elektrolyten ausgesetzte Oberfläche von porösen Materialien kann erheblich grösser sein als die geometrische Oberfläche, was wiederum die Rekombination in der Raumladungsschicht und an der Oberfläche heraufsetzen kann. Somit werden wir stets mit dem Problem konfrontiert sein, die physikalischen Eigenschaften unserer Elektroden mit der Oberflächenstruktur in Bezug zu setzen.

Ausgangspunkt der Arbeit war die an CdS-Partikeln beobachtete Stabilisierung gegen die Fotokorrosion (1.1) durch RuO<sub>2</sub><sup>41</sup>. Dabei steht



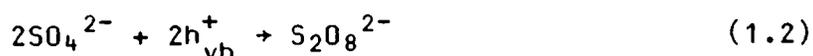
$h_{\text{vb}}^+$  für ein Loch im Valenzband und "S<sub>ox</sub>" für ein Oxidationsprodukt von S<sup>2-</sup> wie S, S<sub>x</sub><sup>2-</sup> oder SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. So sollte auch an CdS-Elektroden untersucht werden, ob RuO<sub>2</sub> (einer der aktivsten Elektro-Katalysatoren für H<sub>2</sub>O-Oxidation<sup>42</sup>) die Desaktivierung durch Bildung einer isolierenden Schwefelschicht verhindert und zu messbaren Mengen an O<sub>2</sub> führt.

Zwar war seit längerer Zeit bekannt, dass Platinmetalle an der Oberfläche von p-Halbleitern die Transferraten für Minoritätsträger drastisch heraufsetzen und die Strom/Spannungs-Charakteristik signifikant verbessern können<sup>36a,43</sup>. Andererseits zeigen p-Halbleiter praktisch keine kathodische Korrosion durch lichtinduzierte Elektroden<sup>44</sup>. Bisher war die Stabilisierung von n-Halbleiterelektroden kleiner und mittlerer Bandlücke ( $\tilde{E}_{\text{G}} < 2.5\text{eV}$ ) nur mit Zusatz einer leicht

oxidierbaren Spezies ( $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $Fe(EDTA)^{2-}$ )<sup>31-35, 36b, 45</sup> beobachtet worden. Die Verbesserung der Kennlinie von n-GaP durch Gold<sup>46</sup> kam nur dadurch zustande, weil die Goldschicht das Wegdiffundieren von  $H^+$  von der Halbleiteroberfläche verlangsamte, was ein dauerndes "Etching" bewirkte und somit die Korrosionsgeschwindigkeit sogar erhöhte<sup>47</sup>. Auf n- $Fe_2O_3$  erhöhte sich der Fotostrom nur kurzfristig, wenn eine 5-15 Å dicke Ru-Schicht aufgebracht wurde<sup>43b</sup>. So war die Stabilisierung von n-Halbleiterelektroden durch Elektrokatalysatoren praktisch "Neufeld". Wir konnten auf keine Präzedenzfälle zurückgreifen.

Als dann die verschiedenen Versuche, CdS mit  $RuO_2$  zu stabilisieren und  $H_2O$  zu fotooxidieren, nicht zum erhofften Ziel führten, beschloss man, die Idee der  $RuO_2$ -Katalyse an Halbleitern an einem stabileren Material zu überprüfen. Die Wahl fiel neben  $TiO_2$  in erster Linie auf  $WO_3$ , da dessen Bandlücke (2.4-2.8 eV für kristallines  $WO_3$ )<sup>48</sup> niedriger liegt als die von  $TiO_2$  (3.05eV)<sup>49</sup>, so dass sichtbares Licht zur Anregung von  $WO_3$  ausreicht. Zudem bot sich die Möglichkeit, ein Material zu untersuchen, dessen Fotoelektrochemie<sup>48b-h, 50</sup> bisher noch nicht so intensiv bearbeitet worden war wie die von  $TiO_2$ <sup>40a</sup>.

Die Messungen an  $WO_3$  führten in der Folge zur Entdeckung der Fotooxidation<sup>51</sup> (1.2):

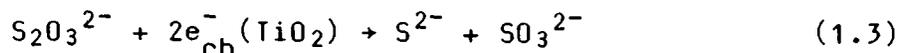


Diese Reaktion bot ein ideales Studienobjekt, um kompetitive Reaktionen ( $H_2O$ - vs.  $SO_4^{2-}$ -Oxidation) mit und ohne  $RuO_2$  auf  $WO_3$  zu untersuchen<sup>52</sup>. Desweiteren interessierte man sich für das Verhalten von  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $Fe^{2+}$  und  $Ce^{3+}$  an beleuchteten  $WO_3$ -Elektroden. Neben der Aufnahme von i/E-Kurven stand dabei die Produktemanalyse im Vordergrund. Leider fehlt noch immer in sehr vielen Arbeiten über Fotoelektrochemie die Strom/Produkte-Bilanz. Aus diesem Grunde wurden verschiedene Detektionsmethoden herangezogen und in einigen Fällen für in situ Analysen ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) optimiert.

Im Laufe der Arbeit kam mehr und mehr der Wunsch auf, Fotolyseexperimente an Halbleiterteilchen mit fotoelektrochemischen Messungen zu vergleichen. Während an Partikelsuspensionen nur die Reaktionsprodukte in Abhängigkeit der Zeit gemessen werden können, bieten Elektroden

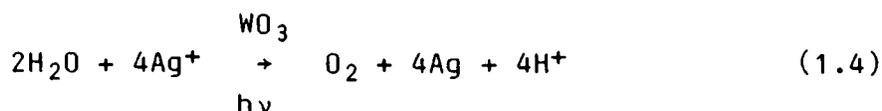
die Möglichkeit, anodische und kathodische Reaktionen getrennt zu untersuchen und den Einfluss von Lichtintensität, Konzentration der Redoxspezies, pH und Rührgeschwindigkeit auf die i/E-Charakteristik zu studieren.

Insbesondere interessierte man sich für die Reduktion von  $S_2O_3^{2-}$  durch Leitungsbandelektronen aus  $TiO_2$  (1.3)<sup>53</sup>, um eventuell in einem



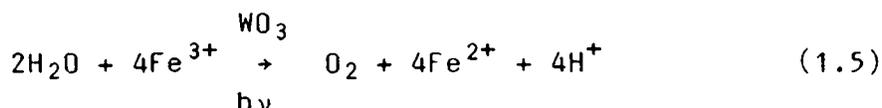
Bizyklus das entstandene  $S^{2-}$  und  $SO_3^{2-}$  wiederum an CdS zu  $S_2O_3^{2-}$  zu fotooxidieren und gleichzeitig  $H_2$  freizusetzen. Diese Versuche bestätigten, dass das Modell der Lokalelemente für Oxidation und Reduktion<sup>54</sup> zum Verständnis der Vorgänge an beleuchteten Halbleiterpartikeln mithelfen kann.

Als nächstes sollte die Fotoreaktion (1.4) an  $WO_3$ -Teilchensuspensionen



und an Elektroden untersucht werden<sup>55</sup>. Als Nachteil erwies sich dabei die Abscheidung eines Metalls auf den Halbleiter, was die Elektron/Loch-Rekombinationsrate erhöhte. So unterschied sich eine bestrahlte Oberfläche signifikant von einer "jungfräulichen".

In der Folge wandten wir uns der Fotoreduktion von  $Fe^{3+}$  gemäss



(1.5) zu<sup>56</sup>, bei der nur lösliche Produkte entstehen. Das fotoelektrochemische Verhalten einer elektrisch nicht kontaktierten  $WO_3$ -Elektrode konnte exakt aus den i/E-Kurven der gleichen Elektrode unter Licht und im Dunkeln vorhergesagt werden. Ebenso liess sich die Kinetik der Fotoreduktion von  $Fe^{3+}$  an  $WO_3$ -Partikeln verstehen.

Aus dem Studium der Reaktionen (1.3-1.5) folgte die Notwendigkeit von Dunkelströmen und somit Oberflächenzuständen für effiziente Fotoreaktionen an Teilchensuspensionen. So sollte abschliessend die Reduktion von  $Fe^{3+}$  an einer rotierenden  $WO_3$ -Elektrode untersucht<sup>57</sup> und mit Hil-

fe eines Modells, das den Elektronentransfer über Oberflächenzustände<sup>58</sup> berücksichtigt, interpretiert werden.

Die vorliegende Arbeit zielt somit nicht direkt auf eine effiziente Sonnenenergieumwandlung ab. Vielmehr sollen grundlegende Konzepte der Fotosynthese an Halbleiterelektroden und -teilchen erarbeitet und dokumentiert werden. Dieses Basiswissen kann allenfalls zu einem späteren Zeitpunkt mithelfen, ein gegebenes chemisches Problem (z.B. Aufarbeitung von industriellen Abwässern) kostengünstig mit Hilfe von polykristallinen Halbleitern und Sonnenlicht zu lösen.

## 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1. Das Bändermodell <sup>59a, 60a</sup>

Bei der Kondensation von gasförmigen Atomen zu einem Festkörper spalten die diskreten Energieniveaus infolge des Pauli-Prinzips zu Bändern auf. Das Valenzband (VB), wo sich die Valenzelektronen aufhalten, ist normalerweise einige eV breit. Das Leitungsband (CB) ist in den meisten Festkörpern wesentlich breiter und überlappt in der Regel mit höher angeregten Zuständen, so dass von der Leitungsbandkante  $\tilde{E}_C$  an ein Kontinuum von elektronischen Zuständen vorliegt. Abbildung 2.1 zeigt als Beispiel die Zustandsdichten der erlaubten Energieniveaus, wie sie für  $WO_3$  (monokline Modifikation) berechnet wurden<sup>61</sup>.

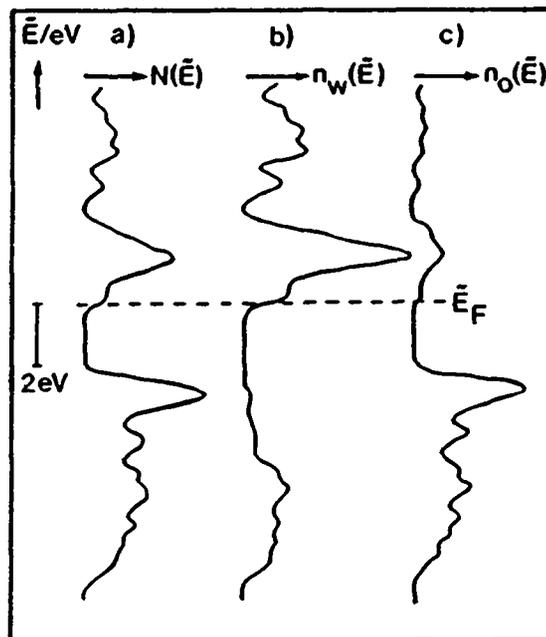


Abbildung 2.1: Berechnete elektronische Zustandsdichten  $N(\tilde{E})$  für die monokline Struktur von  $WO_3$  (a). Anteil von W (b) und O (c).

Die Fermienergie  $\tilde{E}_F$  entspricht dem elektrochemischen Potential des Elektrons im Festkörper. Die Elektronenverteilung wird durch die Fermifunktion  $f$  (2.1) bestimmt, welche in Abhängigkeit der Temperatur

$$f = 1/[1+\exp(\tilde{E}-\tilde{E}_F)/kT] \quad (2.1)$$

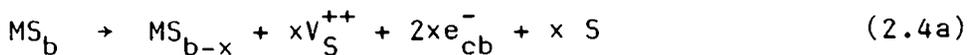
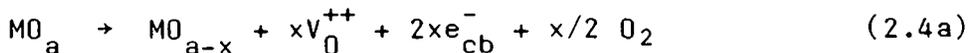
die Besetzungswahrscheinlichkeit für ein Energieniveau der Energie  $\tilde{E}_F$  angibt. Das elektrische Verhalten eines Materials hängt von der Band-

struktur und von der Lage des Fermi-niveaus ab. Liegt  $\tilde{E}_F$  innerhalb eines Bandes, so handelt es sich um ein Metall. Liegt  $\tilde{E}_F$  hingegen zwischen zwei Bändern, einem praktisch gefüllten (VB) und einem praktisch leeren (CB), spricht man von einem Halbleiter ( $\sim 1 \Omega \text{cm} < \rho < \sim 10^6 \Omega \text{cm}$ ) oder einem Isolator ( $\rho > \sim 10^6 \Omega \text{cm}$ ). Da die Besetzungsdichte im Leitungsband gemäss (2.1) mit zunehmender Energie exponentiell abnimmt, interessieren bei einem n-Halbleiter nur die Zustände innerhalb ein oder zwei  $kT$ -Einheiten oberhalb  $\tilde{E}_C$ . Die effektive Zustandsdichte in dieser Region wird als konstant betrachtet und durch  $N_C$  angegeben. Liegt nun die Fermienergie "tief" in der Bandlücke (mehr als  $2kT$  unterhalb  $\tilde{E}_C$  für einen n-Halbleiter) vereinfacht sich (2.1) zum Fall der Boltzmann-Statistik, und  $N_C$  sowie die Elektronendichte  $n$  im Leitungsband berechnen sich nach<sup>60b</sup>:

$$N_C = 2(2\pi m_e^* kT/h^2)^{3/2} \quad (2.2)$$

$$n = n_0 = N_C \exp[-(\tilde{E}_C - \tilde{E}_F)/kT] \quad (2.3)$$

Ist die effektive Elektronmasse  $m_e^*$  gleich der Ruhemasse  $m^0$  des Elektrons, beträgt  $N_C$  bei  $20^\circ\text{C}$   $2.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .  $n$  seinerseits hängt von der Dotierung, also von ionisierten Donor- und Akzeptorverunreinigungen im Kristallgitter ab. Metalloxide und -sulfide können auch intrinsisch infolge von geringer Abgabe von  $\text{O}_2$  oder  $\text{S}$  ( $2.4, x \ll 1$ ) gedopt werden, wodurch Anionenfehlstellen ( $V_O, V_S$ ) geschaffen werden. Diese Fehlstellen können durch Ionisation zwei Elektronen ins Leitungsband abgeben, so dass das Material mehr oder weniger n-leitend wird:



Die Fehlstellen und Elektronen ihrerseits können durchs Kristallgitter diffundieren und weitere Festkörperreaktionen (wie " $\text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ ", " $\text{W}^{6+} \rightleftharpoons \text{W}^{5+}$ ", " $\text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^0$ ") eingehen.

## 2.2. Der Kontakt Halbleiter/Elektrolyt

Im folgenden wollen wir in einem Gedankenexperiment einen Halbleiter ( $\text{TiO}_2$ ) vom Vakuum in eine wässrige Lösung ( $\text{pH } 0, 1:1 \text{ Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) ein

tauchen und die Entstehung der Grenzschicht in einzelne Elementarschritte zerlegen (Abbildung 2.2).

a) Im Vakuum ist die Energie des Leitungsbandes durch die Elektronenaffinität  $E_A$  von  $\text{TiO}_2$  bestimmt, also durch die Energie, die ein Elektron gewinnt, wenn es aus dem Unendlichen auf  $\text{TiO}_2$  übertragen wird. Dabei wird eine elektrisch neutrale  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche angenommen. Die Elektronenaffinität von ( $\text{TiO}_2$ ) wurde von Frese und Butler/Ginley zu 4.05 beziehungsweise 4.33eV abgeschätzt<sup>62</sup>. Die Energie der Normalwasserstoffelektrode (NHE) bei  $\text{pH}=0$  kann aus thermodynamischen Kreisprozessen zu rund -4.5eV berechnet werden<sup>59b</sup>. Der neueste und zudem von IUPAC empfohlene Wert liegt bei -4.44eV<sup>222</sup>.

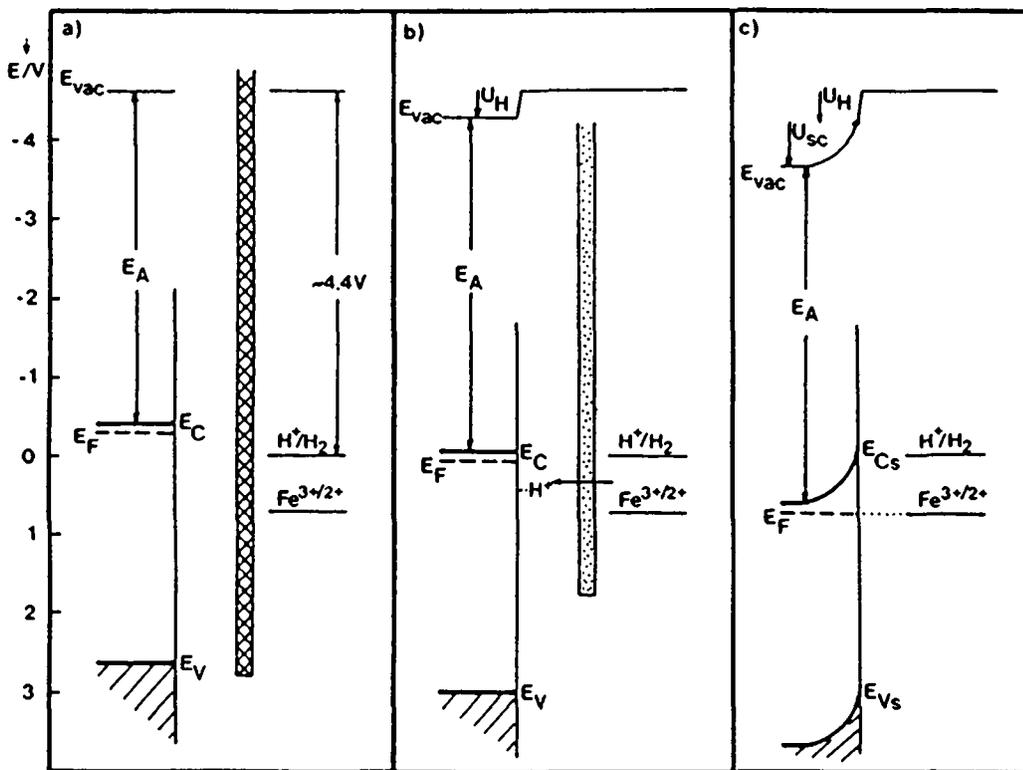


Abbildung 2.2: Potentialdiagramme für  $\text{TiO}_2$  und eine wässrige  $\text{Fe}^{3+}/2+$  (1:1) Lösung von  $\text{pH}0$ . a)  $\text{TiO}_2$  im Vakuum, b) Adsorption von  $\text{H}^+$  ( $\text{pH}=0$ ), c) Wechselwirkung mit dem Redoxsystem.

b) Wird nun der Halbleiter rein hypothetisch so mit dem Elektrolyten in Kontakt gebracht, dass nur eine Wechselwirkung mit der Ladung der Protonen, nicht aber mit  $\text{Fe}^{3+}/2+$  und  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  als Redoxsystem stattfindet, wird die Oberfläche durch Adsorption von Protonen positiv aufgeladen. Für  $\text{TiO}_2$  liegt der  $\text{pH}$ , bei dem gleichviele  $\text{H}^+$ - wie  $\text{OH}^-$ -Ionen

adsorbiert sind ("point of zero charge",  $U_H=0$ ), bei  $5.8^{59c}$ . Viele Metalloxyde verhalten sich am elektroneutralen Punkt amphoter ( $MOH_2 \rightleftharpoons MOH + H^+$ ,  $pK_1$ ;  $MOH \rightleftharpoons MO^- + H^+$ ,  $pK_2$ )<sup>63</sup>. Je höher die Differenz der beiden  $pK$ -Werte ( $\Delta pK$ ) ist, umso grösser ist das Existenzgebiet der neutralen Oberflächenspezies  $MOH$  und umso weniger ändert sich die Oberflächenladung mit dem  $pH$ . Für  $TiO_2$  liegt  $\Delta pK$  bei  $\sim 2-3$ , so dass die Halbleiteroberfläche noch nahezu Nernstsches Verhalten zeigt<sup>63a</sup> und der Potentialabfall  $\Delta U_H$  über die Helmholtzschicht bei Raumtemperatur ca.  $-59mV/\Delta pH$ <sup>59d</sup> beträgt. Somit ist das Oberflächenpotential  $E_{CS}$  des Leitungsbandes gegeben durch:

$$E_{CS}(V) \approx \frac{1}{q} EA - |E_{vac}^{ref}| + U_H \quad (2.5)$$

Dabei ist  $E_{vac}^{ref}$  das Elektrodenpotential der Referenzelektrode gegen das Vakuum. Der aus (2.5) berechnete Wert für  $E_{CS}$  von  $0-0.2V$  (NHE) stimmt gut mit den aus Kapazitätsmessungen erhaltenen Flachbandpotentialen von  $TiO_2$  überein<sup>64</sup>. Analoge Abschätzungen an andern Halbleitern führen ebenfalls zu vernünftigen Aussagen über  $E_{CS}$ <sup>63,65</sup>.

c) Im nächsten Schritt soll die Wechselwirkung mit dem Redoxsystem betrachtet werden. Durch einen Ladungsaustausch kommt das Phasengleichgewicht Halbleiter/Elektrolyt zustande. Im Gegensatz zu Metallen mit ihren hohen Elektronenkonzentrationen ( $\sim 10^{22}cm^{-3}$ ) liegt die Majoritätsträgerkonzentration in typischen Halbleitern viel niedriger ( $10^{15}-10^{19}cm^{-3}$ ). Andererseits enthält ein  $0.1M$  1:1 Elektrolyt  $10^{20}$  Ionen/ $cm^3$ . Das heisst, der Ladungstransfer erstreckt sich viel weiter in den Halbleiter als in die Lösung hinein. In unserem Falle "saugt" der Elektrolyt Elektronen aus der Halbleiteroberfläche auf oberflächennahes (einige Å)  $Fe^{3+}$ . Dadurch senkt sich das Fermienergielevel  $\tilde{E}_F$  im Halbleiter, und es bildet sich eine positive Raumladungsschicht der Höhe  $U_{sc}$  aus. In der Helmholtzschicht wird die Störung des 1:1 Verhältnisses rasch durch diffusiven Austausch von  $Fe^{2+}$  gegen  $Fe^{3+}$  und ein Anion ausgeglichen, so dass das Redoxpotential über die ganze Lösung konstant bleibt. Die Elektronen- und Löcherdichte ( $n_s$  und  $p_s$ ) an der Oberfläche ist gegeben durch:

$$n_s = n_0 \exp(-qU_{sc}/kT) \quad U_{sc} > 0 \text{ für n-Halbleiter} \quad (2.6a)$$

$$p_s = p_0 \exp(qU_{sc}/kT) \quad (2.6b)$$

Durch Integration der Poisson-Gleichung<sup>66,67</sup> lässt sich die Dicke der Raumladungsschicht  $d_{sc}$  für einen dotierten n-Halbleiter näherungsweise angeben:

$$d_{sc} = \epsilon \epsilon_0 A \frac{dU_{sc}}{dQ_{sc}} = \left( \frac{2 \epsilon \epsilon_0}{q n_0} \left( U_{sc} - \frac{kT}{q} \right) \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

Nehmen wir als Beispiel die (001)-Fläche eines  $TiO_2$ -Einkristalls ( $\epsilon = 173$ )<sup>64b</sup> mit der Dotierung  $n_0 = 10^{18} \text{cm}^{-3}$  und  $U_{sc} = 0.5$ , so ergibt sich  $d_{sc} \approx 1000 \text{Å}$ .

Diese Betrachtungen gelten nur bei Abwesenheit von Oberflächenzuständen, also für den Fall "idealer" Halbleiter. Oberflächenzustände sind Energieniveaus  $\tilde{E}_{ss}$  innerhalb der Bandlücke, die an der Oberfläche durch nichtabgesättigte Bindungen (v.a. an Ecken, Kanten, Rissen, Korngrenzen) oder durch Adsorption von neutralen oder geladenen Molekülen oder Molekülgruppen zustandekommen. Dadurch findet der Ladungsausgleich Halbleiter/Elektrolyt nicht mehr in der Raumladungsschicht sondern an der Oberfläche statt. Soll im obigen Beispiel der Potentialabfall von 0.5V völlig über die Helmholtzschicht mit einer Kapazität von rund  $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ <sup>68</sup> erfolgen, so müsste die Halbleiteroberfläche um  $1.6 \cdot 10^{14}$  Elementarladungen/ $\text{cm}^2$  umgeladen werden (im Vergleich dazu sind an der  $TiO_2$ -Oberfläche  $10^{15}$  Ti-Kerne/ $\text{cm}^2$ ). Die Bedeutung von Oberflächenzuständen für die Fotoelektrochemie soll später zusammen mit der Interpretation der experimentellen Daten diskutiert werden.

### 2.3. Elektronentransferprozesse an Halbleitern<sup>27,59e,67,69</sup>

Abbildung 2.2c hat gezeigt, dass sich im Dunkeln ein Gleichgewicht zwischen Festkörper und Redoxsystem einstellt. Wird nun dieses Gleichgewicht durch Belichten oder durch Anlegen eines negativen Potentials gestört, steigt die Elektronenkonzentration im Leitungsband an, und die Bandverbiegung  $U_{sc}$  erniedrigt sich gemäss (2.6). Die Elektronen werden durch das elektrische Feld in der Raumladungsschicht ins Innere des Halbleiters gezogen, während die Löcher an die Oberfläche gelangen. Abbildung 2.3 zeigt die vier prinzipiell möglichen Wege für einen Elektronentransfer über das Leitungs- oder das Valenzband. Im Gegensatz zu Metallelektroden werden die Transferraten an "rückwärts" polarisierten Halbleitern ("reverse bias") nicht durch die Überspannung, sondern im allgemeinen durch die Ladungsträgerkon-

zentration an der Oberfläche bestimmt, die gemäss (2.6) durch die Höhe der Schottky-Barriere festgelegt ist. Bei genügend starker Dotierung des Halbleiters können die Ladungsträger zudem die Raumladungsschicht durchtunneln<sup>69a,c,d</sup>.

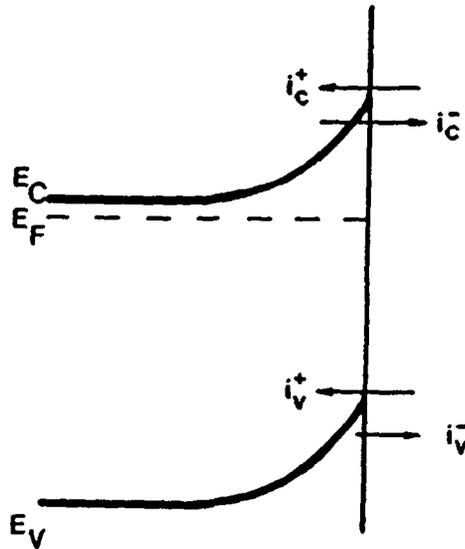


Abbildung 2.3: Elektronentransferprozesse an Halbleitern.

Die Stromdichten an Halbleiterelektroden können durch das Gerischer-Modell<sup>27a,67</sup> beschrieben werden:

$$j = FZc \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(\tilde{E}) n(\tilde{E}) D(\tilde{E}) d\tilde{E} \quad (2.8)$$

Für metallische Elektroden kann  $Z$  entweder aus der Kollisionsfrequenz der Ionen mit der Elektrodenoberfläche ( $Z = \bar{v}_{\text{ion}} = [kT/2\pi m]^{1/2} = 10^4 \text{ cm/s}$ ) berechnet oder unter Berücksichtigung der Bildung eines Begegnungskomplexes an der Metalloberfläche erhalten werden<sup>69e</sup>. An Halbleitern jedoch ist die Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche im allgemeinen viel kleiner als die Konzentration  $c$  ( $\text{mol/cm}^3$ ) der elektroaktiven Spezies. Somit wird für den Ladungstransfer vom Halbleiter in die Lösung (z.B.  $i_c^-$ -Prozess) die Geschwindigkeit, mit der die Elektronen (und nicht die Ionen) an die Grenzfläche zum Elektrolyten gelangen, stromlimitierend und  $Z = \bar{v}_e \sigma d$ <sup>59e</sup>. Dabei ist  $\sigma$  der Wirkungsquerschnitt für den Elektroneneinfang ( $\sim 10^{-15} \text{ cm}^2$ ) und  $d$  der Abstand ( $\sim 10^{-7} \text{ cm}$ ) der reagierenden Spezies von der Elektrode. Die Distanz  $d$  wird von Elektronen, die sich im Halbleiter mit der mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v}_e$  ( $\sim 10^7 \text{ cm/s}$ ) bewegen, durchtunnelt.  $\kappa$  ist der elektronische Transmissionskoeffizient, der stark von  $d$  abhängt ( $\kappa \approx 1$

für  $d \ll 15 \text{ \AA}$ ).  $n(\tilde{E})$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) ist die Dichte der besetzten (Reduktion) beziehungsweise unbesetzten (Oxidation) Zustände auf der Elektrode und  $D(\tilde{E})$  die auf 1 normierte Dichte pro Energieeinheit der besetzten (Oxidation) und unbesetzten (Reduktion) Zustände des Redoxsystems.  $D(\tilde{E})$  beinhaltet einen Term  $\exp(-\Delta\tilde{E}^*/kT)$ , wobei verschiedene Autoren <sup>59, 66b, 67, 69</sup> die Aktivierungsenergie  $\Delta\tilde{E}^*$  dem Modell der fluktuierenden Energieniveaus (Marcus-Theorie) <sup>70</sup> entnehmen. Dadurch ergibt sich eine quadratisch exponentielle Abhängigkeit der Ströme von der Überspannung. Khan und Bockris wiesen auf Widersprüche einer solchen Elektrodenkinetik mit experimentellen  $i/E$ -Kurven, die ein Tafelverhalten über viele Größenordnungen von  $i$  zeigen <sup>71</sup>, hin. Diese Autoren nehmen eine Boltzmann- <sup>71, 72</sup> und nicht eine Gauss-Verteilung wie Marcus für die Akzeptor- und Donorzustände an. Da es nicht das Ziel unserer Arbeit ist, zwischen den beiden Modellen zu differenzieren, soll  $D(\tilde{E})$  nicht weiter behandelt werden.

In einem "idealen" Halbleiter können sich die Ladungsträger nur in den Bändern aufhalten. Dadurch vereinfacht sich das Integral (2.8) ganz wesentlich. Bei einem n-Halbleiter ist die Besetzungsdichte der Elektronen gemäss (2.1) auf ungefähr  $2 kT$ -Einheiten oberhalb  $\tilde{E}_C$  beschränkt. Somit gilt  $d\tilde{E} \approx \Delta\tilde{E} \approx 2kT$  und  $\kappa(\tilde{E}), n(\tilde{E}), D(\tilde{E})$  dürfen über dieses kleine Intervall als konstant betrachtet werden. Weiter ist  $n$  für den anodischen Leitungsbandprozess  $j_c^+$  durch  $N_C$  und für den kathodischen Prozess  $j_c^-$  durch (2.6a) gegeben. Schliesslich erhält man:

$$j_c^+ \approx 2FZc_{\text{red}} N_C \kappa_c D_c^{\text{red}} kT \quad (2.9a)$$

$$j_c^- \approx 2FZc_{\text{ox}} n_o \kappa_c D_c^{\text{ox}} kT \cdot \exp(-qU_{\text{sc}}/kT) ; U_{\text{sc}} > 0 \quad (2.9b)$$

Diese Analyse zeigt, dass die Elektroneninjektion ins Leitungsband ( $j_c^+$ ) nicht vom Elektrodenpotential sondern nur von der Konzentration der reduzierten Spezies, von der effektiven Zustandsdichte  $N_C$  (2.2) und von der Überlappung der Verteilungsfunktion  $D$  mit der Leitungsbandkante abhängt. Andererseits ist die totale Stromdichte  $j^+ = j_c^+ - j_c^-$  durchaus potentialabhängig, da die Leitungsbandelektronen gemäss (2.9b) die Halbleiteroberfläche wieder verlassen können. Mit zunehmender Bandverbiegung verringert sich  $j_c^-$  und der Injektionsstrom nähert sich dem Grenzwert  $j_c^+$ . Die gleichen Überlegungen gelten für die Rekombination von Elektronen und Löchern über Oberflächenzustände. Der negative Rekombinationsstrom  $j_c^-(\text{rec})$  wird durch

die Dichte der leeren Oberflächenzustände (" $c_{ox}$ ") und durch deren Überlappung mit dem Leitungsband bestimmt. Gemäss (2.9a) verringert sich der Oberflächenrekombinationsstrom exponentiell mit zunehmend positiver Polarisierung.

Analog zu (2.9a,b) lassen sich die Valenzbandprozesse angeben:

$$j_v^+ \approx 2FZc_{red} \rho_o \kappa_v D_v^{red} kT \cdot \exp(qU_{sc}/kT) \quad (2.9c)$$

$$j_v^- \approx 2FZc_{ox} N_V \kappa_v D_v^{ox} kT \quad (2.9d)$$

$j_v^+$  ist der wichtigste Partialstrom für die Fotoelektrochemie von n-Halbleitern. Während  $\rho_o$  im Dunkeln gemäss (2.10) sehr klein ist,

$$\rho_o = (N_C N_V / n_o) \cdot \exp(-\tilde{E}_G/kT) \quad (2.10)$$

kann die Minoritätsträgerkonzentration unter Beleuchtung um viele Grössenordnungen ansteigen und Fotoreaktionen ermöglichen.  $j_v^-$  entspricht einer Injektion von Löchern ins Valenzband und führt im allgemeinen zu Korrosion des n-Halbleiters. Der nichtkorrosive Anteil von  $j_v^-$  kann nur in Anwesenheit von genügend starken Oxidationsmitteln (z.B.  $SO_5^-$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Ru(bpy)_3^{3+}$ ) und nur indirekt über Lumineszenzmessungen oder mit Ring-Scheiben-Elektroden beobachtet werden<sup>73</sup>.

Die Partialströme (2.9a-d) bestimmen nicht nur das Verhalten von Elektroden, sondern auch die Fotoelektrochemie von Halbleitersuspensionen. An einer elektrisch nicht kontaktierten Elektrode beziehungsweise an einem Halbleiterteilchen gilt stets:

$$j_v^+ + j_c^+ = j_c^- + j_v^- \quad (2.11)$$

Dabei beinhalten die Partialströme neben dem Ladungstransfer auf gelöste Spezies auch die Auf- oder Umladung der Oberfläche, was vor allem bei sehr kleinen Teilchen an Bedeutung erlangt. Tabelle 2.1 gibt einige Beispiele für Elektronentransferprozesse an den von uns untersuchten Halbleitern.

TABELLE 2.1: Elektronentransferprozesse an n-Halbleitern

|         | $i_v^+$  | $i_c^-$   | $i_c^+$   |
|---------|--|---|---|
| $WO_3$  | $2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$<br>$2Cl^- + 2h^+ \rightarrow Cl_2$<br>$2Br^- + 2h^+ \rightarrow Br_2$<br>$2SO_4^{2-} + 2h^+ \rightarrow S_2O_8^{2-}$<br>$Fe^{2+} + h^+ \rightarrow Fe^{3+}$<br>$Ce^{3+} + h^+ \rightarrow Ce^{4+}$ | $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$<br>$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$<br>$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$<br>$WO_3 + xH^+ + xe^- \rightarrow WO_{3-x}(OH)_x$  | $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ a), 48d<br>   |
| $TiO_2$ | $2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$<br>$2Cl^- + 2h^+ \rightarrow Cl_2$<br>$2Br^- + 2h^+ \rightarrow Br_2$<br>$Fe^{2+} + h^+ \rightarrow Fe^{3+}$<br>$Ce^{3+} + h^+ \rightarrow Ce^{4+}$  | $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$<br>$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$<br>$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$<br>$S_2O_3^{2-} + 2e^- \rightarrow S^{2-} + SO_3^{2-}$<br>$MV^{2+} + e^- \rightarrow MV^+$<br>$H_2PtCl_6 + 4e^- \rightarrow Pt + 2HCl + 4Cl^-$ 40b, 82e, 83 | $MV^+ \rightarrow MV^{2+} + e^-$ 86<br>$Ru(bpy)_3^{*2+} \rightarrow Ru(bpy)_3^{3+} + e^-$<br>(Sensibilisierung) 69d, 87, 95 |
| $CdS$   | $SO_3^{2-} + H_2O + 2h^+ \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$<br>$2SO_3^{2-} + 2h^+ \rightarrow S_2O_6^{2-}$<br>$S_x^{2-} + 2h^+ \rightarrow S_x$<br>$CdS + 2h^+ \rightarrow Cd^{2+} + "S_{ox}"$ a), 30, 78, 85<br>(Fotokorrosion)              | $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$<br>$MV^{2+} + e^- \rightarrow MV^+$<br>$H_2PtCl_6 + 4e^- \rightarrow Pt + 2HCl + 4Cl^-$ a), 76, 85  |   |

a) in dieser Arbeit untersuchte Reaktionen

### 3. EXPERIMENTELLER TEIL

#### 3.1. Materialien

Falls nicht anders vermerkt, wurden ausschliesslich Substanzen von Analysenreinheit (>99%) verwendet. Deionisiertes Wasser wurde 2-mal destilliert.

WO<sub>3</sub> wurde von Fluka (puriss.,99.9%), beziehungsweise von Johnson Matthey (puratronic,10ppm Si,1ppm Fe,<1ppm Al,Ca,Mg,Ag) erhalten. Im Resultateteil werden die WO<sub>3</sub>-Elektroden entweder mit "Fluka" oder "puratronic" bezeichnet. CdS von Fluka (spektroskopisch rein,99.999%) war orangegelb, während CdS von Ventron (99.998%) leuchtend orange war. RuO<sub>2</sub> wurde ausgehend von RuCl<sub>3</sub>·aq (Fluka,5-10%H<sub>2</sub>O) oder RuO<sub>4</sub> (Alfa,95%) hergestellt, oder das RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O wurde direkt von Ventron (53%Ru) erhalten. NaClO<sub>4</sub> (Fluka,purum p.a.) enthielt <2% H<sub>2</sub>O.

0.5mm starkes Reintitanblech (grade 2) wurde von Kobe Steel, Ltd. via Sibner Hegner (Zürich) bezogen. Die vom Werk ausgeführte Schmelzanalyse ergab Verunreinigungen an Fe(0.078%), C(0.014%), N(0.0021%) und H(0.0035%) neben 0.099% O.

Feine WO<sub>3</sub>-Suspensionen für Bestrahlungsexperimente wurden durch 10-minütige Behandlung des Pulver/Lösungs-Gemisches im Ultraschallbad erhalten. Durch optische Mikroskopie und Mikrofotografien (1000-fache Vergrösserung) eines Tropfens (8g WO<sub>3</sub>/l in H<sub>2</sub>O), der mit einem dünnen Glasplättchen abgedeckt wurde, konnten sphärische Teilchen von einem durchschnittlichen Durchmesser von 0.9µm identifiziert werden. Die Partikeln bewegten sich aufgrund der Brownschen Bewegung. Einige Cluster von 10-50 Einzelteilchen wurden beobachtet, was auf eine nicht ganz vollständige Zerkleinerung des Materials schliessen lässt.

Fe(bpy)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wurde durch Zusammengeben von 0.88g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (3.17mMol) und 1.87g 2,2'-Bipyridin (1.2mMol) in 250ml H<sub>2</sub>O, durch Filtrieren der weinroten Lösung und durch Zugabe von 6g NaClO<sub>4</sub> dargestellt. Die tiefroten Kristalle wurden aus 400 ml heissem Wasser umkristallisiert, abfiltriert und bei 80°C getrocknet. Bei 522nm wurde ein ε-Wert von 8630 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> gemessen, was gut mit dem Literaturwert übereinstimmt<sup>88</sup>.

Nafionlösungen (ca.10mg/ml) in Ethanol wurden durch 15-stündiges Kochen am Rückfluss von 66 mg Nafion-Stückchen (Du Pont,Nafion-117,~0.19mm starke Folie) in 20ml Ethanol und anschliessendes Einengen der

Lösung auf 400µl hergestellt. Ähnliche Extraktionsverfahren in Ethanol/H<sub>2</sub>O unter erhöhtem Druck oder in siedendem Dimethylsulfoxid wurden neulich beschrieben<sup>89</sup>.

### 3.2. Herstellung der Elektroden

CdS- und WO<sub>3</sub>-Elektroden wurden gemäss Hodes et al.<sup>90</sup> durch Auftragen einer Pulversuspension auf einen leitenden Träger und anschliessendes Sintern in einem Quarzrohr hergestellt. Das Titanblech (1x1 oder 0.7x0.7 cm<sup>2</sup>) wurde in Trichlorethylen, Ethanol, für ~15s in einer Ätzlösung (4Gew.% HF, 30Gew.% HNO<sub>3</sub>) und in H<sub>2</sub>O gereinigt, so dass eine metallisch glänzende Oberfläche erhalten wurde. Ein Reintitandraht (grade 3) wurde mit dem Blech punktverschweisst, worauf die Elektrode nochmals kurz geätzt und mit H<sub>2</sub>O abgespült wurde.

CdS -Suspensionen wurden durch einfaches Vermischen mit H<sub>2</sub>O oder Isopropanol hergestellt und mit einer Spatel gleichmässig auf Titanblech aufgetragen. Da kein positiver Einfluss von Triton X-100 und ZnCl<sub>2</sub> 77b,<sup>90</sup> festgestellt wurde, wurden diese Dispergier- und Flussmittel nur anfänglich verwendet. Die besten Elektroden liessen sich ausgehend von gesiebttem (75µm Maschenweite) Ventron CdS herstellen. Durch das Erhitzen bei 640°C für 10min bei einem Gasfluss von 15 ml/min wurden die Elektroden in "reinem" Argon (30ppm O<sub>2</sub>) oft gräulich, während sich in Luft eine braune Oberflächenschicht bildete. In einer Ar-Atmosphäre mit einem Partialdruck von 3.5Torr O<sub>2</sub>, der durch Verwenden von leicht O<sub>2</sub>-durchlässigen Silicon-Zuleitungen eingestellt wurde, wurden die bei 640°C tief roten Elektroden leuchtend gelb, wenn sie innerhalb weniger Minuten unter Ar/O<sub>2</sub> abgekühlt wurden. Aus der typischen CdS-Menge von 7mg/cm<sup>2</sup> und der Dichte von Einkristallen (4.82g/cm<sup>3</sup>)<sup>109</sup> wurden Schichtdicken von >~15µm abgeschätzt.

Sehr homogene WO<sub>3</sub> -Suspensionen konnten durch Ultraschallbehandlung während 1h von 200mg WO<sub>3</sub> in 400µl Isopropanol erhalten werden. Die auf Ti aufgetragene Schicht wurde für 10min in einem Ar-Strom (30ppm O<sub>2</sub>, 15ml/min) bei 750°C getempert. Beim Abkühlen unter Ar innerhalb einiger Minuten verfärbte sich die WO<sub>3</sub>-Schicht von einem leuchtenden Zitronengelb zu einem weisslichen Grüngelb. Die Schichten waren aufgrund ihres Gewichtes und der Dichte (<7.16g/cm<sup>3</sup>) stets etwas mehr als 10-20µm dick und hafteten mechanisch einwandfrei auf der Ti-Unterlage. Längeres Erhitzen (>30min) unter Ar führte zu dunkelblauen Elektroden.

**TiO<sub>2</sub>** -Elektroden wurden mittels Oxidation von gereinigtem Ti-Metall durch O<sub>2</sub> (15ml/min) gemäss den von Hartig et al. optimierten Bedingungen<sup>91</sup> (30min bei 600°C) hergestellt. Dadurch entstanden ~1µm dicke Schichten, die gelbgrünliche oder leicht rötliche Interferenzfarben zeigten. Die Farbe der TiO<sub>2</sub>-Filme hängt von der Schichtdicke ab und wird bei der anodischen Oxidation von Ti durch das Potential bestimmt<sup>92</sup>. Bei der thermischen Oxidation führen erhöhte Temperaturen und/oder Oxidationszeiten zu einigen µm dicken, grauen Schichten. So wurde nach 5h bei 780°C ein ~4µm dicker Film erhalten (abgeschätzt aus der Gewichtszunahme).

Die Rückseite der CdS-, WO<sub>3</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Elektroden wurde im allgemeinen mit einem Schutzlack ("Plastik-Spray" 70 von Kontakt Chemie) isoliert. Für einige Experimente wurden jedoch beidseitig beschichtete Elektroden verwendet.

**RuO<sub>2</sub>-Schichten** wurden folgendermassen auf die Halbleiterelektroden gebracht:

Methode A: Eine verdünnte RuCl<sub>3</sub>/Isopropanol-Lösung (1.3-13mM, 20-60µl/cm<sup>2</sup>) wurde aufgetragen und die Elektrode anschliessend unter Luft für 10min bei 400°C erhitzt. Dadurch entstand ein fürs Auge homogener, gräulicher Film.

Methode B: Die Elektrode wurde in einer gerührten, wässrigen RuO<sub>4</sub>-Lösung (5.5·10<sup>-4</sup>M) mit dem Licht einer 250W Halogenlampe (~65 mW/cm<sup>2</sup>) für 10-25min bestrahlt, wobei sich eine mehr oder weniger graue Schicht bildete. Einerseits zersetzt sich RuO<sub>4</sub> fotochemisch in homogener wässriger Lösung zu RuO<sub>2</sub><sup>93</sup>, andererseits kann RuO<sub>4</sub> direkt mit den Leitungsbandelektronen des Halbleiters reagieren und an dessen Oberfläche als RuO<sub>2</sub> abgeschieden werden.

Methode C: 4mg RuO<sub>2</sub>, das von Ventron erhalten oder von einer Ti/RuO<sub>2</sub>-Elektrode (s.unten) abgekratzt wurde, wurden in 200µl einer Nafion/Ethanol-Lösung (~10mg/ml) aufgeschlämmt und für 2h in einer Kugelmühle "pulverisette" von Fritsch gemahlen. Die Suspension wurde mit 800µl Ethanol aus dem Achatgefäss pipettiert. 3 Tropfen (~85µl) dieser schwarzen Mischung wurden pro cm<sup>2</sup> Elektrodenfläche aufgetragen und an der Luft getrocknet.

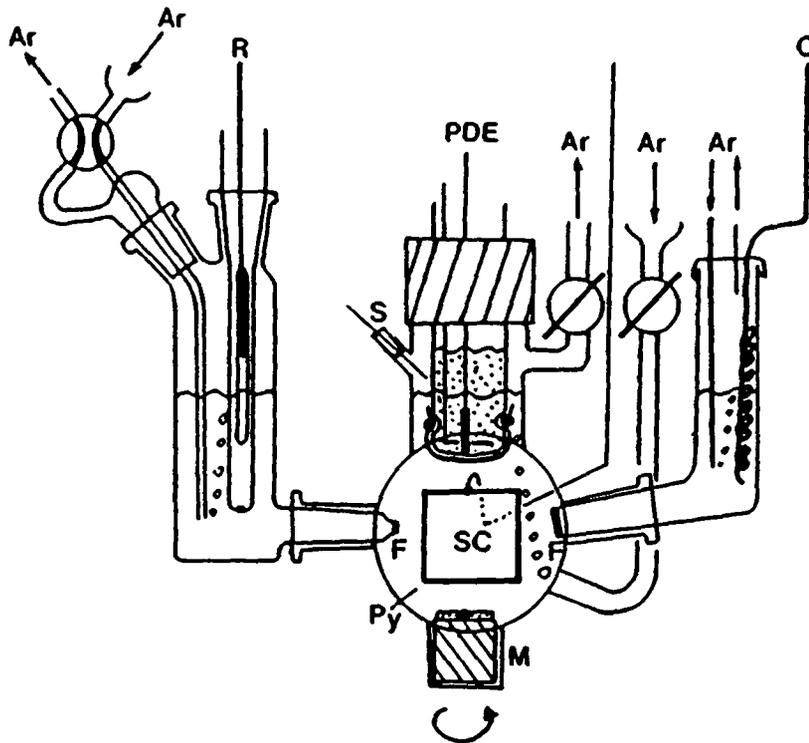
Methode D: 20µl Nafion/Ethanol-Lösung wurden auf die Elektrode gebracht und luftgetrocknet. Anschliessend wurde die Elektrode für 1h in eine 0.02M wässrige RuCl<sub>3</sub>-Lösung getaucht, wodurch eine schwärzliche Oberflächenschicht entstand (als RuO<sub>x</sub>·aq bezeichnet).

**Au-Schichten** wurden durch Aufdampfen mit einer Balzers-Apparatur bei  $\sim 1.5 \cdot 10^{-5}$  Torr erhalten. Ca. 11mg Au von "METAUX PRECIEUX" (Neuchâtel) wurden während 4min in einem W-Boot vorgeheizt und während  $< 40$ sec völlig verdampft. Auf einem direkt neben der Elektrode gehaltenen Pyrexplättchen wurde eine semitransparente Schicht der optischen Dichte  $A_{550}=0.22$  und  $A_{420}=0.374$  erzeugt. Tsubomura et al.<sup>46</sup> bestimmten aus  $A_{550}=0.30$  und  $A_{420}=0.52$  eine Schichtdicke  $d=200\text{Å}$ , woraus sich für unsere Au-Filme  $\sim 145\text{Å}$  ergeben. Andererseits wurden aus Leitfähigkeitsmessungen ( $\rho_{\text{Au}} = 2.35 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$ )<sup>109</sup> wesentlich kleinere Werte von  $d \approx 30\text{Å}$  berechnet. Die elektrischen Messungen liefern allerdings nur einen untern Wert für die Schichtdicke, da der spezifische Widerstand  $\rho$  für die lockere Struktur<sup>46</sup> unserer rasch aufgedampften Filme sicherlich höher sein wird. Somit dürfte die Dicke der Au-Schichten von der Größenordnung  $100\text{Å}$  sein.

**RuO<sub>2</sub>-Elektroden** wurden ähnlich wie von Trasatti<sup>94</sup> durch 3- bis 5-maliges Auftragen einer konzentrierten RuCl<sub>3</sub>/Isopropanol-Lösung auf Ti und durch eine jeweils 15-minütige Oxidation in O<sub>2</sub> (400°C, 15ml/min) hergestellt. Insgesamt wurden ca. 1.2mg RuO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup> abgelagert, was einer Schichtdicke von  $\sim 2\mu\text{m}$  entspricht.

### 3.3. Fotoelektrochemische und elektrochemische Experimente

Die meisten der fotoelektrochemischen Experimente wurden in der vielseitig verwendbaren Zelle (Abb.3.1) durchgeführt. Die Halbleiterelektrode konnte von oben oder von hinten eingeschraubt werden. Die Zelle war bestens geeignet für die routinemässige Aufnahme von  $i/E$ -Kurven, für diskontinuierliche Produktanalysen (GC, Entnahme von Proben für Cl<sub>2</sub>-, Br<sub>2</sub>-, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>-Bestimmungen) und für in situ Analysen (O<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>-Messungen mit einem Clark-ähnlichen Detektor). Bei Sensibilisierungsexperimenten<sup>95</sup> mit monochromatischem Licht, wo geringe Ströme von 10-1000nA zu messen sind, konnte der störende Einfluss des in der Zelle rotierenden Magneten durch Aufschrauben eines kleinen Elektromotors, der einen mechanischen Rührer antrieb, beseitigt werden. Die Zelle liess sich auch für Experimente mit einer rotierenden Fotoelektrode verwenden. Dabei wird das Gefäss um 90° gedreht, so dass das Licht von unten (über einen Spiegel) durch das Pyrex-Fenster fällt und die Elektrode von oben eingeführt wird. Referenz- und Gegenelektrode wurden durch Gefässe mit Glasfritten vom Arbeitselektrolyten ( $\sim 15\text{ml}$ ) abgetrennt.



**Abbildung 3.1:** Die Fotoelektrochemische Zelle. SC: Halbleiter-, R: Referenz-, C: Gegenelektrode (Ti-draht), Py: flaches Pyrexfenster, Ar: Gas-Ein-/Auslass, PDE: polarographische Detektorelektrode, S: Septum zur Probenentnahme, F: Glasfritte, M: Rührmagnet.

Einige Fotolyseexperimente wurden in einer von Neumann-Spallart und Enea beschriebenen Zelle<sup>82e</sup>, die nur 1.5ml Lösung benötigt, durchgeführt. Diese 1cmx1cm Quarzzelle ist zwar nicht gasdicht, und für Messungen, wo Luft auszuschliessen ist, muss dauernd Ar über die Lösung geleitet werden. Andererseits bedingt das kleine Volumen relativ rasche Konzentrationsänderungen der Fotoprodukte, was in vielen Fällen einer Zeitersparnis beim Experimentieren gleichkommt. Die Arbeitselektrode wurde ~1mm von der Quarzwand entfernt positioniert, während die Referenzelektrode über ein Glasrohr, ein kurzes Stück Teflonschlauch und eine kleine Glasfritte in die Zelle geführt wurde. Desweiteren konnte im gleichen Kompartiment eine polarographische Detektorelektrode und/oder eine weitere Elektrode zu Eichzwecken untergebracht werden. Die Quarzzelle enthielt ein ca. 3mm weites Loch, über das eine Membrane (Dialyseschlauch) und das Gefäss für die Gegenelektrode geklebt wurde (mit Silicon). Die gleiche Zelle wurde unter exakt gleichen Beleuchtungsverhältnissen für Experimente mit suspendierten Halbleitern verwendet. Dabei wurde eine quadratische Blende von der Grösse der Elektrode auf die Glaswand geklebt oder ge-

drückt. Diese Zelle sollte auch in Zukunft immer dann eingesetzt werden, wenn Fotoreaktionen rasch, reproduzierbar, material- und zeitsparend (wenige mg Fotokatalysator genügen) untersucht werden sollen. Dabei soll ein Fotoprodukt durch in situ Polarographie (z.B.  $MV^{+82}$ ,  $Fe^{2+/3+56}$ ,  $H_2O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ) nachweisbar sein, während die andern Reaktionsprodukte die elektrochemische Detektion nicht beeinflussen.

**Elektrochemische Experimente** wurden mit einem Wenking POS 73 Potentiostaten oder einem Bipotentiostaten RDE 6 von Pine Instruments durchgeführt. Elektrische Ladungen wurden mit einem Wenking EV I 80 Integrator bestimmt. I.a. wurden die Potentiale gegen die gesättigte Kalomel-Referenzelektrode (SCE) gemessen. Als Gegenelektrode wurden Platin, Titan oder  $RuO_2$  verwendet. Für Messungen an rotierenden Scheibenelektroden wurde das eine Ende eines Ti-Zylinders von 4mm Durchmesser mit  $WO_3$  beschichtet. Die Elektrode wurde in einem zylindrischen Teflonmantel von 15 mm Durchmesser zentriert und in den Ana-

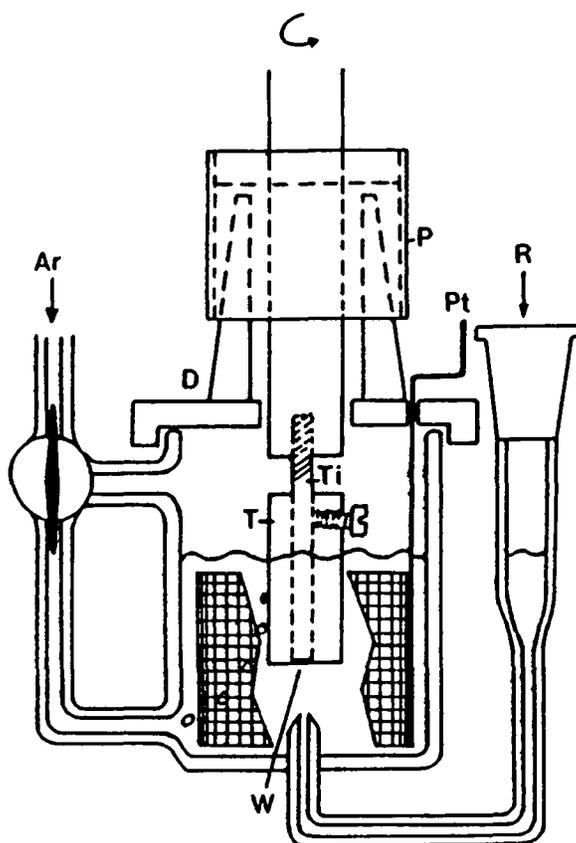


Abbildung 3.2: Elektrochemische Zelle für die rotierende Scheibenelektrode. W: Arbeitselektrode, T: Teflonmantel mit Teflonschraube, R: Referenzelektrode, D,P: Plastikdeckel und Papierabdeckung zur Erschwerung des Gasaustausches.

lytischen Rotator "ASR" von Pine Instruments eingeschraubt. Die Experimente wurden in der in Abbildung 3.2 gezeigten 50ml Zelle durchgeführt. Die zylindrische Pt-Netz-Elektrode ( $\sim 150\text{cm}^2$ , bestimmt durch Integration der  $\text{H}^+$ -Absorptionspeaks in zyklischen Voltamogrammen<sup>96</sup>) wurde nicht durch eine Membrane von der Arbeitselektrode getrennt, um während langen Messerien die an  $\text{WO}_3$  reduzierten Produkte wieder teilweise an Pt zu oxidieren. Alle Fe- und Ce-Lösungen wurden direkt in der Zelle zubereitet. Die Ströme wurden quasistationär mit einer Spannungsanstiegsgeschwindigkeit von  $0.5\text{mV/s}$  gemessen, so dass bei zyklischen scans praktisch keine Hysterese auftrat.

Im allgemeinen wurden die Lösungen vor Messbeginn für mindestens 15 Minuten mit  $\text{N}_2$  oder Ar gespült, obschon  $\text{O}_2$  in vielen Experimenten (v.a. mit  $\text{WO}_3$ ) keinen signifikanten Einfluss zeigte.

Für die Bestrahlungen wurden eine 250W Wolfram-Halogenlampe (Oriel) oder eine 400W Hochdruck Xe-Lampe (Oriel) verwendet. Die IR-Strahlung wurde durch ein 8-12cm Wasserfilter und z.T. durch Blaufilter absorbiert. Bei der Beschreibung der Resultate werden jeweils der Lampentyp, die verwendeten Filter, sowie die Lichtintensität  $I$  angegeben. Die Lichtintensität wurde durch fokussieren oder mit Hilfe von Graufiltern variiert und mit einem Kettering 65A Radiometer von Yellow Springs Instrument gemessen. Bei Bestrahlungen über längere Zeiträume (Stunden) wurde die Konstanz von  $I$  mit einer Si-Photodiode überprüft. Für monochromatische Bestrahlungen wurde ein Bausch und Lomb oder ein Kratos Monochromator GM 252 verwendet. Die Harmonischen ( $2\lambda$ ) wurden durch geeignete Band- oder Blaufilter zurückgehalten.

### 3.4 Analytik

**UV/VIS-Spektren** wurden auf einem Dioden Array Spektrofotometer 8450A von Hewlett Packard oder auf einem Hitachi 340 aufgenommen. Reflexionsspektren von pulverförmigen Proben wurden in einer integrierenden Kugel von Hitachi gemessen. Entweder wurde die Reflexion  $R$  einer dünnen Schicht auf einem Filterpapier ( $R \approx 100\%$ ) gemessen, oder die Halbleiterteilchen wurden in erwärmter ( $50^\circ\text{C}$ ), demineralisierter photographischer Gelatine (3Gew.% in  $\text{H}_2\text{O}$ ) suspendiert und durch Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  in einer 1mm Quarzküvette immobilisiert. Im letzteren Falle wurde auch die Transmission  $T$  gemessen und für die Aufnahme von  $R$  ein schwarzes Papier ( $R \approx 0$ ) hinter der Küvette angebracht. Nach der Korrektur von  $R$  und  $T$  für reine Gelatine wurde die optische Dichte  $A$  berechnet nach:

$$A = -\log[(T+R)/100] \quad (3.1)$$

**Gaschromatographie** wurde auf einem Gow Mac Chromatographen mit thermischer Leitfähigkeitsdetektion von Carlo Erba Strumazione auf einer Molekularsieb 5Å Kolonne mit Ar als Trägergas durchgeführt. Durch Injektion unterschiedlicher Mengen von Gas in die Zelle und anschließende GC-Analyse wurde eine Eichgerade erhalten.

$O_2$  und  $H_2$  wurden gaschromatographisch, aber auch in situ mit Hilfe einer membranbedeckten polarographischen Detektorelektrode gemessen. Anhand des in Abbildung 3.3 dargestellten Konzentrationsverlaufes in einem "Clark-ähnlichen" Sensor<sup>97</sup> kann das Funktionsprinzip erläutert

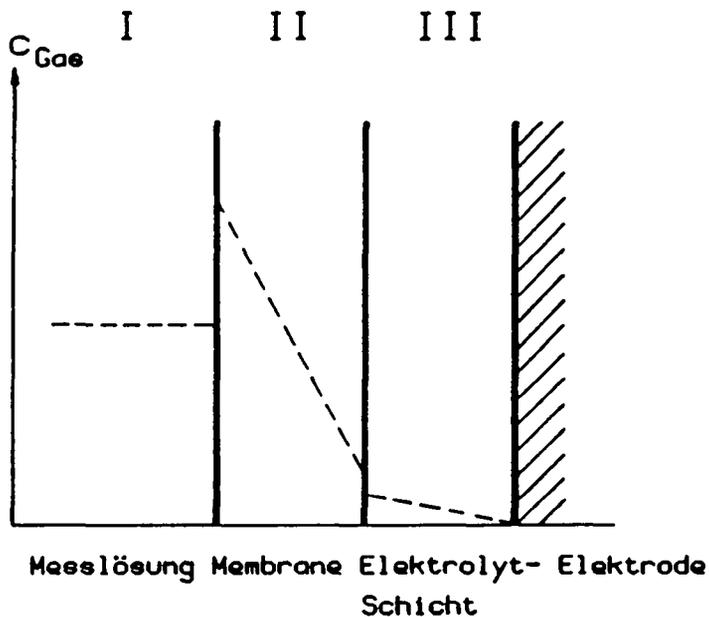


Abbildung 3.3: Konzentrationsprofil an einer Clark-Elektrode nach Erreichen des Fließgleichgewichtes.

werden: An der Grenzfläche Aussenelektrolyt(I)/Teflonmembrane(II) ergibt sich eine Diskontinuität in der  $H_2$ - bzw.  $O_2$ -Konzentration, die durch die Verteilungskoeffizienten  $K$  bestimmt ist:

$$K_{II/I} = [O_2]_{II} / [O_2]_I \quad ; \quad K_{II/III} = [O_2]_{II} / [O_2]_{III} \quad (3.2)$$

Das Gas diffundiert durch die Membrane und löst sich wieder in der dünnen, wässrigen Schicht (III) zwischen Teflon und Elektrode. Dort wird das Gas unter diffusionskontrollierten Bedingungen reduziert ( $O_2$ ) bzw. oxidiert ( $H_2$ ), so dass die Gaskonzentration an der Elektrode verschwindet und sich ein lineares Konzentrationsgefälle in den Phasen II und III einstellt. Durch Rührung wird die Konzentration

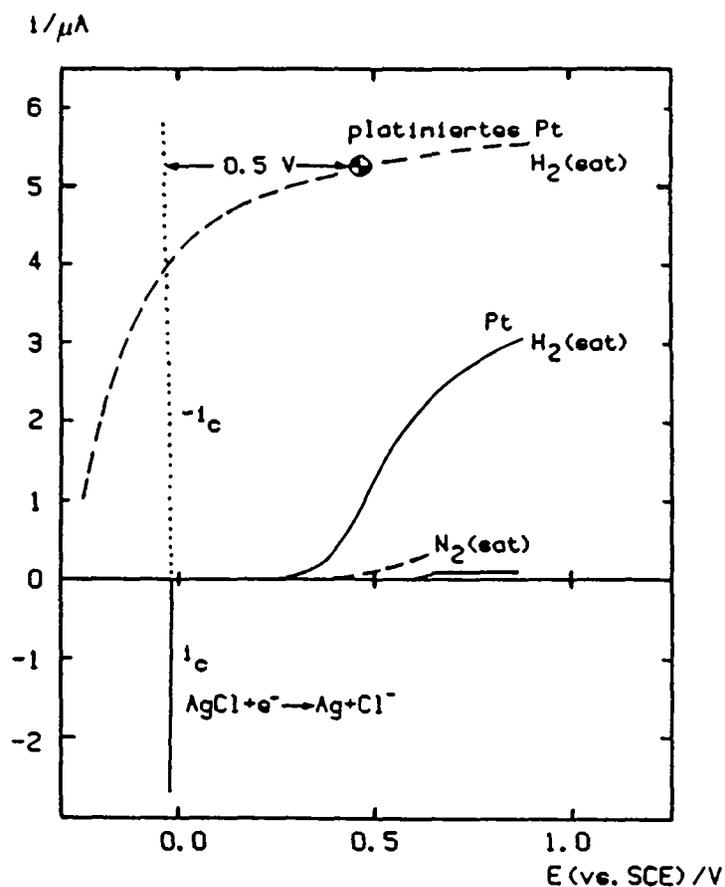
über die Testlösung (I) praktisch konstant gehalten. Somit hängt der Strom der Detektorelektrode linear von der Gaskonzentration ab<sup>97b</sup>:

$$i = nF[\text{Gas}]p_m/d_m \quad (3.3)$$

Dabei enthält die Permeabilität  $p_m$  die Verteilungskoeffizienten  $K$  (3.3).  $d_m$  ist die Membrandicke.

Membranelektroden wurden von Instrumentation Laboratory und von Yellow Springs Instruments erhalten und durch eine Konstantspannungsquelle kontrolliert. Die Messzelle wurde in ein thermostatisiertes Bad mit einem Pyrexfenster eingetaucht. Für die  $O_2$ -Reduktion wurde eine auf nassem  $Al_2O_3$ -Pulver ( $0.3\mu m$  Korngrösse) polierte Pt-Elektrode verwendet. Als Referenz- und gleichzeitig Gegenelektrode diente Ag/AgCl in 0.1M KCl. Die Silberelektrode wurde periodisch (nach einigen Tagen Gebrauch) mit einer 1:1 Lösung von konzentriertem  $NH_3$  und  $H_2O$  gereinigt, um das gebildete AgCl wieder aufzulösen. Für die  $H_2$ -Detektion wurde die Platinelektrode gemäss Calzaferri et al.<sup>97a</sup> platinisiert, wobei die Ag/AgCl Elektrode nicht mit der Platinierungslösung in Kontakt kommen durfte (spontane Deposition von Pt unter Oxidation von Ag). Aus der  $i/E$ -Charakteristik der Arbeits- und Gegenelektrode (Abbildung 3.4) liess sich das optimale Arbeitspotential von 0.5V gegen Ag/AgCl(1.5M KCl) bestimmen. Ebenso ist ersichtlich, dass die Gegenelektrode unter den Strömen im  $\mu A$ -Bereich praktisch nicht polarisiert wird. Für  $H_2$ -Messungen wurde eine gepufferte Lösung (1.5M KCl, 0.05M  $H_2PO_4^-$ , pH=7) im Innern des Gassensors verwendet. Die Ströme wurden durch Injektion von Luft- bzw.  $H_2$ -gesättigtem Wasser oder durch galvanostatische Erzeugung von  $O_2$  an  $RuO_2$  bzw.  $H_2$  an Pt geeicht. Für die Berechnung der Löslichkeit von  $O_2$  und  $H_2$  wurden die Temperatur<sup>98</sup> und der Luftdruck berücksichtigt. Die Nachweisgrenze für  $O_2$  wird durch die Leckrate der Zelle bestimmt und lag bei einem Strom von  $\sim 20\mu A$ , was  $5 \cdot 10^{-11}$  mol  $O_2/s$  oder  $4.5\mu l/h$  entspricht. Desweiteren wurde  $O_2$  bestimmt durch:

- Gasvolumetrie (Auffangen von  $O_2$  in einer Bürette)
- End-O-Mess (Apparatur von Friedrichsfeld), wobei das Membranpotential eines  $O^{2-}$ -leitenden  $ZrO_2$  Festelektrolyten zwischen Luft und dem Testgas gemessen wird
- eine Mikrobrennstoffzelle B-1 von Teledyn, in der  $O_2$  an der Au-Kathode reduziert, Pb zu PbO oxidiert und der resultierende Strom gemessen wird.

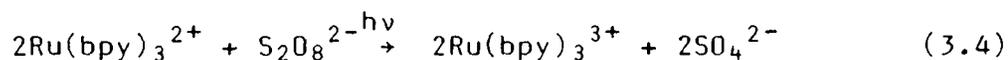


**Abbildung 3.4:** Strom/Spannungs-Kurven für eine Pt-Scheibe ( $\varnothing \approx 1.7\text{mm}$ ), eine platiniierte Pt-Scheibe ( $\varnothing \approx 1.7\text{mm}$ ) und einen Ag/AgCl-Draht in einer gerührten Lösung von 1.5M KCl.

$\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  wurden qualitativ durch ihren Geruch und quantitativ durch Umsetzen von  $\text{I}^-$  zu  $\text{I}_3^-$  (bei pH 4.7) und anschließende Spektrofotometrie bei 288 und 350nm bestimmt. Die Methode wurde an Standardlösungen von  $\text{IO}_3^-$  kalibriert.

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ag}^+$  und  $\text{S}^{2-}$  wurden durch potentiometrische Titration mit  $\text{AgNO}_3$ - bzw.  $\text{HCl}$ -Lösungen auf einem Metrohm Titroprozessor 636 und einem Dosimat E 635 unter Verwendung eines Ag/AgCl-Drahtes bzw. einer Ag/Ag<sub>2</sub>S-Indikatorelektrode (Oriel) bestimmt.

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  wurde qualitativ über die Fotoreaktion (3.4) <sup>99</sup> und durch die



Oxidation von Ni(II) zu braunem Ni(IV)-Oxyhydrat <sup>100</sup> nachgewiesen. Die quantitative Bestimmung erfolgte durch Umsetzen eines Aliquots mit einer 6M KI-Lösung bei pH 6.8 während 15min und anschließende Spektrofotometrie bei 288 und 350nm <sup>101</sup> oder durch direkte Spektrofotome-

trie zwischen 250 und 200 nm. Kalibriert wurde mit Standardlösungen von  $K_2S_2O_8$ .

$S_2O_3^{2-}$  und  $SO_4^{2-}$  wurden durch Ionenaustauschchromatographie<sup>102</sup> auf einem Wescan 261 Apparat mit einem Wescan 213 A Detektor und einer Wescan Standardsäule 269-001 durchgeführt. Als Eluiermittel wurde ein Phtalat-Puffer (4mM, pH=4.8, 4.5ml/min) verwendet.

$SO_3^{2-}$ -Konzentrationen wurden durch differentielle Pulspolarographie an einer tropfenden Quecksilberelektrode (Metrohm Polarorecord 626) bestimmt. 1N HCl wurde vorgelegt und mit  $N_2$  gespült, bevor eine bekannte Menge der  $SO_3^{2-}$ -haltigen Lösung injiziert wurde.  $SO_2$  lässt sich in saurer Lösung bei -0.32V gegen Ag/AgCl(3M KCl) reduzieren<sup>103</sup>.

$Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  wurden in situ polarographisch an einer  $RuO_2$ -Elektrode detektiert. In einer Lösung von pH2 wurden  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  bei 0.9V bzw. 0.1V gegen SCE oxidiert bzw. reduziert. Die polarographischen Ströme wurden durch galvanostatische Erzeugung von  $Fe^{2+}$  (an  $WO_3$ ) oder  $Fe^{3+}$  (an  $RuO_2$ ) geeicht. Aus der Steigung der  $i/t$ -Kurven konnten der Kalibrierfaktor und die coulometrische Zellkonstante  $k_c$  berechnet werden. Um während der Polarographie möglichst wenig Produkt umzusetzen, wurde eine kleine  $RuO_2$ -Detektorelektrode verwendet ( $A \approx 1mm^2$ ), so dass  $k_c$  nur  $\sim 10^{-5}s^{-1}$  betrug. Desweiteren wurde  $[Fe^{2+}]$  spektrofotometrisch über den Phenanthrolin-Komplex bestimmt.

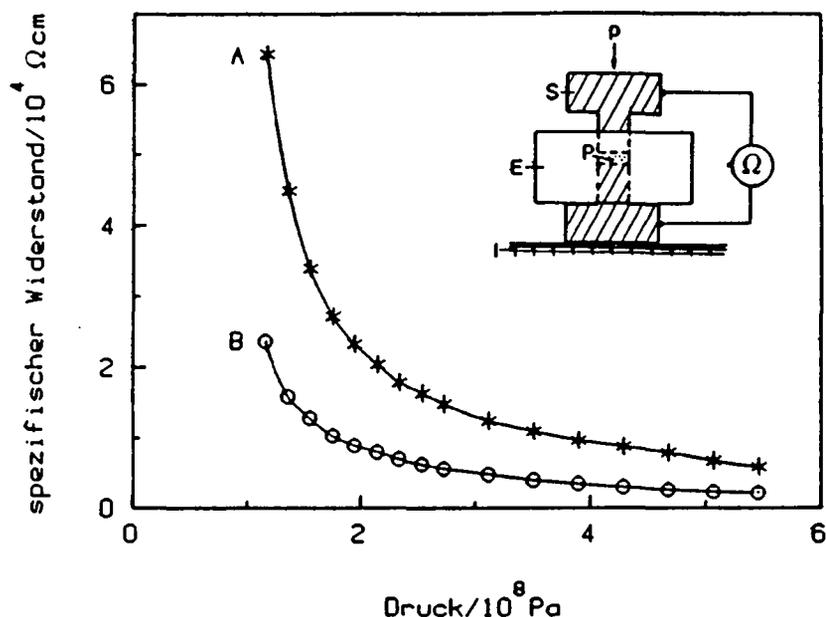
$H_2O_2$  wurde spektrofotometrisch bei 413nm durch Umsetzen mit einer  $TiCl_4$ -Lösung (10ml/l) in 6N HCl bestimmt<sup>104</sup>. Aus dem experimentell bestimmten Wert von  $\epsilon_{413} = 720M^{-1}cm^{-1}$  folgt eine Nachweisgrenze von  $\sim 10^{-5}M$ .

$Ce^{4+}$  wurde in 1N  $H_2SO_4$  spektrofotometrisch bei 316nm nachgewiesen. In 1N  $HNO_3$  konnte hingegen kein Maximum beobachtet werden, so dass die Absorption bei 380 und 400nm gemessen wurde, wo  $HNO_3$  noch nicht absorbiert.

**Elektronenmikroskopie (SEM)** wurde auf einer Cambridge 250 Apparatur durchgeführt, nachdem eine  $\sim 200\text{\AA}$  dicke Goldschicht auf die Elektrode gesputtert worden war. Die in der gleichen Vakuumkammer durchgeführten Elektronendiffraktions-Messungen mit Röntgenstrahlen (EDAX, Tracor Northern NS 880) zeigten für  $WO_3$ - und  $WO_3/Ag$ -Elektroden nur die Metalle W, Ag und Au, nicht aber Ti.

### 3.5. Elektrische Messungen an $WO_3$

Der spezifische Widerstand  $\rho$  von  $WO_3$  wurde an  $WO_3$ -Presslingen in einer Ertalit-Form von 8mm Innendurchmesser bestimmt. Der Kontakt zwischen  $WO_3$  und den 2 Stahl-Presskolben war im untersuchten Bereich von -5 bis 5V ohmsch. Abbildung 3.5 zeigt  $\rho$  in Abhängigkeit vom Druck für  $WO_3$ -Pulver (puratronic), wie es vom Hersteller erhalten wurde (A) und nachdem es für 10min. bei  $750^\circ\text{C}$  in Ar erhitzt worden war (B). Der Druck wurde jeweils in kleinen Intervallen erhöht und der Widerstandswert nach ca. 30s abgelesen, nachdem sich R stabilisiert hatte. Die Messungen wurden mindestens zweimal unter ansteigendem Druck durchgeführt, wobei die R-Werte der ersten Messerie (nicht berücksichtigt) im allgemeinen etwas höher lagen als bei den folgenden Serien. Whyte und Seshan<sup>105</sup> wandten ähnlich hohe Drucke an, um die Leitfähigkeiten von  $Cu_2S$ ,  $ZnO$  und  $PbO$  zu bestimmen. Messungen, bei denen die Oberfläche von  $Ti/WO_3$ -Elektroden mit Leitsilber oder Hg kontaktiert wurde, ergaben keine reproduzierbaren Ergebnisse, da die Kontaktmedien unkontrollierbar in die  $WO_3$ -Schicht eindiffundierten.



**Abbildung 3.5:** Schematische Messanordnung und spezifischer Widerstand von  $WO_3$  als Funktion des Druckes. A:  $WO_3$  ohne thermische Vorbehandlung, B: nach 10-minütigem Erhitzen auf  $750^\circ\text{C}$  in Ar. E: Ertalit, I: isolierende Unterlage, P: Messprobe in Pulverform, S: Stahlkolben,  $\Omega$ : Ohmmeter oder Potentiostat zur Aufnahme von  $i/V$ -Kurven.

### 3.6. Versuche zur H<sub>2</sub>O-Oxidation an CdS

Die Arbeitstaktik bestand darin, verschiedene Halbleiter/Katalysator-Kombinationen in verschiedenen wässrigen Elektrolyten unter unterschiedlichen Lichtintensitäten durchzutesten und mit der empfindlichsten Messmethode (Clark-Elektrode, eingetaucht in die Lösung) allenfalls entstandenen Sauerstoff nachzuweisen. Sollte in einem der Systeme O<sub>2</sub> entstehen, könnte man durch systematische Messungen an der Katalysator/Elektrolyt- oder an der Halbleiter/Katalysator-Grenzfläche den Ladungstransfer studieren und optimieren. Als dann die zahlreichen Ansätze, H<sub>2</sub>O an CdS zu fotooxidieren, nicht zum Erfolg führten, boten sich zwei Wege an:

i) Beharrlich sollte nach besseren Systemen weitergesucht werden und eine minutiöse Studie sollte die Ursachen des Misserfolges aufdecken. Somit müssten für jeden Versuch die Korrosionskinetik ausgewertet, die Korrosionsprodukte erfasst und alle verwendeten Katalysatoren durch zyklische Voltammetrie und an Rotierenden Scheibenelektroden elektrochemisch charakterisiert werden. Ein solches Vorgehen würde ein detailliertes Bild von der Fotokorrosion von CdS ergeben, ohne notwendigerweise zu neuen Ansätzen zur Lösung der H<sub>2</sub>O-Oxidation an CdS zu führen.

ii) Das Problem sollte vorläufig zur Seite gelegt werden, bis (z.B. aus dem Studium anderer Halbleiter) grundlegend neue Strategien zur Unterdrückung der Fotokorrosion entwickelt sind.

Da Weg ii) eingeschlagen wurde, sollen im folgenden die experimentellen Details der bisherigen Arbeiten festgehalten werden, um bei einer allfälligen Weiterführung der Studien als Grundlage dienen zu können. Tabelle 3.1 fasst die verschiedenen Experimente zusammen, wobei in keinem der Fälle signifikante O<sub>2</sub>-Mengen nachgewiesen werden konnten. In allen Experimenten wurde ein Kantenfilter ( $\lambda > 400$  oder  $\lambda > 455\text{nm}$ ) verwendet.

#### Legende zu Tabelle 3.1 (Fortsetzung)

g) 100  $\mu\text{l}$  der rotbraunen Suspension von 9.5mg RhCl<sub>3</sub> (Fluka puriss.) in 10ml Isopropanol und 2ml H<sub>2</sub>O wurden auf die 1.3x1.3 cm<sup>2</sup> CdS-Elektrode aufgetragen, luftgetrocknet, während 30min. bei 300°C in Luft oxidiert und dann während 10min auf 470°C aufgeheizt. Nach dem Abkühlen wurde die Elektrode für 30min. in einer 0.2M Acetatlösung (pH4.5, 60°C) geetcht, um das gebildete CdO aufzulösen<sup>76b, 85</sup>.

h) Die Elektrode wurde an keine Spannungsquelle angeschlossen. Unter Beleuchtung erreichte die Elektrode ausgehend vom Dunkelpotential von 0.26V vs. SCE rasch das Fotopotential von -0.35V.

TABELLE 3.1 Versuche zur H<sub>2</sub>O-Oxidation an CdS

| Katalysator <sup>a)</sup>  | $\mu\text{Mol Rx/cm}^2$<br>x=u oder h | Elektrolyt   | E(V, vs. SCE)                       | j(mA/cm <sup>2</sup> )                                    | 1. Halbwertszeit<br>der Fotokorrosion <sup>b)</sup> |
|--|---------------------------------------|--|-------------------------------------|---|---|
| RuO <sub>2</sub> , Methode A   | 0.6<br>0.4<br>0.2<br>0.7<br>0.2       | 1M NaSO <sub>4</sub> , pH4.7<br>1M NaSO <sub>4</sub> , pH12<br>0.5M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , pH11.5<br>0.1M NaOH<br>1M NaOH | -0.3<br>-0.3<br>-0.2<br>0.0<br>-0.2 | 0.2-0.04<br>0.16-0.03<br>1.7-0.08<br>0.08-0.03<br>3.2-0.1 | ≈ 39 Min.<br>≈ 8 Min.<br>≈ 4 Min.<br>≈ 1 Min.       |
| CdS-Einkristall mit aufgesputtertem RuO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>   |                                       | 0.01M NaOH   | 0.3                                 | 0.13-0.04   | ≈ 20 Min.   |
| Au/RuO <sub>2</sub> , Methode A, $d_{\text{Au}} \approx 70\text{\AA}$  | 0.2                                   | 0.5M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , pH11.5  | -0.3                                | 0.05-0.03   |   |
| Nafion/RuO <sub>x</sub> aq, Methode D  |                                       | 0.5M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , pH11.5  | -0.4                                | 0.16-0.10   |   |
| Nafion/RuO <sub>x</sub> aq/Methode D/<br>Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> , d, e)  |                                       | 0.5M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , pH11.5  | -0.1<br>-0.4                        | 0.4-0.2<br>0.1-0.06                                       |   |
| Nafion/RuO <sub>2</sub> , Methode C/<br>Fe(4,4'-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> , e, f)  | 2.5                                   | 0.5M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , pH11.5  | -0.5<br>-0.2<br>-0.3                | 0.09-0.05<br>0.12-0.09<br>0.07-0.04                       |   |
| Au/Nafion/RuO <sub>2</sub> , Methode C/<br>Fe(4,4'-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> , e, f)<br>i) $d_{\text{Au}} \approx 100\text{\AA}$<br>ii) $d_{\text{Au}} \approx 50\text{\AA}$ | 1.7<br><br>3                          | 0.5M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , pH11.5  | -0.3<br>-0.2<br>-0.4<br>-0.2        | 0.05-0.04<br>0.06-0.02<br>0.08-0.05<br>0.09-0.06          |   |

Tabelle 3.1 (Fortsetzung)

| Katalysator  | $\mu\text{Mol Rx/cm}^2$<br>x=u oder h | Elektrolyt  | E(V, vs. SCE)               | j(mA/cm <sup>2</sup> ) |
|--|---------------------------------------|---|-----------------------------|------------------------|
| a)<br>Au/Nafion/RuO <sub>2</sub> , Methode C/<br>Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> , d ≈ 50 Å<br>Au | 3                                     | 0.5M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , pH 11.5  | -0.4                        | 0.09-0.05              |
| Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup>   | 0.45                                  | 5M NaClO <sub>4</sub> ,<br>0.1M NaOH<br>5M NaClO <sub>4</sub> ,<br>0.1M NaOH<br>0.007M K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> | -0.3<br>-0.35 <sup>h)</sup> | 0.06-0.02<br>h)        |

- a) Falls nicht anders vermerkt, wurde polykristallines CdS von Fluka oder Ventron zur Elektrodenherstellung verwendet.
- b) Die Abnahme des Fotostromes infolge Korrosion folgte nur über kurze Zeitabschnitte einer e<sup>-</sup>kt-funktion. Mit zunehmender Bestrahlungszeit wurde k immer kleiner. Somit werden nur Halbwertszeiten für diejenigen Elektroden angegeben, die vorher noch keiner Fotokorrosion unterworfen waren.
- c) Mit RuO<sub>2</sub> besputtertes einkristallines CdS wurde von Gissler (Ispra) erhalten. In der von Gissler et al. durchgeführten fotoelektrochemischen Studie<sup>106</sup> konnte keine Stabilisierung von CdS-Elektroden durch RuO<sub>2</sub> festgestellt werden.
- d) Die CdS-Elektrode mit der Nafion-RuO<sub>x</sub>-Schicht wurde für 1h in eine 5·10<sup>-4</sup>M Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>-Lösung eingetaucht, wodurch sich der Nafionfilm leicht rot färbte.
- e) Die Integration über die Oxidationswelle im zyklischen Voltammogramm einer Graphit-Nafion-Elektrode (basal plane) ergab, dass ~1·10<sup>-8</sup> Mole Fe/cm<sup>2</sup> in den Nafionfilm eingelagert wurden. Der gleiche Katalysator auf TiO<sub>2</sub> ergab im gleichen Elektrolyten unter Bestrahlung (UV) bei -0.2V vs. SCE quantitativ O<sub>2</sub>.
- f) Durch zyklische Voltammetrie an einer Nafion-bedeckten Graphit-Elektrode (basal plane) in 0.5M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde festgestellt, dass Fe(4,4'-dimethyl-(bipyridin))<sub>3</sub><sup>2+</sup> im Nafion besser haftet als Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>.

#### 4. FESTKÖRPEREIGENSCHAFTEN UND FOTOELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG DER POLYKRISTALLINEN HALBLEITER

##### 4.1. CdS-Elektroden

Wie im experimentellen Teil (p.21) erwähnt wurde, hängt die Farbe der CdS-Elektroden vom  $O_2$ -Partialdruck während des Sinterns bei  $640^\circ C$  ab. Die grauen Schichten, die in reiner Ar-Atmosphäre entstehen, sind auf die thermische Zersetzung von CdS (4.1) zurückzuführen, wobei die Gleichgewichtskonstante K durch (4.2) gegeben ist<sup>107</sup>:



$$\log(K/Pa^{1.5}) = -19580 T^{-1} + 20.12 \quad (4.2)$$

Daraus berechnen sich für  $640^\circ C$  Partialdrucke von  $p_{Cd} = 2 \cdot p_{S_2} = 1.2 \cdot 10^{-3}$  Torr. Unter der Annahme, dass sich das Gleichgewicht im Gasraum (Innendurchmesser des Rohrs = 1.7cm, Länge des Ofens = 15cm) genügend schnell einstellt, lassen sich allein durch den Gasfluss (150ml/10min)  $1 \cdot 10^{-8}$  Mole Cd und S von der Elektrodenoberfläche wegführen, was 8 Monoschichten CdS entspricht. Die Verluste an Cd und S durch die rasche Diffusion<sup>108</sup> von Cd und  $S_2$  [ $D(Cd, 640^\circ C, p=1atm) \approx 0.37 cm^2/s$ ], [ $D(S_2, 640^\circ C, p=1atm) \approx 0.49 cm^2/s$ ] dürften noch um einiges höher liegen. Während der Dampfdruck von S bei  $640^\circ C$  den atmosphärischen Druck übersteigt<sup>109</sup> und sich der einmal verdampfte Schwefel nicht mehr auf der Elektrode niederschlägt, beträgt der Dampfdruck von Cd bei  $640^\circ C$   $\sim 150$  Torr<sup>109</sup>. Somit vermag das metallische Cd nicht völlig von der Elektrodenoberfläche zu verdampfen und bleibt als gräuliche Schicht zurück. Das elementare Cd kann durch Zugabe von  $O_2$  zum Inertgas Ar gemäss (4.3) oxidiert werden.  $\Delta G$  dieser Reaktion beträgt bei  $640^\circ C$   $-32.6 kcal/mol$ <sup>109</sup>.



Mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck zeigten die Elektroden signifikant höhere Fotoströme<sup>110</sup> und steilere  $i/E$ -Charakteristika (Abbildung 4.1, Kurven A-C), wobei ein Maximum bei  $p_{O_2} \approx 3.5$  Torr erreicht wurde. Höhere  $O_2$ -Anteile während des Sinterns führten zu braunen CdO-Schichten, die das Licht teilweise absorbierten, ohne zum Fotostrom beizutragen. CdO-Elektroden, die durch mehrstündige Oxidation von CdS

Elektroden bei 640°C im O<sub>2</sub>-Strom oder durch ein 15-minütiges Sintern einer auf Ti aufgetragenen CdO-Suspension hergestellt wurden, ergaben keine Fotoströme für  $\lambda > 400\text{nm}$ . Für  $\lambda < 400\text{nm}$  wurden geringe Fotoströme ( $\sim 10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) gemessen, die vermutlich von der oxidierten Ti-Unterlage, die durch den porösen CdO-Film hindurch beleuchtet wurde, herrührten. Auch Hardee und Bard konnten an polykristallinen CdO-Elektroden keine Fotoströme beobachten<sup>48e</sup>.

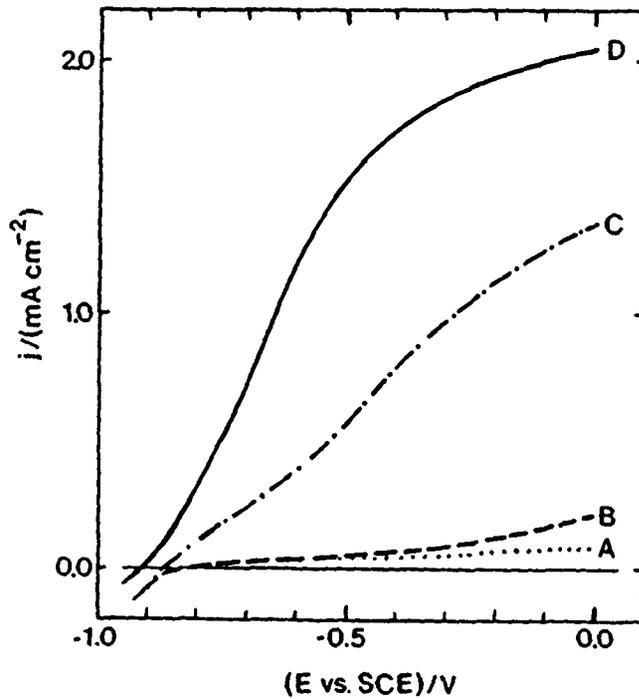


Abbildung 4.1: Lichtströme<sup>110</sup> für polykristallines CdS in 0.2M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 0.2M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=9.7). Die Elektroden (A-C: Fluka, D: Ventron) wurden mit dem gefilterten Licht ( $\lambda > 400\text{nm}$ ,  $56.5\text{mW}/\text{cm}^2$ ) einer W/Halogen Lampe bestrahlt. Spannungsanstiegsgeschwindigkeit = 2mV/s. Der O<sub>2</sub>-Partiadruck während des Sinterns betrug 0.1Torr (A), 0.7Torr (B), 3.5Torr(C,D).

Die Güte der Fotoanoden hing auch vom Ausgangsmaterial ab (Abbildung 4.1, Kurven C,D), wobei sogar Unterschiede zwischen Materialien vom gleichen Hersteller festgestellt wurden.

Da sich die  $i/E$ -Charakteristik in einem SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-haltigen Elektrolyten während eines zyklischen Scans verbesserte und während der nachfolgenden scans in etwa konstant blieb, wurden alle Elektroden ein- bis zweimal in 0.2M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung unter Beleuchtung von  $\sim -0.9\text{V}$  auf 0.0 V und wieder zurück zum Ausgangspotential polarisiert (2-5mV/s). Ähn-

liche "Photoetch"-Effekte wurden durch Bestrahlen von CdS-Elektroden in einer Cystein-Lösung<sup>111</sup> oder in verdünnten Säuren<sup>78,112</sup> beobachtet.

Abbildung 4.2 zeigt, dass die Fotoströme in Abwesenheit eines effizienten Lochfängers<sup>45</sup> wie  $\text{SO}_3^{2-}$  kleiner sind und dass die  $i/E$ -Charakteristik viel flacher verläuft. Ausserdem tritt in zyklischen scans eine wesentlich stärkere Hysterese als in  $\text{SO}_3^{2-}$ -Lösungen auf: die Lichtströme sind auf dem Rückscan signifikant kleiner und das onset-Potential (s.unten) liegt um 100 bis 200mV positiver. Wird nun  $\text{RuO}_2$  durch thermische Zersetzung von  $\text{RuCl}_3$  (Methode A) auf die Elektrode aufgebracht ( $0.7\mu\text{Mole RuCl}_3/\text{cm}^2$ , was einer Schichtdicke von ca. 130nm  $\text{RuO}_2$  entspricht), verringern sich die Lichtströme weiter infolge

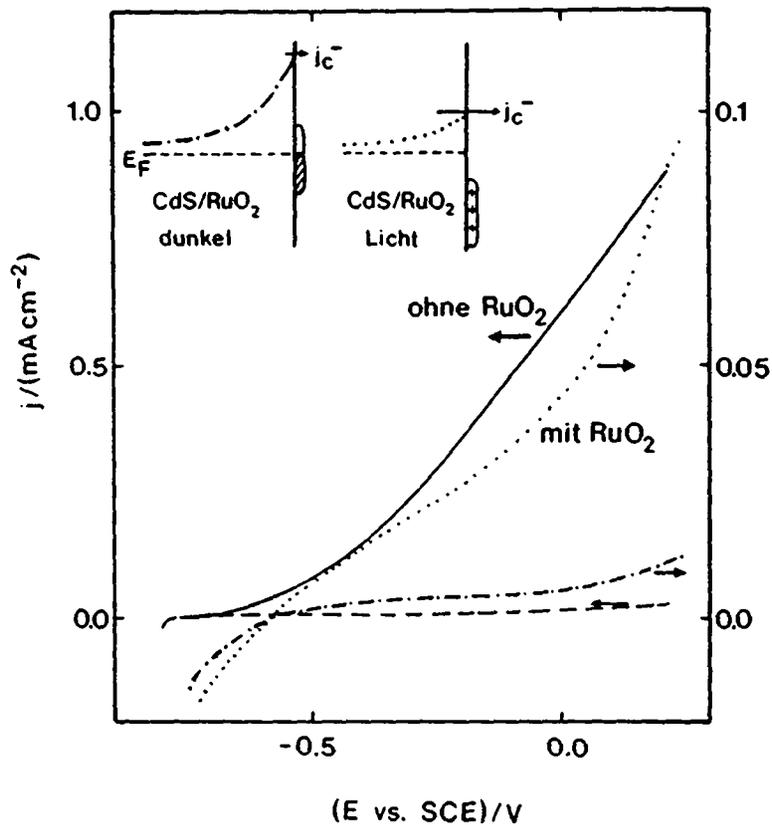


Abbildung 4.2: Licht- (—,···) und Dunkelströme (---,---) für CdS in 0.1M NaOH. Die Elektroden wurden mit dem gefilterten Licht ( $\lambda > 400\text{nm}$ ,  $56.5\text{mW}/\text{cm}^2$ ) einer W-Halogen Lampe bestrahlt. Spannungsanstiegsgeschwindigkeit =  $+2\text{mV}/\text{s}$ . Die gleiche Elektrode wurde zuerst ohne  $\text{RuO}_2$ -Schicht (—,---) gemessen. Darauf wurden  $0.7\mu\text{Mol RuO}_2/\text{cm}^2$  aufgetragen (···,---). Oben links ist schematisch der Potentialverlauf des Leitungsbandes dargestellt.

von Lichtabsorption durch die  $\text{RuO}_2$ -Schicht. Andererseits erhöhen sich die anodischen und vor allem die kathodischen Dunkelströme, was durch die effiziente Redoxkatalyse von  $\text{RuO}_2$ <sup>113</sup> erklärt werden kann. Zudem wurde für  $E < -0.6\text{V}$  ein fotokathodischer Effekt beobachtet. Ähnliche Phänomene wurden an  $\text{CdS}$ -Einkristallen mit einer mechanisch aufgerauhten Oberfläche in einer  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung<sup>114</sup>, an  $\text{TiO}_2$ -Kristallen, die mit  $\text{RuO}_2$  besputtert wurden<sup>115</sup> und an polykristallinen  $\text{TiO}_2$ -Elektroden in Anwesenheit eines Elektronenakzeptors wie  $\text{O}_2$ <sup>116</sup> beobachtet. Der Elektronentransfer lässt sich auf einen kathodischen Leitungsbandprozess  $j_c^-$  zurückführen und möglicherweise durch Oberflächenzustände auf der Elektrode erklären<sup>114</sup>. Abbildung 4.2 zeigt den Potentialverlauf einer potentiostatisch kontrollierten  $\text{CdS}$ -Elektrode im Dunkeln, wo die Oberflächenzustände bis zum Fermi-niveau mit Elektronen aufgefüllt sind. Wird nun die Elektrode bestrahlt, können die Löcher die Oberflächenzustände entleeren, wodurch die Oberfläche positiv aufgeladen wird und sich die Bandverbiegung verringert. Somit wird der Elektronenaustritt aus dem Leitungsband erleichtert und  $j_c^-$  erhöht sich in Anwesenheit eines Elektronenakzeptors.

Aus den in Abbildung 4.1 gezeigten Kurven ist ersichtlich, dass die Rekombination mit zunehmendem  $\text{Cd}$ -Überschuss an der Oberfläche zunimmt, da das metallische  $\text{Cd}$  als Kurzschluss für die Elektronen und Löcher wirkt. Durch intermittierende Bestrahlung konnten die Potentiale, bei denen der Fotostrom einsetzt " $E_{\text{onset}}$ " zu  $-0.95\text{V}$  vs. SCE in  $0.2\text{M Na}_2\text{SO}_3/0.2\text{M Na}_2\text{SO}_4$  (Kurve D) und zu  $-0.75\text{V}$  in  $0.1\text{M NaOH}$  bestimmt werden. Diese Werte lassen sich gut mit Flachbandpotentialen  $E_{fb}$ , die aus Kapazitätsmessungen an  $\text{CdS}$ -Einkristallen bestimmt wurden<sup>117</sup>, vergleichen. Ohne spezifisch an  $\text{CdS}$  adsorbierende Reagenzien wie  $\text{S}^{2-}$ <sup>65a</sup>, Cystein<sup>113</sup> oder in geringerer Ausmasse  $\text{SO}_3^{2-}$  ist das Flachbandpotential von  $\text{CdS}$  stark von der Vorbehandlung und von der kristallographischen Seite ( $\text{Cd}$ - oder  $\text{S}$ -), die dem Elektrolyten ausgesetzt wird, abhängig<sup>118</sup>. Deshalb streuen die in der Literatur festgehaltenen Flachbandpotentiale in Abhängigkeit vom  $\text{pH}$ -Wert<sup>111b</sup>. Aus dem Pourbaix-Diagramm erwartet man<sup>111b</sup>, dass das durch die anodische Korrosion gebildete  $\text{Cd}^{2+}$  für  $\text{pH} > 10$   $\text{OH}^-$ -Ionen koordiniert, wodurch die Oberfläche mit steigendem  $\text{pH}$ -Wert zunehmend negativ aufgeladen wird und sich  $E_{fb}$  zu negativeren Potentialen verschiebt.

Nach der gleichen Methode hergestellte Elektroden wurden von Neumann-Spallart und Kalyanasundaram in  $S^{2-}$ -, EDTA- und  $Fe(CN)_6^{4-}$ -haltigen Elektrolyten untersucht und mit Einkristallen und durch andere Methoden hergestellten polykristallinen Elektroden verglichen<sup>77b</sup>. In jener Arbeit wurde auch das Fotostromspektrum veröffentlicht.

## 4.2. WO<sub>3</sub>-Elektroden

### 4.2.1. Bemerkungen zum Herstellungsprozess

Durch Erhitzen von WO<sub>3</sub> unter Ar entstehen Sauerstoff-Fehlstellen gemäss Gleichung (2.4a) im Kristallgitter, und die Ladungsträgerkonzentration  $N_D$  steigt an. Nach 10 Minuten thermischer Behandlung bei 750°C wurde ein grünlichgelber WO<sub>3</sub>-Film erhalten und der spezifische Widerstand  $\rho$  des Pulvers erniedrigte sich unter den gleichen Bedingungen von 5300 auf 1900  $\Omega\text{cm}$  (s. Abbildung 3.5). Die Ladungsträgerdichte lässt sich aus (4.4) abschätzen, falls die Elektronenbeweg-

$$N_D = 1/(\rho q \mu) \quad (4.4)$$

lichkeit  $\mu$  bekannt ist. Für Einkristalle von stöchiometrischem WO<sub>3</sub> beträgt  $\mu$  (bestimmt aus Hall-Messungen) 13  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  bei Raumtemperatur, wobei  $\mu$  mit zunehmender Dotierung abnimmt<sup>48a</sup> (auf  $<1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für WO<sub>2.9954</sub>). Zudem ergeben theoretische Überlegungen<sup>115</sup> und experimentelle Befunde an Halbleitern wie SrTiO<sub>3</sub><sup>200</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>120</sup>, ZnO<sup>121</sup> oder CdS<sup>122</sup>, dass  $\mu$  in polykristallinen Materialien um einen Faktor 10 bis  $>100$  kleiner ist als in Einkristallen. Wird die Beweglichkeit zu  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs} > \mu > 0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  angenommen, so ergibt sich für unser Pulver vor (4.5a) und nach (4.5b) der thermischen Behandlung:

$$1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} < N_D < 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad (4.5a)$$

$$3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} < N_D(\Delta T) < 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad (4.5b)$$

Diese Abschätzungen sollen im Verlaufe der Arbeit mit Messungen an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzschicht verglichen werden. Nimmt man in erster Näherung eine völlige Ionisation der Sauerstoff-Fehlstellen an, entspricht selbst die obere Grenze der Donordichte ( $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) einem **praktisch stöchiometrischen Material** von WO<sub>3-x</sub> ( $x=0.000008$ ). Für niedrige Dotierungen ( $x \sim 10^{-4}$ ) liegen vorwiegend Punktdefekte in Form von Sauerstoff-Fehlstellen vor<sup>48k</sup>, während bei höheren Dotierungen kristallographische Scherflächen entstehen, an denen die

einzelnen (verzerrten)  $WO_6$ -Oktaeder nicht mehr nur Ecken sondern auch Oktaederflächen unter sich teilen<sup>48k,123</sup>.

Die Leitfähigkeitsmessungen am  $WO_3$ -Pulver zeigten, dass das Erhitzen unter Ar im Herstellungsprozess weniger für die Dotierung der ganzen  $WO_3$ -Schicht sondern viel eher für die elektrische und mechanische Kontaktierung zwischen Ti-Träger und  $WO_3$ , sowie zwischen den einzelnen  $WO_3$ -Körnern verantwortlich ist. Andererseits ist prinzipiell auch eine inhomogene Dotierung denkbar, wo das Sauerstoffdefizit direkt an der Oberfläche grösser als im Innern der Schicht ist. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildung 4.3) zeigen, dass der  $WO_3$ -Film aus einem Konglomerat von  $\sim 0.1$  bis  $1\mu m$  grossen Partikeln besteht und dass die Schicht von Gängen und Höhlen durchsetzt ist, was die effektive Elektrodenoberfläche signifikant erhöht.



Abbildung 4.3: Elektronenmikroskopie (SEM) einer polykristallinen  $WO_3$ -Elektrode (puratronic).

Ein Sandwich Ti-Blech/ $28\mu m$   $WO_3$ /Ti-Blech, das für 10 Minuten in Ar auf  $750^\circ C$  erhitzt wurde, ergab eine lineare  $i/V$ -Charakteristik, so dass ein Ohmscher Kontakt zwischen Ti und  $WO_3$  vorliegt.

#### 4.2.2. Abschätzung der Elektrodenoberfläche

Im folgenden wollen wir die elektrochemisch aktive Oberfläche der Elektrode durch Adsorption einer Spezies, die die folgenden Bedingungen erfüllt, bestimmen:

a) Es soll lediglich eine Monoschicht adsorbiert werden. Geladene Mo-

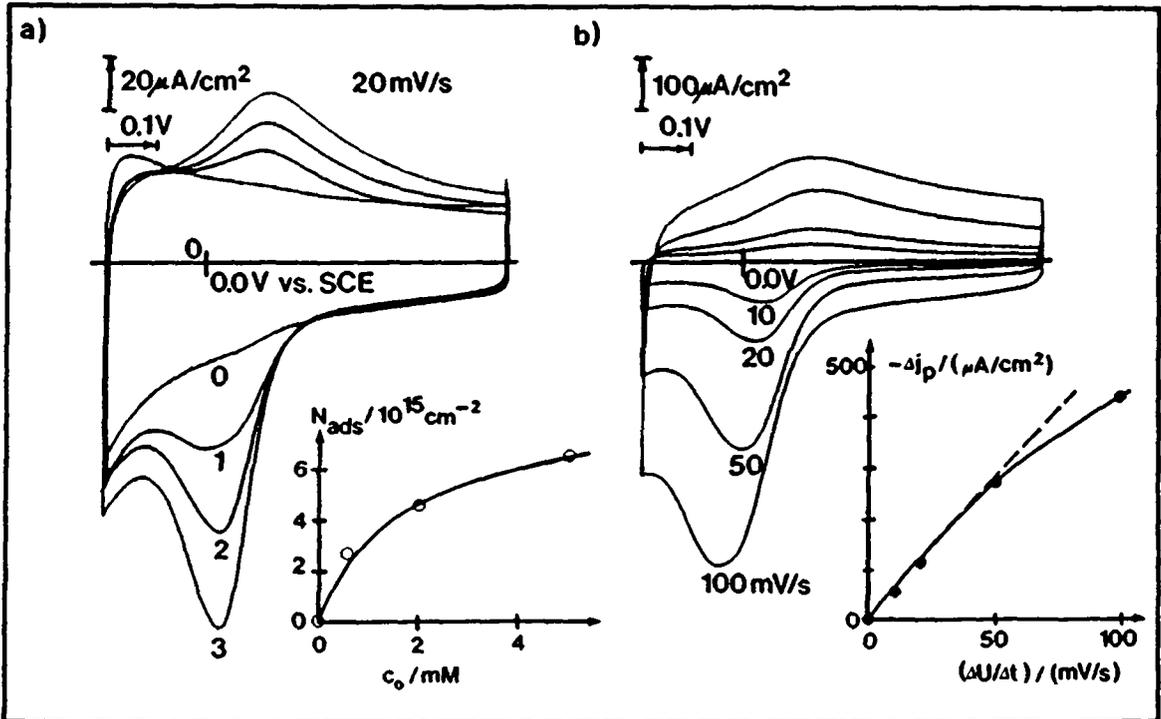
leküle sind prinzipiell vorzuziehen, da sie mit der geladenen Oxidoberfläche in Wechselwirkung treten und da eine zweite Schicht elektrostatisch eher abgestossen wird.

- b) Die adsorbierte Spezies soll in der oxidierten Form vorliegen und sich reversibel reduzieren lassen. Das Standardpotential  $E^{\circ}$  soll um 100-200 mV positiv vom Flachbandpotential liegen, wo sich unsere Elektroden quasimetallisch verhalten (Kapitel 6.). Andererseits darf  $E^{\circ}$  nicht zu negativ sein, da sonst der  $H^+$ -Reduktionsstrom (Kapitel 6.5.) die Auswertung erschwert.
- c) Die Isotherme soll genügend steil verlaufen und/oder die zu adsorbierende Spezies soll so gut löslich sein, dass die Sättigung der Oberfläche erreicht ist, bevor die Lösung, aus der die Adsorption erfolgt, gesättigt ist.

Die Wahl fiel auf  $Co(phen)_3^{3+}$ <sup>124</sup>, dessen  $E^{\circ}$  zu 0.14V vs.SCE (1N  $H_2SO_4$ )<sup>125</sup> beziehungsweise zu 0.086V (1M KCl)<sup>126</sup> bestimmt wurde. Der Elektronentransfer ist mit einer heterogenen Geschwindigkeitskonstanten, die von  $k^{\circ}=8 \cdot 10^{-4}$  cm/s (Pt, 1N  $H_2SO_4$ )<sup>125</sup> bis  $5 \cdot 10^{-2}$  cm/s (Pt, 1M KCl)<sup>126</sup> reicht, beziehungsweise einer Eigenaustauschrate<sup>127</sup> von  $8 M^{-1}s^{-1}$  auf der Zeitskala der zyklischen Voltammetrie (Sekunden) genügend rasch, um ein praktisch "reversibles" Verhalten zu zeigen<sup>125</sup>. Zudem sind Co(III)-Komplexe allgemein sehr inert gegen Ligandenaustauschprozesse. In 1N  $H_2SO_4$  wurde die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall von  $Co(phen)_3^{3+}$  zu  $<10^{-7}s^{-1}$  bestimmt<sup>125</sup>. Andererseits ist Co(II) wesentlich labiler. Aus den Stabilitätskonstanten in 0.1M KCl ( $\log K_1=7.02$ ,  $\log K_2=6.70$ ,  $\log K_3=6.38$ ) sowie  $pK_{phen}=4.98$ <sup>128</sup> folgt, dass  $Co(phen)_3^{2+}$  in saurer Lösung hydrolysiert. In neutraler oder leicht alkalischer Lösung liegen ausgehend von einer anfänglich  $10^{-2}$ M  $Co(phen)_3^{3+}$ -Lösung  $2.9 \cdot 10^{-10}$ M als freies  $Co(aq.)^{2+}$  vor. Somit ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt von  $Co(OH)_2$  ( $\log K_{SO}=-15.7$ )<sup>128</sup>, dass für  $pH>10.9$  Co(II)-Hydroxyd ausfällt. Im prinzipiell zur Verfügung stehenden pH-Bereich von  $5<pH<11$  ist die Oberfläche von  $WO_3$ , dessen isoelektrischer Punkt bei  $\sim 0.5$  liegt<sup>129</sup>, negativ geladen.

Abbildung 4.4 zeigt die Adsorption von  $Co(phen)_3^{3+}$  auf  $WO_3$  aus neutraler Lösung. Die Elektrode wurde für mindestens 2 Stunden in  $Co(phen)_3^{3+}$ -Lösungen verschiedener Konzentrationen  $c_0$  eingetaucht, danach abgespült und durch zyklische Voltammetrie charakterisiert. Mit ansteigender Co(II)-Konzentration wird eine zunehmend ausgeprägte Reduktionswelle mit einem Maximum bei 0.03V beobachtet (Abb.4.4a).

Auf dem Rückscan erfolgt die Rückoxidation zu  $\text{Co(phen)}_3^{3+}$ , wobei der anodische Strom bei 0.13V maximal wird. Das aus diesen Werten abgeschätzte Standardpotential für  $\text{Co(phen)}_3^{3+/2+}$  von 0.08V stimmt gut mit dem Literaturwert in 1M KCl <sup>126</sup> überein. Die Bestimmung der zur Reduktion von  $\text{Co(phen)}_3^{3+}$  benötigten Ladung war etwas problematisch, da mindestens 3 Prozesse an der Elektrode gleichzeitig ablaufen:



**Abbildung 4.4:** Zyklische Voltammetrie von  $\text{WO}_3$  (puratronic) mit adsorbiertem  $\text{Co(phen)}_3^{3+}$  in 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH6.5. Die Adsorption erfolgte aus neutralen  $\text{Co(phen)}_3^{3+}$ -Lösungen der Konzentrationen 0M(0), 0.4mM (1), 2mM(2), 5mM(3, b). Scan geschwindigkeit: 20mV/s(a), 10-100mV/s(b). Im untern Teil sind die Isotherme (a) und die Abhängigkeit des kathodischen peak-Stromes  $\Delta i_p$  von  $\Delta U/\Delta t$  dargestellt.

fen: 1)Umladen der Raumladungs- oder allenfalls der Helmholtzschicht, 2)Reduktion von  $\text{H}^+$ , 3)Reduktion von  $\text{Co(phen)}_3^{3+}$ . Vor allem die Prozesse 2) und 3) scheinen nicht unabhängig voneinander zu sein. Die negative Ladung  $\Delta Q$ , die durch Integration über die Zeit der Differenz zwischen den Kurven (1,2,3) und (0) im Potentialbereich  $>-0.2\text{V}$  erhalten wurde, ist somit mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Im untern Teil von Abbildung 4.4 ist die aus  $\Delta Q$  berechnete Anzahl  $N_{\text{ads}}$  adsorbierter Molekeln pro Flächeneinheit in Abhängigkeit von  $c_0$  aufgetragen. Bei  $c_0=5\text{mM}$  ist die  $\text{WO}_3$ -Oberfläche nahezu gesättigt, und  $N_{\text{ads}}$  beträgt  $6.6 \cdot 10^{15}$  Molekeln/ $\text{cm}^2$ . Der maximale Co-H Abstand in

$\text{Co}(\text{phen})_3$  wurde unter Einschluss des Van der Waals-Radius von H (1.2Å) zu  $r \approx 7.5\text{Å}$ <sup>130</sup> und der molekulare Flächenbedarf zu  $\pi r^2 = 177\text{Å}^2$  abgeschätzt. Somit ergeben sich für die dem Elektrolyten ausgesetzte Oberfläche rund **100 cm<sup>2</sup>** pro cm<sup>2</sup> scheinbarer Elektrodenoberfläche. Die gleiche Analyse an einer durch thermische Oxidation in O<sub>2</sub> von W-Blech bei 750°C während 45 Minuten hergestellten Elektrode<sup>131</sup> ergab ein entsprechendes Flächenverhältnis von 50. Ähnlich hohe oder gar höhere Werte für den "roughness factor" wurden beispielsweise auch für polykristalline Perovskit-Elektroden festgehalten<sup>132</sup>.

Abbildung 4.4b) zeigt einige zyklische Voltammogramme bei verschiedenen Spannungsanstiegsgeschwindigkeiten ( $\Delta U/\Delta t$ ). Die Adsorption erfolgte aus einer Lösung  $c_0=5\text{mM}$  (entsprechend Kurve 3 in Abb.4.4a). Die für  $\Delta U/\Delta t < 50\text{mV/s}$  lineare Abhängigkeit des kathodischen peak-Stromes  $\Delta i_p$  (Differenz zum Elektroden-"Hintergrund" bei  $c_0=0$ ) von der scan-Geschwindigkeit deutet auf die Elektrodenreaktion einer adsorbierten Spezies. Für einen diffusionskontrollierten Prozess hingegen hinge  $\Delta i_p$  linear von  $(\Delta U/\Delta t)^{1/2}$  ab<sup>133</sup>. Andererseits sollten für eine rasche Oberflächenreaktion die Maxima der Reduktions- und der Oxidationswelle beim gleichen Potential erfolgen. Währenddessen haben wir aus Abbildung 4.4a) ( $\Delta U/\Delta t=20\text{mV/s}$ ) eine peak-Separation von 100mV bestimmt. Wie aus 4.4b) ersichtlich ist, kommen Reduktions- und Oxidationswellen mit zunehmender scan-Geschwindigkeit noch weiter auseinander zu liegen, was auf eine Strombegrenzung durch die Elektrodenkinetik schliessen lässt.

$\text{Co}(\text{phen})_3^{3+}$  konnte in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> innerhalb von 1-2 Tagen desorbiert werden.

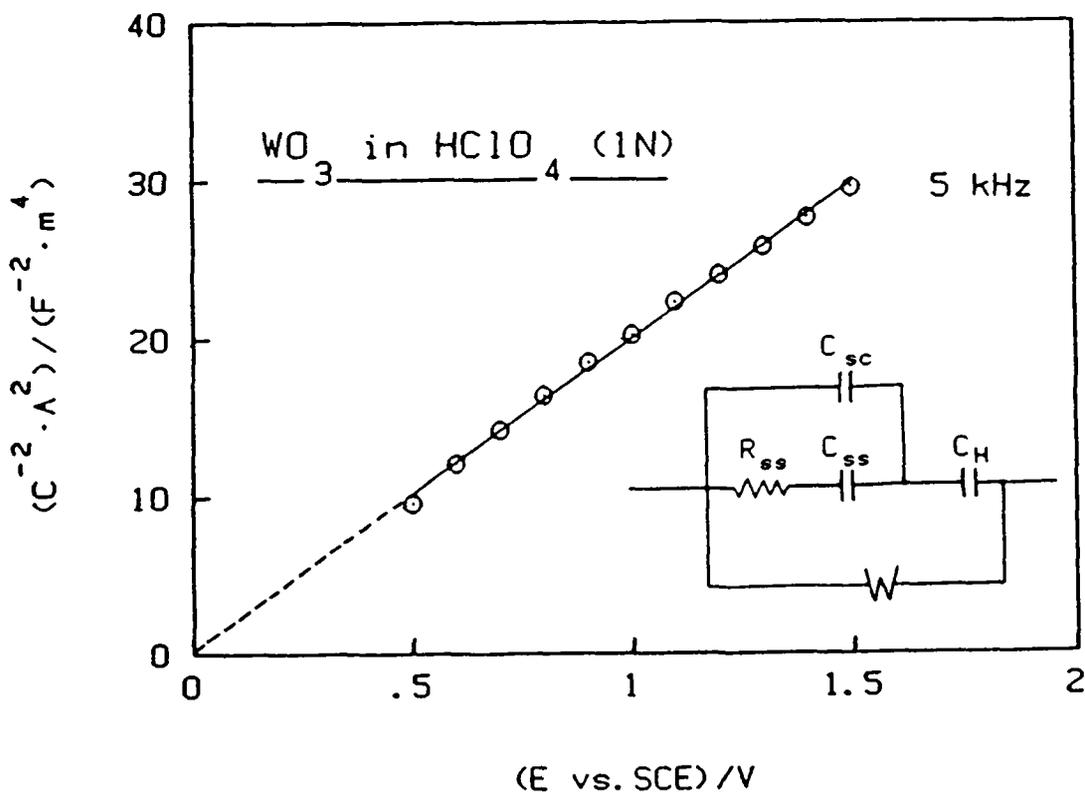
#### 4.2.3. Abschätzung der Kapazität der Raumladungsschicht

Bereits einleitend wollen wir betonen, dass unsere Messungen nur die Größenordnung der Kapazität der Raumladungsschicht liefern können. Im allgemeinen ergeben nur sehr sorgfältig zubereitete Oberflächen von Einkristallen lineare Mott-Schottky-Kurven ohne Frequenz-Dispersion<sup>64b,118b</sup>. Andererseits kann eine gegebene Halbleiter/Elektrolyt-Grenzschicht durch geeignete Ersatzschaltbilder (vgl. Abb.4.5) beschrieben werden, um durch Ausgleichsrechnung die verschiedenen R- und C-Werte zu extrahieren<sup>50a,134</sup>. Ein solches Unterfangen könnte die Grundlage für eine eigenständige Studie sein und war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Deshalb beschränkten wir uns auf einige Impe-

danzmessungen<sup>135</sup> und berechneten die Kapazitätswerte  $C$  unter Annahme einer Serienschaltung von  $C$  mit einem Widerstand  $R$ . Die Beziehung (2.7) lässt sich in die Mott-Schottky-Gleichung (4.7) umschreiben:

$$\left(\frac{A}{C_{sc}}\right)^2 = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0qN_D} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{q}\right) \quad (4.7)$$

Abbildung 4.5 zeigt  $(C/A)^{-2}$  in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential bei einer Anregungsfrequenz von 5kHz. Im Potentialbereich  $0.5V < E < 1.5V$ , wo faradaische Prozesse in 1N  $HClO_4$  ausgeschlossen werden können, wurde ein lineares Verhalten beobachtet. Allerdings verliefen die Mott-Schottky-Kurven bei niedrigeren Frequenzen weniger steil und waren nicht mehr linear. Eine ähnliche Frequenzdispersion wurde auch von anderen Autoren beobachtet<sup>50a,64b,136</sup>. Sie kann durch Oberflächenzustände erklärt werden, die in einem Ersatzschaltbild durch eine Reihenschaltung von  $R_{ss}$  und  $C_{ss}$  dargestellt werden können (Abb. 4.5). Wird nun parallel zu  $\{R_{ss}$  und  $C_{ss}\}$  eine Kapazität  $C_{sc}$  gelegt, so berechnet sich die effektive Kapazität gemäss  $C_{eff} = C_{sc} + C_{ss} / (1 + 4\pi^2 \cdot f^2 R_{ss}^2 C_{ss}^2)$ <sup>59i</sup>. Somit nähert sich  $C_{eff}$  mit steigender Frequenz  $f$



**Abbildung 4.5:** Mott-Schottky-plot für eine  $WO_3$ -Elektrode (puratronic) in 1N  $HClO_4$ . Die Kapazitätswerte wurden aus der Phasenverschiebung der angelegten Wechselspannung (5kHz, 15mV) bestimmt. Unten rechts: mögliches Ersatzschaltbild für den Kontakt Halbleiter/Elektrolyt.

der Kapazität der Raumladungsschicht  $C_{sc}$ . Aus der Steigung der Geraden in Abbildung 4.5 ergibt sich aus Gleichung 4.7 und  $\epsilon=50$ <sup>48g</sup> rein formal eine Donordichte  $N_D=1.4 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ . In 4.4.4. haben wir jedoch gezeigt, dass die effektive Oberfläche um einen Faktor 100 höher ist als die makroskopisch erscheinende, so dass die Dotierung  $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$  beträgt. Aus (4.4) und einem spezifischen Widerstand von  $1900 \Omega \text{cm}$  berechnet sich somit eine Elektronenbeweglichkeit von  $\mu=0.03 \text{cm}^2/\text{Vs}$ , was an der unteren Grenze, des unter 4.2.1. abgeschätzten Wertebereiches liegt.

Die Extrapolation der Geraden in Abbildung 4.5 ergibt ein Flachbandpotential von  $-0.04 \text{V}$ . Dieser Wert soll unter 4.2.4d) mit weiteren Abschätzungen für das Flachbandpotential von  $\text{WO}_3$  verglichen werden.

Für  $\text{WO}_3$ -Elektroden sind nur wenige Kapazitätsmessungen publiziert worden. Lemasson et al.<sup>50a</sup> haben die Frequenzabhängigkeit von  $C$  an Einkristallen ( $N_D \approx 4 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) untersucht und mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes die frequenzabhängige Dichte der Oberflächenzustände bestimmt. Butler et al.<sup>48c</sup> konnten an  $\text{WO}_3$ -Einkristallen nur in 0.5M Zitronensäure lineare  $1/C^2$  vs.  $E$  Kurven erhalten. In einer neueren Arbeit glichen Goodenough und Hamnett<sup>137</sup> die Impedanzdaten, die sie an einem reduzierten  $\text{WO}_3$ -Einkristall der Stöchiometrie  $\text{WO}_{2.9994}$  erhalten hatten, einem Modell-RC-Netzwerk an und konnten dadurch  $C_{sc}$  berechnen. Aus der Steigung der Mott-Schottky-Geraden bestimmten sie eine Erhöhung der Kristalloberfläche um einen Faktor von  $\sim 3$  infolge der Reduktion. Gissler und Memming<sup>48d</sup> haben für ihre auf W-Blech aufgesputterten  $\text{WO}_3$ -Schichten aus Mott-Schottky-plots Donordichten von  $10^{17} \text{cm}^{-3}$  bestimmt. Aus Röntgenstrukturanalysen schlossen sie auf ein unterstöchiometrisches Oxid " $\text{WO}_{2.98}$ ", was andererseits einer viel höheren (homogenen) Dotierung entsprechen sollte. Erhitzen unter  $\text{O}_2$  bei  $600^\circ \text{C}$  für 10 bis 90 Minuten führte zu immer höheren Kapazitäten, was von den Autoren als Zunahme von  $N_D$  interpretiert wurde. Die höchste Donordichte von  $4 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$  wurde an einer mehrere  $\mu\text{m}$  dicken, zitronengelben Elektrode gemessen. Andererseits sollte W unter diesen Bedingungen am vollständigsten oxidiert werden. Wir schlagen deshalb vor, dass durch zunehmende Oxidationszeiten oder höhere Temperaturen mehr und mehr  $\text{O}_2$  durch die bereits vorhandene  $\text{WO}_3$ -Schicht hindurchdiffundiert (möglicherweise entlang Rissen) und an der Grenzfläche das Metall der Dichte  $19.35 \text{g/cm}^3$ <sup>109</sup> in ein weniger dichtes Oxid ( $\rho=7.16 \text{g/cm}^3$ )<sup>109</sup> umwandelt. Diese Dichteabnahme führt

zur Rissbildung und zum Aufbau einer porösen Struktur mit einer hohen effektiven Oberfläche. Tatsächlich haben wir an einer durch thermische Oxidation von W hergestellten  $WO_3$ -Elektrode<sup>131</sup> ein Verhältnis von effektiver zu scheinbarer Oberfläche von 50 bestimmt, was gemäss (4.8) zu einer um den Faktor 2500 verringerten Donordichte führt. Die Resultate von Di Quarto et al.<sup>50f,138</sup> sind etwas schwieriger zu interpretieren, da diese Autoren dünne, amorphe Schichten von  $\sim 1000$ - $2000\text{\AA}$  untersuchten, bei denen die Dicke der Raumladungsschicht von der gleichen Grössenordnung wie die Schichtdicke war. Während der Experimente in  $1N\ H_2SO_4$  wurde von diesen Autoren zudem eine Auflösung von amorphem  $WO_3$  beobachtet.

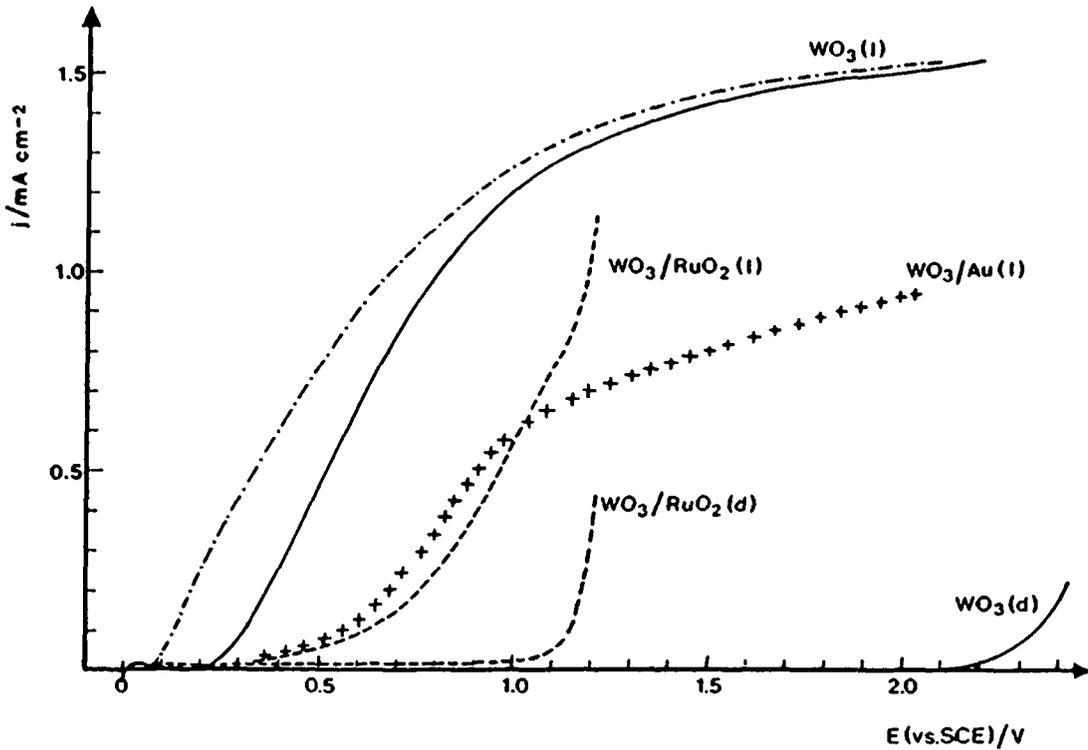
#### 4.2.4. Strom/Spannungs-Kurven

In diesem Kapitel interessieren wir uns vor allem für die anodischen Valenzbandprozesse  $i_V^+$ . Es sollen daher nur  $i/E$ -Kurven von  $WO_3$  in Abwesenheit von Elektronenakzeptoren wie  $Ag^+$  oder  $Fe^{3+}$  behandelt werden.

##### a) Der Einfluss verschiedener Elektrondonoren

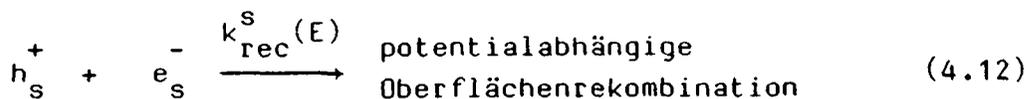
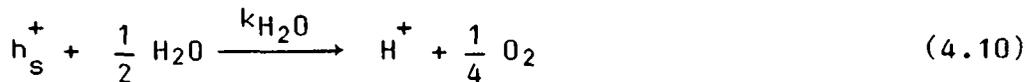
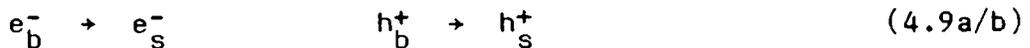
Abbildung 4.6 zeigt die Licht- und Dunkelströme in  $0.1M\ H_2SO_4$  (pH 1.0)<sup>139</sup> und den Einfluss verschiedener Elektrolyte und Oberflächenbeschichtungen. Zwischen  $0.4$  und  $1.7V$  sind die Dunkelströme für unbeschichtetes  $WO_3$  (Fluka) kleiner als  $1\mu A/cm^2$ . Für Elektroden, die ausgehend von "puratronic"  $WO_3$  hergestellt wurden, setzte der anodische Dunkelstrom etwas früher ein. Unter Belichtung von  $WO_3$  in  $0.1M\ H_2SO_4$  begann bei  $E > 0.22V$  ein anodischer Fotostrom, der bei Potentialen  $> 1.5V$  einen Sättigungswert  $i_{p1}$  (Plateaustrom) erreichte. Durch Zugabe von  $KCl$  oder  $KBr$  setzte der Fotostrom schon bei  $0.07V$  ein und stieg mit zunehmendem Potential steiler an als der Fotostrom in  $0.1M\ H_2SO_4$  allein. Während bereits sehr geringe Halogenidkonzentrationen  $[X^-]$  von  $10^{-4}M$  einen Effekt zeigten, verbesserte sich die Fotostromcharakteristik für  $[X^-] > 0.05M$  nicht mehr weiter.

Der Grund für die erhöhten Fotoströme folgt aus dem Reaktionsschema (4.8-4.13). Der Photonenstrom  $j_{\text{photon}}$  ist gemäss (4.14) in  $A/cm^2$  definiert. Donoren wie  $Cl^-$  oder  $Br^-$  fangen die Valenzbandlücken schneller ab als  $H_2O$  oder  $SO_4^{2-}$  (die verschiedenen Fotolyse-Reaktionen werden in Kap.5. eingehender behandelt). Dadurch wird  $j_{\text{ph}}$  gemäss (4.15) in der Nähe des onset-Potentiales, wo die Bandverbiegung klein und der Oberflächenrekombinationsstrom gemäss (2.9b) gross ist,



**Abbildung 4.6:**  $j/E$ -Kurven für polykristalline  $\text{WO}_3$ -Elektroden (Fluka) in  $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$  im Dunkeln(d) und unter Beleuchtung(l). Der sichtbare Anteil des Lichts einer W/Halogen-Lampe wurde auf die Elektrode fokussiert.  $\lambda > 400\text{nm}$ ,  $630\text{mW/cm}^2$ . scan-Geschwindigkeit  $= +5\text{mV/s}$ . —  $\text{WO}_3$  in  $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ . - -  $\text{WO}_3$  in  $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.1\text{M KCl}$  (oder  $\text{KBr}$ ). - - -  $\text{WO}_3/\text{RuO}_2$  ( $\sim 130\text{nm}$ ) in  $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ . +++  $\text{WO}_3/\text{Au}$  ( $\sim 100\text{nm Au}$ ) in  $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ .

Reaktionsschema für lichtinduzierte Prozesse an  $\text{WO}_3$ :



besonders stark erhöht. Bei zunehmend positivem Potential strebt  $j_{\text{rec}}^{\text{s}}$  gegen 0 und  $j_{\text{ph}}$  bei kleiner bulk-Rekombination einem Grenzwert zu, der durch den Photonenfluss gegeben ist.  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  wurde von Goodenough et al.<sup>137</sup> an beleuchteten  $\text{WO}_3$ -Einkristallen ( $\text{WO}_{2.9992}$ ) in 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Annahme von quantitativer  $\text{H}_2\text{O}$ -Oxidation zu 35-100cm/s bestimmt.

$$j_{\text{photon}} = q \cdot \frac{\# \text{ Photonen}}{\Delta t \cdot A} \quad [\text{A/cm}^2] \quad (4.14)$$

$$j_{\text{ph}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}F[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{D}}F[\text{D}]}{k_{\text{H}_2\text{O}}F[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{D}}F[\text{D}] + j_{\text{rec}}^{\text{s}} + j_{\text{rec}}^{\text{b}}} \cdot j_{\text{photon}} \quad (4.15)$$

Nicht nur durch Zugabe von  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{Br}^-$  zur 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Lösung sondern auch durch  $\text{I}^-$  oder  $\text{SO}_3^{2-}$  stiegen die Fotoströme im onset-Bereich signifikant an. Währenddessen erhöhten  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  oder Phenanthrolin die ganze Fotostrom/Potential-Kurve, also auch den Plateaubereich um mindestens 10% bei den höchsten verwendeten Konzentrationen von  $<0.05\text{M}$ .  $\text{F}^-$  hingegen zeigte keinen Einfluss auf die Fotostromcharakteristik.

In zahlreichen Arbeiten wurden gegenüber wässrigen Elektrolyten ohne zusätzliches Redoxsystem erhöhte Transferraten der Minoritätsträger beobachtet, wenn geeignete Elektronendonoren oder -akzeptoren angeboten wurden. Einige Beispiele hierzu sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Memming et al. konnten durch Kapazitätsmessungen an p-GaAs<sup>148</sup> und n-WSe<sub>2</sub><sup>146</sup> nachweisen, dass sich das Flachbandpotential in Abwesenheit eines effizienten Elektronakzeptors (im Falle von p-GaAs) oder Donors (n-WSe<sub>2</sub>) wie  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  unter Beleuchtung und Rückwärts-polarisierung in die negative beziehungsweise positive Richtung verschiebt. Die Zugabe von Redoxspezies führte bei kleinen Lichtintensitäten ( $|j_{\text{ph}}| < 50 \mu\text{A/cm}^2$ ) zu einem verringerten shift der Mott-Schottky-Kurven unter Beleuchtung. Somit vermindert der zusätzlich eingeführte Akzeptor oder Donor die Aufladung der Halbleiteroberfläche, die sich möglicherweise durch adsorbierende Zwischenprodukte der  $\text{H}^+$ -Reduktion (an p-GaAs)<sup>149b</sup> oder durch die Oxidation von interkaliertem H(O) in Schichthalbleitern<sup>146</sup> ergibt.

In ähnlicher Weise können auch unsere Resultate verstanden werden: Neutrale oder kationische Zwischenprodukte der  $\text{H}_2\text{O}$ -Oxidation<sup>150</sup>, beziehungsweise gemäss Gleichung (5.1) entstehende Protonen<sup>151</sup> akkumulieren während der Bestrahlung auf der  $\text{WO}_3$ -Oberfläche. Die damit ver-

**TABELLE 4.1:** Beispiele für eine effiziente Übertragung von Minoritätsträgern an beleuchteten Halbleitern

| Halbleiter   | Redoxspezies  | Referenz                                |
|--|---|---|
| n-WO <sub>3</sub><br>n-WO <sub>3</sub>   | I <sup>-</sup> ; Br <sup>-</sup> ; Cl <sup>-</sup> ; SO <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ;<br>NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; SCN <sup>-</sup> ; Phenanthrolin<br>Cl <sup>-</sup>  | diese<br>Arbeit<br>50b                  |
| n-TiO <sub>2</sub><br>n-TiO <sub>2</sub><br>n-TiO <sub>2</sub>   | I <sup>-</sup> ; Br <sup>-</sup> ; Cl <sup>-</sup> ;<br>Aminophenol<br>I <sup>-</sup> ; Br <sup>-</sup> ; Cl <sup>-</sup> ; Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup><br>I <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>  | 75a<br>140<br>141                       |
| n-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>n-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> > Fe(II)EDTA ><br>N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> > SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > I <sup>-</sup> > Maleat ><br>S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > Br <sup>-</sup><br>S <sup>2-</sup> > Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup><br>Citrat; EDTA; I <sup>-</sup> ; Br <sup>-</sup> ;<br>Cl <sup>-</sup> ; Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup><br>Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup><br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>Hydrochinon | 142<br>58b<br>143<br>223<br>144<br>159g |
| n-CdS  | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   | diese<br>Arbeit<br>76a, 77b, 117        |
| n-MoS <sub>2</sub> ; n-MoSe <sub>2</sub> ; n-WSe <sub>2</sub>  | I <sup>-</sup>  | 33, 145                                 |
| n-WSe <sub>2</sub>   | Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>   | 145b, 146                               |
| p-GaP  | MV <sup>2+</sup> ; Fe <sup>3+</sup>   | 147                                     |
| p-GaAs   | Eu <sup>3+</sup> ; MV <sup>2+</sup> ; I <sub>2</sub> ; Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>  | 148                                     |

bundene Erhöhung des Rekombinationsstromes und die Abflachung der Fotostrom-charakteristik kann von 2 verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachtet werden:

- 1) **Fotoinduzierte Erhöhung der Elektronakzeptor-sites auf der Oberfläche**. " $c_{ox}$ " an der Oberfläche erhöht sich und  $j_{rec}$  steigt gemäss (2.9b) an.
- 2) **Zunehmender Spannungsabfall über die Helmholtzschicht**. Durch Adsorption von Kationen wird die Bandkante zu positiveren Potentialen verschoben, was die Bandverbiegung  $U_{sc}$  verkleinert und  $j_{rec}$  gemäss (2.9b) erhöht.

Die Zugabe von effizienten Donoren kann nun prinzipiell

- i) durch rasche Injektion von Elektronen ins Valenzband die  $H_2O$ -Oxidation unterbinden, so dass die adsorbierten Zwischenprodukte beziehungsweise Protonen nicht entstehen, oder
- ii) chemisch mit der adsorbierten Spezies abreagieren, was zu einer dauernden "Reinigung" der Halbleiteroberfläche führt.

Durch beide Reaktionsmechanismen wird die Oberfläche weniger positiv aufgeladen, was eine steilere  $i_{ph}/E$ -Kennlinie ergibt.

Daneben müssen allerdings noch zwei weitere Mechanismen in Betracht gezogen werden: die "Stromverdoppelung" ( **current doubling** ) <sup>59g</sup> und die **spezifische Adsorption** von Ionen. Durch einelektronische Oxidation von beispielsweise Alkoholen (unter anschließender Deprotonierung) oder deprotonierten Carbonsäuren entstehen sehr reduktive <sup>152</sup> Radikale, die ein zweites Elektron ins Leitungsband injizieren können. Die maximal erreichbare Quantenausbeute beträgt somit 2. Dieser Effekt könnte für die Erhöhung der Plateauströme mit  $H_2O_2$  <sup>144</sup> an  $WO_3$  und  $Fe_2O_3$ , mit  $SCN^-$  und Phenanthrolin an  $WO_3$  und mit Citrat <sup>143a</sup> an  $Fe_2O_3$  verantwortlich sein. Die Adsorption von Anionen wie  $S^{2-}$  <sup>65a</sup>,  $SO_3^{2-}$  <sup>117</sup> oder deprotoniertem Cystein <sup>111b</sup> auf  $CdS$  beziehungsweise  $EDTA$  <sup>153</sup> oder Glucose <sup>154</sup> auf  $TiO_2$  führt ebenfalls zu negativeren onset-Potentialen, da durch diese Agenzien das Flachbandpotential negativ verschoben wird.

#### b) Beschichtung mit $RuO_2$ oder $Au$

Wie Abbildung 4.6 (S.47) zeigt, ändern sich die  $i/E$ -Kurven durch Aufbringen von  $RuO_2$  (Methode A) auf die  $WO_3$ -Elektrode beträchtlich. Die  $RuO_2$ -Menge wurde variiert und würde homogenen Filmen von 13-130nm entsprechen. Im Dunkeln setzten hohe anodische Ströme bei  $E > 1.1V$  ein. Da die Oxidationsströme auch nach dem Abkratzen der grauen  $WO_3/RuO_2$ -Schicht praktisch unverändert blieben, muss geschlossen werden, dass die  $RuCl_3$ /Isopropanol Lösung bis auf die Titanunterlage gelangte, so dass während der Oxidation mit  $O_2$  ein  $Ti/TiO_2/RuO_2$ -Film entstand. Ebenso dringt der Elektrolyt relativ leicht durch die  $WO_3$ -Schicht aufs Trägermaterial, an dem  $H_2O$  mit geringer Überspannung oxidiert werden kann. Unsere Elektroden bestehen also aus zwei im wesentlichen unabhängigen Komponenten, einem  $Ti/RuO_2$ - und einem  $Ti/WO_3/RuO_2$ -System.

Durch die  $\text{RuO}_2$ -Beschichtung wurden die Fotoströme kleiner, und die Fotostromcharakteristik verlief mit ansteigender  $\text{RuO}_2$ -Menge zunehmend flacher. Ein ähnlicher Effekt wurde an  $\text{CdS}/\text{RuO}_2$ -Elektroden (S.37) beobachtet.  $\text{RuO}_2$  führte also nicht zur erhofften Erhöhung des Verhältnisses  $k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{F}}[\text{H}_2\text{O}] : j_{\text{rec}}^{\text{S}}$  (4.9-4.15). Im Gegenteil, die Oberflächenrekombination erhöhte sich sogar infolge der  $\text{RuO}_2$ -Beschichtung, was auf das metallische Verhalten von  $\text{RuO}_2$ <sup>113</sup> zurückgeführt werden kann.

Diese Interpretation wird durch das ähnliche Verhalten einer aufgedampften Goldschicht ( $\sim 100\text{nm}$ ) auf  $\text{WO}_3$  im Potentialbereich 0.2-0.9V unterstützt (Abb.4.6). Im Gegensatz zu  $\text{RuO}_2$  schwächte Au lediglich das einfallende Licht ab und erniedrigte  $i_{\text{ph}}$ , ohne eine Dunkelreaktion zu katalysieren. Offenbar gelangte Au während des relativ raschen Aufdampfprozesses während  $< 40\text{s}$  nicht bis auf die Ti-Oberfläche. Die Charakteristik einer unter gleichen Bedingungen auf Ti aufgedampften Goldschicht ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Ebenfalls wird gezeigt, wie der normalisierte Fotostrom für  $\text{WO}_3/\text{Au}$  mit zunehmendem Potential wesentlich langsamer ansteigt als für eine unbeschichtete Elektrode.

Jeder Halbleiter/Metall-Kontakt ist durch die Barriere  $U_b$ , die an der Grenzfläche entsteht, charakterisiert. Ist  $U_b=0$ , handelt es sich um einen **Ohmschen Kontakt**, ist hingegen  $U_b \neq 0$ , so spricht man von einem **Schottky-Kontakt**.  $U_b$  ist im wesentlichen durch die Elektronenaffinität EA des Halbleiters und die Austrittsarbeit  $W$  des Metalles festgelegt. Wie wir unter d) zeigen werden, liegt EA von  $\text{WO}_3$  bei  $\sim 5.0\text{eV}$ . Die Austrittsarbeiten von  $\text{RuO}_2$ <sup>155</sup> und Au<sup>109</sup> betragen beide  $\sim 4.8\text{eV}$ . Somit liegen die Ferminiveaus von  $\text{RuO}_2$  und Au energetisch dem Leitungsband von  $\text{WO}_3$  sehr nahe, was Ohmsche Kontakte erwarten liesse.

Nun wurde aber beobachtet, dass die Schottky-Barriere zu Metallen wie Pt, Rh oder Ru vom  $\text{H}_2$ -Gehalt in der Gasphase abhängig ist<sup>36d,155</sup>. Mit zunehmendem  $\text{H}_2$ -Druck adsorbiert Wasserstoff an den Edelmetallkatalysatoren, wodurch sich die Austrittsarbeit erniedrigt. So wurde  $|U_{\text{fb}}|$  an p-InP/Pt von 0.72V in Luft auf 0.91V in  $\text{H}_2$  und an p-InP/Rh entsprechend von 0.31 auf 0.81V erhöht<sup>36d</sup>. Dies ermöglicht eine sehr effiziente, autokatalytische Wasserstoffentwicklung an Edelmetallbeschichteten Fotokathoden<sup>36a,d,38,155</sup>. In Analogie können wir schließen, dass sich die Austrittsarbeit für  $\text{O}_2$ -gesättigtes  $\text{RuO}_2$  oder Au erhöht. Tatsächlich stellten Tsubomura et al.<sup>156a</sup> an  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  durch

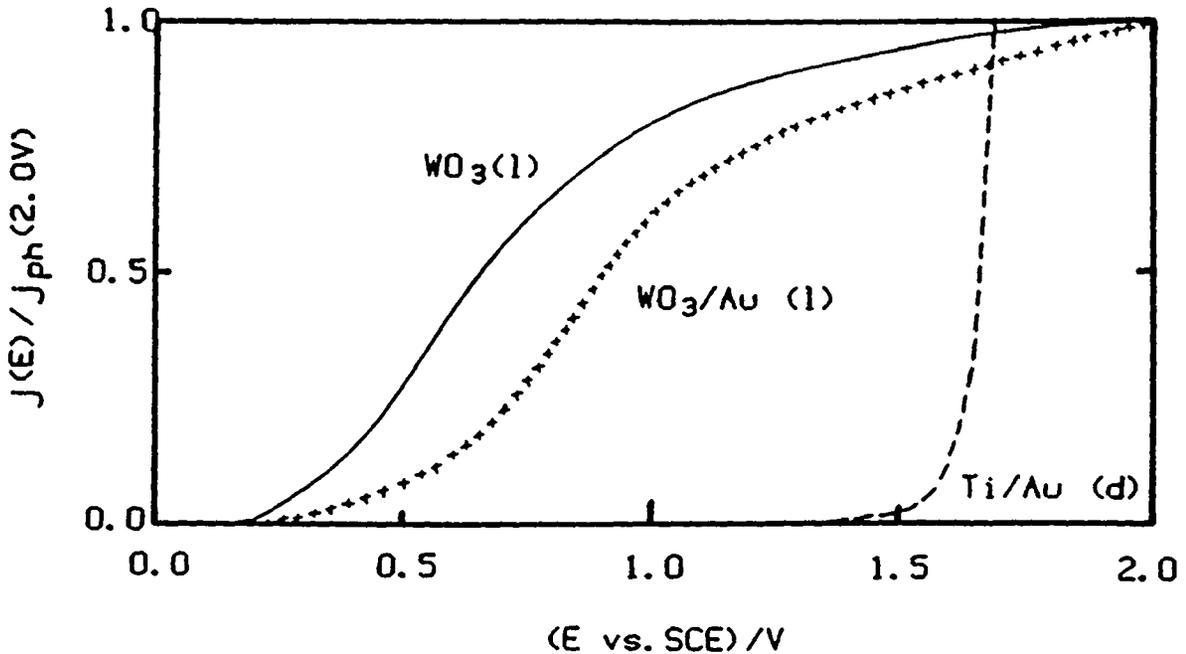


Abbildung 4.7: Normalisierte Ströme an einer beleuchteten (l)  $WO_3$ - (—) bzw.  $WO_3/Au$ - (+++) und an einer  $Ti/Au$ -Elektrode (--) im Dunkeln (d) in 0.1M  $H_2SO_4$ . Die Fotoströme wurden von Abb.4.6 übernommen, wobei sie bei 2.0V 1.51 (—) bzw.  $0.94\text{mA}/\text{cm}^2$  (+++) betragen. Der Dunkelstrom an der  $Au$ -Elektrode wurde durch  $0.94\text{mA}/\text{cm}^2$  dividiert.

elektrische Kontaktierung der Goldschicht fest, dass sich das  $Au$ -Potential unter Beleuchtung in die positive Richtung verschiebt, bis das Wasseroxidationspotential erreicht ist (1.3V vs.SCE bei pH 7.0). Abbildung 4.7 zeigt, dass die  $H_2O$ -Oxidation bei pH 1.0 bei  $\sim 1.65V$  ( $-6.45\text{eV}$  gegen das Vakuumniveau) erfolgt. Somit vermuten wir, dass an unseren Fotoanoden die Schottky-Barriere zwischen  $WO_3$  und  $Au$  unter Beleuchtung  $\sim 1.4V$  beträgt. Da Leitsilber, Leitgold und selbst Quecksilber bis auf die  $Ti$ -Unterlage gelangten, konnte das elektrische Verhalten unserer  $WO_3/RuO_2$  und  $WO_3/Au$ -Kontakte im Trockenen nicht untersucht werden. In einer allfälligen Weiterführung der Studie sollte versucht werden, gesinterte  $WO_3$ -Pillen, deren Poren gemäss Yoneyama et al.<sup>156b</sup> mit Polystyrol ausgefüllt wurden, zu kontaktieren. Ebenso sollten die durch verschiedene Methoden herstellbaren  $RuO_2$ -Schichten (s.experimenteller Teil) systematisch fotoelektrochemisch und durch Elektronenmikroskopie charakterisiert werden.

Die Elektrokatalyse an Halbleitern ist nach wie vor ein umstrittenes <sup>41,77e,155</sup> und dennoch relativ wenig untersuchtes Gebiet. Leider

war es innerhalb dieser Arbeit nicht möglich, einen tieferen Einblick zu gewinnen.

### c) Hysterese

Abbildung 4.8a) zeigt eine Hysterese der Fotoströme während zyklischen scans (2mV/s) in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wobei mit ansteigendem Umkehrpotential die Fotostromcharakteristik auf dem Rück-scan zunehmend flacher verlief. Bei langsameren scans prägte sich die Hysterese noch stärker aus. Wurde das Potential der beleuchteten Elektrode mit 2mV/s von beispielsweise 0.1 auf 0.5V erhöht und anschliessend für 5 Minuten bei 0.5V belassen, so waren die Ströme während der Rückkehr zu 0.1V bedeutend geringer als in einem zyklischen scan ohne Unterbrechung. Durch eine kurze "Ruhe"-Zeit (30-60s) bei 0.1V gelangte die Elektrode wiederum in ihren ursprünglichen Zustand, und die Experimente in Abbildung 4.8a) liessen sich beliebig oft wiederholen. Diese Befunde deuten somit auf eine langsame aber reversible Veränderung der Elektrodenoberfläche während der Bestrahlung positiv vom Flachbandpotential. Es handelt sich also nicht um eine Fotokorrosion.

In 2.5M KHSO<sub>4</sub> (pH≈0.8)<sup>139</sup> (Abb.4.8a) oder in Cl<sup>-</sup> beziehungsweise Br<sup>-</sup>-haltigen Elektrolyten zeigten die Fotostrom/Potential-Kurven eine viel bessere Reversibilität während eines zyklischen scans. In Kapitel 5 werden wir zeigen, dass in konzentrierten SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- oder Halogenidlösungen praktisch quantitativ S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> oder Halogen entsteht, während in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Drittel des Fotostromes der H<sub>2</sub>O-Oxidation entspricht. Wir vermuten daher, dass die Hysterese auf die Adsorption von Zwischenprodukten der H<sub>2</sub>O-Oxidation zurückzuführen ist. Wie oben diskutiert wurde, können diese fotoerzeugten "Oberflächenzustände" die Rekombination erhöhen, da die Konzentration der Elektronenakzeptoren im Laufe der Bestrahlung zunimmt und da die Zwischenprodukte, falls sie geladen sind, zudem den Spannungsabfall über die Raumladungsschicht verringern können.

Wird die Elektrode bei 1.5V bestrahlt und die Oberfläche nach dem Ausschalten des Lichts sofort durch zyklische Voltammetrie (100mV/s) charakterisiert, wird bei 0.53V das Anwachsen eines Reduktions-peaks und ein erhöhter kathodischer Strom für E<0.8V ersichtlich (Abb. 4.8b). Dabei ist die Wartezeit zwischen dem Ausschalten des Lichtes und dem scan-Beginn nicht kritisch. Selbst nach einer halben Stunde wurde das gleiche Voltammogramm erhalten, was zeigt, dass es sich um

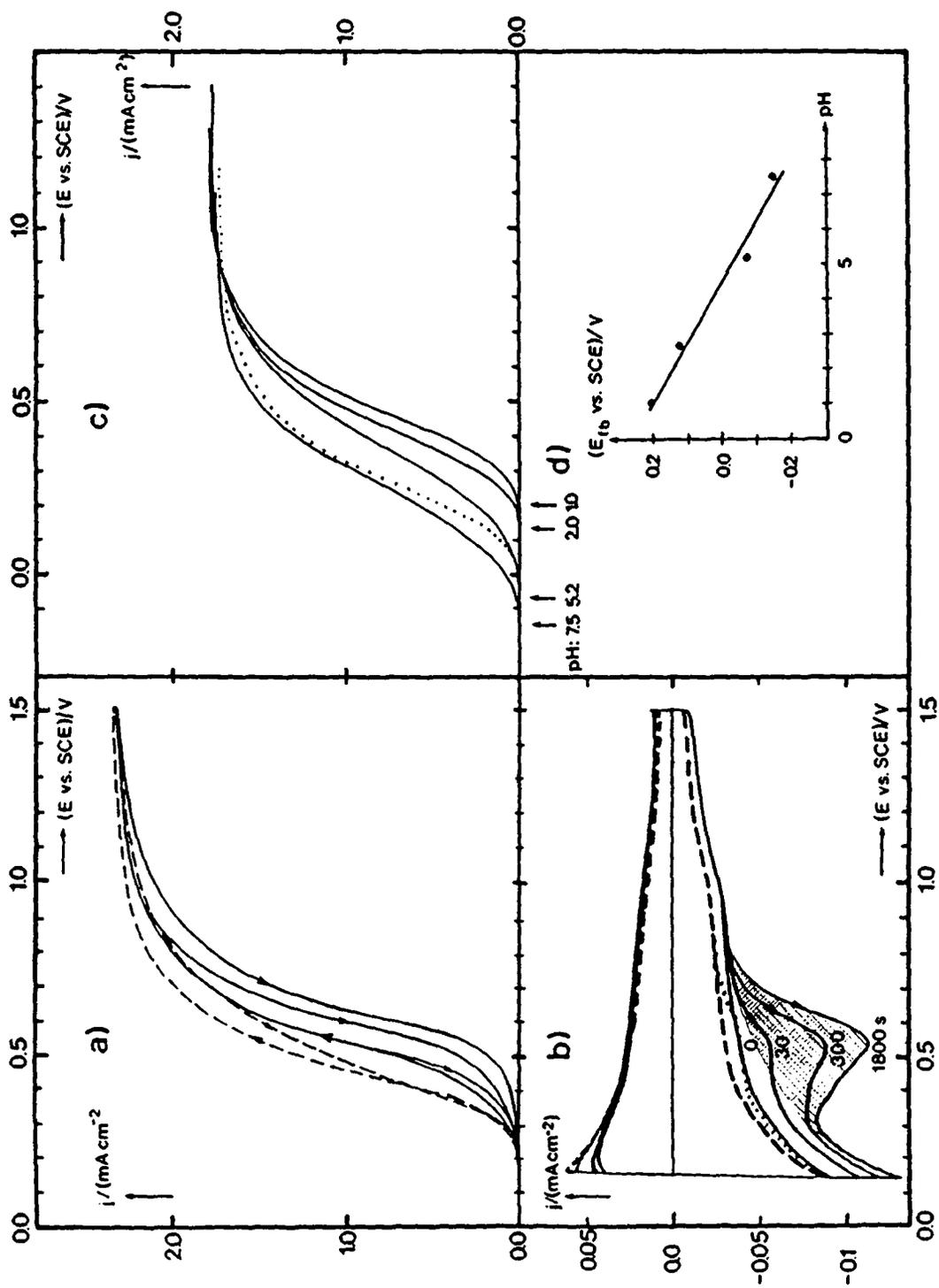


Abbildung 4.8: Hysterese (a,b) und pH-Abhängigkeit (c,d) der Fotoströme an  $\text{WO}_3$  (puratronic). Die Elektrode wurde mit dem gefilterten Licht (Corning CS5-57 und Blaufilter BG7) bestrahlt. Fortsetzung: S.55.

eine stabile Oberflächenspezies handelt. Beim zweiten und bei den folgenden zyklischen Durchgängen im Dunkeln war der peak signifikant kleiner aber noch klar ersichtlich. Erst durch kurzes Belassen bei 0.1V für  $\sim 60$ s konnte die adsorbierte Spezies völlig reduziert und die ursprüngliche Charakteristik wieder erhalten werden. Die positive Überschussladung wurde durch Planimetrie (numerische Integration über die schraffierte Fläche im Falle von  $t=1800$ s) bestimmt und nahm in etwa mit  $t^{1/2}$  zu. Nach einer halben Stunde Bestrahlung waren  $160\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $1.0 \cdot 10^{15}$  Elementarladungen/ $\text{cm}^2$ ) auf der Elektrodenoberfläche angesammelt. Im Vergleich dazu zeigte das gleiche Experiment in 2.5M  $\text{KHSO}_4$  nach 5-minütiger Bestrahlung einen viel geringeren Anstieg im Reduktionsstrom (Abb.4.8b), was in gutem Einklang mit der verminderten Hysterese in 2.5M  $\text{KHSO}_4$  steht.  $1 \cdot 10^{15}$  Elementarladungen/ $\text{cm}^2$  entsprechen  $2.1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , falls die Adsorption über die ganze elektrochemisch aktive Fläche erfolgt ("roughness factor"=100, vgl.4.2.2.). Somit bedingt die positive Aufladung der  $\text{WO}_3$ -Oberfläche einen zusätzlichen Spannungsabfall über die Helmholtzschicht von  $\sim 0.24\text{V}$ , wenn  $C_H$  zu  $10\mu\text{F}/\text{cm}^2$  <sup>202</sup> angenommen wird.

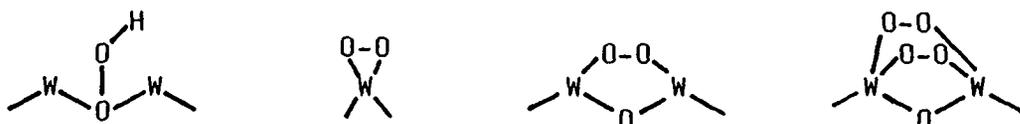
In ähnlichen Experimenten wiesen Wilson <sup>157</sup> und Salvador et al. <sup>150b,c</sup> die Adsorption von reduzierbarer Spezies während der Beleuchtung von  $\text{TiO}_2$  nach. In 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigten  $\text{TiO}_2$ -Einkristalle <sup>158</sup>, nachdem sie für 30s beleuchtet worden waren, im Dunkeln einen Reduktions-peak ( $3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) bei 0.2V vs.SCE. Längere Bestrahlungszeiten erhöhten die oberflächlich akkumulierte Ladung nur wenig. Im Gegensatz zu unseren Experimenten beobachtete Wilson nach 120 s Wartezeit zwischen dem Ausschalten des Lichtes und dem Beginn des zyklischen scans eine deutli-

#### Legende zu Abbildung 4.8 (Fortsetzung):

a) Hysterese in 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (—) bei verschiedenen Umkehrpotentialen und in 2.5M  $\text{KHSO}_4$  (---). scan-Geschwindigkeit: 2mV/s. Lichtintensität  $I=72\text{mW}/\text{cm}^2$ . b) Zyklische Voltammetrie in 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (—) vor und nach der Bestrahlung ( $72\text{mW}/\text{cm}^2$ ) bei 1.5V während 30, 300, 1800s. Das gleiche Experiment wurde in 2.5M  $\text{KHSO}_4$  vor (---) und nach ( $\dots$ ) 300s Bestrahlung durchgeführt. scan-Geschwindigkeit: 100mV/s. c) Stationäre Fotoströme (—) in Abhängigkeit vom pH von 0.1M ( $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4$ )-Lösungen und Fotoströme unmittelbar nach dem Einschalten des Lichtes bei  $\text{pH}=5.2$  ( $\dots$ ).  $\Delta E/\Delta t=+1\text{mV}/\text{s}$  unter intermittierender Beleuchtung ( $55\text{mW}/\text{cm}^2$ ). (†): onset-Potentiale. Mit Ausnahme von  $\text{pH } 7.5$  ( $10^{-4}\text{M } \text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ) wurden keine Puffer zugefügt. d) Abhängigkeit der onset-Potentiale vom pH.

che Verminderung der Oberflächenkonzentration der adsorbierten Spezies. Salvador und Gutierrez<sup>150b,c</sup> wiesen an gesintertem, polykristallinem  $\text{TiO}_2$  ( $\text{pH}=3$ ) die lichtinduzierte Entstehung von zwei adsorbierten, reduzierbaren Substanzen ( $0.1\text{V}$ ,  $-0.35\text{V}$  vs.SCE) nach. Interessanterweise erhielten diese Autoren durch Eintauchen einer unbeleuchteten  $\text{TiO}_2$ -Elektrode in  $10^{-3}\text{M}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  und anschliessendes Trocknen ein zyklisches Voltammogramm mit einer Reduktionswelle bei  $-0.35\text{V}$ <sup>150c</sup>. Daraus wurde geschlossen, dass  $\text{H}_2\text{O}_2$  während der Fotolyse von  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht und an  $\text{TiO}_2$  chemisorbiert.

Chemisorbiertes  $\text{H}_2\text{O}_2$  kann hingegen den in Abbildung 4.8b) gezeigten peak bei  $0.53\text{V}$  nicht erklären, da selbst durch 10-minütiges Belassen von  $\text{WO}_3$  in  $1\text{M}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  lediglich die kathodischen Ströme für  $E < 0.3\text{V}$  leicht erhöht wurden. Peroxide können allerdings auf verschiedene Weise an oxydische Oberflächen gebunden sein<sup>150d</sup>:



Jede Peroxospezies weist im Prinzip ein anderes elektrochemisches Verhalten auf, wobei aufgrund unserer Kenntnisse eine Zuordnung nicht möglich ist. Ein weiteres Zwischenprodukt der  $\text{H}_2\text{O}$ -Oxidation könnte Superoxyd sein, das in sauren Lösungen als  $\text{HOO}^\bullet$  vorliegt ( $\text{pK}_a=4.7$ )<sup>158a</sup>. Aus den Standardpotentialen (4.16)<sup>158</sup> ist ersichtlich, dass  $\text{HOO}^\bullet$  reduzierend genug ist, um direkt ins Leitungsband injizieren zu



können. Tatsächlich beobachteten wir in der Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  signifikant erhöhte Fotoströme an  $\text{WO}_3$  (S.48), was auf eine Stromverdopplung durch  $\text{HOO}^\bullet$  zurückgeführt werden könnte. Damit scheint es eher unwahrscheinlich, dass  $\text{HOO}^\bullet$  während der Bestrahlung von rückwärts polarisiertem  $\text{WO}_3$  adsorbiert und über längere Zeit stabil ist. Die chemische Natur der Spezies, die zwischen 100 und 600 mV positiv vom Flachbandpotential reduziert werden kann und somit einen Kanal für die Oberflächenrekombination eröffnet, muss nach wie vor offengelassen werden.

#### d) pH-Abhängigkeit

Abbildung 4.8c) zeigt den Einfluss des pH-Wertes auf die  $j/E$ -Charakteristik. Die Diagramme wurden unter ansteigendem Potential ( $1\text{mV/s}$ )

mit intermittierender Beleuchtung aufgenommen. Dabei stiegen die Fotoströme beim Einschalten des Lichtes bei Potentialen ( $\sim 0.6V$  positiv vom onset-Potential) rasch auf einen Maximalwert, um dann innerhalb einiger Sekunden auf einen stationären Wert abzufallen. Bei positiveren Potentialen hingegen erhöhten sich die Fotoströme nach einem anfänglich raschen Anstieg nur noch langsam, um stetig ansteigend nach einigen Sekunden den stationären Strom zu erreichen. In Abbildung 4.8c) sind für alle pH-Werte die stationären Fotoströme aufgetragen, während für  $pH=5.1$ , wo die Transienten besonders stark waren auch die Ströme unmittelbar nach dem Einschalten des Lichtes gezeigt sind. Fotostrom/Zeit-Transienten wurden an zahlreichen Halbleiter/Elektrolyt-Systemen beobachtet <sup>48e,58b,69d,142,145b,146,147a,149,151,157,159,223</sup>. In unserem Falle können sie mit der gleichen Argumentation, mit der das Auftreten der Hysterese diskutiert wurde, interpretiert werden: Unter Beleuchtung adsorbieren positiv geladene Produkte der Fotolysereaktion an der Oberfläche. Dadurch verschieben sich die Bänder in die positive Richtung, so dass die Bandverbiegung abnimmt und die Elektron/Loch-Rekombination ansteigt, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Beim Ausschalten des Lichtes können die Elektronen bei kleiner Bandverbiegung die adsorbierten Akzeptoren reduzieren, so dass sich die Bänder wiederum in die negative Richtung verschieben.

In Kapitel 5.1. werden wir zeigen, dass mit steigendem pH die Fotostromausbeute für  $H_2O$ -Oxidation ansteigt. Zudem haben wir aus Abbildung 4.8a,b) gesehen, dass sich infolge der  $H_2O$ -Oxidation ein reduzierbares Produkt an der  $WO_3$ -Oberfläche festsetzt, das die Rekombination erhöht. Somit ist es nicht erstaunlich, dass mit zunehmendem pH die stationären Fotostromkurven flacher verlaufen. Die wiederum steilere Charakteristik für  $pH 7.5$  erscheint zunächst etwas verwirrend. Bei diesem pH ist  $WO_3$  jedoch thermodynamisch nicht mehr stabil und hydrolysiert gemäss (4.17). Dadurch erfolgt möglicherweise während



der Fotoreaktion eine dauernde Erneuerung der  $WO_3$ -Oberfläche.

Durch die intermittierende Beleuchtung konnten die onset-Potentiale leicht bestimmt und die Flachbandpotentiale abgeschätzt werden. Wie Abbildung 4.8d) zeigt, verschiebt sich  $E_{onset}$  mit  $-(57 \pm 6)mV$  pro pH-Einheit. In Tabelle 4.2 sind die von uns und anderen Autoren für  $WO_3$

TABELLE 4.2: Flachbandpotentiale von WO<sub>3</sub>

| Herstellungsmethode  | Elektrolyt <sup>139</sup>                        | E <sub>fb</sub> <sup>a)</sup><br>V vs.SCE           | abgeschätzt<br>aus                | E <sub>fb</sub> (pH <sup>b)</sup><br>V vs.SCE | Ref.     |
|--|--|---|-----------------------------------|---|----------|
| Aufmalen einer WO <sub>3</sub> -Suspension<br>"puratronic"         | 0.1M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>pH 7.5-1.0 | $\frac{\Delta E}{\Delta pH} = -57 \pm 6 \text{ mV}$ | E <sub>onset</sub>                | 0.26±0.03                                     | Abb.4.8c |
| "puratronic"   | 10 <sup>-2</sup> M HClO <sub>4</sub><br>pH=2.0   | 0.15  | E <sub>onset</sub>                | 0.27  | Abb.7.3  |
| "puratronic"   | 10 <sup>-3</sup> M HClO <sub>4</sub><br>pH=3.0   | 0.10  | E <sub>onset</sub>                | 0.27  | Abb.6.3  |
| "puratronic"   | 2.5 M KHSO <sub>4</sub><br>pH≈0.8                | 0.19  | E <sub>onset</sub>                | 0.24  | Abb.4.8a |
| "puratronic"   | 1M HClO <sub>4</sub><br>pH=0.0                   | -0.04   | Mott-Schottky                     | -0.04   | Abb.4.5  |
| "Fluka"  | 0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>pH≈1.0    | 0.22  | E <sub>onset</sub>                | 0.28  | Abb.4.6  |
| "puratronic"   | 1M HCl<br>pH=0.0                                 | 0.17  | E <sub>onset</sub>                | 0.17  | Abb.4.12 |
| "Fluka"  | 0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>0.1M KCl  | 0.07  | E <sub>onset</sub>                | 0.13  | Abb.4.6  |
| Einkristall<br>N <sub>D</sub> =4·10 <sup>15</sup> cm <sup>-3</sup> | pH 1.0-8.7                                       | $\frac{\Delta E}{\Delta pH} = -55 \text{ mV}$       | E <sub>onset</sub>                | 0.48  | 48c      |
| Einkristall<br>N <sub>D</sub> =4·10 <sup>15</sup> cm <sup>-3</sup> | pH 1.0-8.7                                       | $\frac{\Delta E}{\Delta pH} = -59 \text{ mV}$       | i <sub>ph</sub> <sup>2</sup> vs.E | 0.62  | 48g      |
| Einkristall<br>N <sub>D</sub> ≈4·10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup> | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>pH≈0.0      | -0.01   | Mott-Schottky                     | -0.01   | 50a      |
|  | 1M HClO <sub>4</sub><br>pH=0.0                   | -0.01   | Mott-Schottky                     | -0.01   | 50a      |
| Einkristall  | "H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> " <sup>c)</sup>  | —   | E <sub>onset</sub>                | 0.26 <sup>c)</sup>                            | 48f      |
| Einkristall<br>WO <sub>2.9994</sub>                                | 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>pH≈0.3      | 0.22  | Mott-Schottky                     | 0.24  | 137      |

a) Bei allfälliger Umrechnung der Literaturdaten wurde SCE =0.2415V vs.NHE und die gesättigte Mercurosulphatelektrode =0.658V vs.NHE gesetzt.

b) Alle Werte wurden unter der Annahme  $\Delta E/\Delta pH = -59 \text{ mV}$  für pH=0 berechnet.

TABELLE 4.2 (Fortsetzung)

| Herstellungsmethode   | Elektrolyt                                       | $E_{fb}^{a)}$<br>V vs. SCE      | abgeschätzt<br>aus | $E_{fb}(\text{pH}0)^{b)}$<br>V vs. SCE | Ref.     |
|---|--|---------------------------------|--------------------|--|----------|
| Sputtering von $\text{WO}_3$ auf W-Blech<br>$N_D \approx 10^{17} \text{cm}^{-3}$          | 0.1N $\text{H}_2\text{SO}_4$<br>pH $\approx$ 1.2 | 0.20                            | Mott-Schottky      | 0.27                                   | 48d      |
| Thermische Oxidation von W<br>"N <sub>D</sub> " $\approx 4 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$  | 0.1N $\text{H}_2\text{SO}_4$<br>pH $\approx$ 1.2 | -0.05                           | Mott-Schottky      | 0.02                                   | 48d      |
| Thermische Oxidation von W  | 1N $\text{H}_2\text{SO}_4$<br>pH $\approx$ 0.3   | $\approx$ 0.33                  | $E_{\text{onset}}$ | $\approx$ 0.35                         | 48b      |
| Thermische Oxidation von W  | 0.5M $\text{SO}_4^{2-}$<br>pH=4.7                | $\approx$ 0.1                   | $E_{\text{onset}}$ | $\approx$ 0.4                          | 50b      |
|   | pH=1.2<br>1M KCl<br>pH=1.2                       | $\approx$ 0.2<br>$\approx$ 0.03 | $E_{\text{onset}}$ | $\approx$ 0.3<br>$\approx$ 0.10        | 50b      |
| Thermische Oxidation von W  | 1M $\text{H}_2\text{SO}_4$<br>pH $\approx$ 0.0   | $\approx$ 0.39                  | $E_{\text{onset}}$ | $\approx$ 0.39                         | 48h      |
| Anodische Oxidation von W   | 1M $\text{H}_2\text{SO}_4$<br>pH $\approx$ 0.0   | $\approx$ 0.32                  | $E_{\text{onset}}$ | $\approx$ 0.32                         | 48h      |
| Thermische Oxidation von W<br>Thermische Zersetzung von $\text{WCl}_6/\text{EtOH}$ auf Pt | 0.25M $\text{Na}_2\text{SO}_4$<br>pH=8           | $\approx$ -0.19                 | $E_{\text{onset}}$ | $\approx$ 0.28                         | 48e      |
|   | 0.25M $\text{Na}_2\text{SO}_4$<br>pH=9           | $\approx$ -0.2                  | $E_{\text{onset}}$ | $\approx$ 0.33                         | 48e      |
| Thermische Oxidation von W  | 1M $\text{H}_2\text{SO}_4$<br>pH $\approx$ 0.0   |                                 | $E_{\text{onset}}$ | $0.21 \pm 0.05$                        | 161      |
|   | $\text{HClO}_4$ 2M                               |                                 |                    | $0.26 \pm 0.05$                        |          |
|   | $\text{HSO}_4^-$ , pH=1                          |                                 |                    | $0.23 \pm 0.05$                        |          |
|   | $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , pH=2                 |                                 |                    | $0.29 \pm 0.05$                        |          |
| Anodische Oxidation von W   | 1N $\text{H}_2\text{SO}_4$<br>pH $\approx$ 0.3   | $0.32 \pm 0.05$                 | $E_{\text{onset}}$ | $0.34 \pm 0.05$                        | 50f, 138 |
|   |  | 0.33                            | Mott-Schottky      | 0.33                                   |          |

c) Die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration wurde nicht angegeben. Da aber  $E_{\text{onset}}$  gegen die reversible Wasserstoffelektrode aufgeführt war, braucht der pH-Wert bei Nernstschem Verhalten des Halbleiters nicht bekannt zu sein.

erhaltenen Flachbandpotentiale zusammengefasst. Die unter Annahme von Nernstschem Verhalten auf pH 0 korrigierten Werte streuen in einem weiten Bereich von  $-0.01$  bis  $0.62\text{V}$ . Allgemein ergaben Impedanzmessungen relativ negative Flachbandpotentiale von  $\sim 0.0\text{V}$ . Der höchste Wert wurde aus  $i_{\text{ph}}^2$  vs.  $E$  Kurven erhalten<sup>48g</sup>. Wie wir unter f) zeigen werden, ist die Extrapolation von  $i_{\text{ph}}^2 \rightarrow 0$  problematisch, da die Fotostromcharakteristik nicht befriedigend durch das Gärtner-Modell<sup>162</sup> beschrieben werden kann. Durch Zugabe von  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{Br}^-$  beobachteten Gerrard<sup>50b</sup> und wir, dass das onset-Potential um  $100\text{--}200\text{mV}$  negativ verschoben wird. Da die Fotostromcharakteristik von der scan-Richtung und -Geschwindigkeit, sowie vom angebotenen Elektronendonator abhängt, ist die Bestimmung des onset-Potentiales stark von den experimentellen Bedingungen abhängig, was die grosse Streuung von  $E_{\text{fb}}$  für  $\text{WO}_3$  von verschiedenen Laboratorien zum Teil erklären mag.

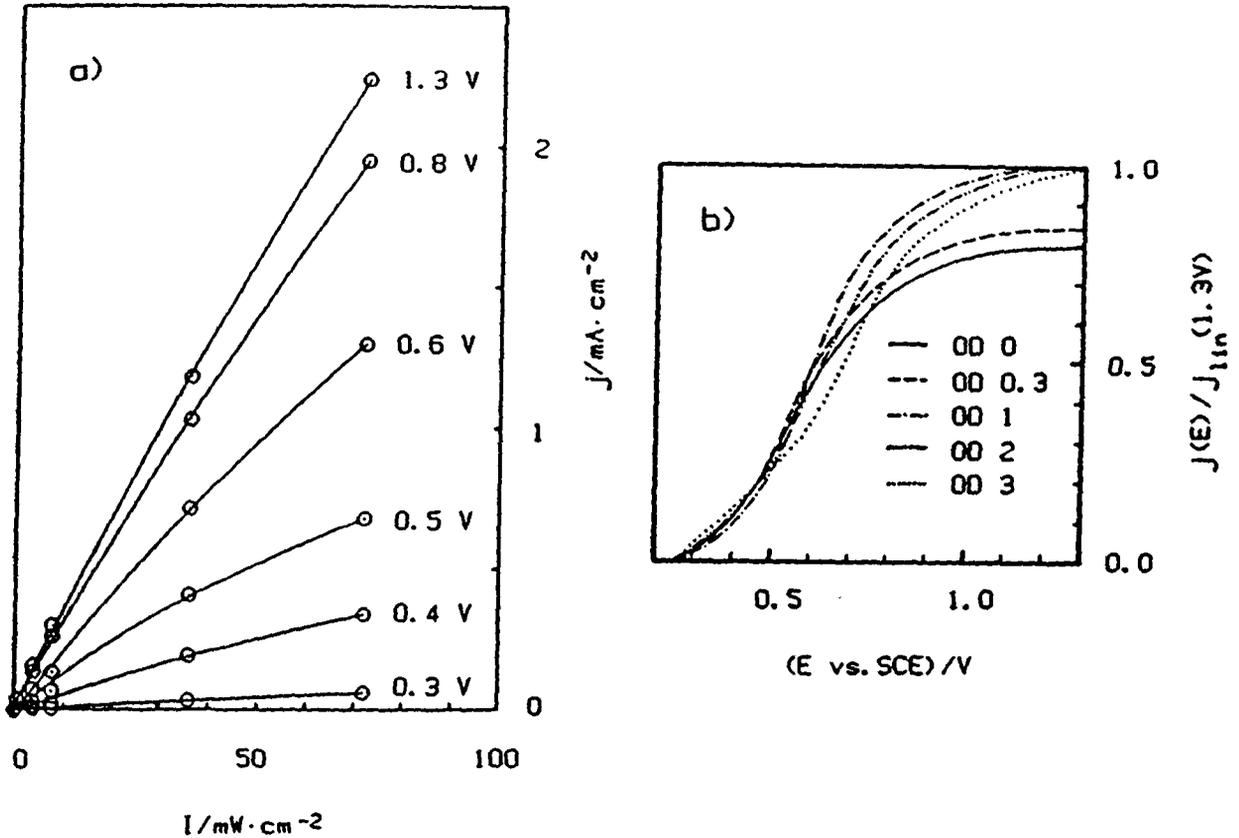
Aus dem Flachbandpotential lässt sich die Elektronenaffinität von  $\text{WO}_3$  folgendermassen abschätzen:  $E_{\text{F}} - E_{\text{C}}$  berechnet sich aus  $N_{\text{D}} \approx 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und der effektiven Elektronenmasse von  $\sim 0.7m_0$ <sup>48a</sup> zu  $\sim 100\text{mV}$  (Gleichungen 2.2/2.3). Wenn wir aus unseren Messungen ein **Flachbandpotential von  $0.1 \pm 0.1\text{V}$  vs. SCE (pH=0)** annehmen, liegt das Leitungsband bei pH 0 bei  $\sim 0.1\text{V}$ . Schliesslich ergibt sich aus dem isoelektrischen Punkt ( $U_{\text{H}}=0$ ) von  $0.5$ <sup>129</sup> aus Gleichung (2.5):

$$EA/eV = (0.1 \pm 0.1) + 4.68 - 0.03 = 4.75 \pm 0.1 \quad (4.18)$$

Dieser Wert ist um einiges kleiner als der aus den Mulliken-Elektro-negativitäten berechneten Elektronenaffinität von  $5.18\text{eV}$ <sup>62b</sup>, was teilweise auf die in dieser groben Abschätzung vernachlässigten Dipolbeiträge zur Oberflächenladung herrühren könnte.

#### e) Abhängigkeit von der Lichtintensität

Abbildung 4.9a) zeigt, wie die Fotoströme mit zunehmender Lichtintensität  $I$  nicht völlig linear anwachsen und dass die Kurven mit ansteigendem  $I$  leicht abflachen. Ebenso veränderte sich die Form der Fotostromcharakteristik, wenn  $I$  über 3 Grössenordnungen variiert wurde (Abb.4.9b). Dabei wurde die Stromdichte durch  $j$  bei  $1.3\text{V}$  dividiert unter der Annahme, dass  $j(1.3\text{V})$  proportional zu  $I$  ist ( $j_{\text{lin}}$  wurde aus der anfänglichen Steigung in Abb.4.9a) extrapoliert). Bei der kleinsten Lichtintensität ( $\sim 70\mu\text{W}/\text{cm}$ ) erhöhten sich die Fotoströme vom onset-Potential an zunächst nahezu linear mit dem Potential, um dann ab  $\sim 0.6\text{V}$  etwas steiler anzusteigen. Bei stärkerer Beleuchtung hingegen verliefen die Ströme vom onset-Potential an sofort in einer sigmoiden Kurve, ohne eine signifikante Abhängigkeit von  $I$  zu zeigen.



**Abbildung 4.9:** Abhängigkeit der Fotoströme von der Lichtintensität  $I$  (a). Die Elektrode  $\text{WO}_3$  (puratronic) wurde in  $0.1\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit dem intermittierenden, gefilterten Licht (Corning CS5-57, Blaufilter BG7) einer Xe-Lampe bestrahlt.  $\Delta E/\Delta t = +1\text{mV/s}$ . (b) Normalisierte (vgl. Text)  $j/E$ -Kurven.  $I$  ( $72\text{mW/cm}^2$ , —) wurde mit Graufiltern der optischen Dichte  $A = 0.3, 1, 2$  und  $3$  abgeschwächt.

Bei den höchsten Lichtintensitäten waren die Plateaustrome nicht mehr proportional zu  $I$ . Somit schliessen wir (vgl. Gleichung 4.15), dass die Rekombination im Innern des Halbleiters mit zunehmendem  $I$  ansteigt, was allenfalls durch eine Erwärmung von  $\text{WO}_3$  zustandekommt.

#### f) Abhängigkeit von der Wellenlänge

Um die Effizienz unserer Elektroden beurteilen zu können, wurden die Fotoströme in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen. Dabei ist die **Fotostromeffizienz**  $\eta_{\text{pc}}$  definiert als das Verhältnis zwischen Plateaufotostrom bei  $1.2\text{--}1.4\text{V}$  (SCE) und einfallendem Photonenfluss.  $P$

$$\eta_{\text{pc}} = \frac{j_{\text{plateau}}}{j_{\text{photon}}} = \frac{h\nu}{e} \frac{j_{\text{plateau}}}{P} \quad (4.19)$$

ist die Leistung pro Flächeneinheit der einfallenden monochromatischen Strahlung und wurde entweder direkt in der (trockenen) fotoelektrochemischen Zelle gemessen, oder es wurde für die Absorption

des Quarzfensters korrigiert.  $\eta_{pc}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge wird "action spectrum" genannt und ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Die Fotoströme setzten bei 500nm ein und stiegen kontinuierlich an, bis bei  $\sim 320$ nm ein Maximum der Fotoströmeffizienz von 76% erreicht wurde. Im Gegensatz zu  $WO_3$ -Elektroden, die durch thermische Oxidation von W hergestellt wurden und die erst während der Photoelektrolyse oder durch Reduktions-/Oxidationszyklen im Dunkeln ihre Empfindlichkeit im Sichtbaren entwickelten<sup>48h,i</sup>, war das in Abbildung 4.10 gezeigte Spektrum unmittelbar nach der Herstellung beobachtbar.

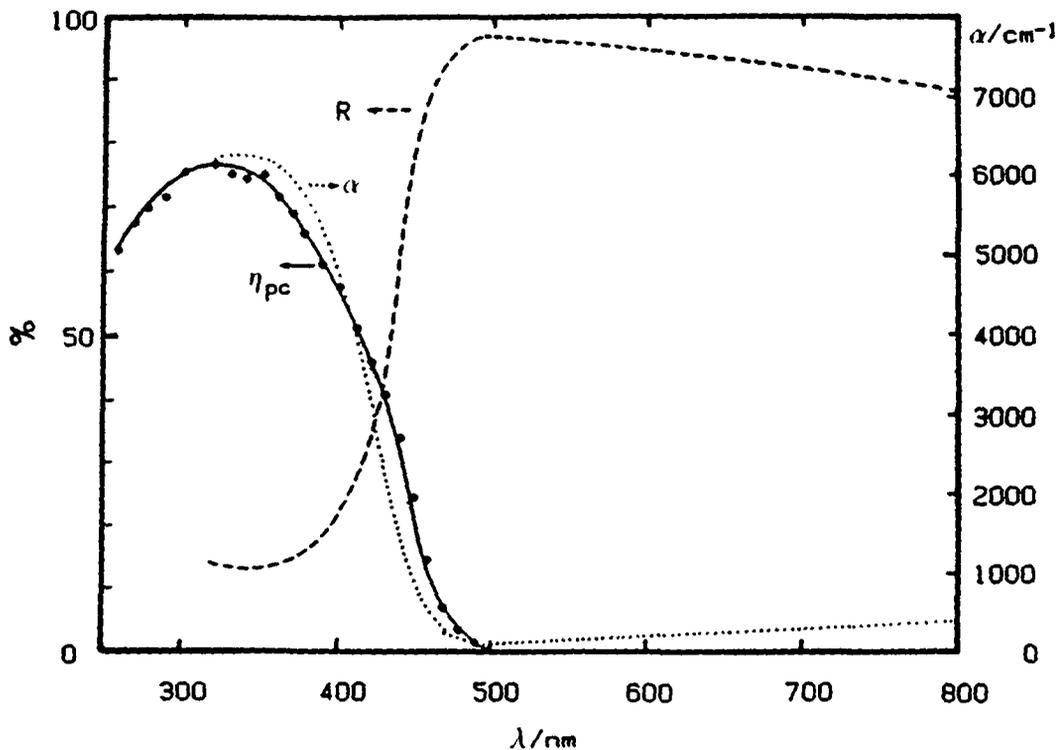


Abbildung 4.10: (—): "Action spectrum" einer polykristallinen  $WO_3$ -Elektrode (puratronic). Die Fotoströme wurden in  $10^{-3}M HClO_4/10^{-2}M NaClO_4$  bei 1.2V vs.SCE gemessen. Ein- und Ausgangsschlitze des Monochromators (Kratos GM 252): 4 bzw. 2mm. Die Lichtintensitäten variierten zwischen  $0.1mW/cm^2$  (260nm) und  $1.0mW/cm^2$  (470nm). Reflexionsspektrum (---) einer dünnen  $WO_3$ -Schicht (puratronic,  $\sim 0.53mg/cm^2$ , und daraus abgeschätzte  $\alpha$ -Werte (···).

Abbildung 4.10 zeigt auch die optischen Eigenschaften von  $WO_3$ -Pulver, das von einer  $WO_3$ -Elektrode abgekratzt, im Ultraschallbad fein dispergiert und auf ein Filterpapier aufgetragen worden war. Aus dem Gewicht wurde eine Schichtdicke von  $\sim 0.74\mu m$  abgeschätzt, was in etwa dem halben optischen Weg entspricht. Aus dem Reflexionsspektrum, das

in einer integrierenden Kugel aufgenommen wurde, lassen sich die Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  unter der Annahme, dass alles nichtreflektierte Licht von einer  $1.48\mu\text{m}$  dicken Schicht absorbiert wird, grob abschätzen. Obschon die so erhaltenen  $\alpha$ -Werte mit relativ hohen systematischen Fehlern behaftet sein dürften, bevorzugen wir diese Methode gegenüber der Immobilisierung von  $\text{WO}_3$ -Teilchen in fotografischer Gelatine in einer Quarzküvette (vgl.S.26), da die Korrekturen für die Absorption der Gelatine und die Reflexion an der Luft/Glas- und Gelatine/Glas-Grenzfläche entfallen. Aufgrund der stark vereinfachenden Annahmen, die bei der Auswertung des Reflexionsspektrum gemacht wurden, ist es nahezu überraschend, wie gut das optische und das "action" Spektrum für  $\lambda < 500\text{nm}$  übereinstimmen. Bei höheren Wellenlängen steigt die Extinktion wiederum leicht an, um bei  $800\text{nm}$  einen Wert von  $\sim 350\text{cm}^{-1}$  zu erreichen.  $\text{WO}_3$ -Pulver, das nicht unter Ar bei  $760^\circ\text{C}$  erhitzt worden war, zeigte praktisch das gleiche Reflexionsspektrum. Einzig für  $\lambda > 500\text{nm}$  war die Lichtabsorption etwas schwächer.

Micic et al.<sup>152</sup> bestimmten an Kolloiden von kristallinem  $\text{WO}_3$  vor allem im sichtbaren Bereich höhere Werte als wir [ $\alpha(400\text{nm}) \approx 11'000\text{cm}^{-1}$ ,  $\alpha(450\text{nm}) \approx 3200\text{cm}^{-1}$ ,  $\alpha(700\text{nm}) \approx 3800\text{cm}^{-1}$ ] <sup>163</sup>. Berak und Sienko<sup>48a</sup> stellten an  $\text{WO}_3$ -Einkristallen fest, dass  $\alpha$  für  $\lambda > 500\text{nm}$  mit zunehmender Dotierung ansteigt. Für  $N_D \approx 2.4 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$  wurde  $\alpha$  von diesen Autoren zu  $\sim 30\text{cm}^{-1}$  ( $500 < \lambda < 800\text{nm}$ ) bestimmt. Aus dem Anstieg der optischen Dichte im Infraroten mit  $\lambda^2$  wurde auf die Absorption freier Ladungsträger geschlossen. Ebenso beschrieben Nozik et al.<sup>152</sup> die Erzeugung freier Ladungsträger durch Injektion von Elektronen ins Leitungsband von  $\text{WO}_3$ -Kolloiden. Zudem verändert sich das Spektrum von  $\text{WO}_3$  im Sichtbaren und im IR-Bereich unter Bestrahlung mit UV-Licht<sup>152,164</sup> und durch elektrochemische Reduktion (elektrochromer Effekt, vgl.6.5.)<sup>48h,79</sup>.

Für  $\tilde{E} \approx \tilde{E}_G$  kann der Absorptionskoeffizient gemäss (4.20) beschrieben werden<sup>48g</sup>, wobei A eine Konstante ist und  $n=1$  für einen direkten,

$$\alpha = A (h\nu - \tilde{E}_G)^{n/2} / h\nu \quad (4.20)$$

beziehungsweise  $n=4$  für einen indirekten Übergang. Abbildung 4.11 zeigt für unser Pulver und für die  $\text{WO}_3$ -Kolloide eine lineare Abhängigkeit zwischen  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  und  $h\nu$  ( $2.65\text{eV} < h\nu < 2.95\text{eV}$ ), was auf einen **indirekten Übergang der Energie 2.56eV** schliessen lässt. A wurde zu  $6.3 \cdot 10^4\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$  bestimmt. Für amorphes (farbloses)  $\text{WO}_3$  liegt der in-

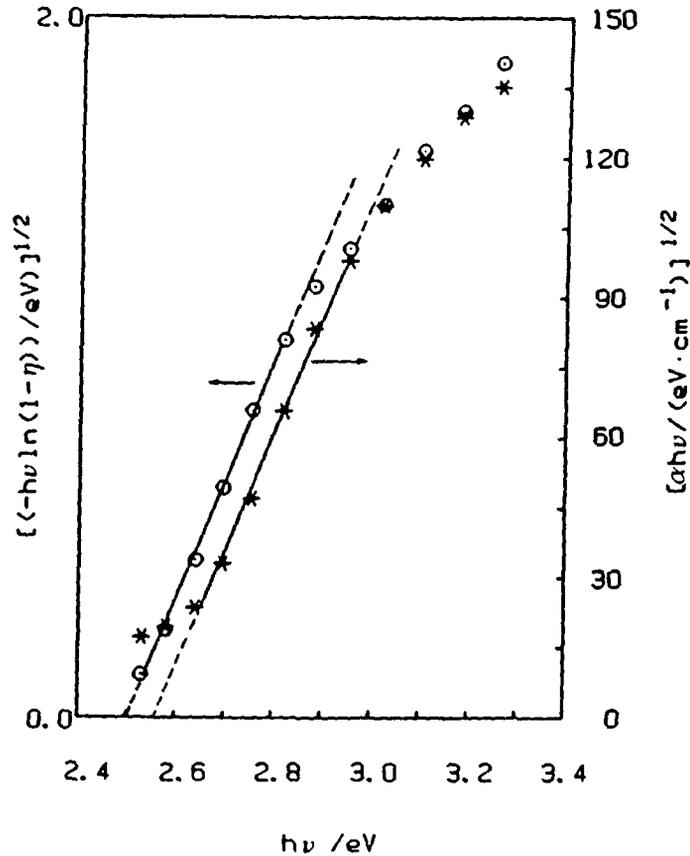


Abbildung 4.11:  $[-hv \cdot \ln(1-\eta)]^{1/2}$  vs.  $hv$  plot für eine  $WO_3$ -Elektrode (○).  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs.  $hv$  Diagramme für  $WO_3$ -Pulver (\*). Die Daten wurden von Abbildung 4.10 übernommen.

direkte Übergang bei einer Energie von 3.25eV und  $A$  beträgt  $\sim 1.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$  <sup>164</sup>.

Im folgenden wollen wir versuchen, die Fotoströme im Rahmen des Gärtner-Modells<sup>162</sup> zu beschreiben. Gemäss (4.21) sind die Ströme durch die Summe eines Driftstromes im elektrischen Feld der Raumladungsschicht

$$j = j_{\text{photon}} \{1 - [\exp(-\alpha d_{\text{sc}})] / (1 + \alpha L_p)\} \quad (4.21)$$

schicht und eines Diffusionsstromes im feldfreien Bereich des Halbleiters gegeben.  $d_{\text{sc}}$  ist die Dicke der Raumladungsschicht (Gleichung 2.7) und  $L_p$  die Diffusionslänge der Löcher. Mit  $\eta = j / j_{\text{photon}}$  erhält man durch Logarithmieren:

$$-\ln(1-\eta) = \alpha d_{\text{sc}} + \ln(1 + \alpha L_p) \quad (4.22)$$

und falls  $\alpha L_p \ll 1$ :

$$-\ln(1-\eta) = \alpha (d_{\text{sc}} + L_p) \quad (4.23)$$

Durch Substitution von  $\alpha$  (4.20,  $n=4$ ) ergibt sich schliesslich:

$$[-hv \cdot \ln(1-\eta)]^{1/2} = A^{1/2} \cdot (d_{\text{sc}} + L_p)^{1/2} \cdot (hv - \tilde{E}_G) \quad (4.24)$$

Wie Abbildung 4.11 zeigt, hängt  $[-hv \cdot \ln(1-\eta)]^{1/2}$  zwischen 2.55 und 2.85eV linear von  $hv$  ab. Der Schnittpunkt mit der x-Achse ergibt  $\tilde{E}_G \approx 2.50\text{eV}$ , was einer Wellenlänge von 496nm entspricht und in etwa den aus dem Reflexionsspektrum ermittelten Wert reproduziert. Übereinstimmend mit unseren Resultaten bestimmten Butler<sup>489</sup> und Spichiger-Ulmann und Augustynski<sup>481</sup> aus  $(\eta hv)^{1/2}$  vs.  $hv$  plots ( $\eta \approx -\ln(1-\eta)$ , falls  $\eta \ll 1$ ) an  $\text{WO}_3$ -Einkristallen beziehungsweise an  $\text{WO}_3$ -Elektroden, die durch thermische Oxidation von W hergestellt wurden, einen indirekten Übergang der Energie 2.5-2.7eV. Aus der Steigung der Geraden (·) in Abbildung 4.11 und  $A=6.3 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1} \text{eV}^{-1}$  berechnet sich  $(d_{\text{SC}}+L_p)$  zu  $1.8\mu\text{m}$ .  $L_p$  lässt sich für  $\mu_e \approx \mu_p$  gemäss (4.25) abschätzen<sup>489</sup>. Mit

$$L_p \approx q^{-1} \cdot (\epsilon \epsilon_0 kT / N_D)^{1/2} \quad (4.25)$$

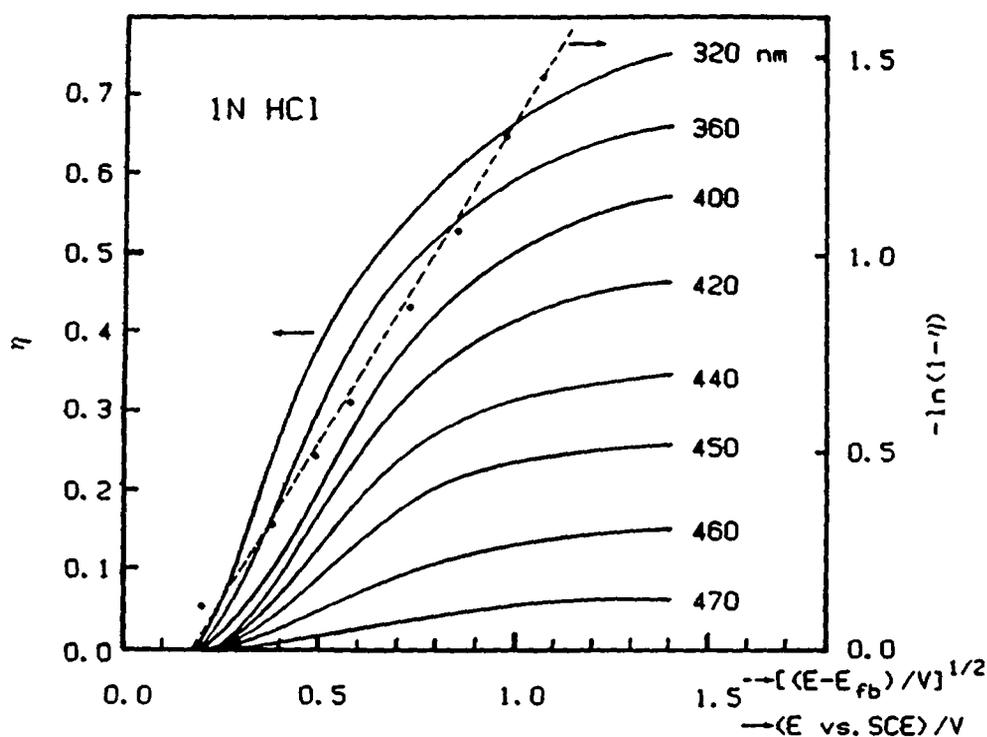
$\epsilon=50$  und  $N_D \approx 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$  (vgl. 4.2.3.) ergibt sich  $L_p \approx 30\text{nm}$ . Somit gilt  $d_{\text{SC}} \gg L_p$  und  $d_{\text{SC}} \approx 1.8\mu\text{m}$ . Aufgrund der Unsicherheit in den  $\alpha$ -Werten ist  $d_{\text{SC}}$  möglicherweise um einen Faktor 2-3 kleiner. Aus Gleichung (2.7) und einer Bandverbiegung von 1V ergibt sich jedoch ein noch kleinerer Wert von  $d_{\text{SC}}=0.23\mu\text{m}$ . Die Diskrepanz zwischen den zwei Abschätzungen mag teilweise auf systematische Fehler bei der Bestimmung von  $\alpha$ ,  $N_D$  und der elektrochemisch aktiven Oberfläche zurückzuführen sein. Andererseits müssen wir aber auch berücksichtigen, dass die Elektrode aus einem Konglomerat von  $\text{WO}_3$ -Körnchen besteht, von denen die meisten kleiner als  $1\mu\text{m}$  sind (Abb.4.3). Somit können der Elektrolyt und das Licht vermutlich einige Mikrometer tief in die Elektrode eindringen und Fotoprozesse im "Innern" des Halbleiters ermöglichen. Aus  $N_D \approx 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$  und der Summe der Raumladungsschichten von  $\sim 1\mu\text{m}$ , ergibt sich, dass das Licht von 4-5 Schichten von  $0.23\mu\text{m}$  eingefangen wird.

Bisher wurde das Gärtner-Modell nur verwendet, um aus den Plateaustromen die totale Dicke der Raumladungsschicht abzuschätzen. Durch Einsetzen von (2.7) in (4.22) (unter Vernachlässigung von  $kT/e$ ) erhält man die Potentialabhängigkeit der Fotoströme  $j(\lambda)$ :

$$-\ln(1-\eta) = \alpha (2\epsilon \epsilon_0 / q N_D)^{1/2} \cdot (E - E_{\text{fb}})^{1/2} + \ln(1 + \alpha L_p) \quad (4.26)$$

Somit sollten  $E$  vs.  $\eta$  Diagramme vor allem für  $\eta \ll 1$  (bei höheren Wellenlängen) nach oben geöffnete Parabeln ergeben, deren Scheitel bei den Punkten  $(E_{\text{fb}}; \ln(1 + \alpha L_p) \approx \alpha L_p)$  liegen. Abbildung 4.12 hingegen zeigt, dass die Fotostromkurven bei höheren Wellenlängen  $\lambda$  immer schlechter durch Parabeln zu beschreiben sind und einen stark sigmoiden Verlauf nehmen. Zusätzlich muss betont werden, dass die Kurven in

1N HCl aufgenommen wurden, wo die Fotostromtransienten besonders gering waren und die  $i/E$ -Charakteristik steiler war als in  $H_2SO_4$  (Abb. 4.6). Während der onset der Fotoströme in 1N HCl bei 320nm bei  $\sim 0.17V$  erfolgte, verschob er sich mit zunehmendem  $\lambda$  zu  $\sim 0.2V$  bei 400nm und bis zu  $0.36V$  bei 490nm. Selbst für 320nm ergab sich unter Annahme von  $E_{fb} \approx 0.26V$  (s. Tabelle 4.2) keine vernünftige Gerade: Der Schnitt mit der  $y$ -Achse erfolgt bei negativen Werten (Abb. 4.12), was formal eine physikalisch sinnlose negative Diffusionslänge für die Löcher ergibt. Somit müssen wir schliessen, dass das einfache Gärtner-Modell unsere Strom/Spannungs-Kurven nicht befriedigend erklären kann.



**Abbildung 4.12:**  $\eta/E$ -Kurven in Abhängigkeit von der Wellenlänge, in 1N HCl.  $\Delta E/\Delta t = +0.5 \text{ mV/s}$ . Die  $WO_3$ -Elektrode (puratronic) wurde mit intermittierendem, monochromatischem Licht (s. Abb. 4.10) bestrahlt. Für  $\lambda = 320 \text{ nm}$  wurde  $\eta$  auch gemäss (4.26) aufgetragen (---),  $E_{fb} \approx 0.26V$ .

Verschiedene Autoren <sup>72,147b,148,159,165</sup> entwickelten Modelle, die neben der Ladungsträgertrennung in der Raumladungsschicht und dem Diffusionsstrom im feldfreien Raum auch die Rekombination im Innern des Halbleiters und an dessen Oberfläche, sowie die Geschwindigkeitskonstante für den faradaischen Prozess [ $k_D$  in (4.11)] berücksichtigen. Zudem kann die Oberfläche aufgrund des langsamen Transfers der Minoritätsträger elektrisch aufgeladen werden, so dass der Spannungsabfall teilweise über die Helmholtzschicht erfolgt, was die Form der

$j/E$ -Charakteristik weiter verändert. Eine Angleichung der Resultate aus Abbildung 4.12 erscheint uns nicht sinnvoll, da  $N_D$ ,  $\alpha$  und  $\epsilon$  unserer Elektroden nicht hinreichend genau bekannt sind, um zuverlässige Ergebnisse erwarten zu können. Werden jedoch auch diese Größen als Parameter eingesetzt, ergäben sich mit  $L_p$ , den verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten und allenfalls der Dichte  $N_{SS}$  der Oberflächenzustände zu viele Parameter, die gefittet werden müssten.

Zusammenfassend können wir aus den Experimenten mit monochromatischem Licht festhalten:

i) Aufgrund der hohen Fotostromeffizienzen  $\eta_{pc}$  (Abb.4.10) sind unsere  $WO_3$ -Elektroden prinzipiell geeignet, das Sonnenlicht vom Ultravioletten bis ins Blaue in Elektrizität<sup>166</sup> oder in chemische Produkte umzuwandeln.

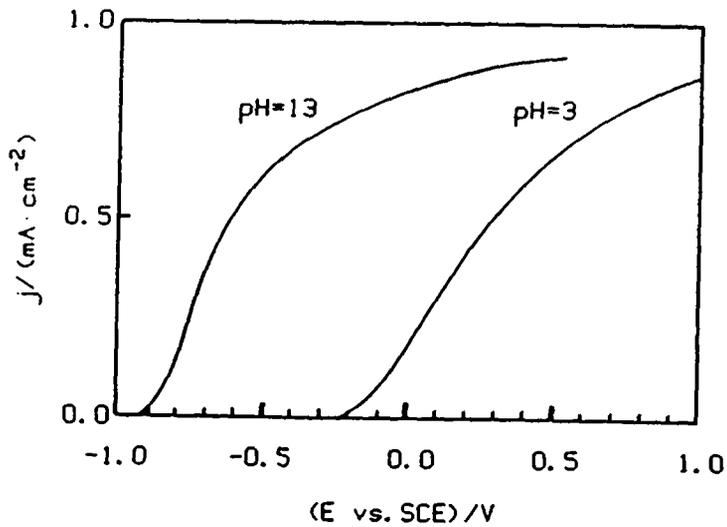
ii) Die Fotoströme lassen sich im Rahmen des Gärtner-Modelles nicht befriedigend beschreiben. Vor allem bei geringer Bandverbiegung scheinen die Ströme durch den Lochtransfer an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt limitiert zu sein.

iii) Die aus  $\eta_{pc}(\lambda)$  abgeschätzte effektive Dicke der Raumladungsschicht von  $\sim 1\mu m$  ist höher als die Unregelmässigkeiten der Elektrodenoberfläche und als  $d_{sc}$ , das aus der approximativen Donordichte berechnet wurde. Daraus schliessen wir, dass die Idee einer zweidimensionalen Elektrodenoberfläche aufgegeben werden muss und dass sich unsere  $WO_3$ -Elektroden viel eher als schwammartiges Gebilde verhalten, das Elektrolyt und Licht "aufsaugt" .

### 4.3. TiO<sub>2</sub>-Elektroden

Durch thermische Oxidation hergestellte Elektroden (Rutil) wurden von verschiedenen Autoren untersucht und durch  $j/E$ -Diagramme<sup>29,91a,b</sup>, action spectra ( $\eta_{pc} < 30\%$ <sup>91</sup>,  $\eta_{pc} < 80\%$ <sup>167</sup>) und durch Elektronenmikroskopie<sup>91b</sup> charakterisiert. Werden verschiedene Ti-Legierungen (Al, V) verwendet, lässt sich zudem die Empfindlichkeit im Sichtbaren beeinflussen<sup>168</sup>.

Da wir nur wenige Untersuchungen an  $TiO_2$  durchgeführt haben, beschränken wir uns im wesentlichen auf die Darstellung der Fotostromcharakteristik bei 2 verschiedenen pH-Werten (Abb.4.13). In 0.1M NaOH setzten die Fotoströme bei -0.96V ein, während bei pH=3 der Fotostromonset bei -0.25V erfolgte und die Charakteristik etwas flacher verlief. Ebenso beobachtete Salvador<sup>150a</sup>, dass die Elektron/Loch-Re-



**Abbildung 4.13:** Fotostrom/Spannungs-Diagramme für polykristallines  $\text{TiO}_2$ . Die Elektrode wurde mit dem gefilterten Licht (Corning CS 7-59, Blaufilter BG 18) einer Xe-Lampe beleuchtet ( $15 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ). scan-Geschwindigkeit  $\approx 1 \text{ mV}/\text{s}$ .  $0.1 \text{ M NaOH}$  ( $\text{pH}=13$ );  $0.001 \text{ M HClO}_4, 0.01 \text{ M NaClO}_4$  ( $\text{pH}=3$ ).

kombination an gesintertem  $\text{TiO}_2$  (Rutil) mit abnehmendem pH ansteigt. Der onset bei  $\text{pH}=3$  erfolgte positiv vom für Nernstsches Verhalten erwarteten Wert von  $-0.37 \text{ V}$ . Dies deutet auf eine mit abnehmendem pH relativ zur Lochtransferrate  $k_D$  (Gleichung 4.11) zunehmende Rekombinationsgeschwindigkeit. Aus dem Fotostrom-onset bei  $\text{pH} 13$  lässt sich ein Flachbandpotential ( $\text{pH}=0$ ) von  $\sim -0.19 \text{ V vs. SCE}$  ( $0.05 \text{ V vs. NHE}$ ) abschätzen, was gut mit dem aus der Elektronenaffinität und dem isoelektrischen Punkt von  $\text{TiO}_2$  abgeschätzten Wert übereinstimmt (S.14).

Die effektive Oberfläche von thermisch oxidierten Elektroden (Schichtdicke  $\approx 1 \mu\text{m}$ ) ist wesentlich kleiner als die Oberfläche von mehrere  $\mu\text{m}$  dicken  $\text{TiO}_2$ -Elektroden (Anatase), die durch thermische Zersetzung von  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  ( $R=\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sup>169</sup> hergestellt wurden. Während letztere so viel Ru-tris(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylat) ( $=\text{RuL}_3$ ) adsorbierten, dass von Auge eine deutlich orange Färbung sichtbar wurde, war die Adsorption auf den ersteren visuell nicht erkennbar. Zudem waren die Quantenausbeuten für die Sensibilisierung mit  $\text{RuL}_3$ <sup>95</sup> auf den Anatase-Elektroden um einen Faktor von 50 höher als auf den thermisch oxidierten Elektroden. Anatase-Elektroden wurden von Stalder und Augustynski<sup>169,170</sup> und von Neumann-Spallart und Enea<sup>82e</sup> elektrochemisch und fotoelektrochemisch charakterisiert.

## 5. FOTOSYNTHETISCHE HALBZELLEN

### 5.1. Wasseroxidation an beleuchteten $\text{WO}_3$ -Elektroden

Obschon die Fotoelektrochemie von  $\text{WO}_3$  von zahlreichen Autoren<sup>48b-i,50</sup> studiert wurde, fehlt in den meisten Arbeiten die Analyse der Reaktionsprodukte. Die einzige quantitative Analyse stammt von Gerrard<sup>50b</sup>, der zwischen pH 0 und 4 ( $\text{SO}_4^{2-}$ -Lösungen ?) volumetrisch eine Fotoströmeffizienz von 85% für  $\text{O}_2$ -Bildung bestimmte. Gissler und Memming<sup>48d</sup> wiesen  $\text{O}_2$  massenspektrometrisch nach, während sich Hodes<sup>48b</sup>, Bard<sup>48e</sup> und Spichiger-Ulmann<sup>161b</sup> darauf beschränkten, eine "Gasentwicklung an der beleuchteten  $\text{WO}_3$ -Elektrode" festzuhalten. Um uns ein klareres Bild von der Chemie an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche zu verschaffen, wollen wir nun einige Versuche beschreiben, bei denen die gebildete  $\text{O}_2$ -Menge mit der durch die Zelle geflossenen Ladung verglichen wird.

Abbildung 5.1 zeigt ein typisches Experiment, bei dem  $\text{WO}_3$  unter po-

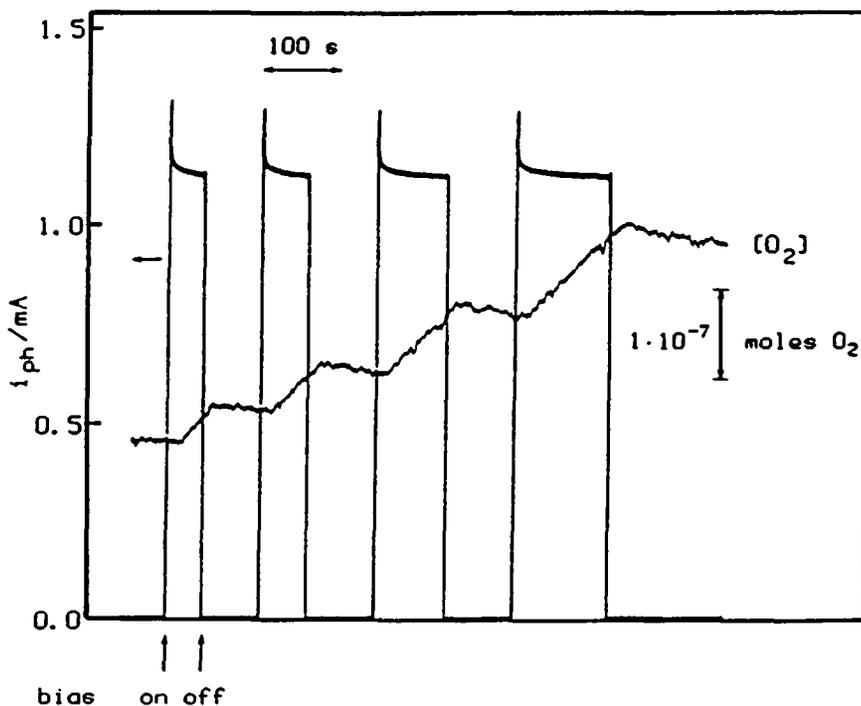
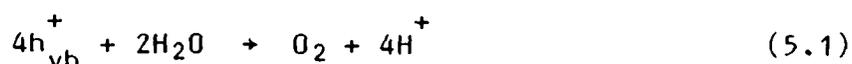


Abbildung 5.1: Fotostrom und  $\text{O}_2$ -Bildung an einer beleuchteten  $\text{WO}_3$ -Elektrode (Fluka,  $A=1\text{cm}^2$ ), die mit dem fokussierten Licht ( $\lambda > 400\text{nm}$ ) einer W-Halogenlampe bestrahlt wurde und alternierend vom Stromkreis getrennt und auf  $E=1.0$  V vs.SCE war. Die Messlösung, 20ml 0.1M  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{NaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , so dass  $\text{pH}=1.26$ ) wurde gerührt. Die  $\text{O}_2$ -Entwicklung wurde durch eine Clark-Elektrode detektiert und mittels Injektion von luftgesättigtem  $\text{H}_2\text{O}$  geeicht.

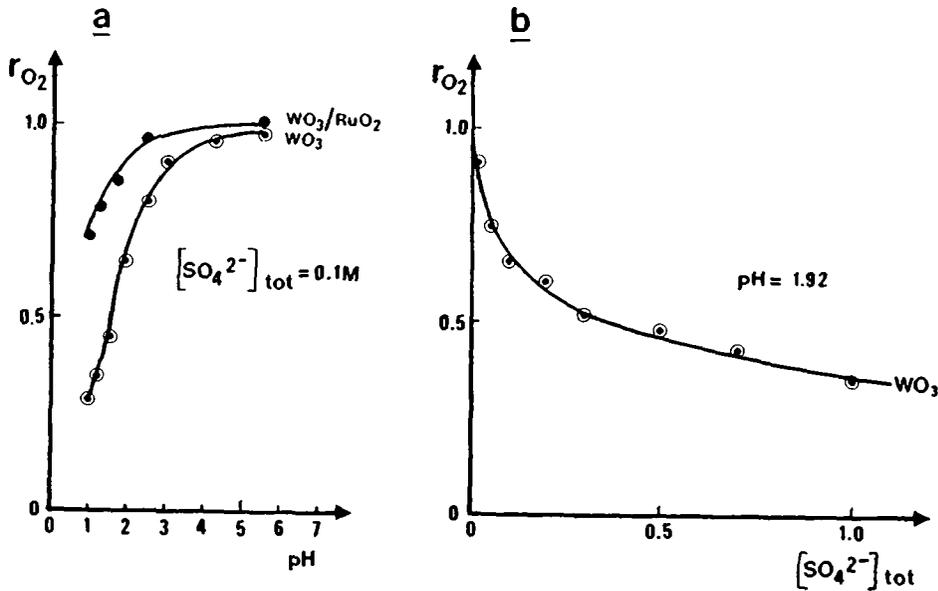
tentiostatischen Bedingungen bestrahlt und der sich gemäss (5.1) bildende Sauerstoff an einer Clark-Elektrode detektiert wurde. Da dieser



Detektor sehr empfindlich auf Temperaturschwankungen infolge Beleuchtung reagiert, wurde die Zelle mit der Halbleiterelektrode dauernd bestrahlt und die Arbeitselektrode ( $WO_3$ ) jeweils über einen Schalter mit dem Potentiostaten verbunden, beziehungsweise von ihm getrennt. Bei offenem Stromkreis nahm die Elektrode praktisch das onset-Potential an, so dass selbst an den lokalen Anoden kein Fotostrom fließen konnte ( $i_{ph}^+ = i_d^- = 0$ ) <sup>110</sup>. Dabei blieb der Strom an der Clark-Elektrode praktisch konstant oder nahm mit der Zeit langsam ab, da an der membranbedeckten Pt-Elektrode dauernd  $O_2$  reduziert und somit der Messlösung entzogen wurde. Wurde nun die Arbeitselektrode auf ein Potential  $E > E_{onset}$  gebracht, setzte unmittelbar ein Fotostrom ein, und die Detektorelektrode zeigte die Bildung von  $O_2$  an. Beim Abschalten der  $WO_3$ -Elektrode fiel der Fotostrom wieder auf 0 zurück und die  $O_2$ -Entwicklung hörte auf. Die Differenz im  $O_2$ -Reduktionsstrom ergab nach der Kalibrierung die Menge an erzeugtem  $O_2$ , die mit der durch die Fotoanode geflossenen Ladung verglichen wurde und so die Stromausbeute  $r_{O_2}$  lieferte. Bei  $pH=1.26$  und  $[SO_4^{2-}] = 0.1M$  betrug  $r_{O_2}$  lediglich 34%. Wie wir unter 5.2. zeigen werden, entspricht der Rest des Stromes der Oxidation von  $SO_4^{2-}$ . In Abbildung 5.2 ist der Anteil des Stromes  $r_{O_2}$ , der zur  $H_2O$ -Oxidation führte, in Abhängigkeit vom pH und von der totalen  $SO_4^{2-}$ -Konzentration dargestellt. Niedere  $H^+$ - und  $SO_4^{2-}$ -Konzentrationen begünstigen die  $H_2O$ -Oxidation. Im untersuchten Bereich von 0.7 bis 1.0V vs.SCE konnte keine Potentialabhängigkeit von  $r_{O_2}$  festgestellt werden.

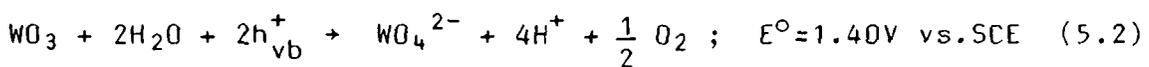
Wurde  $WO_3$  mit  $RuO_2$  beschichtet, so erhöhte sich  $r_{O_2}$  signifikant (Abb. 5.2a). Für  $[SO_4^{2-}]_{tot} = 0.1M$  wurde bereits für  $pH > 2$  praktisch quantitative  $H_2O$ -Oxidation erreicht, was die elektrokatalytische Wirkung von  $RuO_2$  dokumentiert. Andererseits lagen die Fotoströme für  $WO_3/RuO_2$  bei gleicher Lichtintensität bei <50% der Werte für unbeschichtetes  $WO_3$  (vgl. Abb. 4.6). Um in den 2 Messerien ( $WO_3$ ,  $WO_3/RuO_2$ ) in etwa die gleichen Stromdichten zu haben, wurde das Licht deshalb etwas stärker fokussiert.

Um die fotokatalytische Wirkung von  $WO_3$  klarzustellen, wurde eine  $WO_3$ -Elektrode ( $0.5cm^2$ ) während 40 Stunden in 0.1M  $HClO_4$  bei 0.8V vs. SCE bestrahlt. Dabei floss eine Ladung von 166C durch die Zelle, und



**Abbildung 5.2:** Fotooxidation ( $\lambda > 400\text{nm}$ ) von  $\text{SO}_4^{2-}$ -haltigen Lösungen an  $\text{WO}_3$  und  $\text{WO}_3/\text{RuO}_2$ -Elektroden (Fluka).  $r_{\text{O}_2}$  in Abhängigkeit von pH (a) und  $[\text{SO}_4^{2-}]$  (b). Typische Potentiale: 0.7–1.0V vs.SCE, typische Stromdichten: 0.5–1mA/cm<sup>2</sup>. a)  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}} = \text{const} = 0.1\text{M}$ ; b)  $\text{pH} = \text{const} = 1.92$ .

8.9ml  $\text{O}_2$  wurden bei einem atmosphärischen Druck von 720 Torr in einer Bürette, die mit einem Druckausgleichsgefäß verbunden war, aufgefangen. Das entspricht einer **Stromausbeute von 81% für  $\text{H}_2\text{O}$ -Oxidation**. Nach der Fotoelektrolyse war keine Gewichtsabnahme der Elektrode feststellbar. Die Fotoströme, die sich während der Bestrahlung von 1.2 auf 0.4mA verringerten, erreichten wieder ihre ursprünglichen Werte, wenn die Elektrode für einige Minuten bei 0.1V belassen wurde. (s.4.2.4.c) Der Elektrolyt enthielt nach dem Bestrahlungsexperiment keine Spezies, die durch  $\text{I}^-$  reduzierbar war. An und für sich sind die Löcher oxidierend genug, um  $\text{WO}_3$  gemäss (5.2) zu zersetzen<sup>171</sup>. Dies würde einer fotoinduzierten Auflösung von  $\text{WO}_3$  gemäss (4.17) unter



gleichzeitiger  $\text{O}_2$ -Entwicklung entsprechen. Um die 6.3mg  $\text{WO}_3$  der Elektrode gemäss (5.2) aufzulösen, wären 5.2C notwendig. Somit berechnet sich ein **"turn-over" von 31.6**. Die fehlenden 19% in der Produktbilanz sind vermutlich auf Lecks der mit zahlreichen Anschlüssen versehenen Zelle (Abb.3.1) während der 40-stündigen Bestrahlung zurückzuführen.

Die Konkurrenz zwischen  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Oxidation soll im nächsten Unterkapitel eingehender diskutiert werden. Hier wollen wir lediglich

festhalten, dass die Fotooxidation von  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $\text{pH}=1$  und einem Potential von  $0.8\text{V vs. SCE}$  thermodynamisch mit  $\Delta E=0.13\text{V}$  praktisch keine Energiespeicherung ermöglicht. Allerdings beträgt die Überspannung an  $\text{RuO}_2$  bei einer Stromdichte von  $1\text{mA/cm}^2 \sim 0.2\text{V}$ , so dass der "reale Potentialgewinn" etwas höher liegt ( $\Delta E \approx 0.33\text{V}$ ). Dabei existiert für jedes gegebene System Halbleiterelektrode/Elektrolyt ein optimales Potential für die fotoassistierte Elektrolyse, bei dem die extrahierte Leistung  $P=\Delta E \cdot i$  maximal wird<sup>166</sup> (s. Abb. 5.4).

## 5.2. Fotooxidation von $\text{SO}_4^{2-}$ an $\text{WO}_3$

Wie oben beschrieben wurde, oxidierte in der Anwesenheit von  $\text{SO}_4^{2-}$  nur ein Teil der Valenzbandlücken  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{O}_2$ . Im Gegensatz zur Fotoelektrolyse in  $\text{HClO}_4$  entstand während der Bestrahlung mindestens ein Produkt, das  $\text{I}^-$  zu  $\text{I}_3^-$  zu oxidieren vermochte. Ebenso beobachteten Kung et al.<sup>48f</sup>, dass sich unter Beleuchtung von  $\text{WO}_3$ -Einkristallen in  $0.2\text{M H}_2\text{SO}_4$  ein Produkt bildete, das durch  $\text{I}^-$  reduzierbar war. Daraus schlossen die Autoren auf eine Oxidation von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Als weitere Alternativen zur  $\text{O}_2$ -Bildung bieten sich die Produktion von  $\text{O}_3$  oder die Oxidation von  $\text{SO}_4^{2-}$  zu  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  oder  $\text{SO}_5^{2-}$  an. Tests auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{TiCl}_4$  (vgl. S. 30) verliefen negativ. Zudem haben wir oben gezeigt (S. 48), dass sich die Fotoströme in Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhöhten, was auf eine effiziente Fotooxidation von  $\text{H}_2\text{O}_2$  hindeutet.  $\text{O}_3$  konnte als Reaktionsprodukt ausgeschlossen werden, da die Analyseergebnisse mit  $\text{I}^-$  unabhängig davon waren, ob die Messlösung vor der Analyse mit  $\text{Ar}$  gespült worden war oder nicht.

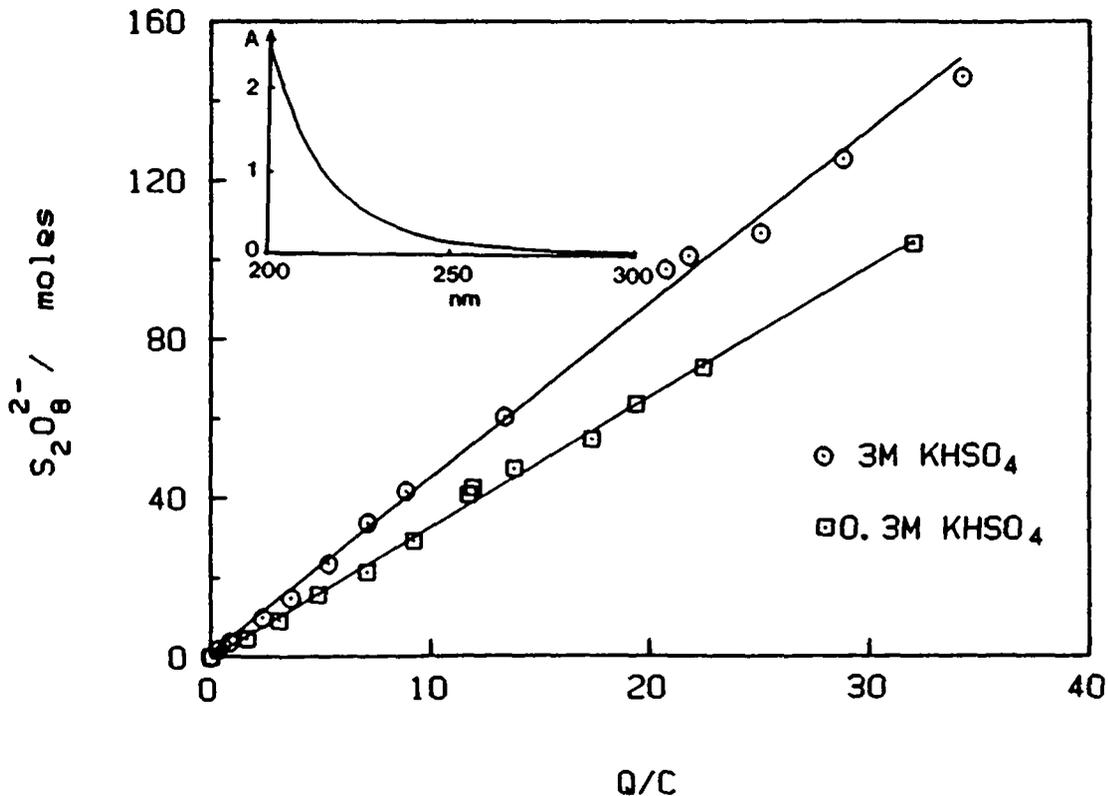
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  wurde qualitativ durch die Quenchreaktion (3.4) von angeregtem  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  und über die Oxidationsreaktion von  $\text{Ni}(\text{II})$  zu  $\text{Ni}(\text{IV})$  (s. S. 29) nachgewiesen. Während die Konzentration des durch Fotoelektrolyse von  $3\text{M KHSO}_4$  gebildeten Produktes innerhalb eines Monats von  $7.7\text{mM}$  auf  $5.1\text{mM}$  abnahm (bestimmt durch Iodometrie), zersetzte es sich in Anwesenheit von  $4 \cdot 10^{-4}\text{ M Ag}^+$  vollständig innerhalb von 2 Stunden. Bekanntlich beschleunigt  $\text{Ag}^+$  Oxidationen mit  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ <sup>172</sup>, da intermediär  $\text{Ag}(\text{II})$  gebildet wird  $[\text{E}^\circ(\text{Ag}(\text{II})/\text{Ag}(\text{I}))=1.99\text{V vs. NHE}]$ <sup>109</sup>. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Oxidation verläuft mit  $\text{Ag}(\text{II})$  rascher als mit  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ <sup>172a</sup>.

Da die beschriebenen Reaktionen prinzipiell auch mit  $\text{SO}_5^{2-}$  möglich sind, wollen wir die  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Hypothese durch das folgende Experiment erhärten: Eine  $\text{WO}_3$ -Elektrode (puratronic,  $0.5\text{cm}^2$ ) wurde in  $20\text{ ml } 2.5\text{M KHSO}_4$  Lösung bei  $0.8\text{V vs. SCE}$  bestrahlt. Während der Fotostrom ( $4.3\text{mA/cm}^2$ ) während 24 Stunden praktisch konstant blieb, fiel er danach in-

nerhalb von 3 Stunden auf 0, da sich in der Zelle und an der Elektrodenoberfläche weisse Kristalle niedergeschlagen hatten. Insgesamt flossen 203C durch die Zelle, was bei quantitativer  $\text{H}_2\text{O}$ -Oxidation 13.4ml  $\text{O}_2$  entsprechen würde ( $20^\circ\text{C}$ , 720Torr). Hingegen konnten durch Volumetrie nur 1.8ml  $\text{O}_2$  nachgewiesen werden. Die Elektrode wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  abgespült und an der Luft getrocknet. Durch Auflösen der 7mg schweren Kristallkruste auf der Elektrode in 10ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurde das in Abbildung 5.3 gezeigte Spektrum erhalten, das identisch mit dem Spektrum von 70mg  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 100ml  $\text{H}_2\text{O}$  war. Im Gegensatz zu  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  kristallisiert  $\text{SO}_5^{2-}$  nur unter eng begrenzten Zusammensetzungen der Lösung als Tripelsalz  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  ("Caroat")<sup>173</sup>.

Der an  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  gesättigte Elektrolyt zeigte das für  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  in 2.5M  $\text{KHSO}_4$  charakteristische Spektrum. Die Konzentration am Ende des Experimentes wurde zu  $1.9 \cdot 10^{-2}\text{M}$  bestimmt. Aus der Löslichkeit von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in  $\text{H}_2\text{O}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) von 0.20M<sup>109</sup> berechnet sich das Löslichkeitsprodukt zu  $0.04\text{M}^2$ . Daraus schätzen wir die Löslichkeit von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 2.5M  $\text{KHSO}_4$  zu  $1.6 \cdot 10^{-2}\text{M}$  ab, was recht gut mit der spektroskopisch bestimmten Endkonzentration übereinstimmt. Somit wurden während der Fotoelektrolyse 103mg  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  akkumuliert. Zusammen mit dem auf der Elektrode und in der Zelle angesammelten Festkörper (der nicht abfiltriert, gewaschen und gewogen wurde) schätzten wir eine totale Menge von mindestens 130mg ab, was einer Ladung von 93C entspricht. Somit konnte eine Stromausbeute für  $\text{SO}_4^{2-}$ -Oxidation von ~50% nachgewiesen werden. Es muss jedoch festgehalten werden, dass unsere Zelle eher für Kurzzeitexperimente als für Elektrolysen über Tage hinweg konzipiert wurde. So wurde festgestellt, dass ein Teil des Persulfates durch die Glasfritten in die Gefässe für die Gegen- und die Referenzelektrode diffundierte. Da eine praktische Anwendung der hier beschriebenen fotoassistierten Elektrolyse von  $\text{SO}_4^{2-}$  vorläufig eher für Hobbybastler oder begeisterte Anhänger "alternativer" Energiequellen als für die Industrie in Frage kommt, unternahmen wir keine Anstrengungen, die Zellgeometrie zu verbessern. Wir beschränken uns darauf, am Schluss dieses Unterkapitels eine geeignetere Zellkonstruktion vorzuschlagen.

Potentiostatisch kontrollierte Fotoelektrolysen wurden auch an "Fluka"-Elektroden durchgeführt. Abbildung 5.3 zeigt, dass die  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Menge, die durch Umsetzen mit  $\text{I}^-$  und Spektrofotometrie<sup>101</sup> bestimmt worden ist, linear mit der geflossenen Ladung ansteigt. Aus den Steigungen ergibt sich, dass in 3M  $\text{KHSO}_4$  ( $\text{pH} \approx 0.7$ )<sup>139</sup> 85% und in 0.3M

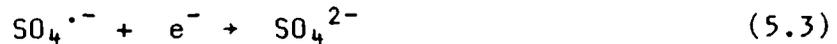


**Abbildung 5.3:** Fotoassistierte Elektrolyse von  $\text{KHSO}_4$  (3M und 0.3M) an  $\text{WO}_3$  (Fluka) bei  $E=0.8\text{V}$  vs.SCE.  $j_{\text{ph}}=0.4\text{--}0.6\text{mA/cm}^2$ .  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Menge in Abhängigkeit von der elektrischen Ladung.  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  wurde jodometrisch durch die Entnahme von  $200\mu\text{l}$ -Proben von anfänglich  $30\text{ml}$  bestimmt, wobei für die Entnahme von Ladungsäquivalenten korrigiert wurde. Oben links ist das Spektrum der weissen Kristalle, die sich an einer  $\text{WO}_3$ -Elektrode während der Fotoelektrolyse absetzten, gezeigt ( $7\text{mg}$  in  $10\text{ml}$   $\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\text{cm}$ -Küvette).

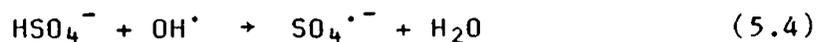
$\text{KHSO}_4$  ( $\text{pH}\approx 1.3$ )<sup>139</sup> 64% des Stromes einer  $\text{SO}_4^{2-}$ -Oxidation entsprechen. Diese Werte sind etwas höher als die durch direkte UV-Spektroskopie von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  bestimmte Effizienz von  $\sim 50\%$ . Möglicherweise zersetzt sich ein Teil des Persulfates zu  $\text{HSO}_5^-$  [ $E^\circ(\text{HSO}_5^-/\text{HSO}_4^-) = 1.82\pm 0.03\text{V}$  vs.NHE]<sup>174</sup>, das ebenso wie  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$   $\text{I}^-$  oxidiert. In  $0.3\text{M}$   $\text{KHSO}_4$  wurde mit der Clark-Elektrode eine Stromausbeute für  $\text{O}_2$ -Entwicklung von 24% bestimmt. Die fehlenden 12% in der Produktebilanz zeigen die Grenzen unserer analytischen Methoden und sind möglicherweise auf eine partielle thermische Zersetzung von  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  oder auf die Diffusion von  $\text{O}_2$  in die Gasphase zurückzuführen.

Der Einfluss von  $\text{pH}$  und  $[\text{SO}_4^{2-}]$  auf die  $\text{H}_2\text{O}$ -Oxidation ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Da  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $\text{pH}=0$  ( $E^\circ=1.23\text{V}$  vs.NHE) thermodynamisch wesentlich leichter oxidierbar ist als  $\text{SO}_4^{2-}$  [ $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}) = 1.94\text{V}$ ,  $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}+2\text{H}^+/2\text{HSO}_4^-) = 2.06\text{V}$ ]<sup>174</sup>, muss eine kinetische Hem-

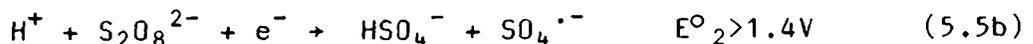
mung für die  $\text{H}_2\text{O}$ -Oxidation, bei der 4 Elektronen zu übertragen sind, vorliegen. Die Lochtransferrate wird gemäss (2.9c) durch die Überlappung der besetzten elektronischen Zustände der reduzierten Form  $\text{D}^{\text{red}}$  mit der Valenzbandkante  $\tilde{E}_V$  bestimmt. Aus  $E_{fb}(\text{pH}=0) \approx 0.50\text{V}$  vs. NHE (S.58) und  $\tilde{E}_G = 2.5\text{eV}$  (S.65) ergibt sich  $E_V \approx 3.0\text{V}$ . Die neueste Abschätzung für das Standardpotential von  $\text{OH}^\bullet/\text{OH}^-$  liegt bei  $1.77\text{V}$  vs. NHE<sup>175</sup>. Somit ergibt sich das  $\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$ -Potential bei  $\text{pH}=0$  zu  $2.6\text{V}$ . Auch die Oxidation von  $\text{SO}_4^{2-}$  erfolgt in mehreren Schritten. An beleuchteten p-GaP-Elektroden führt die Reduktion von  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  zum Radikal  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , das oxidierend genug ist, um Löcher ins Valenzband zu injizieren und somit zu einer Stromverdoppelung (vgl. S.50) zu führen<sup>176</sup>. In der gleichen Arbeit schätzte Memming<sup>176</sup> das Standardpotential für die Einelektronenoxidation von  $\text{SO}_4^{2-}$  (5.3) aus der Reduktion von  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  an rückwärtspolarisiertem, unbeleuchtetem p-GaP zu rund  $3.4\text{V}$



vs.NHE ab. Dieser Wert muss mit Vorsicht verwendet werden, da die Injektionsrate von Löchern ins Leitungsband<sup>176</sup> von p-GaP nicht nur vom Redoxpotential  $E^\circ(\text{2SO}_4^{\bullet-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$  sondern auch von der Reorganisationsenergie  $\lambda$  abhängt. Aus der Tatsache, dass die  $\text{OH}^\bullet$ -Radikale in  $0.4\text{M}$



$\text{H}_2\text{SO}_4$  gemäss (5.4) abreagieren<sup>177</sup> ( $k = 7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  für  $0.1 < \text{pH} < 2$ ), schliessen wir jedoch, dass:



Nun muss aber auch berücksichtigt werden, dass Ionen oder Radikale prinzipiell an der Oxidoberfläche adsorbieren können und dass dadurch die Redoxpotentiale verschoben werden. Es ist daher schwierig, sich ein exaktes Bild von der Thermodynamik an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche zu verschaffen.

Mit steigendem pH verschieben sich die Bänder mit  $59\text{mV}$  pro pH-Einheit zu negativeren Potentialen (s.Tabelle 4.2). Da sich aber auch das  $\text{OH}^\bullet/\text{OH}^-$ -Potential pro pH-Einheit um den gleichen Betrag erniedrigt, ändert sich die energetische Situation für die  $\text{H}_2\text{O}$ -Oxidation kaum. Andererseits hängt  $E^\circ_1(\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{HSO}_4^-)$  gemäss (5.6) vom pH ab, wobei  $K =$

$1.2 \cdot 10^{-2} M^{109}$  die Dissoziationskonstante von  $HSO_4^-$  ist und  $[SO_4^{2-}]_{tot} = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$ . Somit hängt  $E_1$  mit zunehmendem pH immer weniger von  $[H^+]$  ab, so dass bei höherem pH die Triebkraft der Löcher für die  $SO_4^{2-}$ -Oxidation abnimmt. Diese Interpretation wird durch die experimentellen Befunde (Abb.5.2a) unterstützt.

$$E_1 = E_1^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[H^+][SO_4^-]}{[HSO_4^-]} = E_1^0 + 0.059 \cdot \log \frac{([H^+] + K)[SO_4^-]}{[SO_4^{2-}]_{tot}} \quad (5.6)$$

Die Produktion von  $S_2O_8^{2-}$  ist vom Gesichtspunkt einer Energiespeicherung wesentlich interessanter als die Erzeugung von  $O_2$ . Persulfat wird unter anderem als Starter für zahlreiche Polymerisationen, zum Ätzen von gedruckten Schaltungen und als Oxidationsmittel in fotografischen Farbfixierbädern verwendet <sup>173</sup>. Die Fotooxidation von  $SO_4^{2-}$  an  $WO_3$  könnte in Kombination mit einer  $O_2$ -reduzierenden Kathode <sup>178</sup> und allenfalls einer Membrane zur Konstruktion einer **fotosynthetischen Zelle** ausgenutzt werden. Durch die Reduktion von  $O_2$  zu  $H_2O_2$  (5.7) oder zu  $H_2O$  (5.8) und gleichzeitiger Persulfat-Bildung könnten bis zu 1.38eV oder 133kJ/mol in Form von chemischer Energie gespeichert werden. Die Leistungsabgabe einer solchen Zelle kann aus der

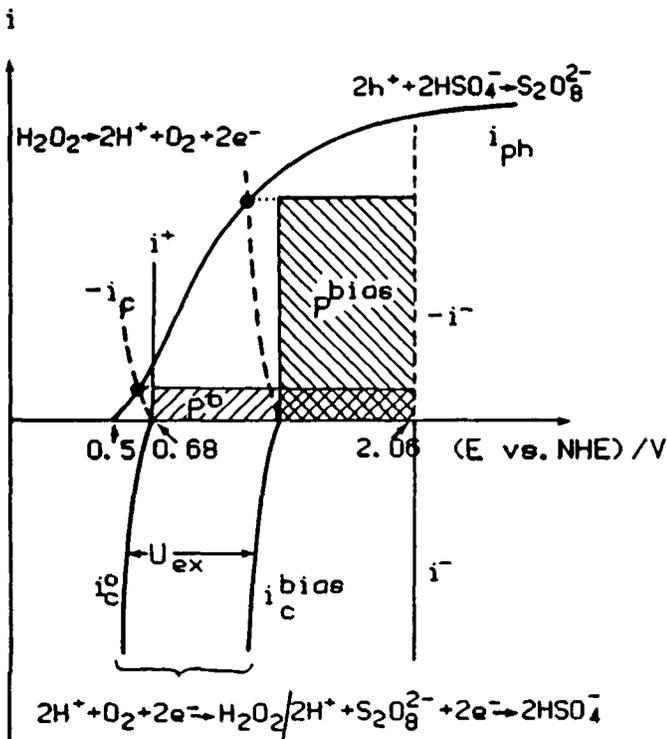
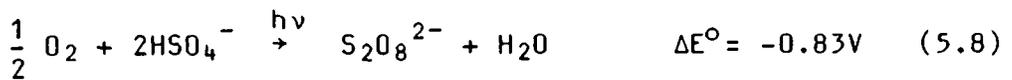
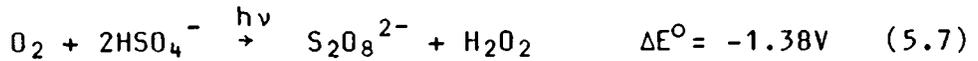


Abbildung 5.4:

Graphische Bestimmung der Leistungsabgabe (in Form von chemischen Produkten) einer fotosynthetischen  $WO_3$ -Zelle anhand der schematisierten  $i/E$ -Kurven.  $p^0$ ,  $p^{bias}$ : ohne, bzw. mit externer Spannungsquelle. "Laden": Reaktion (5.7) bei  $pH=0$ . "Entladen":  $i^-$ ,  $i^+$  an idealisierten Elektroden mit  $\eta=0$ .

Charakteristik der  $\text{WO}_3$ -Fotoanode ( $i_{\text{ph}}$ ) und der Dunkelstromkennlinie ( $i_c$ ) der Kathode bestimmt werden. In Abbildung 5.4 sind die Strom/Spannungs-Kurven schematisch für die Zellreaktion (5.7) dargestellt.

$i_c$  hängt von der Zellkinetik, vom Massentransport und der Grösse der Gegenelektrode ab. Bei geschlossenem Stromkreis ohne äussere Spannungsquelle ergibt sich der Zellstrom aus der Bedingung  $i = i_{\text{ph}} = -i_c$  und die Leistung  $P$  aus  $i \cdot |\Delta E^\circ|$ , wenn man annimmt, dass die chemischen Produkte in einer "idealen" Brennstoffzelle (100% Wirkungsgrad) in Elektrizität zurückverwandelt werden ( $i^+$  und  $i^-$  in Abb.5.4). Durch eine zusätzliche Spannungsquelle  $U_{\text{ex}}$  kann der Zellstrom erhöht werden, so dass die effektiv gewonnene Leistung durch  $i \cdot (|\Delta E^\circ| - U_{\text{ex}})$  gegeben ist.  $U_{\text{ex}}$  soll stets so gewählt werden, dass  $P$  maximal wird<sup>166</sup>.

Der obere Teil von Abbildung 5.5 zeigt, wie eine fotosynthetische Zelle realisiert werden könnte. Der Elektrolyt, der wie bei der industriellen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Oxidation<sup>178</sup> aus einer konzentrierten Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besteht, wird im Vorratsgefäss solar vorgeheizt und strömt dann durch ein regulierbares Ventil in die planare Zelle.

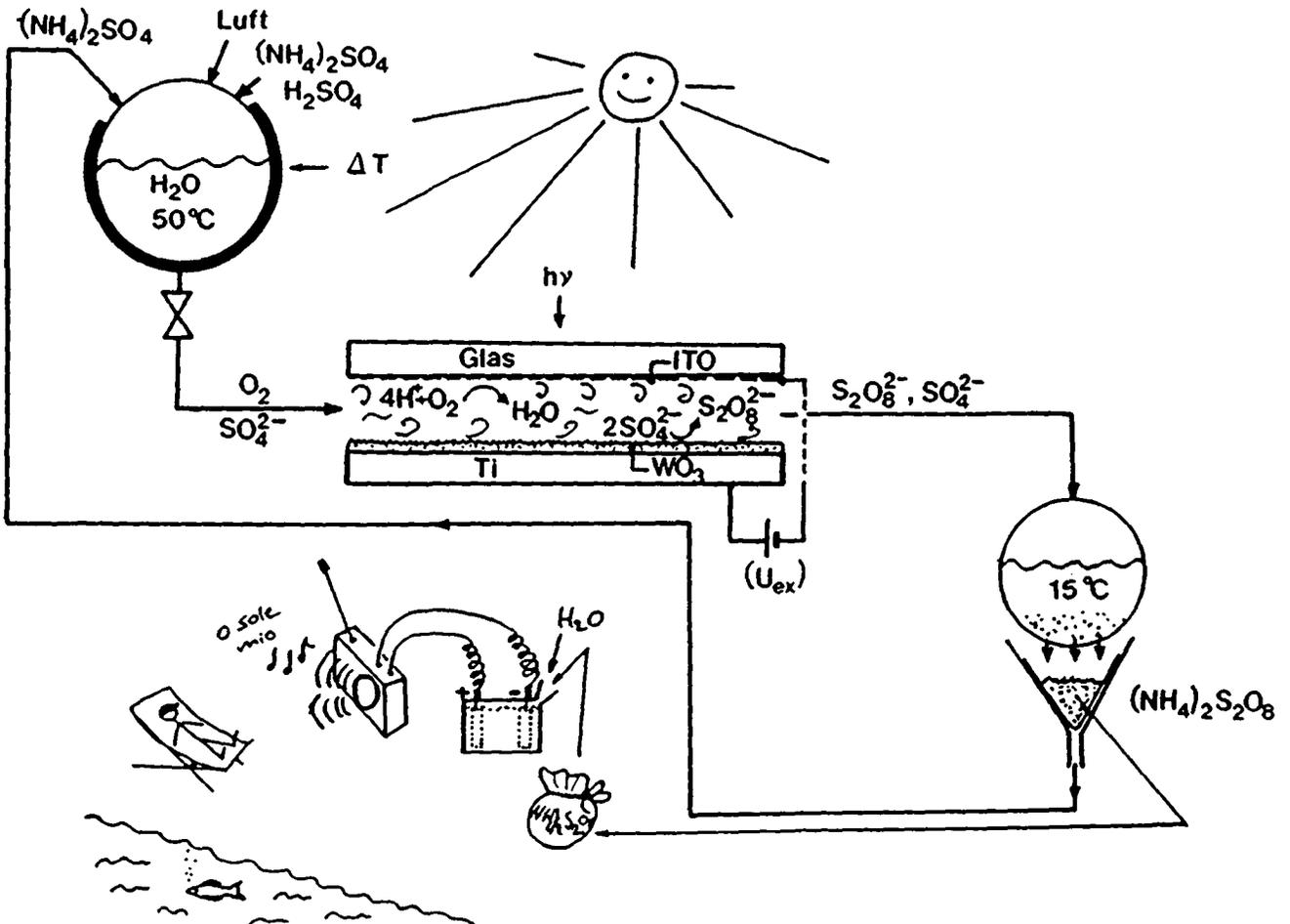


Abbildung 5.5: Ausflug ins Persulfatland...

Als Kathode und gleichzeitig als Abdeckung dient eine Glasplatte, die auf einer Seite durch Indium-Zinn-Oxid (ITO) elektrisch leitend gemacht wurde. ITO kann prinzipiell mit verschiedenen semitransparenten Elektrokatalysatoren beschichtet werden. Die Fotoanode besteht aus polykristallinem  $\text{WO}_3$ , das auf Ti oder allenfalls auf einen kostengünstigeren Träger aufgebracht wurde. Der Abstand Anode/Kathode soll so gewählt werden, dass sich ein Optimum von Massentransport (und damit Stoffumsatz) und geringer Pumpleistung ergibt. Die externe Spannungsquelle wird gemäss Abbildung 5.4 auf Leistungsmaximierung geregelt. Wie im industriellen Prozess würde der Elektrolyt unter Vakuum (solar betriebene Pumpe) abgekühlt und das auskristallisierte  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  abfiltriert.

Das Hauptproblem für Persulfat als Energiespeicher ist die hohe Überspannung<sup>179</sup>, die erforderlich ist, um ein Elektron auf die zweifach negativ geladene Spezies zu übertragen. Zwar wurde eine  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Mg}$ -Batterie ( $\Delta E^0=4.4\text{V}$ ) entwickelt<sup>180</sup>, die trocken über Jahre gelagert werden kann und bei Bedarf mit Wasser (Leitungs-, See- oder Meerwasser) aktiviert wird. Als Kathodenmaterial wurde ein Graphitgewebe verwendet. Die Zellspannung liegt bei 1.7 bis  $>2\text{V}$ , wobei die Mg-Anode aufgebraucht wird. Bevor jedoch nicht Materialien für eine effizientere  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Reduktion gefunden sind, bleibt der Ausflug ins "Persulfatland" (Abb.5.5) nichts als Phantasterei.

Um wieder zur "seriösen" Wissenschaft zurückzukehren, wollen wir zusammenfassend festhalten, dass in unserer Arbeit die Oxidation von  $\text{SO}_4^{2-}$  an beleuchtetem  $\text{WO}_3$  zum erstenmal beschrieben wurde<sup>51</sup>. Zuvor beobachteten Gerstner et al.<sup>181</sup>, dass  $\text{SO}_4^{2-}$  an  $\text{n-TiO}_2$  gegen Fotokorrosion in saurer Lösung stabilisiert. Diese Autoren schlossen daraus auf einen Transfer von Löchern auf  $\text{SO}_4^{2-}$  und auf eine Fotooxidation zu  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , ohne irgendwelche Reaktionsprodukte nachgewiesen zu haben. Unsere Arbeit ist ein Beispiel dafür, dass die Chemie an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche noch viele Geheimnisse birgt und dass Produktanalysen ein erster Weg zum Verständnis des Reaktionsmechanismus sein können.

### 5.3. Diverse Fotooxidationsprozess an $\text{WO}_3$

Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit untersuchten Fotoreaktionen an  $\text{WO}_3$  und die Stromausbeuten  $\eta$  in Abhängigkeit von der Konzentration des Elektronendonors, vom pH, vom Elektrodenpotential und von der Stromdichte. Die Oxidation von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$

TABELLE 5.1: Fotooxidationen an  $\text{WO}_3$ -Elektroden

| Donor                                 | $c_{\text{red}}$ (M)   | pH                               | E (V, vs. SCE) | j (mA/cm <sup>2</sup> ) | Reaktions-<br>produkt 1     | $\eta_1$          | Reaktions-<br>produkt 2     | $\eta_2$ |
|---------------------------------------|--|----------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|----------|
| $\text{H}_2\text{O}$                  | 55.6 a)  | 1-5.5                            | 0.7-1.0        | 0.5-1.0                 | $\text{O}_2$                | Abb. 5.2          | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ | -        |
|                                       | 55.6   | 0.1M $\text{HClO}_4$             | 0.8            | 2.4-0.8                 | $\text{O}_2$                | 81%               | -                           | -        |
| $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{HSO}_4^-$ | $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}} =$<br>0.01-1.0M<br>3M $\text{KHSO}_4$<br>0.3M $\text{KHSO}_4$<br>2.5M $\text{KHSO}_4$ | 1-5.5                            | 0.7-1.0        | 0.5-1.0                 | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ | Abb. 5.2          | $\text{O}_2$                | Abb. 5.2 |
|                                       |  | $\approx 0.7$                    | 0.8            | 0.6-0.4                 | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ | 85% b)            | $\text{O}_2$                | -        |
|                                       |  | $\approx 1.3$                    | 0.8            | 0.6-0.4                 | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ | 64% b)            | $\text{O}_2$                | 24%      |
|                                       |  | $\approx 0.8$                    | 0.8            | 4.3                     | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ | $\approx 50\%$ a) | $\text{O}_2$                | 14%      |
| $\text{Cl}^-$                         | 1M $\text{HCl}$  | 0                                | 0.5-0.6        | 0.45-0.6                | $\text{Cl}_2$               | 76±6%             | -                           | -        |
| $\text{Br}^-$                         | 1M $\text{HBr}$  | 0                                | 0.5-0.6        | 0.5-0.6                 | $\text{Br}_2$               | 84±8%             | -                           | -        |
| $\text{Fe}^{2+}$                      | $4 \cdot 10^{-4}$ M -<br>$5 \cdot 10^{-3}$ M   | 2<br>$10^{-2}$ M $\text{HClO}_4$ | 0.3-0.5        | 0.15-1.4                | $\text{Fe}^{3+}$            | Abb. 5.6          | $\text{O}_2$                | -        |
| $\text{Ce}^{3+}$                      | $5 \cdot 10^{-3}$ M  | 0<br>(1M $\text{HNO}_3$ )        | 0.8            | 0.35                    | $\text{Ce}^{4+}$            | 56%               | $\text{O}_2$                | -        |

a)  $\text{SO}_4^{2-}$ -haltiger Elektrolyt

b) bestimmt durch Iodometrie

c) bestimmt durch UV-Spektroskopie von  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Lösungen

wurde schon unter 5.1. und 5.2. behandelt. Im folgenden wollen wir die Reaktionen von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Ce}^{3+}$  mit den Valenzbandlöchern von  $\text{WO}_3$  etwas näher betrachten.

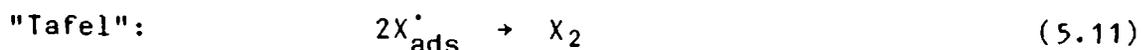
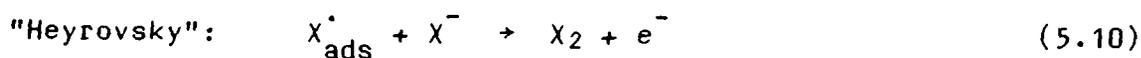
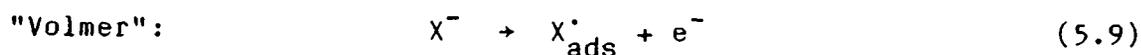
### 5.3.1. Oxidation von $\text{Cl}^-$ und $\text{Br}^-$

Die Fotooxidation von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  an n-Halbleitern wurde von zahlreichen Autoren beschrieben (u.a. <sup>50b,9,75a,b,170a</sup>). Hier wollen wir nur einige für unsere Arbeit relevante Studien erwähnen. Gerrard<sup>50b</sup> bestimmte iodometrisch an beleuchteten  $\text{WO}_3$ -Elektroden eine praktisch quantitative Bildung von  $\text{Cl}_2$  in 1N HCl. Währenddessen war in 1M KCl (pH=6) die Stromausbeute für Oxidationsprodukte von  $\text{Cl}^-$  "geringer" (keine quantitative Angabe). Tamura et al. <sup>50g</sup> beschrieben in ihrer eleganten Studie an rotierenden Ring-Scheiben-Elektroden die Fotooxidation von  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{Cl}^-$  an  $\text{TiO}_2$  in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential, der Lichtintensität, der Halogenidkonzentration, vom pH-Wert und von der Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode. In der gleichen Arbeit verglichen die Autoren die Fotooxidation von  $\text{Br}^-$  an  $\text{TiO}_2$  mit Messungen an  $\text{WO}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die Faraday'sche Effizienz für  $\text{Br}_2$ -Entwicklung an  $\text{WO}_3$  war im untersuchten Bereich von pH 2-6 signifikant höher als an  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . In  $10^{-4}\text{M}$  KBr (pH=2) wurde an polykristallinem  $\text{WO}_3$  eine Stromausbeute von ~86% bestimmt. Moser und Grätzel<sup>75b</sup> wiesen durch Laser-Blitzfotolyse an  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden die Bildung von  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  und  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  [ $E^\circ(2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2^{\cdot-})=2.3\text{V}$ ,  $E^\circ(2\text{Br}^-/\text{Br}_2^{\cdot-})=1.7\text{V}$  vs.NHE) nach, wobei die Ausbeuten an  $\text{X}_2^{\cdot-}$  mit abnehmendem pH anstiegen. All diese Arbeiten zeigen, dass an oxidischen Halbleitern die Halogenidoxidation vor allem in saurem Medium gegenüber der  $\text{H}_2\text{O}$ -Oxidation bevorzugt wird. Der gleiche Trend wurde unter 5.2. für die  $\text{HSO}_4^-$ -Oxidation beobachtet und durch die mit abnehmendem pH steigende Triebkraft der Valenzbandlöcher für pH-unabhängige Reaktionen erklärt.

Bereits unter 4.2.4a) wurde erwähnt, dass sich die Elektron/Loch-Rekombination durch Zugabe von  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{Br}^-$  verringert, was durch eine gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$  erhöhte Lochtransferrate auf Halogenide erklärt werden kann. Tatsächlich war nach kurzer Bestrahlung von  $\text{WO}_3$  in 1N HCl oder 1N HBr unter potentiostatischen Bedingungen der stechende  $\text{Cl}_2$ - beziehungsweise der unangenehme  $\text{Br}_2$ -Geruch feststellbar, und die Lösung färbte sich im Falle von  $\text{Br}^-$  nach längerer Belichtung braun. Durch Zugabe von  $\text{I}^-$  am Ende des Experimentes wurden die Lösungen gelb.

Spektrofotometrie ergab, dass bei pH=0  $\text{Cl}^-$  zu 76% und  $\text{Br}^-$  zu 84% oxidiert wurde. Dabei wurden die Messungen nicht für den Verlust in die Gasphase korrigiert.

Halogenidoxidationen ( $X=\text{Cl}, \text{Br}$ ) werden normalerweise in 3 Elementarreaktionen zerlegt <sup>182</sup>:



Die Bromidoxidation an Platinelektroden ist mit einem Volmer/Heyrovsky- oder einem Volmer/Tafel-Mechanismus vereinbar, wobei (5.9) als geschwindigkeitslimitierender Schritt bestimmt wurde <sup>182</sup>. Die Standardpotentiale für die Prozesse (5.12) und (5.13) wurden von Berdnikov <sup>183</sup> übernommen, beziehungsweise aus  $E^\circ (2\text{Br}^-/\text{Br}_2^{\cdot-})$  <sup>75b</sup> und der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion  $\text{Br}^\bullet + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2^{\cdot-}$  [ $K=(2.2 \pm 1) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ ] <sup>184</sup> berechnet. Somit sind die Standardpotentiale für die ein-elektronische Oxidation von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bei pH=0 (2.6V) praktisch identisch. Wie jedoch unter 5.2. festgehalten wurde, ist die Stabilisierung der Radikale durch Adsorption schwierig abzuschätzen. Die effiziente Konkurrenz von  $\text{Cl}^-$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  für Valenzbandlücken scheint jedoch eher kinetisch als thermodynamisch bedingt zu sein.

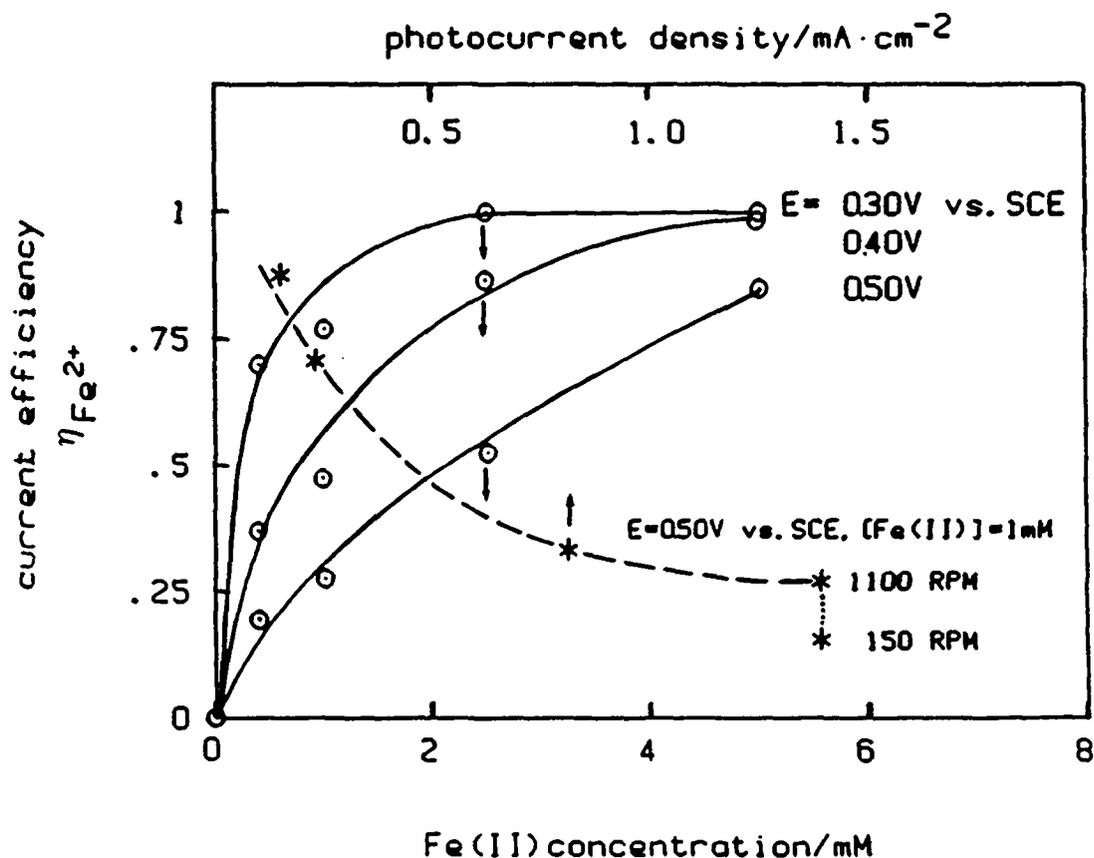


An und für sich sind Halogene interessante chemische Speichermedien, da sie sich in  $\text{H}_2/\text{X}_2$ -Brennstoffzellen mit Wirkungsgraden bis zu 88% in Elektrizität umwandeln lassen <sup>185</sup>. Allerdings ist die solare Effizienz an  $\text{WO}_3$  aufgrund der relativ hohen Bandlücke von 2.5eV gering. Während die Valenzbandkante bei pH=0 bei 3.0V vs.NHE liegt, betragen die Standardpotentiale 1.36V ( $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ ) und 1.09V ( $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ ). Das heisst, dass mindestens 1.6 bis 1.9V als Überspannung verloren werden. Wesentlich aussichtsreicher erscheinen Fotooxidationen von  $\text{Cl}^-$  <sup>37b,c</sup> und  $\text{Br}^-$  <sup>185</sup> an Si-Heterokontakten, da die Bandlücke von Si mit 1.1eV nahezu ideal für solare Anwendungen ist.

### 5.3.2. Oxidation von $\text{Fe}^{2+}$

Im Zusammenhang mit der Fotoreaktion (1.5) an beleuchteten  $\text{WO}_3$ -Teilchen (Kapitel 7.3.) interessierten wir uns sowohl für die Elementarprozesse der  $\text{Fe}^{3+}$ -Reduktion als auch für die Konkurrenz der gemäss (1.5) entstehenden  $\text{Fe(II)}$ -Ionen mit  $\text{H}_2\text{O}$  für Valenzbandl cher. Mills et al.<sup>74b</sup> stellten fest, dass die  $\text{O}_2$ -Produktion in beleuchteten  $\text{WO}_3$ -Suspensionen mit zunehmender Beleuchtungszeit und  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration abnimmt, was eine effiziente Fotooxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  vermuten lässt.

Im folgenden wollen wir die Konkurrenz zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  für fotoerzeugte Löcher unter potentiostatischen Bedingungen untersuchen. Die Bildung von  $\text{Fe}^{2+}$  wurde polarographisch an einer kleinen  $\text{RuO}_2$ -



**Abbildung 5.6:** Potentiostatische Fotooxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  an einer  $\text{WO}_3$ -Elektrode (puratronic) in  $0.01\text{M HClO}_4$ ,  $0.1\text{M KNO}_3$ . Einfluss von  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $E$ , Lichtintensität und Rührgeschwindigkeit auf die Stromausbeute für die  $\text{Fe}^{2+}$ -Oxidation. Das gefilterte Licht (BG18, Corning CS5-57,  $\lambda > 400\text{nm}$ ) einer  $450\text{W Xe}$ -Lampe wurde auf die Elektrode fokussiert. Die Lichtintensität  $I = 120\text{mW/cm}^2$  entspricht einem polychromatischen Photonenfluss von  $4.7 \cdot 10^{-7} \text{ E s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ , der durch Integration über das Lampen- und das Filterspektrum erhalten wurde. Für  $E = 0.5\text{V}$  wurde  $I$  durch Graufilter variiert.  $V = 1.5\text{ml}$ .

Elektrode ( $A \approx 1 \text{ mm}^2$ ) bestimmt. Abbildung 5.6 zeigt, dass die Fotostromausbeute  $\eta$  für die  $\text{Fe}^{2+}$ -Oxidation mit steigendem  $[\text{Fe}^{2+}]$  und mit abnehmender Lichtintensität (bzw. niedrigerem Fotostrom) anwächst. Bei konstanter Lichtintensität führten negativere Elektrodenpotentiale zu kleineren Fotoströmen und zu effizienterer  $\text{Fe}^{2+}$ -Oxidation. Ebenso wurde die Bildung von  $\text{Fe}^{3+}$  durch stärkere Rührung begünstigt. Die Potentiale wurden genügend negativ gewählt ( $< 0.5 \text{ V vs. SCE}$ ), so dass keine anodischen Dunkelströme infolge Elektroneninjektion von  $\text{Fe}^{2+}$  ins Leitungsband auftraten (vgl. 6.4.4.).

Ein analoges Verhalten wurde an beleuchteten  $\text{TiO}_2$ -Elektroden in wässrigen  $\text{Cl}^-$ -,  $\text{Br}^-$ - und  $\text{I}^-$ -Lösungen beobachtet<sup>509</sup>. Die Autoren erklärten die Abhängigkeit der Stromausbeute für die Halogenidoxidation von der Lichtintensität und der Kreisfrequenz  $\omega$  ihrer rotierenden Ring/Scheibenelektroden durch den Massentransport der reduzierten Spezies an die Elektrodenoberfläche, wobei der diffusionskontrollierte Grenzstrom durch die Levich-Gleichung (6.4) gegeben ist. Die Rührung an einer planaren Elektrode mit einem rotierenden Magnetstäbchen (1100 RPM) ist wesentlich schlechter quantitativ zu erfassen. Der Diffusionsstrom kann durch Gleichung 5.14 ausgedrückt werden, wobei  $c$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) die Konzentration der elektroaktiven Spezies und  $k_{\text{diff}}$  die Ge-

$$j_{\text{diff}} = F \cdot k_{\text{diff}} \cdot c \quad (5.14)$$

schwindigkeitskonstante für den Massentransport ist. Nehmen wir den einfachen Fall an, dass lediglich die Fotooxidation der Spezies (i) durch den Massentransport limitiert ist, während die anderen konkurrierenden Oxidationen wesentlich langsamer ablaufen, so gilt für  $\eta_i \ll 1$ :

$$\eta_i \approx \frac{j_{\text{diff}}^i}{j_{\text{ph}}} = \frac{F \cdot k_{\text{diff}}^i \cdot c_i}{j_{\text{ph}}} \quad (5.15)$$

Abbildung 5.7 zeigt, wie  $\eta$  anfänglich nahezu linear mit  $[\text{Fe}^{2+}]/j_{\text{ph}}$  ansteigt, um dann für  $c/j_{\text{ph}} > 10 \text{ M}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$  den Grenzwert von 1 zu erreichen. Aus der Anfangssteigung von  $0.358 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ M}^{-1}$  berechnet sich  $k_{\text{diff}} = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ . Dieser Wert entspricht rein formal den Massentransportbedingungen an einer rotierenden Scheibenelektrode, deren Drehzahl 860 RPM beträgt (aus  $D_{\text{Fe}^{2+}} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>186</sup> und  $\nu_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>109</sup>). Diese Analyse zeigt, dass  $\text{Fe}^{2+}$  an  $\text{WO}_3$  quantitativ fotooxi-

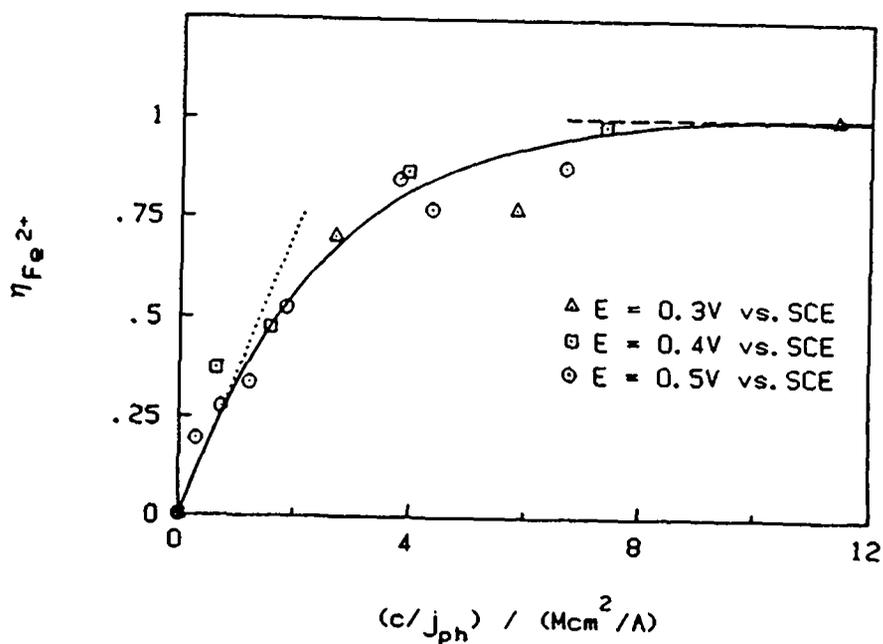


Abbildung 5.7:  $\eta_{\text{Fe}^{2+}}$  vs.  $c_{\text{Fe}^{2+}}/j_{\text{ph}}$ . Die Daten wurden von Abbildung 5.6 übernommen.

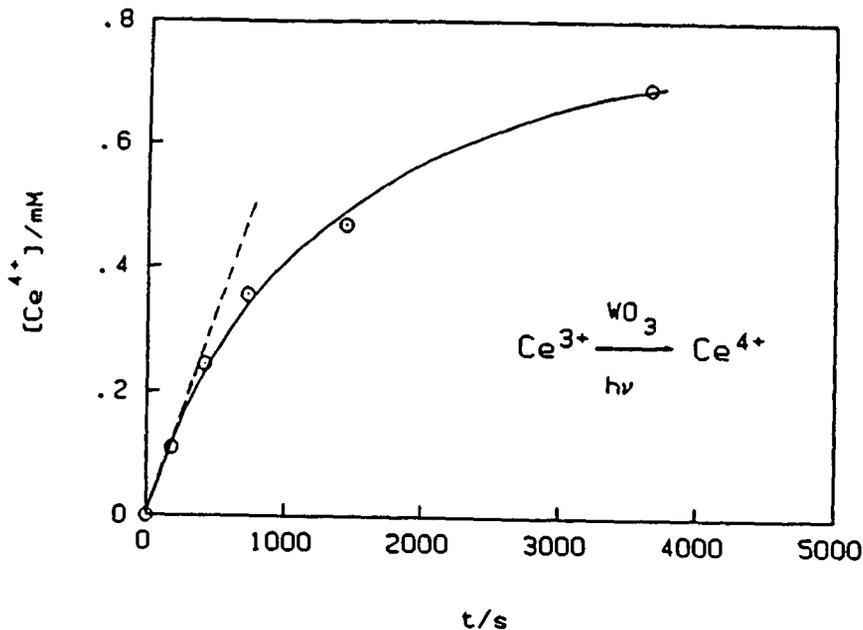
diert wird, wenn der Nachschub von Fe(II) an die Elektrodenoberfläche gewährleistet ist und dass der Lochtransfer auf  $\text{Fe}^{2+}$  mit einer Geschwindigkeitskonstanten von  $\gg 4 \cdot 10^{-3}$  cm/s erfolgt.

### 5.3.3. Oxidation von $\text{Ce}^{3+}$

Vom thermodynamischen Standpunkt aus ist es nicht erstaunlich, dass bei pH=0  $\text{Br}^-$  und  $\text{Fe}^{2+}$  ( $E^\circ < 1.23\text{V vs. NHE}$ ) gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt oxidiert werden. Unter 5.2. haben wir jedoch gezeigt, dass auch  $\text{HSO}_4^-$  ( $E^\circ = 2.06\text{V}$ )<sup>173</sup> an  $\text{WO}_3$  fotooxidiert werden kann. Als weiteres Beispiel für eine Reaktion mit  $E^\circ > 1.23\text{V}$  interessierten wir uns für die ein-elektronische Oxidation von  $\text{Ce}^{3+}$  an beleuchteten  $\text{WO}_3$ -Elektroden ( $E^\circ = 1.60$  in 1N  $\text{HNO}_3$ )<sup>187</sup>. Die Fotooxidation von  $\text{Ce}^{3+}$  wurde zuvor von Bard<sup>75a</sup> und von Hada<sup>75c</sup> an polykristallinen  $\text{TiO}_2$ -Elektroden beobachtet. Während Bard in 0.1-1M  $\text{Ce(III)}$ -Lösungen (0.2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) Stromausbeuten von 10-70% bestimmten, beobachtete Hada einen praktisch quantitativen Lochtransfer auf  $\text{Ce(III)}$  ( $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ , 0.6M  $\text{HNO}_3$ ).

In unseren Experimenten an  $\text{WO}_3$  in  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$   $\text{Ce(III)}$ -Lösungen (1M  $\text{HNO}_3$ ) fiel der Lichtstrom<sup>110</sup> von anfänglich 0.175mA innerhalb einer Stunde auf 0.11mA. Gleichzeitig nahm der kathodische Dunkelstrom  $|i_c^-|$  von 0 auf 0.06mA zu. Somit blieb der Fotostrom<sup>110</sup> während des Experimentes in etwa konstant.  $i_c^-$  entspricht gemäss (2.9b) der Reduktion von fotoerzeugtem  $\text{Ce}^{4+}$  durch Leitungsbandelektronen. Dieser Prozess wird unter 6.4.3. detaillierter diskutiert werden. Während der Fotoelek-

trolyse färbte sich die Lösung gelb, und aus dem Anstieg der UV-Extinktion konnte die Ce(IV)-Konzentration bestimmt werden. Abbildung 5.8 zeigt, wie  $[Ce^{4+}]$  anfänglich praktisch linear mit der Zeit anwuchs. Aus der Steigung berechnet sich die Stromausbeute zu 56%. Mit zunehmender Akkumulation von  $Ce^{4+}$  nahm die Bildungsgeschwindigkeit für  $Ce^{4+}$  ab, da sich  $|i_c^-|$  erhöhte. Aus (5.14) haben wir die Geschwin-



**Abbildung 5.8:**  $Ce^{3+}$ -Fotooxidation an  $WO_3$ (puratronic). Die Elektrode ( $A=0.5cm^2$ ) wurde mit dem Licht ( $\lambda>400nm$ ) einer 450W Xe-Lampe bestrahlt.  $5 \cdot 10^{-3}M Ce_2(SO_4)_3, 1N HNO_3$ .  $E=0.8V$  vs.SCE,  $i_{ph}=0.175mA$ .  $V=1.5ml$ . Rührgeschwindigkeit = 1100RPM (Magnetrührer).

digkeitskonstante für den Massentransport von  $Fe^{2+}$  an die Elektrodenoberfläche abgeschätzt. Der entsprechende Wert für  $Ce^{3+}$  dürfte aufgrund des etwas kleineren Diffusionskoeffizienten ( $D_{Ce^{3+}} \approx D_{Ce^{4+}} \approx 4 \cdot 10^{-6} cm^2/s$  <sup>188</sup> noch etwas niedriger liegen. Somit war der Diffusionsstrom  $i_{diff}$  (Elektrodenoberfläche  $A=0.5cm^2$ ) während des ganzen Experimentes etwas kleiner als 0.8mA aber signifikant höher als der Fotostrom. Die Abflachung der Kurven in Abbildung 5.8 ist also nicht auf einen zu langsamen Massentransport an die  $WO_3$ -Oberfläche zurückzuführen, sondern auf die infolge der Akkumulation von  $Ce^{4+}$  einsetzende elektrochemische Reduktion von  $Ce^{4+}$ .

Die gegenüber  $H_2O$  bevorzugten Fotooxidationen von  $Ce^{3+}$  und  $HSO_4^-$  an beleuchteten Halbleiterelektroden sind Beispiele, dass nicht nur thermodynamische sondern auch kinetische Faktoren den Reaktionsweg bestimmen (vgl. 5.5.).

#### 5.4. Wasseroxidation an beleuchteten TiO<sub>2</sub>-Elektroden

Die fotoinduzierte O<sub>2</sub>-Entwicklung wurde von verschiedenen Autoren untersucht. Mavroides et al.<sup>167</sup> bestimmten an TiO<sub>2</sub>-Elektroden durch Volumetrie eine Stromausbeute für O<sub>2</sub> von 80-85%. Wrighton et al.<sup>189</sup> untersuchten die O<sub>2</sub>-Entwicklung an TiO<sub>2</sub>-Einkristallen in Abhängigkeit vom pH, vom Elektrodenpotential und von der Beleuchtungsdauer. Während die Fotooxidation im Basischen quantitativ verlief, betrug die O<sub>2</sub>-Stromausbeute in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lediglich ~55%. Zahlreiche Donoren wie I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> 50g,75a,b; Fe<sup>2+</sup> und Ce<sup>3+</sup> 75a,c; Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> 75a,140; CN<sup>-</sup>, Hydrochinon, Anilin, Ethanol und Ameisensäureethylester<sup>75a</sup> können an TiO<sub>2</sub> erfolgreich mit H<sub>2</sub>O beziehungsweise OH<sup>-</sup> für einen Lochtransfer konkurrenzieren.

Mittels einer Clark-Elektrode stellten wir fest, dass die Fotoströme an unseren TiO<sub>2</sub>-Elektroden in 1N NaOH (E=0.0V vs.SCE, j<sub>ph</sub>=0.4mA/cm<sup>2</sup>) einer quantitativen Oxidation von H<sub>2</sub>O zu O<sub>2</sub> entspricht. Wurde jedoch TiO<sub>2</sub> in Anwesenheit von 0.01M oder 0.05M S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (pH=14, E=0.0V) bestrahlt, sank η<sub>O<sub>2</sub></sub> auf 61% beziehungsweise 38%. In SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-(0.01M) oder S<sup>2-</sup>-Lösungen (0.01M) konnte keine O<sub>2</sub>-Entwicklung beobachtet werden. Dennoch wurde die Fotostrom/Potential-Charakteristik durch diese Ionen nicht signifikant erhöht. Zusätzlich stellten wir fest, dass injizierter Sauerstoff durch SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> oder S<sup>2-</sup> unter den für die Fotoelektrolyse benutzten Bedingungen chemisch innerhalb von Minuten oder Sekunden reduziert wurde. Somit ist nicht klar, ob O<sub>2</sub> zuerst fotolytisch gebildet wird und danach mit SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> oder S<sup>2-</sup> reagiert oder ob die Valenzbandlücken direkt auf SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> beziehungsweise S<sup>2-</sup> übertragen werden. Frank und Bard<sup>75a</sup> schlossen aus der Tatsache, dass S<sup>2-</sup> an TiO<sub>2</sub>-Elektroden (0.1N NaOH, 1M S<sup>2-</sup>) zu keiner Stromverdoppelung führte, dass kein Lochtransfer auf S<sup>2-</sup> stattfindet.

Die praktisch quantitative H<sub>2</sub>O-Oxidation an TiO<sub>2</sub>-Elektroden steht im Gegensatz zu Befunden an TiO<sub>2</sub>-Pulversuspensionen<sup>150d,190</sup>, die O<sub>2</sub> fotoadsorbieren und an denen freies oder adsorbiertes Peroxid detektiert wurde. Bereits unter 4.2.4.c) wurde erwähnt, dass an TiO<sub>2</sub> während der Fotoelektrolyse von H<sub>2</sub>O reduzierbare Substanzen an der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche chemisorbierten<sup>150a,b,157</sup>, deren Ladung im Falle von TiO<sub>2</sub>-Einkristallen ~ 3μC/cm<sup>2</sup> entsprach. Bei einer Fotostromdichte von 0.4 mA/cm<sup>2</sup> sind lediglich 75 ms notwendig, um die Oberflächenspezies zu bilden, was gegenüber typischen Beleuchtungszeiten von 100s vernachlässigbar ist. Im Falle einer gerührten TiO<sub>2</sub>-Suspension (BET-Oberflä-

che=55m<sup>2</sup>/g, [TiO<sub>2</sub>]=2g/l, V=10ml) die so stark beleuchtet wird, dass an den lokalen Anoden und Kathoden auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche ein totaler Strom von 0.4mA fließt, werden ~80s à 0.4mA für die Chemisorption benötigt. Mit Elektroden vergleichbare Quantenausbeuten (>30%) lassen sich an beleuchteten Teilchen, deren Radius von der gleichen Größenordnung oder grösser als die Dicke der Raumladungsschicht ist, nur bei relativ hoher Bandverbiegung an den lokalen Fotoanoden (für n-Halbleiter, vgl. Abb.7.5) erreichen. Diese Bedingung ist erfüllt für effiziente Elektronakzeptoren wie Ce<sup>4+</sup> 191,192, MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 192, Ag<sup>+</sup> 80,190c,193, Fe<sup>3+</sup> 74a,81,190c,192, Co(phen)<sub>3</sub><sup>3+</sup> 192, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 194 oder IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 194, in deren Anwesenheit die gebildete O<sub>2</sub>-Menge mit der Menge reduzierter Akzeptorspezies vergleichbar ist. Werden die Leitungsbandelektronen jedoch auf H<sup>+</sup> oder auf H<sub>2</sub>O übertragen, wird die Bandverbiegung unter Beleuchtung selbst mit Pt-Katalysator auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche und im Falle von Anatase kleiner als 100mV, was zu niedrigen Quantenausbeuten führt. Somit werden auch wesentlich längere Zeiten benötigt, bis der Halbleiter mit oxidierten Oberflächenspezies gesättigt ist. Zudem bedingt die geringe Bandverbiegung, dass allenfalls gebildeter Sauerstoff sehr leicht wiederum durch Leitungsbandelektronen reduziert wird, was einer "chemischen" Elektron/Loch-Rekombination entspricht.

Zusammenfassend können wir festhalten, dass H<sub>2</sub>O an TiO<sub>2</sub>-Elektroden ( $\Delta U_{SC} \approx 0.8V$ ) mit hoher Stromausbeute fotooxidiert wird. Die viel kleineren Effizienzen von beleuchteten TiO<sub>2</sub>-Suspensionen in Abwesenheit eines effizienten Elektronakzeptors lassen sich auf die grössere Halbleiteroberfläche und damit auf die erhöhte Adsorption von Zwischenprodukten der H<sub>2</sub>O-Oxidation und auf die geringere Bandverbiegung an den elektrisch nicht kontaktierten Teilchen zurückführen.

### 5.5. Energieschemata für die untersuchten Halbleiter/Redoxsysteme

Abbildung 5.9 zeigt die energetische Lage des Leitungs- (CB) und des Valenzbandes (VB) für TiO<sub>2</sub> (Rutil) und WO<sub>3</sub>, wie sie durch die experimentell abgeschätzten Flachbandpotentiale und Bandlücken festgelegt ist. Die obere Kante des Valenzbandes ist im wesentlichen durch die O(2p)-Orbitale bestimmt und liegt für die beiden Oxide energetisch etwa gleich. Im Gegensatz dazu weist TiO<sub>2</sub> mit 3.05eV<sup>195</sup> eine wesentlich höhere Bandlücke auf als WO<sub>3</sub> (2.5eV, vgl.4.2.4.f). Dadurch kommt das Leitungsband von WO<sub>3</sub> um ~ 450mV positiver zu liegen. In Abbildung

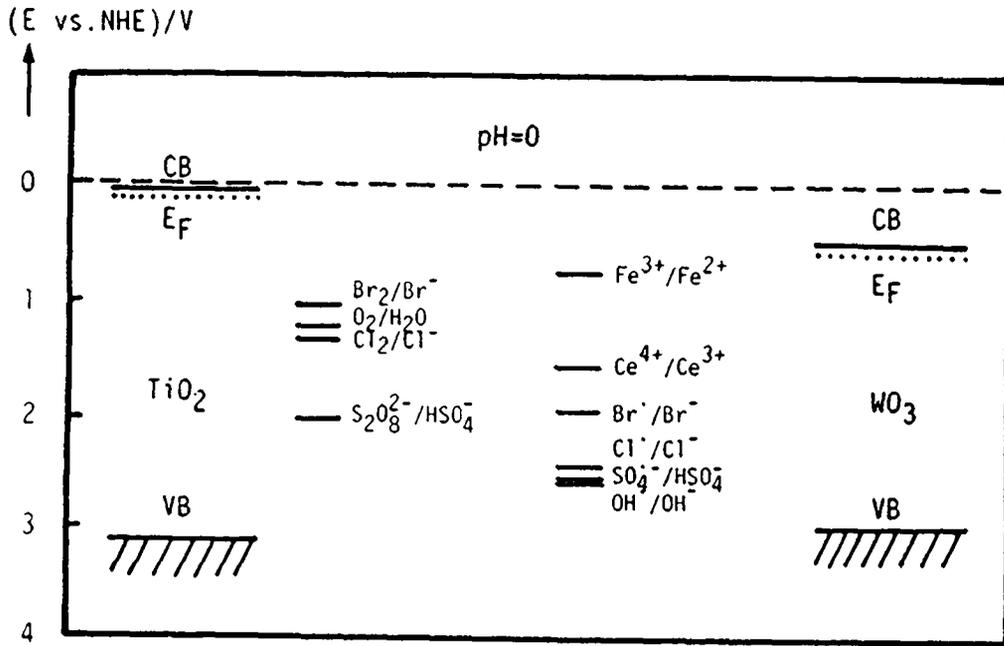
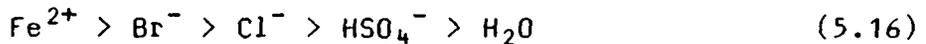


Abbildung 5.9: Bandschemata für  $\text{TiO}_2$  (Rutil) und  $\text{WO}_3$  und Standardpotentiale für einige Redoxprozesse.

5.9 sind neben den Standardpotentialen für die in dieser Arbeit untersuchten Fotooxidationen auch Standardpotentiale für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einiger Einelektronenreaktionen angegeben.

An  $\text{WO}_3$  wurde die folgende Reaktivitätsskala für den Abfang von Valenzbandlöchern bestimmt:



Während für das schwächste Reduktionsmittel ( $\text{HSO}_4^-$ ) hohe Konzentrationen von 3M notwendig sind, um Stromausbeuten (bei  $j \approx 0.5 \text{ mA/cm}^2$ ) von 85% zu erreichen, genügen für den besten Elektronendonator ( $\text{Fe}^{2+}$ ) unter den gleichen experimentellen Bedingungen bereits  $< 5 \text{ mM}$  für quantitative Oxidation. Die Reaktivität von  $\text{Ce}^{3+}$  gegenüber Löchern dürfte mit derjenigen von  $\text{Br}^-$  und  $\text{Cl}^-$  vergleichbar sein. Die Einordnung in die Reihe (5.16) ist jedoch nicht ganz klar, da für die  $\text{Ce}^{3+}$ -Fotooxidation eine viel kleinere Konzentration als für die Halogenidoxidation verwendet wurde (Tabelle 5.1).

Um die relative Reaktivität von verschiedenen Elektronendonoren theoretisch voraussagen zu können, muss Gleichung 2.9c ausgewertet werden. In erster Näherung sollen  $Z$  und  $\kappa_V$  (vgl. 5.16) als vom Redoxsystem unabhängig betrachtet werden. Somit ist die relative Reaktivität durch die Verteilungsfunktion  $D_V^{\text{red}}$  bestimmt. Aus der Marcus-Theorie

folgt, dass  $D_V^{\text{red}}$  proportional zu  $\exp[-(\tilde{E}_V - \tilde{E}^{\circ} + \lambda_{\text{red}})^2 / 4kT\lambda_{\text{red}}]$ <sup>67</sup> ist. Somit wird  $i_V^+$  maximal, wenn die Überlappung zwischen Valenzbandkante und  $D_V^{\text{red}}$  optimal ist, das heisst wenn:

$$\tilde{E}_V = \tilde{E}^{\circ} - \lambda_{\text{red}} \quad (5.17)$$

Reorganisationsenergien  $\lambda$  wurden für  $\text{Fe}^{3+/2+}$  und  $\text{Ce}^{4+/3+}$  (in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) aus Elektrontransferprozessen in homogener Lösung<sup>196</sup> und an Metall- oder Halbleiterelektroden<sup>67</sup> abgeschätzt. Dabei streuen die Werte für die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{red}}$ ) zwischen 1.2 und 1.5eV und für  $\text{Ce}^{3+}$  zwischen 1.2 und 2.1eV. Die grosse Unsicherheit in den  $\lambda$ -Werten verunmöglicht quantitative Voraussagen über die Geschwindigkeitskonstanten für die Fotoreaktionen. Es kann jedoch festgehalten werden, dass die Fotooxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  an  $\text{WO}_3$  (pH=0) so exotherm ist (falls der Lochtransfer direkt von der Valenzbandkante aus und nicht über Oberflächenzustände erfolgt), dass sie in die "invertierte Region" eines  $\log k$  vs.  $\Delta\tilde{E}^{\circ}$ -Diagrammes zu liegen kommt. Unter unseren experimentellen Bedingungen konnten wir aber lediglich feststellen, dass der Lochtransfer auf  $\text{Fe}^{2+}$  rascher verläuft als der Massentransport ( $k_{\text{diff}} = 3.7 \cdot 10^{-3}$  cm/s. Leider sind unsere Daten nicht als Prüfstein für die Gültigkeit der Marcus-Theorie geeignet. Vielmehr zeigt die gute Korrelation zwischen der Reaktivitätsreihe (5.16) und den Potentialen für den geschwindigkeitsbestimmenden Einelektronentransfer in Abbildung 5.9, dass die untersuchten Reaktionen umso leichter ablaufen je höher die Triebkraft ist. Dieses Verhalten lässt sich entweder durch einen Lochtransfer über Oberflächenzustände oder allenfalls mit Hilfe der "Kontinuumstheorie" von Bockris<sup>71</sup> erklären.

## 6. DUNKELREAKTIONEN AN HALBLEITERN

### 6.1. Einleitung

Um Fotoreaktionen an beleuchteten Halbleiterteilchen, an denen gemäss (2.11) anodische und kathodische Ströme gleich gross sind, besser zu verstehen, interessierten wir uns nach dem Studium der fotoanodischen Prozesse (Kap.4./5.) für kathodische Leitungsbandprozesse  $j_c^-$  an unbeleuchteten n-WO<sub>3</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Elektroden. Wir untersuchen im folgenden vor allem die Abhängigkeit von  $j_c^-$  vom Elektronakzeptor (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Ag<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, H<sup>+</sup>), von dessen Konzentration und vom Elektrodenpotential. Die Experimente an den Systemen TiO<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup> und WO<sub>3</sub>/Ag<sup>+</sup> zeigten bald, dass der Massentransport an die Elektrodenoberfläche nicht nur den Betrag des Reduktionsstromes sondern auch die Form der j/E-Kurven signifikant beeinflusste. Im Laufe der Arbeit beschlossen wir daher, die zwar einigermaßen konstanten, aber nicht sehr wohldefinierten Massentransportbedingungen der Rührung mit einem Magnetstäbchen aufzugeben und stattdessen die Reduktionsströme an rotierenden Scheibenelektroden und durch zyklische Voltammetrie zu messen.

### 6.2. Reduktion von S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> an TiO<sub>2</sub>

Die TiO<sub>2</sub>-Elektroden (1cm<sup>2</sup>) wurden durch 5-stündige Oxidation im O<sub>2</sub>-Strom (15ml/min) bei 780°C hergestellt. Die Dicke der grauen TiO<sub>2</sub>-Schicht wurde aus der Gewichtszunahme zu ~4µm abgeschätzt. Für die Elektrolyseexperimente wurde eine Ti-Folie (15x1x0.02 cm<sup>3</sup>) zu einem spiralförmigen Zylinder von 1cm Höhe gerollt, mit einem Ti-draht punktverschweisst und unter den gleichen Bedingungen oxidiert.

Abbildung 6.1 zeigt die Strom/Spannungs-Kurven einer TiO<sub>2</sub>-Elektrode im Dunkeln und unter Licht in 1M NaOH (A) und in 0.1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/1M NaOH (B). Positiv vom Flachbandpotential begann ein anodischer Fotostrom zu fliessen, der unabhängig von der S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Konzentration ( $[S_2O_3^{2-}] < 0.1M$ ) war. Ohne Thiosulfat setzte der Reduktionsstrom bei  $E < 1.3V$  vs. SCE ein, und eine membranbedeckte polarographische Detektorelektrode (vgl.S.28) zeigte die Bildung von H<sub>2</sub> an. Die Überspannung für die H<sub>2</sub>O-Reduktion war an den ~4µm dicken TiO<sub>2</sub>-Schichten um etwa 200mV höher als an den TiO<sub>2</sub>-Elektroden, die gemäss Hartig et al.<sup>91</sup> (600°C, 30min., ~0.5µm TiO<sub>2</sub>) hergestellt wurden.

Unter Anwesenheit von S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> setzte der kathodische Dunkelstrom bei positiveren Potentialen ein und die j/E-Charakteristik verlief steiler. In situ Analysen zeigten, dass während der galvanostatischen Re-

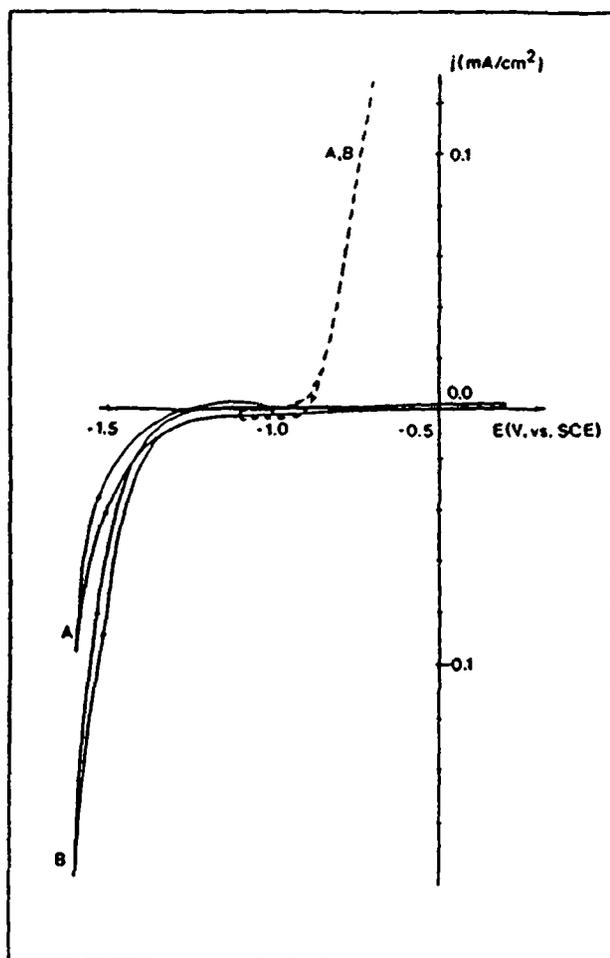


Abbildung 6.1:

Foto- (—) und Dunkelströme (---) an einer  $\text{TiO}_2$ -Elektrode ( $A=1\text{cm}^2$ ) in einer gerührten 1M NaOH- (A) oder 0.1M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /1M NaOH-Lösung (B). Die Elektrode wurde mit dem gefilterten, polychromatischen Licht (Corning CS7-59,  $170\text{mW}/\text{cm}^2$ ) einer W-Halogenlampe bestrahlt.  $\Delta E/\Delta t=2\text{mV}/\text{s}$ .

duktion an  $\text{TiO}_2$  ( $A=30\text{cm}^2$ )  $41\pm 6\%$  des Stromes der  $\text{H}_2$ -Bildung entsprechen. Die Steigung der Geraden A in Abbildung 6.2 ergab eine **Stromausbeute für  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Reduktion von  $48\pm 2\%$** . Durch Ionenaustauschchromatographie ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), potentiometrisch kontrollierte Titrations ( $\text{S}^{2-}$ ) und differentielle Pulspolarographie ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) schlossen wir auf die Stöchiometrie:

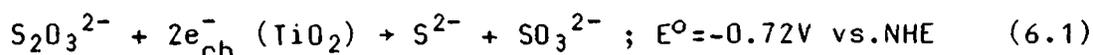
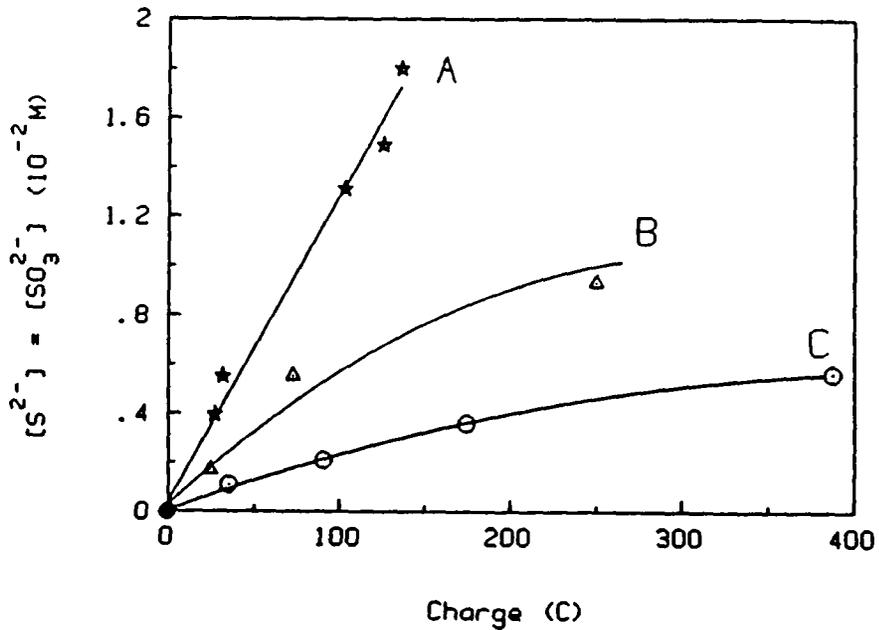


Abbildung 6.2 zeigt weiter, dass die Effizienz für Thiosulfat-Reduktion mit abnehmender  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Konzentration (Kurve B) und mit zunehmender Stromdichte (C) abnimmt.

Konopig und Holzinger<sup>197</sup> untersuchten die Reduktion von Thiosulfat an Na/Hg-, Hg-, Sn- und Pt-Elektroden. An allen Metallen konnte unter negativer Polarisierung die Bildung von  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  im Verhältnis 1:1 nachgewiesen werden. An Pt jedoch wurde vorwiegend  $\text{H}_2$  gebildet. Währenddessen waren die Reduktionsüberspannungen an Na-Amalgam und reinem Quecksilber so hoch, dass die Autoren auf eine Beteiligung von Na-Atomen am Reaktionsmechanismus schlossen. Analog zur  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Reduk-



**Abbildung 6.2:** Galvanostatische Reduktion von  $S_2O_3^{2-}$  in 20ml 1M NaOH.  $[S^{2-}]$  und  $[SO_3^{2-}]$  in Abhängigkeit von der durch die  $TiO_2$ -Elektrode ( $30cm^2$ ) geflossenen Ladung. A: 0.1M  $Na_2S_2O_3$ ,  $j = -0.017mA/cm^2$ . B: 0.01M  $Na_2S_2O_3$ ,  $j = -0.017mA/cm^2$ . C: 0.01M  $Na_2S_2O_3$ ,  $j = -0.65mA/cm^2$ .

tion ist auch der direkte Elektrontransfer von der negativ geladenen Elektrodenoberfläche auf Anionen wie  $S_2O_8^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$  oder  $PtCl_4^{2-}$  aus elektrostatischen Gründen erschwert <sup>198</sup>.

Offenbar ist nun an Sn oder  $TiO_2$  einerseits die Überspannung für die  $H_2O$ -Reduktion genügend hoch und andererseits die Oberfläche elektrokatalytisch genügend aktiv, um die bei  $pH=14$  thermodynamisch bevorzugte Reaktion (6.1) zu ermöglichen. Aus der Tatsache, dass an  $TiO_2$  unter den experimentellen Bedingungen auch  $H_2$  entsteht, schliessen wir, dass intermediär an  $TiO_2$  adsorbierte  $H^\bullet$ -Radikale gebildet werden, die entweder zu  $H_2$  rekombinieren oder aber  $S_2O_3^{2-}$  zu  $S^{2-}$  und  $SO_3^{2-}$  reduzieren. Dieser Mechanismus könnte erklären, warum die  $H_2$ -Entwicklung mit abnehmender  $S_2O_3^{2-}$ -Konzentration und mit zunehmender Stromdichte ansteigt.

Die  $S_2O_3^{2-}$ -Reduktion (6.1) konnte ebenfalls an beleuchteten  $TiO_2$ -Suspensionen nachgewiesen werden<sup>53</sup>. Im Gegensatz zu den Befunden an Elektroden wurde jedoch kein  $H_2$  nachgewiesen. Abbildung 6.1 zeigt, dass die Gleichgewichtsstromdichten ( $j_c^- = j_v^+$ , gemäss 2.11) mit  $\sim 2\mu A/cm^2$  sehr gering sind, so dass die stationäre Konzentration von adsorbierten  $H^\bullet$ -Radikalen und somit die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination zu  $H_2$  klein bleibt. Dies ist das erste Beispiel in unserer

Arbeit, wo Strom/Spannungs-Kurven unter Licht und im Dunkeln dazu benutzt werden, Fotoreaktionen an Halbleiterteilchen zu diskutieren. Weitere Beispiele dazu sollen in Kapitel 7 detaillierter behandelt werden.

### 6.3. Reduktion von $\text{Ag}^+$ an $\text{WO}_3$ und $\text{TiO}_2$

Abbildung 6.3 A zeigt einige  $j/E$ -Diagramme für  $\text{WO}_3$  bei  $\text{pH}=3$  im Dunkeln bei verschiedenen  $\text{Ag}^+$ -Konzentrationen und den Fotostrom für die gleiche  $\text{WO}_3$ -Elektrode ( $[\text{Ag}^+]=0$ ). Ohne  $\text{Ag}^+$  waren die Dunkelströme für  $E > 0.1\text{V}$  kleiner als  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . In einer  $10^{-4}\text{M}$   $\text{AgNO}_3$ -Lösung setzte der kathodische Dunkelstrom bei  $0.28\text{V}$  vs.SCE ein, was nur  $40\text{mV}$  negativer als das Nernst-Potential ist. Bei höheren  $\text{Ag}^+$ -Konzentrationen begannen die Dunkelströme bei positiveren Potentialen und stiegen steiler an. Auf dem Rück-scan zeigte sich eine leichte Hysterese: Vor allem im positiveren Bereich bei kleinen Stromdichten waren die Ströme etwas höher und die Charakteristik ging etwas flacher auf 0 zurück.

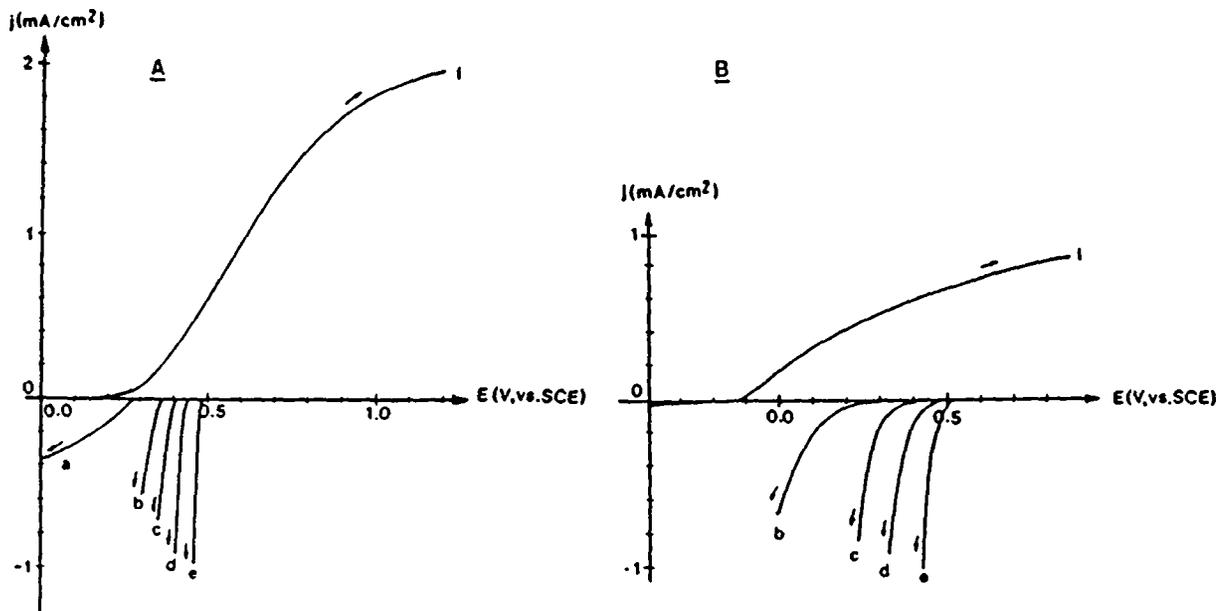


Abbildung 6.3: Foto- (1) und Dunkelströme (a-e) an  $\text{WO}_3$ - (A, puratronic) und  $\text{TiO}_2$ -Elektroden (B, Oxidation von Ti in  $\text{O}_2$  bei  $600^\circ\text{C}$  für 30min.) in  $10^{-3}\text{M}$   $\text{HClO}_4$ ,  $10^{-2}\text{M}$   $\text{NaClO}_4$ .  $[\text{AgNO}_3]=10^{-4}\text{M}$  (a),  $10^{-3}\text{M}$  (b),  $10^{-2}\text{M}$  (c),  $0.05\text{M}$  (d),  $0.2\text{M}$  (e), 0 (1).  $\Delta E/\Delta t=0.5\text{mV/s}$ , die Pfeile zeigen die scan-Richtung an. Die Elektroden wurden mit dem gefilterten (Blaufilter BG18), unfokussierten Licht einer  $450\text{W}$  Xe-Lampe bestrahlt: A: Corning CS5-57 (350-530nm)  $I=21\text{mW}/\text{cm}^2$ ; B: Corning CS7-59 (310-470nm),  $I=15\text{mW}/\text{cm}^2$ . Die Lösungen wurden mit einem Magnetrührer (900RPM) gerührt. Für jede neue  $j/E$ -Kurve wurde die Ag-Schicht bei  $50^\circ\text{C}$  in gesättigter  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung aufgelöst.

Nachdem sich die ersten Adatome auf der  $WO_3$ -Oberfläche abgesetzt hatten, verringerte sich die Überspannung, da die Ag-Atome durch Clusterbildung zunehmend stabilisiert wurden. Die Fotoelektrochemie des Systems  $WO_3/Ag^+$  wird in Kapitel 7 eingehender behandelt werden.

Abbildung 6.3 B zeigt, dass die Reduktionsstrom/Potential-Diagramme an  $TiO_2$  signifikant flacher verlaufen als an  $WO_3$ . Dies kann zum Teil durch das negativere Flachbandpotential von  $TiO_2$  erklärt werden, wodurch sich bei gleichem Elektrodenpotential die Bandverbiegung und somit die energetische Barriere für den Elektrontransfer vom Leitungsband auf  $Ag^+$  erhöht.

Die in Abbildung 6.3 dargestellten  $j/E$ -Charakteristika lassen sich nicht mit dem Verhalten eines "idealen" Halbleiters, der unter positiver Polarisierung sperrend wirkt, vereinbaren. Während bei  $[Ag^+] = 10^{-4}M$  der Strom durch den Massentransport begrenzt ist, verlaufen die  $j/E$ -Kurven an  $WO_3$  für  $[Ag^+] > 10^{-3}M$  nahezu parallel. Es stellen sich somit die Fragen: Warum verhält sich  $WO_3$  elektrokinetisch selbst für  $E > E_{fb}$  praktisch wie ein Metall? Und, wie ist es möglich, dass an rückwärts polarisiertem  $WO_3$  oder  $TiO_2$  Reduktionsprozesse bei Potentialen bis 600mV positiv vom Flachbandpotential bei Stromdichten von  $1mA/cm^2$  praktisch überspannungsfrei ablaufen?

Die bisherigen Befunde an polykristallinen  $WO_3/Ag$ - und  $TiO_2/Ag$ -Elektroden lassen sich versuchsweise mit Hilfe von "Oberflächenzuständen" erklären: Die Silbercluster und -Kristalle (Abb.7.2) könnten einen Ohmschen Kontakt bilden, so dass gemäss Abbildung 6.4 die energetische Barriere zwischen Leitungsband im Innern von  $WO_3$  und den Ag-Kontakten verschwindet. Diese Interpretation wird zudem durch die Tatsache unterstützt, dass die Austrittsarbeit von Ag  $4.3eV$  <sup>109</sup> beträgt, so dass das  $\tilde{E}_F$  (Halbleiter) energetisch tiefer liegt als  $\tilde{E}_F(Ag)$ .

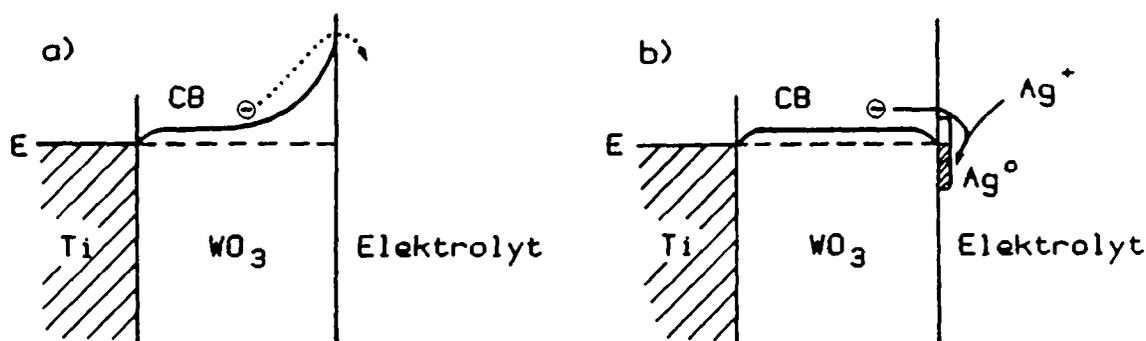


Abbildung 6.4: Potentialverlauf an einer positiv polarisierten  $WO_3$ - (a) und  $WO_3/Ag$ -Elektrode (b).

Da sich die  $\text{WO}_3$ -Oberfläche während der Silberabscheidung dauernd ändert, erscheinen detailliertere elektrokinetische Studien nicht angebracht. Vielmehr wollen wir im nächsten Schritt Elektrontransferprozesse an reversiblen Systemen, bei denen die oxidierte und die reduzierte Form löslich sind, untersuchen, mit dem Ziel, quantitativere Informationen über den Reaktionsmechanismus zu erhalten.

#### 6.4. Reduktionen unter kontrolliertem Massentransport

##### 6.4.1. Einleitung

Dunkelströme an rückwärtspolarisierten Halbleiterelektroden wurden von zahlreichen Autoren beschrieben<sup>59h,199</sup>. Oft waren die beobachteten Tafel-Steigungen wesentlich höher als  $59\text{mV/Dekade}$ , wie man gemäss (2.9b) für einen direkten Elektrontransfer vom Halbleiter in die Lösung erwarten würde. Gomes et al.<sup>58a</sup> beobachteten, dass die Reduktionsströme an  $\text{TiO}_2$  mit steigender Konzentration des Elektronakzeptors immer weniger konzentrationsabhängig wurden. Sie schlugen ein Modell vor, in dem das Elektron in einem ersten konzentrationsunabhängigen Schritt ( $k_1$ ) von der Leitungsbandkante auf ein Energieniveau  $E_{SS}$  auf der Oberfläche ("Oberflächenzustand") und im zweiten Schritt ( $k_2$ ) in die Lösung übertragen wird (Abb.6.5). Die Autoren stellten zudem fest, dass der Massentransport bei genügend hohen Konzentrationen die Dunkelströme nicht mehr beeinflusst. Salvador et al.<sup>200</sup> erreichten durch genügend starke Rührung einen Grenzstrom, der nunmehr unabhängig von den Massentransportbedingungen war. Gissler et al.<sup>58a</sup> studierten die Reduktion von  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  an einer rotierenden  $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -

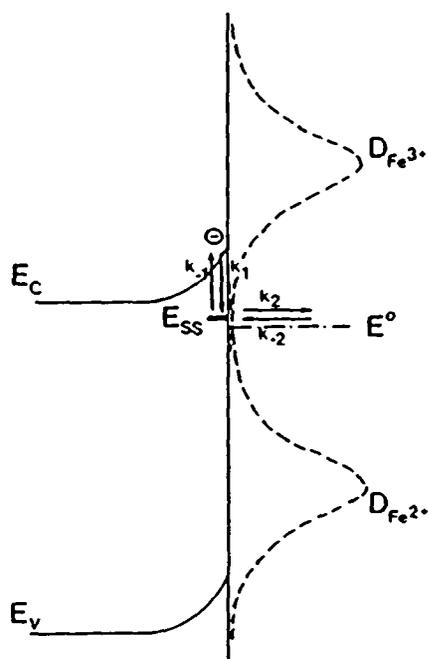


Abbildung 6.5:

Ladungstransfer von  $\text{WO}_3$  auf  $\text{Fe}^{3+/2+}$  über Oberflächenzustände ( $E_{SS}$ ).

Scheibenelektrode bei einer Drehgeschwindigkeit von 1800RPM und konnten daraus die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  abschätzen.

In dieser Arbeit beschreiben wir nun den Transfer von Majoritätsträgern eines Halbleiters auf einen Elektronakzeptor unter systematischer Berücksichtigung des Massentransportes an einer rotierenden Scheibenelektrode bei verschiedenen Drehfrequenzen  $\omega$ . In einem ersten Ansatz<sup>57</sup> zeigten wir, dass Koutecky-Levich plots ( $j^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$ ) und Diagramme  $j^{-1}$  vs.  $c_b^{-1}$  (b für "bulk") genügend linear verliefen, dass Grössen, die proportional zu  $k_1$  und  $k_2$  sind, erhalten werden konnten. Im folgenden wollen wir eine physikalisch sinnvollere Auswertung der experimentellen Daten präsentieren, indem wir das Fließgleichgewicht zwischen Elektronen, die den Halbleiter verlassen und Akzeptoren, die an die Oberfläche der rotierenden Scheibenelektrode gelangen, in eine Gleichung fassen und numerisch lösen<sup>201</sup>. Vor allem hoffen wir, aus der Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten Informationen über die Bandstruktur und den Potentialabfall in der Raumladungsschicht des Halbleiters und der Helmholtzschicht zu erhalten.

#### 6.4.2. Theorie

Unsere Analyse wird in 2 Schritten durchgeführt: Im ersten bestimmen wir die Geschwindigkeitskonstanten (bzw. dazu proportionale Grössen), im zweiten untersuchen wir deren Potentialabhängigkeit. Dem von Gomes et al.<sup>58a</sup> beschriebenen und in Abbildung 6.5 illustrierten Modell liegen die folgenden Annahmen zugrunde:

1. Der Gesamtstrom wird als Summe von nur einem anodischen und nur einem kathodischen Prozess betrachtet. Die Ströme sollen proportional zur Dichte (pro Flächeneinheit, bzw. pro Volumen) oder zur Konzentration der Reaktionspartner sein, das heisst, die Ordnung der einzelnen kinetischen Prozesse wird gleich 1 gesetzt. Somit ergibt sich an der Halbleiteroberfläche nach Erreichen des stationären Zustandes:

$$j = -k_1 N_T (1-f) q n_s + k_{-1} N_T f q \quad (6.2)$$

Dabei ist  $N_T$  die Dichte der Oberflächenzustände,  $f$  deren Besetzung (mit Elektronen) und  $n_s$  gemäss (2.6a) die Elektronendichte an der Leitungsbandkante. Andererseits ist die Stromdichte, die durch die Helmholtz Schicht fliesst, gegeben durch:

$$j = -k_2 c_{ox}^S N_T f n F + k_{-2} c_{red}^S N_T (1-f) n F \quad (6.3)$$

$c_{ox}$  und  $c_{red}$  sind die Konzentrationen der oxidierenden beziehungsweise reduzierenden Spezies und  $n$  die Zahl der pro Mol übertragenen La-

dungen. Der Index  $s$  bezieht sich auf die Oberfläche.

2. Falls keine oxidierbare Substanz in der Lösung vorliegt und falls das Elektrodenpotential nicht so positiv ist, dass Elektronen ins Leitungsband injiziert werden, können die anodischen Terme vernachlässigt werden.

Der kathodische Strom an einer rotierenden Scheibenelektrode ist durch die Levich-Gleichung (6.4) gegeben. Dabei ist  $\omega$ (RPM) die Drehfrequenz der Scheibenelektrode,  $D$ (cm<sup>2</sup>/s) der Diffusionskoeffizient und  $c$ (M) die Konzentration der reagierenden Spezies und  $\nu$  die kinematische Viskosität des Lösungsmittels ( $\approx 0.01$ cm<sup>2</sup>/s für H<sub>2</sub>O) <sup>109</sup>.

$$j = 2.01 \cdot 10^{-4} n F \omega^{1/2} D^{2/3} \nu^{-1/6} (c_{ox}^b - c_{ox}^s) \quad (6.4)$$

Werden nur die kathodischen Terme der Gleichungen 6.2 und 6.3 berücksichtigt, erhält man aus (6.2)-(6.4) durch Eliminieren von  $c_{ox}^s$  und  $f$ :

$$\frac{1}{j} = - \frac{1}{K_1} \left( 1 + \frac{K_1/K_2}{c_{ox}^b - j/(K_3 \omega^{1/2})} \right) \quad (6.5)$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden neue Parameter definiert:

$$K_1 = k_1 N_T n_s q \quad (6.6)$$

$$K_2 = k_2 N_T n F \quad (6.7)$$

$$K_3 = 2.01 \cdot 10^{-4} n F D^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (6.8)$$

Nachdem die Stromdichten in Abhängigkeit von  $c_{ox}^b$  und  $\omega$  gemessen worden sind, können die Konstanten  $K_1$  bis  $K_3$  durch Ausgleichsrechnung bestimmt werden. Danach sollen vor allem  $K_1$  und  $K_2$  weiter analysiert werden, wobei wir folgende Annahmen machen:

a) Der Potentialabfall zwischen den zwei Phasen Halbleiter/Elektrolyt enthält stets zwei Beiträge:  $U_{sc}$ , die Potentialdifferenz zwischen dem Innern und der Oberfläche des Halbleiters und  $U_H$ , den Potentialabfall in der Helmholtzschicht. Somit kann das Elektrodenpotential angegeben werden:

$$E = U_{sc} + U_H + E_{fb} + \text{const} \quad (6.9)$$

b)  $K_1$  hängt vom Elektrodenpotential und von  $n^s$  ab, das seinerseits gemäss (2.6a) durch die Bandverbiegung  $U_{sc}$  gegeben ist.

c)  $k_2$  ist durch die Butler/Volmer-Gleichung gegeben:

$$k_2 = k_2^0 \exp(-\alpha q U_H / kT) \quad (6.10)$$

d)  $N_T$  und  $k_1$  sollen als potentialunabhängig angenommen werden.

Diese Annahmen führen zu den folgenden Beziehungen:

i) Aus (6.6) und (2.6a) erhalten wir:

$$K_1 = k_1 N_T q n_o \exp(-qU_{sc}/kT) \quad (6.11)$$

Logarithmieren und Differenzieren nach E ergibt:

$$\frac{d \ln K_1}{dE} = \frac{-q}{kT} \frac{dU_{sc}}{dE} \quad (6.12)$$

oder bei Raumtemperatur:

$$\frac{dU_{sc}}{dE} = -0.059 \frac{d \log K_1}{dE} \quad (6.13)$$

$dU_{sc}/dE$  ergibt wichtige Aufschlüsse über das Verhalten einer Elektrode. Für einen "idealen", rückwärtspolarisierten Halbleiter sollte diese Grösse gleich 1, für eine metallische Elektrode gleich 0 sein. Der letztere Fall tritt auch ein, falls das Ferminiveau durch die Halbleiteroberfläche fixiert ist ("Fermi level pinning")<sup>202,203</sup>.

iii) Wird Gleichung (6.9) mit der integrierten Form von (6.13) kombiniert, lässt sich ein "Quasi-Tafel-plot" erzeugen:

$$U_H = E - \int_{E_{fb}}^E -0.059 \frac{d \log K_1}{dE} dE + \text{const} \quad (6.14a)$$

$$= E + 0.059 \log [K_1(E)/K_1(E_{fb})] + \text{const} \quad (6.14b)$$

Zusammen mit Gleichungen 6.7 und 6.10 ergibt sich schliesslich:

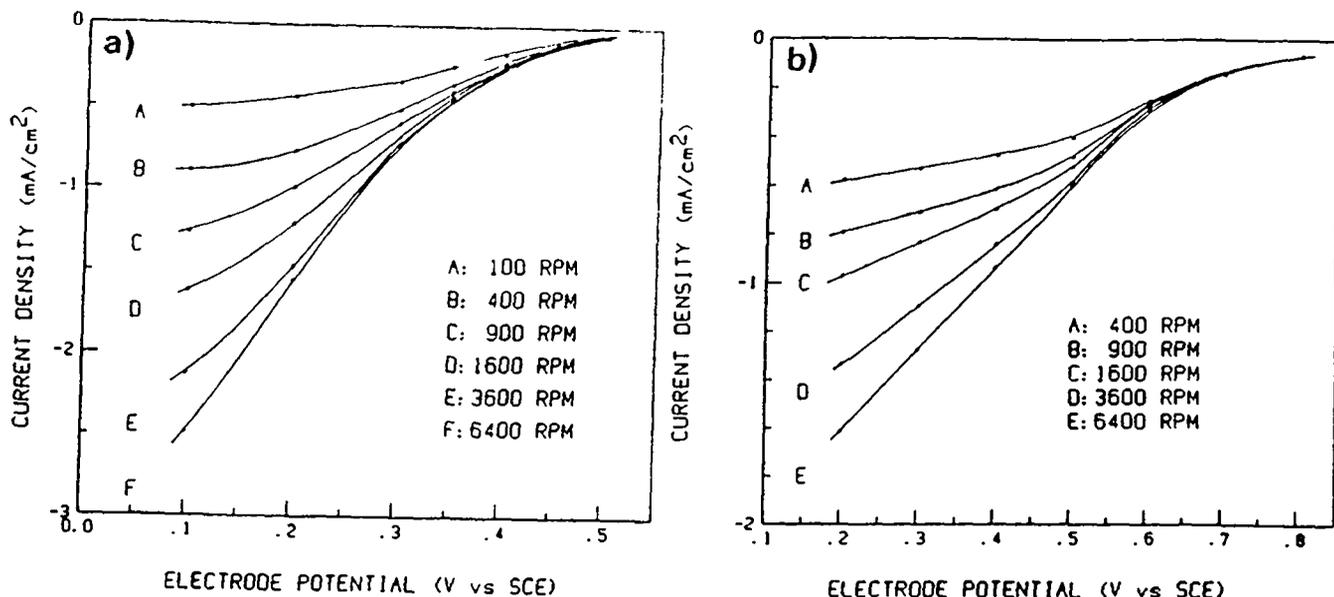
$$\log K_2 = \frac{-\alpha}{0.059} \cdot (E + 0.059 \log K_1(E)) + \text{const}' \quad (6.15)$$

Ein Diagramm  $\log K_2$  vs.  $E + 0.059 \cdot \log K_1$  sollte also eine Gerade ergeben, aus deren Steigung der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  erhalten werden kann.

#### 6.4.3. Reduktion von $Fe^{3+}$ und $Ce^{4+}$ an $WO_3$

##### a) Rotierende Scheibenelektrode

Die Reduktion von  $Fe^{3+}$  (in 0.01 und 1.0N  $HClO_4$ ) und  $Ce^{4+}$  (in 1.0N  $H_2SO_4$ ) wurde an einer rotierenden  $WO_3$ -Scheibenelektrode ( $r=2\text{mm}$ ) bei 4-5 verschiedenen Konzentrationen und 5-6 Drehgeschwindigkeiten untersucht. Für die  $Ce^{4+}$ -Reduktion beschränkten wir uns auf  $[Ce^{4+}] < 7.3$  mM, da höhere Konzentrationen nur schlecht reproduzierbare Resultate ergaben. Abbildung 6.6 zeigt einige repräsentative  $j/E$ -Kurven. Bei kleinen Konzentrationen ( $c_{ox} < \sim 10^{-3} M$ ) und Rotationsfrequenzen ( $\omega < \sim 1600$  RPM) erreichten die Reduktionsströme den durch Massentransport kontrollierten Grenzstrom bei Potentialen, die positiv vom onset-Poten-



**Abbildung 6.6:**  $j/E$ -Diagramme für die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  (a) und  $\text{Ce}^{4+}$  (b) an einer rotierenden  $\text{WO}_3$ -Scheibenelektrode (pura-tronic).  $\Delta E/\Delta t = 0.5\text{mV/s}$ . a):  $0.01\text{N HClO}_4$ ,  $3.65 \cdot 10^{-3}\text{M Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , b):  $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ ,  $3.57 \cdot 10^{-3}\text{M Ce(SO}_4)_2$ .

tial für den Fotostrom ( $=0.26 \pm 0.03\text{V vs. SCE}$  bei  $\text{pH}=0$ ) lagen. Hingegen führten höhere Konzentrationen und  $\omega$ -Werte zu einer Stromlimitierung durch die Elektrodenkinetik.

Wie Abbildung 6.7a für das Beispiel der  $\text{Fe}^{3+}$ -Reduktion bei  $\text{pH}=2.0$  zeigt, stiegen die Ströme bei kleiner  $[\text{Fe}^{3+}]$  und niedrigen Potentialen ( $<0.2\text{V}$ ) beinahe linear mit der  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration an. Bei höheren Konzentrationen und Potentialen hing  $j$  immer weniger von  $c_{\text{ox}}$  ab. Auch stiegen die Reduktionsströme selbst bei den relativ negativen Potentialen von  $<0.2\text{V}$  mit zunehmenden  $\omega$ -Werten nicht mehr linear mit  $\omega^{1/2}$  an (Abb. 6.7b), wie man für einen diffusionskontrollierten Prozess ( $c_{\text{ox}}^S \rightarrow 0$ ) erwarten würde. Bei den höheren Potentialen ( $E > 0.3\text{V}$ ) ist die Sättigung von  $j$  mit ansteigender Rührgeschwindigkeit noch ausgeprägter. Für die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  in  $1\text{N}$  Säure ergaben sich qualitativ gleiche Diagramme.

$j^{-1}$  vs.  $c^{-1}$ - und  $j^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$ -Diagramme ergaben relativ gute Geraden und wurden in einer früheren Arbeit publiziert<sup>57</sup>. Sie sollen hier nicht reproduziert werden, da wir die Daten gemäss (6.5) als  $-K_1/j$  vs.  $[K_1/K_2 - 1/(c - j/K_3\omega^{1/2})]$ -plot darstellen wollen. Dabei wurden die Konstanten  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  (Tabellen 6.1-6.3) durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentellen Daten angeglichen. In einigen Fällen war die Standardabweichung grösser als der errechnete Parameter, so dass der erhaltene Wert als unbestimmt angesehen werden

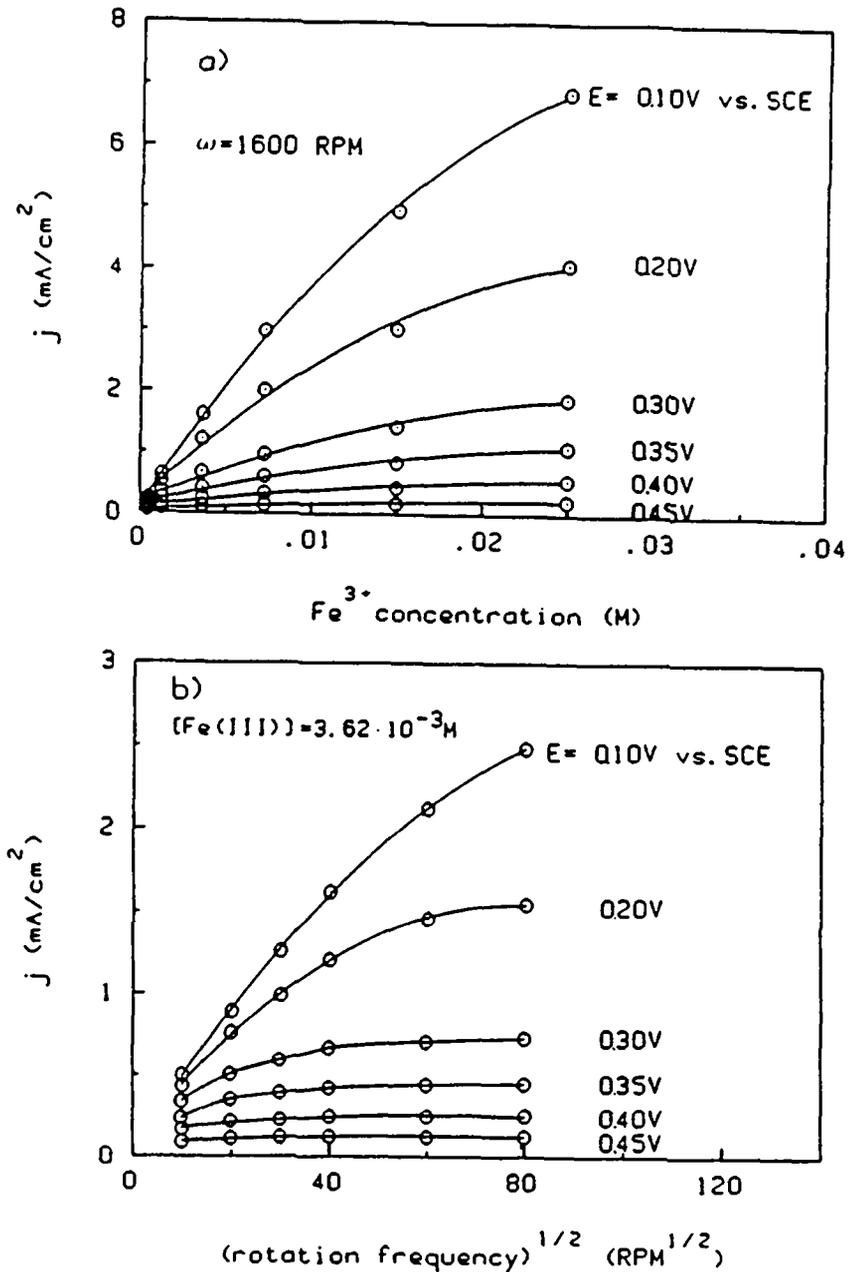


Abbildung 6.7: Kathodische Dunkelströme an einer rotierenden  $WO_3$ -Scheibenelektrode (puratronic) unter potentiostatischen Bedingungen.  $0.01N HClO_4$ . Abhängigkeit der  $Fe^{3+}$ -Reduktionsströme von  $[Fe^{3+}]$  und  $\omega^{1/2}$ .

muss. Unbestimmte Werte wurden insbesondere für die  $Ce^{4+}$ -Reduktion erhalten, wenn der zugrundeliegende Prozess wesentlich rascher als der geschwindigkeitsbestimmende Wert war. Die gemessenen Ströme  $j(c_{Ox}^b, \omega)$  folgen Gleichung 6.5 sehr gut für die Reduktion von  $Ce^{4+}$  und  $Fe^{3+}$  (pH=2.0). Für die  $Fe^{3+}$ -Reduktion bei pH=0.0 waren die Fehler wesentlich grösser.

In Abbildung 6.8 sind die experimentellen Daten für die  $Fe^{3+}$ -Reduktion bei pH=2.0 gezeigt. Die Punkte streuen etwas um die Gerade mit dem Achsenabschnitt und der Steigung 1, die von (6.5) erwartet wird.

**TABELLE 6.1:** Fe<sup>3+</sup>-Reduktion in 0.01N HClO<sub>4</sub>

| E vs. SCE<br>(V) | K <sub>1</sub><br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | N <sub>T</sub> k <sub>2</sub><br>10 <sup>-3</sup> (cm/s) | K <sub>3</sub><br>10 <sup>-2</sup> (A/(cm <sup>2</sup> M·RPM <sup>1/2</sup> )) |
|------------------|---|--|--|
| 0.10             | 7.91 ±0.23                              | 18.8 ±1.2  | 1.66±0.03  |
| 0.20             | 3.83 ±0.07                              | 9.6 ±0.5   | 1.50±0.03  |
| 0.30             | 1.64 ±0.05                              | 3.7 ±0.3   | 1.23±0.10  |
| 0.35             | 1.04 ±0.04                              | 2.0 ±0.2   | 1.16±0.17  |
| 0.40             | 0.542±0.015                             | 1.11 ±0.09   | 2.0 ±0.7   |
| 0.45             | 0.22 ±0.04                              | 0.67 ±0.05   | 1.1 ±0.4   |
| 0.48             | 0.117±0.022                             | 0.47 ±0.05   | 0.5 ±0.2   |
| 0.50             | 0.065±0.002                             | 0.58 ±0.2  | 0.09±0.03  |

**TABELLE 6.2:** Fe<sup>3+</sup>-Reduktion in 1N HClO<sub>4</sub>

| E vs. SCE<br>(V) | K <sub>1</sub><br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | N <sub>T</sub> k <sub>2</sub><br>10 <sup>-3</sup> (cm/s) | K <sub>3</sub><br>10 <sup>-2</sup> (A/(cm <sup>2</sup> M·RPM <sup>1/2</sup> )) |
|------------------|---|--|--|
| 0.22             | 5.1 ±0.5                                | 8.4 ±1.4   | 1.13±0.06  |
| 0.32             | 1.9 ±0.2                                | 4.8 ±1.2   | 0.85±0.11  |
| 0.42             | 0.74 ±0.05                              | 1.6 ±0.3   | 0.49±0.07  |
| 0.47             | 0.49 ±0.04                              | 0.86 ±0.15   | 0.39±0.07  |
| 0.52             | -                                       | 0.21 ±0.04   | 0.3 ±0.1   |
| 0.57             | -                                       | 0.08 ±0.03   | 0.09±0.04  |

**TABELLE 6.3:** Ce<sup>4+</sup>-Reduktion in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

| E vs. SCE<br>(V) | K <sub>1</sub><br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | N <sub>T</sub> k <sub>2</sub><br>10 <sup>-3</sup> (cm/s) | K <sub>3</sub><br>10 <sup>-2</sup> (A/(cm <sup>2</sup> M·RPM <sup>1/2</sup> )) |
|------------------|---|--|--|
| 0.20             | -                                       | 21.0 ±2.5  | 0.90±0.04  |
| 0.30             | -                                       | 10.3 ±1.3  | 0.90±0.06  |
| 0.40             | -                                       | 4.82 ±0.38   | 0.99±0.09  |
| 0.50             | -                                       | 2.5 ±0.4   | 1.00±0.15  |
| 0.60             | 1.3 ±0.2                                | 1.31 ±0.14   | 1.1 ±0.3   |
| 0.70             | 0.70 ±0.09                              | 0.58 ±0.05   | -  |
| 0.80             | 0.182±0.013                             | 0.291±0.025  | -  |

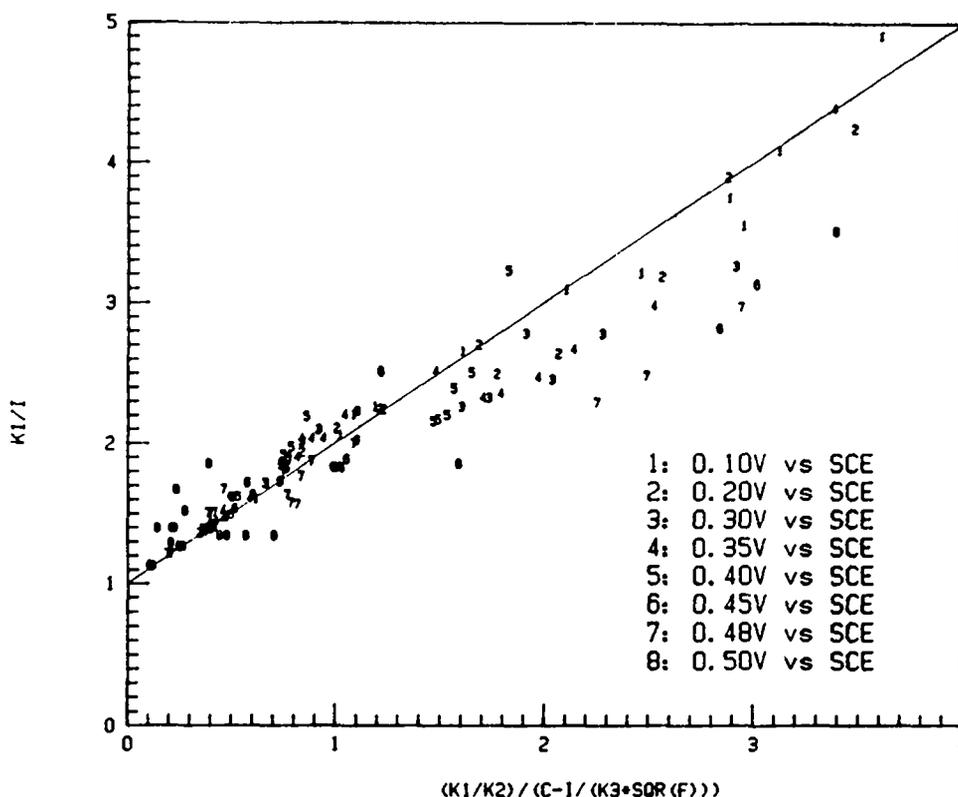


Abbildung 6.8:  $j(c, \omega)$  ausgewertet und aufgetragen gemäss Gleichung 6.5.  $K_1$  bis  $K_3$  wurden aus Tabelle 6.1 übernommen.

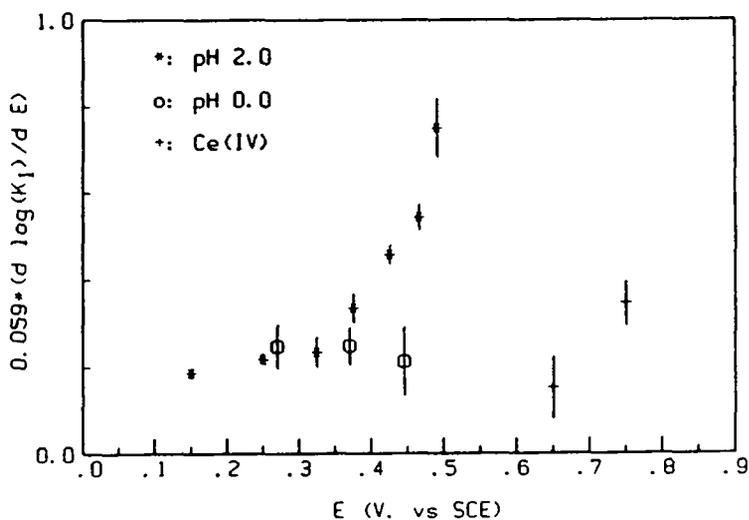


Abbildung 6.9: Potentialabhängigkeit von  $K_1$  gemäss Gleichung 6.13 für die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  (\*, 0) und  $\text{Ce}^{4+}$  (+). Die Fehlergrenzen sind angegeben durch: |.

Im folgenden wollen wir die Konstanten  $K_1$  bis  $K_3$  und deren Potentialabhängigkeit einzeln diskutieren.

i)  $K_1$  entspricht der Sättigungsstromdichte  $-j_{\text{sat}}$  für  $c_{\text{Ox}} \xrightarrow{b} \infty$ . Wie Abbildung 6.7a zeigt, ist  $j_{\text{sat}}$  für  $E < 0.2\text{V}$  bei Konzentrationen  $c_{\text{Ox}} < 0.05\text{M}$  erreicht. In Abbildung 6.9 ist die Potentialabhängigkeit von  $K_1$  als Diagramm  $-0.059 d \log K_1 / d E$  vs.  $E$  dargestellt. Gemäss (6.13) entspricht

die y-Achse  $dU_{SC}/dE$ . Nur für die  $Fe^{3+}$ -Reduktion bei  $pH=2.0$  wurden kleine Standardabweichungen erhalten. Trotzdem wird auch für die anderen 2 Fälle klar, dass alle Werte wesentlich kleiner als 1 sind. Das bedeutet, dass der Potentialabfall über die Raumladungsschicht des Halbleiters stets kleiner als die Änderung im Elektrodenpotential ist. Diese Tendenz ist besonders ausgeprägt bei negativeren Potentialen nahe dem Flachbandpotential, wo sich die Elektrode fast wie ein Metall verhält, was auf ein relativ starkes **Fermi level pinning** schliessen lässt.

Aus den Tabellen 6.1 und 6.2 ist ersichtlich, dass die Sättigungsstromdichten  $j_{sat}$  beim onset-Potential für die Fotoströme in der Grössenordnung von  $-5mA/cm^2$  liegen. Unten werden wir zeigen, dass  $K_1(E_{onset}^{ph})$  für die Reduktion von  $Ce^{4+}$  zu  $\sim -20mA/cm^2$  extrapoliert werden kann. Die kathodischen Leitungsbandströme sollen nun anhand von Gleichung 2.8 diskutiert werden, die hier folgendermassen wiedergegeben wird:

$$j_c^- = 2kTF\bar{v}_e \sigma dn_s^0 c_{ox} D_c^{ox} \quad (6.16)$$

Der Frequenzfaktor  $\bar{v}_e \sigma dn_s^0$  beträgt für unsere Elektroden  $\sim 10^7 cm/s \cdot 10^{-15} cm^{-2} \cdot 10^{-7} cm \cdot 10^{17} cm^{-3} = 100 cm/s$  und liegt somit um etwa 2 Grössenordnungen niedriger als die thermische Geschwindigkeit der Ionen. Obschon berechtigte Bedenken gegen die Gültigkeit der Marcus-Theorie für Elektrodenprozesse bestehen <sup>71</sup>, wollen wir versuchsweise  $D_c^{ox}$  gemäss Marcus ausdrücken und in (2.9b) einsetzen:

$$D_{ox} = \left( \frac{1}{4\pi\lambda kT} \right)^{1/2} \cdot \exp \left( -\frac{(\tilde{E}_c - \tilde{E}^0 - \lambda_{ox})^2}{4\lambda kT} \right) \quad (6.17)$$

Für kleine Überspannungen  $\eta$  [ $\tilde{E}_c - \tilde{E}^0 \ll \lambda_{ox}$ , falls  $c_{ox}/c_{red} = 1$ ] gilt

$$D_{ox} \approx \left( \frac{1}{4\pi\lambda kT} \right)^{1/2} \cdot \exp \left( \frac{2(\tilde{E}_c - \tilde{E}^0) - \lambda_{ox}}{4kT} \right) \quad (6.18)$$

(6.18), so dass formal die durch zahlreiche Experimente bestätigte Abhängigkeit des Stromes von  $\exp(-1/2 q\eta/kT)$  erhalten wird. Die Reorganisationsenergien  $\lambda_{ox}$  für die  $Fe^{3+}$ - und  $Ce^{4+}$ -Reduktion sollen gemäss Frese <sup>196</sup> zu 1.15eV und 1.34eV angenommen werden. Somit berechnen wir für  $E = E_{onset}^{ph}$  und  $c = 10^{-5} mol/cm^3$  aus  $E^0(Fe^{3+/2+}, 1N HClO_4) = 0.530V$  vs.SCE <sup>204</sup> und  $E^0(Ce^{4+/3+}, 1N H_2SO_4) = 1.217V$  vs.SCE <sup>109</sup> :

$$j_{Fe^{3+}}(0.26V \text{ vs.SCE}) = - 0.05 A/cm^2 \quad (6.19a)$$

$$j_{Fe^{3+}}(0.14V \text{ vs.SCE}) = - 0.26 A/cm^2 \quad (6.19b)$$

$$j_{Ce^{4+}}(0.24V \text{ vs.SCE}) = - 13 A/cm^2 \quad (6.19c)$$

Das Gerischer-Modell sagt also eine signifikante Abhängigkeit der Stromdichten vom Redoxpaar voraus, wenn der Elektrontransfer direkt vom Halbleiter in die Lösung erfolgt. Zudem sind die Ströme vor allem für die  $\text{Ce}^{4+}$ -Reduktion wesentlich höher als die experimentell bestimmten  $K_1$ -Werte, was zum Teil von der hohen Unsicherheit in der Reorganisationsenergie von  $\text{Ce}^{4+}$  herrühren mag oder sogar auf eine prinzipielle Schwäche des Modells deutet. Erfolgt nun der Ladungstransfer über Oberflächenzustände (Abb. 6.5), so gilt:

$$-j_{\text{sat}} = K_1 = qk_1 n_s n_T = q\bar{v}_e \sigma n_s n_T D_T \quad (6.20)$$

$N_T$  ( $\text{cm}^{-2}$ ) und  $D_T$  bezeichnen die Dichte der Oberflächenzustände und die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron von der Leitungsbandkante in den leeren Oberflächenzustand übertragen wird. Aus  $j_{\text{sat}}(E_{\text{onset}}^{\text{ph}}) \approx -5\text{mA/cm}^2$  und  $n_s^0 \approx 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$  ergibt sich  $N_T k_1 \approx 0.3 \text{cm/s}$ . Da angenommen wurde, dass  $E_{\text{fb}} = E_{\text{onset}}^{\text{ph}}$  (vgl. 4.2.4.d), darf dieser Wert nur als sehr grobe Abschätzung angesehen werden.

In ähnlichen Experimenten an n-SrTiO<sub>3</sub>-Einkristallen mit verschiedenen Elektronakzeptoren erhielten Gomes et al.<sup>58a</sup> Sättigungsströme von  $-3\text{mA/cm}^2$  bei einer Polarisierung 400mV positiv von  $E_{\text{fb}}$ . Diese Autoren extrapolierten zur Flachbandsituation unter der Annahme von  $dU_{\text{SC}}/dE=1$  und erhielten wesentlich höhere Werte als wir:  $N_T k_1 \approx 10^5 \text{cm/s}$  für SrTiO<sub>3</sub> und  $N_T k_1 \approx 4 \cdot 10^6 \text{cm/s}$  für TiO<sub>2</sub>. Salvador et al.<sup>200</sup> schlossen jedoch aus Kapazitätsmessungen an polykristallinem SrTiO<sub>3</sub>, dass  $dU_{\text{SC}}/dE$  für Potentiale bis zu 0.5V positiv vom Flachbandpotential etwa 0.5 beträgt. Sie bestimmten bei einer effektiven Bandverbiegung von 0.17V (korrigiert für den Abfall in der Helmholtzschicht) einen Sättigungsstrom für  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -Reduktion von  $-0.6\text{mA/cm}^2$ , was zu  $N_T k_1 = 0.29 \text{cm/s}$  führt und in der gleichen Größenordnung liegt wie unser Wert. Gissler et al.<sup>58b</sup> erhielten an polykristallinem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei  $\sim 700$  bis 800mV positiv vom Flachbandpotential  $j_{\text{sat}}$ -Werte von  $-2.5 \cdot 10^{-5} \text{A/cm}^2$  für die Reduktion von  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . Diese Literaturdaten und unsere Ergebnisse zeigen also, dass kathodische Dunkelströme im Bereich von  $10^{-5}$ - $10^{-3} \text{A/cm}^2$  bei Potentialen bis zu einigen 100mV positiv vom Flachbandpotential und partielles Fermi level pinning auch an Halbleitern "hoher" Bandlücken<sup>205</sup> wie SrTiO<sub>3</sub> ( $\tilde{E}_G = 3.2\text{eV}$ ), TiO<sub>2</sub> ( $\tilde{E}_G = 2.9$ - $3.2\text{eV}$ ), WO<sub>3</sub> ( $\tilde{E}_G = 2.4$ - $2.8\text{eV}$ ) und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\tilde{E}_G = 2.0$ - $2.2\text{eV}$ ) auftreten können.

Aus (6.20) und den oben verwendeten Werten für  $\bar{v}$ ,  $\sigma$  und  $n_s^0$  ergibt sich nun näherungsweise:

$$N_T D_T \approx 3 \cdot 10^7 \text{cm}^{-2} \quad (6.21)$$

$N_T$  kann nun aus den Kapazitätsmessungen (4.2.3.) abgeschätzt werden. Aus Abbildung 4.5 und einer effektiven Oberfläche, die etwa 100-mal grösser ist als die makroskopisch erscheinende, ergibt sich  $C_{SC}=0.3 \mu\text{F}/(\text{cm}^2 \text{ effektiver Fläche})$  bei 0.6V vs.SCE, was deutlich kleiner ist als die Kapazität der Helmholtzschicht von  $C_H \approx 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  <sup>203</sup>. Somit erfolgt der Spannungsabfall bei höheren Frequenzen (>5kHz) praktisch ausschliesslich über die Raumladungsschicht des Halbleiters. Bei tieferen Frequenzen hingegen wurden höhere C-Werte beobachtet, was in einem Ersatzschaltbild durch  $C_{SS}$  und  $R_{SS}$  parallel zu  $C_{SC}$  (Abb. 4.5) erklärt werden kann. Aus den in diesem Kapitel beschriebenen Messungen unter quasistationären Bedingungen und der auf S.44 diskutierten effektiven Kapazität  $C_{eff}$  folgt nun:  $C_{eff} < C_{SC} + C_{SS} \approx C_{SS} > C_H \approx 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Im Falle der  $\text{Fe}^{3+}$ -Reduktion bei pH=2 wurden Werte von  $\Delta U_H$  (Abb. 6.15) bis zu >0.3V bestimmt (vgl. Abb. 6.11). Somit berechnet sich für  $C_{SS} = C_H$  eine Ladungsänderung von  $\Delta Q_{SS} > 3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und daraus:

$$N_T = \Delta Q_{SS}/q > 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \quad (6.22)$$

Unsere  $\text{WO}_3$ -Elektroden weisen also hohe Konzentrationen an geladenen Oberflächenzuständen auf, die energetisch knapp unterhalb des Leitungsbandes liegen. Der erhaltene Wert ist gut mit der Menge an fotoadsorbierter Spezies [ $2 \mu\text{C}/(\text{cm}^2 \text{ effektiver Oberfläche})$ ] während einer 30-minütigen Fotooxidation von  $\text{H}_2\text{O}$  vergleichbar (s.S.55). Vennereau et al. <sup>50a</sup> hingegen schätzten aus Impedanzmessungen an  $\text{WO}_3$ -Einkristallen eine etwas kleinere Dichte von Oberflächenzuständen von  $> 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  über den Potentialbereich von  $E_{fb} < E < E_{fb} + 1\text{V}$  ab. Salvador und Gutiérrez <sup>201</sup> schlugen im Falle von  $\text{SrTiO}_3$  eine Wechselwirkung zwischen besetzten Orbitalen von Lösungsspezies wie  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{OH}^-$  und leeren  $\text{Ti}^{4+}:3d(t_{2g})$  - Orbitalen vor, die energetische Zustände unterhalb des Leitungsbandes erzeugt. Diese "intrinsischen Oberflächenzustände" können zudem protoniert und deprotoniert werden und so zur Ladung an der Halbleiteroberfläche beitragen. Möglicherweise ist ein ähnlicher Mechanismus für die Oberflächenzustände auf  $\text{WO}_3$  verantwortlich. Aus (6.21) und (6.22) folgt schliesslich eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit von  $D_T < 1.5 \cdot 10^{-6}$  für den Elektronentransfer von der Leitungsbandkante auf die Oberflächenzustände.

ii) Abbildung 6.10 zeigt die Potentialabhängigkeit von  $K_2$ . Um unser Modell zu überprüfen, wurde von den Daten für die  $\text{Fe}^{3+}$ -Reduktion bei pH=2.0 ein Quasi-Tafel-plot konstruiert (Abb. 6.11), indem  $\log K_2$  gemäss (6.14-15) gegen den Potentialabfall  $U_H$  in der Helmholtzschicht

aufgetragen wurde. Die Punkte liegen auf einer Geraden der Steigung  $134\text{mV/Dekade}$ , was einem Durchtrittsfaktor  $\alpha=0.44$  entspricht. Dieser wie an metallischen Elektroden <sup>204</sup> nahe bei  $1/2$  liegende Wert für  $\text{Fe}^{3+}/2+$  unterstützt die Gültigkeit unseres Modells. Die entsprechende Analyse der Reduktionsströme, die in  $1\text{N}$  Säure erhalten wurden, konnte nicht durchgeführt werden, da keine genügend genauen  $K_1$ -Werte vorlagen. Andererseits liess sich zusätzliche Information über den Potentialabfall über die Raumladungs- und die Helmholtz-Schicht aus der Potentialabhängigkeit von  $K_2$  erhalten. Die Steigungen im Diagramm

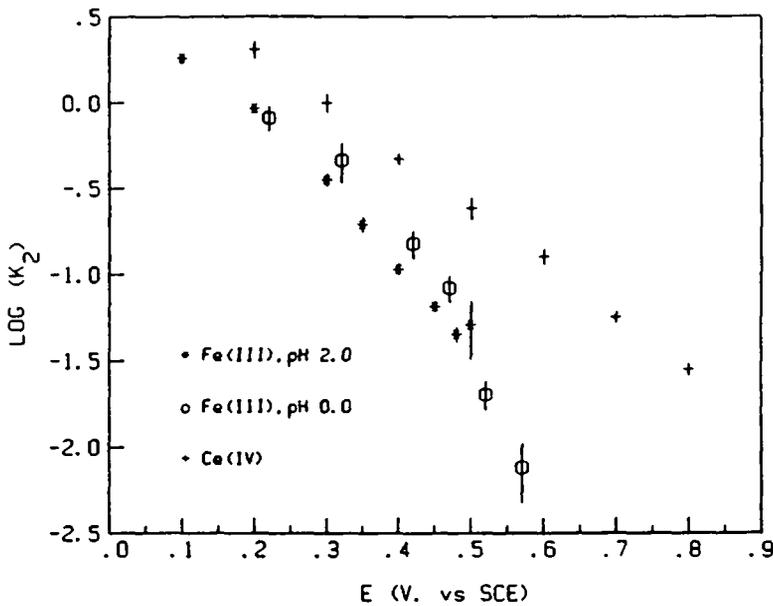


Abbildung 6.10: Potentialabhängigkeit von  $K_2$ .  $[K_2]=A \cdot \text{cm}^{-2} \text{M}^{-1}$ .

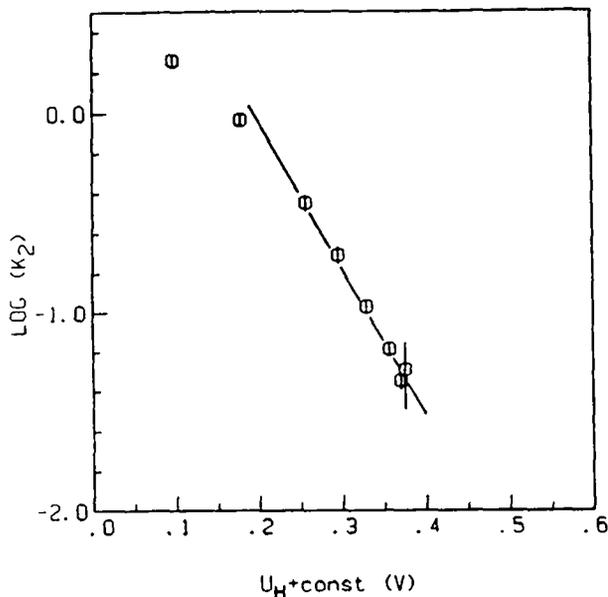


Abbildung 6.11: Quasi-Tafel-plot konstruiert aus den Werten  $K_1$  und  $N_1k_2$  aus Tabelle 6.1.  $[K_2]=A \cdot \text{cm}^{-2} \text{M}^{-1}$ .

$\log K_2$  vs.  $E$  betragen  $-0.059/(\alpha dU_H/dE)$ . Für die  $Ce^{4+}$ -Reduktion erhielten wir über den ganzen untersuchten Potentialbereich eine Gerade mit der Steigung 325mV/Dekade (Abb.6.10). Gemäss Abbildung 6.9 liegt  $dU_{SC}/dE$  ( $Ce^{4+}$ ) bei  $< \sim 0.2$ . Daraus schätzen wir durch Extrapolation auf  $E=0.24V$  vs.SCE einen  $K_1$ -Wert von  $\sim 20mA/cm^2$  ab.  $dU_H/dE$  ergibt sich zu  $>0.8$  und  $\alpha$  zu  $< 0.23$ . Ebenso wurden für  $Ce^{4+}$  an metallischen Elektroden kathodische Durchtrittsfaktoren, die signifikant kleiner als 0.5 waren, bestimmt:  $\alpha = 0.21$  (Pt)<sup>206</sup>, 0.28 (Kohle-Paste)<sup>206</sup>, 0.25 (Pt)<sup>207</sup>, 0.35(Au)<sup>208</sup>,  $\alpha = 0.29-0.43$  (Pt)<sup>188</sup>.

Für die 3 in diesem Kapitel studierten Reduktionen wurden die heterogenen Standardgeschwindigkeitskonstanten  $N_T k_2^0$  berechnet (Tabelle 6.4), um sie mit Werten an metallischen Elektroden zu vergleichen. An Pt-Elektroden wurden für  $Fe^{3+}/2+$  in  $HClO_4$ -Elektrolyten  $k^0$ -Werte von  $2 \cdot 10^{-3}$  bis  $1 \cdot 10^{-1} cm/s$  bestimmt<sup>204</sup>. Für die gleiche Reaktion auf Kohle sind die Standardgeschwindigkeitskonstanten wesentlich geringer ( $7 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4} cm/s$ )<sup>204</sup>. Für die  $Ce^{4+}$ -Reduktion an Pt in 1N  $H_2SO_4$  wurde von Vetter<sup>207</sup> ein Wert von  $4.4 \cdot 10^{-4} cm/s$  gemessen. Galus und Adams<sup>206</sup> bestimmten in 2N  $H_2SO_4$   $k^0$ -Werte von  $3.7 \cdot 10^{-4} cm/s$  (Pt) und  $3.6 \cdot 10^{-4} cm/s$  (Kohle-Paste). An Goldelektroden, an denen die Ströme von der Bedeckung mit Sauerstoff abhängen, wurde in 2N  $H_2SO_4$  an einer Elektrode mit 1-2 Oxidschichten  $k^0 = 3 \cdot 10^{-4} cm/s$  bestimmt<sup>208</sup>. Somit sind die Austauschstromdichten durch die Helmholtzschicht von  $WO_3$  um 1-2 Grössenordnungen kleiner als an metallischen Elektroden.

**TABELLE 6.4:** Heterogene Standardgeschwindigkeitskonstanten für den Elektrontransfer durch die Helmholtzschicht von  $WO_3$ , abgeschätzt aus den  $K_2$ -Werten.

| Redoxsystem                       | $E^0$ (V vs.SCE)    | $N_T k_2^0$ (cm/s)  |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| $Fe^{3+}/2+$<br>(0.01N $HClO_4$ ) | 0.53 <sup>204</sup> | $3 \cdot 10^{-4}$   |
| $Fe^{3+}/2+$<br>(1N $HClO_4$ )    | 0.53 <sup>204</sup> | $2 \cdot 10^{-4}$   |
| $Ce^{4+}/3+$<br>(1N $H_2SO_4$ )   | 1.22 <sup>109</sup> | $1.5 \cdot 10^{-5}$ |

Vergleichsweise erhielten Gissler et al.<sup>58b</sup> für die Dunkelreduktion von  $Fe(CN)_6^{3-}$  an n- $Fe_2O_3$  einen  $N_T k_2^0$ -Wert von  $\sim 1 \cdot 10^{-5} cm/s$ . In Ana-

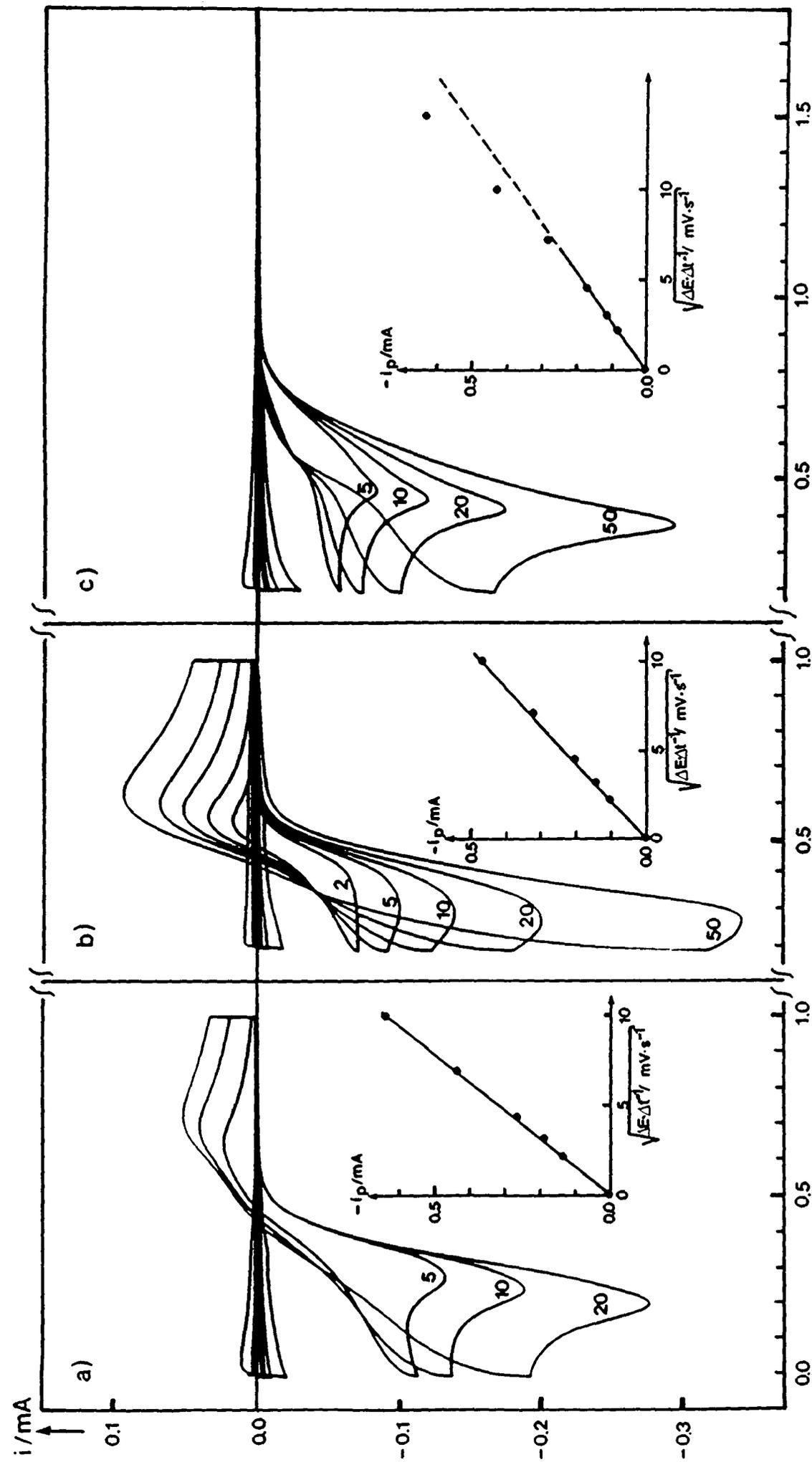
logie zu unseren Resultaten lässt die Potentialabhängigkeit ihrer  $N_{\Gamma k_2}$ -Werte ebenfalls auf einen signifikanten Beitrag von  $U_H$  zum Potentialabfall schliessen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Oberflächenzustände auf  $WO_3$ , zumindest über einen begrenzten Potentialbereich phänomenologisch wie eine extrem dünne (atomare Dimensionen!) metallische Elektrode verhalten, an der Ladungstransfer durch die klassische Butler/Volmer-Gleichung beschrieben werden kann.

iii) Obschon die Geschwindigkeitskonstante  $K_3$  nicht vom Elektrodenpotential abhängen sollte, nimmt für die  $Fe^{3+}$ -Reduktion  $K_3$  mit zunehmendem Potential ab. Desweiteren sind die  $K_3$ -Werte in Tabelle 6.2 durchwegs kleiner als der gemäss (6.8) berechnete  $K_3$ -Wert von  $1.3 \cdot 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ RPM}^{-1/2}$ , der sich aus dem Diffusionskoeffizienten von  $Fe^{3+}$  in 1N  $HClO_4$  ( $5.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ )<sup>186</sup> ergibt. Andererseits reproduzieren die  $K_3$ -Werte für die  $Ce^{4+}$ -Reduktion den theoretischen Wert von  $9.5 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ RPM}^{-1/2}$  sehr gut [ $D(Ce^{4+}, 1N H_2SO_4) = 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ]<sup>188</sup>. Die beobachteten Abweichungen könnten teilweise von der Oberflächenrauheit und anderen Nichtidealitäten der rotierenden Scheibenelektrode herrühren. Andererseits können vor allem im Falle von  $Fe^{3+}$   $Fe(II)$ -Spuren oxidiert werden, die beispielsweise im Laufe des Experimentes entstehen. Dies wird innerhalb unseres Modelles als verringerter Transport von  $Fe^{3+}$  an die Elektrodenoberfläche interpretiert, wobei die Standardabweichungen von  $K_3$  sehr hoch werden. Die anodische Reaktion gewinnt bei Potentialen nahe  $E^\circ$  von  $Fe^{3+/2+}$  an Bedeutung und soll unter b) und 6.4.4. beschrieben werden. Für die  $Ce^{4+}$ -Reduktion hingegen lagen die Potentiale viel negativer als das Standardpotential  $E^\circ$ , so dass keine oxidativen Ströme auftreten konnten und  $K_3$  viel weniger potentialabhängig und mit kleineren Streuungen behaftet war.

#### b) Zyklische Voltammetrie

Abbildung 6.12 zeigt die zyklischen Voltammogramme für die  $Fe^{3+}$ - und die  $Ce^{4+}$ -Reduktion an der gleichen Elektrode und unter den gleichen Bedingungen wie unter a). Bei  $[Fe(III)] = 0.025M$ ,  $pH = 2.0$  und  $\Delta E/\Delta t = 5mV/s$  (Abbildung 6.12a) lag das Peakmaximum der kathodischen Welle bei  $0.28V$  vs.SCE, was um  $\sim 0.14V$  positiver als  $E_{\text{onset}}^{ph}$  ist. Bei höheren Spannungsanstiegsgeschwindigkeiten wurde das Maximum zu negativeren Potentialen verschoben ( $0.08V$  vs.SCE bei  $100mV/s$ ). Die Peakströme



(E vs. SCE) / V

Abbildung 6.12: Zyklische Voltammetrie an einer  $W_3$ -Scheibenelektrode (puratronic,  $r=2mm$ ). a)  $0.025M Fe(NO)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $0.01N HClO_4$ . b)  $0.025M Fe(NO)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $1.0N HClO_4$ . c)  $0.025M Ce(SO_4)_2$ ,  $1.0N H_2SO_4$ . Die Zahlen 2-50 beim kathodischen Peakmaximum geben  $\Delta E/\Delta t$  in  $mV/s$  an.  $i_p$ : Peakstrom nach der Korrektur für den Hintergrundstrom  $i'$ .  $\Delta E/\Delta t$  ( $mV/s$ ) für  $i'$ : 2(b), 5(b,c); 10, 20, 50 (je a-c).

zeigten nach der Korrektur für den kapazitiven Hintergrundstrom eine lineare Abhängigkeit von  $(\Delta E/\Delta t)^{1/2}$  (Abb. 6.12). Aus Gleichung 6.23 ( $j$  in  $A/cm^2$ ,  $D$  in  $cm^2/s$ ,  $\Delta E/\Delta t$  in  $V/s$ ,  $c^b$  in  $mol/cm^3$ ), die für metal-

$$j_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \alpha^{1/2} D^{1/2} (\Delta E/\Delta t)^{1/2} c^b \quad (6.23)$$

lische Elektroden unter Verwendung der Butler/Volmer-Beziehung [ $j = Fck^0 \exp(-\alpha F\eta/RT)$ ] hergeleitet wurde <sup>133,209</sup>, und aus dem Diffusionskoeffizienten von  $Fe^{3+}$  <sup>186</sup> berechnet sich ein scheinbarer Durchtrittsfaktor  $\alpha_{app} = 0.83$ . Dieser Wert liefert Hinweise auf das elektrische Verhalten der Elektrode. Wir wollen 3 Fälle unterscheiden:

- i) metallische Elektrode:  $\alpha \approx 0.5$ .
- ii) "ideale" Halbleiterelektrode ( $dU_{sc}/dE=1$ ):  $\alpha = 1$ .
- iii) "nichtideale" Halbleiterelektrode ( $dU_{sc}/dE < 1$ ): Nach der Korrektur für den Massentransport ( $c^s = c^b$ ) ergibt sich aus (6.5) die folgende Elektrodenkinetik:

$$j = - \left( \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2 c^s} \right) \cdot c^s = k_{net} F c^s \quad (6.24)$$

Wie wir unter a) gezeigt haben, sind sowohl  $K_1$  als auch  $K_2$  potentialabhängig. Zudem hängt die Nettogeschwindigkeitskonstante  $k_{net}$  von der Konzentration ab, so dass  $k_{net}$  im Laufe eines scans nicht nur aufgrund der zunehmenden Überspannung  $\eta$  sondern auch infolge der Abnahme von  $c^s$  ansteigt. Einzig für  $K_1 \gg K_2 c$  ergibt sich ein relativ leicht zu behandelnder Grenzfall:

$$j = - K_2 c = - K_2^0 c \cdot \exp(-\alpha_{app} F\eta/RT) \quad (6.25)$$

$$\text{mit } \alpha_{app} = \alpha \cdot dU_H/dE \quad (6.26)$$

Da  $dU_H/dE$  zwischen 0 und 1 variieren kann, werden für diesen Fall  $\alpha_{app}$ -Werte zwischen 0 und 0.5 erwartet. Aus den Experimenten an rotierenden Scheibenelektroden ergab sich, dass  $K_1$  bei Konzentrationen von 0.025M kleiner als  $K_2 c$  ist (vgl. Abb. 6.13), so dass Gleichung 6.24 herangezogen werden müsste, um die zyklischen Voltammogramme reproduzieren zu können. Leider konnten wir nicht wesentlich kleinere Konzentrationen verwenden, um (6.25) zu überprüfen, da sonst der faradaische Strom im Vergleich zum kapazitiven zu klein würde. Dies zeigt, dass die zyklische Voltammetrie kaum dazu geeignet ist, die Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen.

Während sich die Peakströme vernünftig durch die für Metallelektroden gültige Beziehung (6.23) beschreiben liessen, zeigten sich aber auch

signifikante Unterschiede zu metallischen Elektroden. Speziell bei Potentialen  $>0.35\text{V vs.SCE}$  war der Reduktionsstrom an  $\text{WO}_3$  praktisch unabhängig von  $\Delta E/\Delta t$ . Dieser Befund steht im Einklang mit den Experimenten an der rotierenden Scheibenelektrode, an der die Ströme bei relativ positiven Potentialen ebenfalls viel unabhängiger vom Massentransport waren als in der Nähe des Flachbandpotentials (vgl. Abb. 6.7b). Auf dem Rück-scan konnte lediglich eine breite anodische Welle beobachtet werden, deren Maximum bei  $E > 0.65\text{V}$  lag.

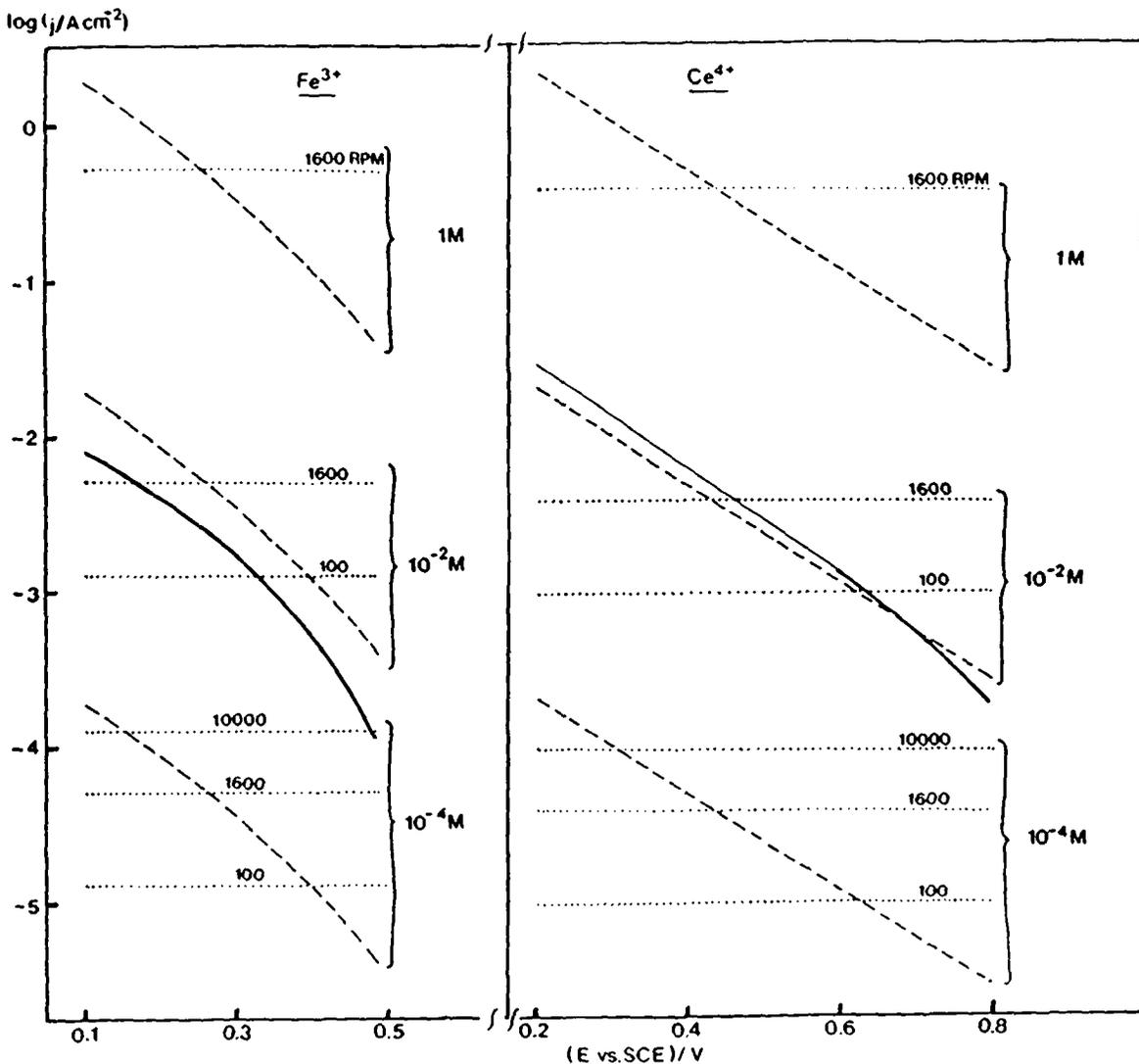
In den zyklischen Voltammogrammen für die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  bei pH 0.0 (Abb. 6.12b) ist vor allem die geringere Abhängigkeit des Peakpotentials ( $\approx 0.3\text{V vs.SCE}$ ) von  $\Delta E/\Delta t$  und die schnellere Rückoxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  hervorzuheben. Die Voltammogramme sind bereits mit  $i/E$ -Diagrammen an metallischen Elektroden vergleichbar, was auf die geringe Differenz von  $0.27\text{V}$  zwischen Standardredox- und Flachbandpotential zurückzuführen ist. Die Annahme einer irreversiblen Reaktion ist für diesen Fall also nicht mehr gerechtfertigt.

Abbildung 6.12c) zeigt die zyklischen Voltammogramme für das  $\text{Ce}^{4+/3+}$ -System. Im Gegensatz zu  $\text{Fe}^{3+/2+}$  konnte bis  $1.8\text{V vs.SCE}$  keine Oxidation der gebildeten reduzierten Form beobachtet werden. Die Reduktionsmaxima erfolgten um  $0.75$  bis  $0.94\text{V}$  positiver als das Standardredoxpotential von  $1.22\text{V vs.SCE}$ <sup>109</sup>. Die Peakströme waren für  $\Delta E/\Delta t < 50\text{mV/s}$  proportional zur scan-Geschwindigkeit, stiegen aber mit zunehmendem  $\Delta E/\Delta t$  schneller an. Dies kann qualitativ dadurch erklärt werden, dass die Ströme für  $E > 0.6\text{V}$  praktisch durch  $K_1$  limitiert sind. Verglichen mit metallischen Elektroden vermag die Reduktion von  $\text{Ce}^{4+}$  im ersten Teil des scans mit zunehmendem  $\Delta E/\Delta t$  der Potentialänderung immer schlechter zu folgen. Die dadurch akkumulierte "Überschuss"-Konzentration führt dann bei negativeren Potentialen zu Strömen, die höher als gemäss (6.23) erwartet sind. Aus der anfänglichen Steigung  $i_p$  vs.  $(\Delta E/\Delta t)^{1/2}$  ergab sich  $\alpha_{\text{app}} = 0.48$  (vgl.  $\alpha_{\text{app}} = 0.83$  für  $\text{Fe}^{3+}$  bei pH=2.0). Somit reproduzieren die  $\alpha_{\text{app}}$ -Werte qualitativ die Potentialabhängigkeit von  $K_2$  wie sie in Abbildung 6.10 gezeigt wurde.

### c) Zusammenfassung

i) In diesem Unterkapitel konnten wir die kathodischen Ströme an  $\text{WO}_3$ -Elektroden unter Berücksichtigung des Transportes der oxidierten Spezies an die Halbleiteroberfläche durch das in Abbildung 6.5 illustrierte "Zweischritt"-Modell für den Elektronentransfer beschreiben. Dabei erwies sich die Technik der rotierenden Scheibenelektrode als

ideale Methode, um die Potentialabhängigkeit der relevanten Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen. Abbildung 6.13 zeigt die 3 Ströme  $j_{\text{sat}}$ ,  $j_{\text{Helmholtz}}$  und  $j_{\text{Levich}}$  in Abhängigkeit von  $E$ ,  $c$  und  $\omega$ . Für  $c < 10^{-2} \text{M}$  und  $E < 0.3-0.4 \text{V}$  beeinflussen die Konzentration der oxidierten Spezies und die Rührfrequenz die Reduktionsströme signifikant. Ist zudem  $\omega$  klein ( $\omega < 1600 \text{RPM}$ ), so sind die Ströme durch den Massentransport begrenzt und steigen linear mit  $c$  und  $\omega^{1/2}$  an. Andererseits sind die Ströme für  $c < 10^{-2} \text{M}$  und  $E > 0.3-0.4 \text{V}$  zwar konzentrations- aber kaum rührabhängig (s. auch Abb.6.7), weil für diesen Fall der Durchtritt durch die Helmholtzschicht geschwindigkeitslimitierend wird. Für  $c > 10^{-2} \text{M}$  und  $\omega > 1600 \text{RPM}$  schliesslich sind die Ströme praktisch über



**Abbildung 6.13:** Teilströme an der rotierenden  $\text{WO}_3$ -Scheibenelektrode für  $\text{Fe}^{3+}$ -Reduktion ( $0.01 \text{N HClO}_4$ ) und  $\text{Ce}^{4+}$ -Reduktion ( $1 \text{N H}_2\text{SO}_4$ ). — :  $j_{\text{sat}} = K_1$ . --- :  $j_{\text{Helmholtz}} = K_2 c^b$ . ··· :  $j_{\text{Levich}} = K_3 c^b \omega^{1/2}$ .  $j_{\text{sat}}(\text{Ce}^{4+})$  wurde für  $E < 0.6 \text{V}$  unter der Annahme  $dU_{\text{SC}}/dE = 0.2$  extrapoliert.  $K_3$  wurde jeweils gemäss (6.8) berechnet.

den ganzen Potentialbereich durch  $j_{\text{sat}}$ , also durch den Elektronentransfer durch die Raumladungsschicht begrenzt.

ii) Die zyklische Voltammetrie war weniger geeignet, um quantitative Daten zu erhalten. Bei den relativ hohen anfänglichen Oberflächenkonzentrationen von  $0.025\text{M Fe}^{3+}$  oder  $\text{Ce}^{4+}$  begrenzte  $j_{\text{sat}}$  die Ströme zu Beginn des scans. Bei negativeren Potentialen wurde der Massentransport infolge der Verarmung oxidiertes Spezies an der Oberfläche mehr und mehr stromlimitierend. Formal kann der diffusionskontrollierte Peakstrom für den Fall eines reversiblen Elektrontransfers ( $j_p = 2.99 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} D^{1/2} (\Delta E / \Delta t)^{1/2} c^b$ ) <sup>133, 209</sup> mit dem Grenzstrom ( $c^s = 0$ ) an einer rotierenden Scheibenelektrode verglichen werden. Die entsprechende Rotationsfrequenz  $\omega$  (in RPM) berechnet sich aus:

$$\omega = 41.5 \cdot D^{-1/3} \cdot (\Delta E / \Delta t) \quad (6.27)$$

Für  $D = 5 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$  ergibt sich  $\omega$  zu 240RPM bei einer Spannungsanstiegsgeschwindigkeit von  $0.1\text{V/s}$  oder zu 24RPM bei  $0.01\text{V/s}$ . Diese Analyse zeigt, dass die Ströme für  $\Delta E / \Delta t < 0.1\text{V/s}$  und  $E < 0.25\text{V}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $0.01\text{N HClO}_4$ ) beziehungsweise  $E < 0.5\text{V}$  ( $\text{Ce}^{4+}$ ) diffusionskontrolliert sind, was zu zyklischen Voltammogrammen führt, die im reduktiven Teil ähnlich verlaufen wie an metallischen Elektroden.

iii) Die Potentialabhängigkeit von  $K_1$  und  $K_2$  zeigte, dass der Spannungsabfall an unseren  $\text{WO}_3$ -Elektroden sowohl über die Raumladungsschicht als auch über die Helmholtzschicht verlief, was auf eine hohe Konzentration von ionisierbaren Oberflächenzuständen von der Größenordnung  $10^{13} \text{cm}^{-2}$  schliessen liess. Durch die Oberflächenzustände werden einerseits die kathodischen Ströme unabhängig vom Elektronenakzeptor begrenzt, so dass konzentrationsunabhängige Sättigungswerte erreicht werden. Andererseits nehmen die Ströme bei positiver Polarisierung nicht mit einem Faktor 10 für  $\Delta E = 59\text{mV}$  ab, sondern unter Umständen viel langsamer, da aufgrund der Oberflächenladung ein signifikanter Anteil des Spannungsabfalles über die Helmholtzschicht erfolgt.

iv) Die Analyse des Elektrontransfers von polykristallinen  $\text{WO}_3$ -Elektroden auf einen Akzeptor regt zu detaillierteren Studien von photochemischen Reaktionen an  $\text{WO}_3$ -Suspensionen an. Die an "Makroelektroden" erarbeiteten Prinzipien sollen in Kapitel 7 an "Mikroelektroden" (Teilchen von  $\mu\text{m}$ -Grösse) überprüft werden.

#### 6.4.4. Oxidation von $\text{Fe}^{2+}$ an $\text{WO}_3$

Während wir bei der Analyse der kathodischen Ströme an den rotierenden  $\text{WO}_3$ -Scheibenelektroden die oxidativen Prozesse (Geschwindigkeitskonstanten  $k_{-1}$  und  $k_{-2}$  in Abb. 6.5) unter Annahme von  $c^S(\text{Fe}^{2+}) \approx 0$  vernachlässigten, zeigten die zyklischen Voltammogramme, dass  $\text{Fe}^{2+}$  an unbeleuchteten  $\text{WO}_3$ -Elektroden oxidiert werden kann. Deshalb interessierten wir uns für die Oxidation von  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -Lösungen bei  $\text{pH}=2.0$  an rotierenden Scheibenelektroden. Dabei zeigte  $\text{WO}_3$  unter anodischer Polarisierung ein völlig anderes Verhalten als bei negativeren Potentialen:

- i) Die Oxidationsströme waren im untersuchten Potentialbereich von 0.55-1.0V vs.SCE proportional zu  $[\text{Fe}^{2+}]$  und zeigten selbst bei Konzentrationen von 0.025M keine Sättigungseffekte (Abb. 6.14a).
- ii) Die Ströme waren zwischen 400 und 6400 RPM nahezu unabhängig von der Rotationsfrequenz  $\omega$ .

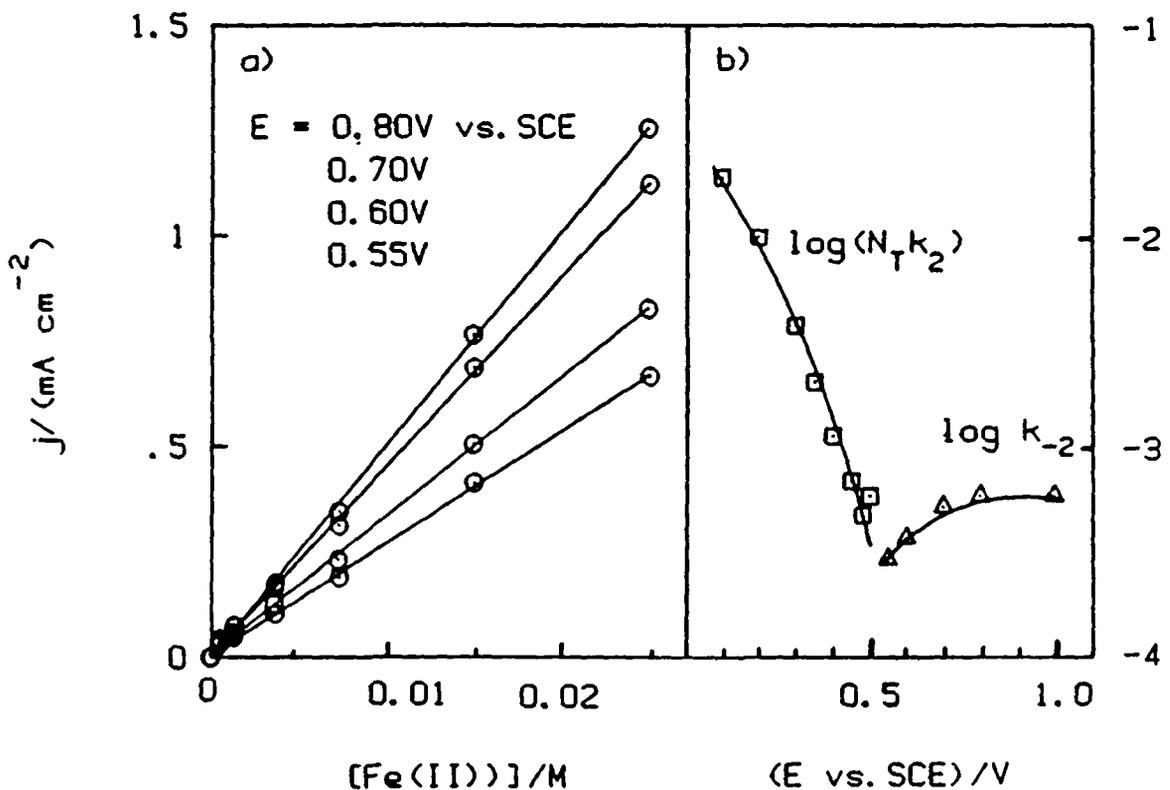


Abbildung 6.14: Anodische Dunkelströme an einer rotierenden  $\text{WO}_3$ -Scheibenelektrode (puratronic) unter potentiostatischen Bedingungen. 0.01N  $\text{HClO}_4$ .  $\Delta E/\Delta t=0.5\text{mV/s}$ .  
 a) Abhängigkeit von  $[\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  bei  $\omega=1600$  RPM.  
 b) Potentialabhängigkeit von  $\log(N_T k_2)$  und  $\log k_{-2}$ .  
 $N_T k$  und  $k_{-2}$  (beide in cm/s) wurden Tabellen 6.1 und 6.5 entnommen.

iii) Die Ströme erreichten bei Potentialen  $>0.7V$  einen Plateauwert.

Aus i) schliessen wir, dass  $K_{-1} \gg K_{-2}c$ , wodurch sich (6.5) zu (6.28) vereinfacht. Vernachlässigen wir in erster Näherung die Röhreffekte ( $K_{-3}c\omega^{1/2} \gg K_{-2}c$ ) ergibt sich (6.29) mit  $k_{-2}'$  in cm/s und  $c$  in Mol/cm<sup>3</sup>. Die aus den Steigungen in Abbildung 6.14a berechneten  $k_{-2}'$ -Werte

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{K_{-2}c} + \frac{1}{K_{-3}c\omega^{1/2}} \quad (6.28)$$

$$j = k_{-2}'Fc \quad (6.29)$$

sind in Tabelle 6.5 aufgelistet. Vergleichsweise ist die aus  $D_{Fe^{2+}} \approx 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>186</sup> und  $\omega = 1600 \text{ RPM}$  erhaltene Konstante  $k_{-3}$  ( $j_{\text{Levich}} = k_{-3}Fc$ ,  $c$  in Mol/cm<sup>3</sup>) von  $5.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$  mindestens 10-mal grösser als  $k_{-2}'$ . Über Gleichung 6.28 und den berechneten Wert von  $k_{-3}$  wurden die Geschwindigkeitskonstanten erhalten, die frei von Massentransporteffekten sind (Tabelle 6.5).

**TABELLE 6.5:** Heterogene Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidation von  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$  an  $\text{WO}_3$  (0.01N  $\text{HClO}_4$ ).

| E<br>V vs.SCE | $k_{-2}'$ ( $\omega=1600\text{RPM}$ )<br>$10^{-4} \text{ cm/s}$ | $k_{-2}$ ( $\omega \rightarrow \infty$ )<br>$10^{-4} \text{ cm/s}$ |
|---------------|---|--|
| 0.55          | $2.75 \pm 0.03$   | 2.9  |
| 0.6           | $3.40 \pm 0.04$   | 3.6  |
| 0.7           | $4.64 \pm 0.05$   | 5.1  |
| $>0.8$        | $5.18 \pm 0.05$   | 5.7  |

Abbildung 6.14b vergleicht die Potentialabhängigkeit von  $k_{-2}$  und  $N\Gamma k_2$ . Aus dem langsamen Anstieg von  $k_{-2}$  und dem Erreichen eines Sättigungswertes für  $E > 0.8V$  schliessen wir, dass sich der Potentialabfall über die Helmholtzschicht für  $E > 0.6V$  nicht mehr signifikant erhöht. Da der  $k_{-2}^0$ -Wert ( $E^0 = 0.53V$  vs.SCE)<sup>204</sup> von  $\sim 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$  praktisch gleich gross ist wie  $N\Gamma k_2^0$  ( $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ , Tabelle 6.4), schliessen wir, dass Reduktion und Oxidation wahrscheinlich über die gleichen Oberflächenzustände verlaufen.

Memming et al.<sup>69a,210</sup> beschrieben die Elektroneninjektion von  $\text{Ce}^{3+}$  oder  $\text{Fe}^{2+}$  ins Leitungsband von verschiedenen stark dotierten  $\text{SnO}_2$ -Elektroden durch einen Tunnelprozess durch die Raumladungsschicht. Wir wollen hingegen versuchen, den Elektronentransfer als thermisch aktivierten Prozess zu behandeln. Aus der Potentialabhängigkeit von  $K_1$

(Tabelle 6.1) ergibt sich, dass die Bandverbiegung  $U_{sc}$  bei  $E=0.53V$  vs.SCE etwa 130mV beträgt. Nehmen wir an, dass die Ferminiveaus im Innern und an der Oberfläche des Halbleiters gleich sind, so muss für den Elektrontransfer zwischen "bulk" und Oberfläche in beiden Richtungen die gleiche energetische Barriere von 130mV überwunden werden.  $K_{-1}$  kann nun analog zu (6.20) beschrieben werden:

$$K_{-1} = q\bar{v}_e \sigma n_T N_C D_T \exp(-qU_{sc}/kT) \quad (6.30)$$

Die effektive Zustandsdichte  $N_C$  an der Leitungsbandkante ist durch (2.2) definiert und liegt in der Grössenordnung von  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ . Aus unseren Experimenten folgt, dass  $K_{-1}$  über den ganzen Potentialbereich grösser als  $K_{-2c}$  ist. Für  $c=0.025M$  gilt  $K_{-1} \gg 1.4 \text{mA/cm}^2$  und somit für  $E > 0.5V$   $K_{-1} \gg K_1$  (vgl. Tabelle 6.1). Nehmen wir nun in (6.30)  $\bar{v}_e$  und  $\sigma$  für die " $K_1$ "- und " $K_{-1}$ "-Prozesse als gleich an, so lassen sich die grösseren  $K_{-1}$ -Werte dadurch erklären, dass  $N_C$  signifikant höher als  $n^0$  ist und dass die elektronische Kopplung zwischen den reduzierten Oberflächenzuständen und dem Leitungsband (ausgedrückt durch  $D_T$ ) besser ist als im Falle des  $K_1$ -Prozesses.

Die Potentialabhängigkeit von  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_{-1}$  und  $K_{-2}$  für  $Fe^{3+/2+}$  ( $pH=2$ ) erlaubt schliesslich eine Abschätzung der energetischen Lage der Oberflächenzustände. Während die Bandverbiegung unter positiver Polarisierung anfänglich nur langsam zunimmt, bis bei  $E-E_{fb}=400mV$   $U_{sc} \approx 130mV$  erreicht ist, strebt  $dU_{sc}/dE$  bei noch positiveren Potentialen gegen 1 (s.Abb. 6.9, 6.14). Somit schliessen wir, dass die Oberflächenzustände nahe an der Leitungsbandkante liegen. Während die Ober-

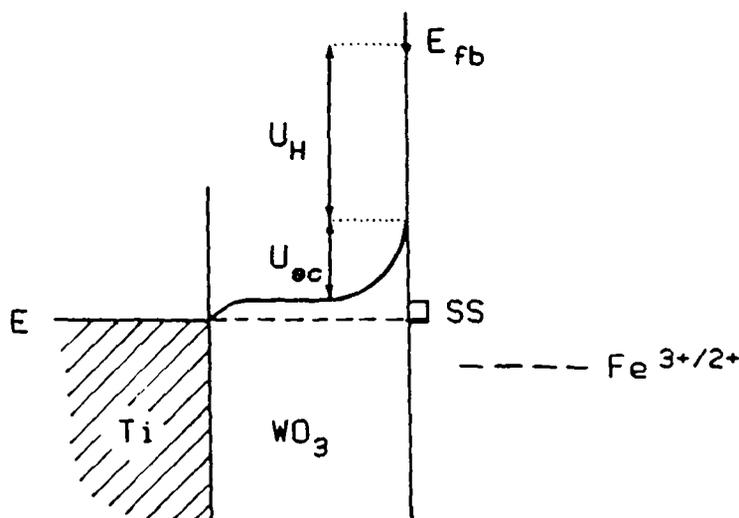


Abbildung 6.15: Potentialverlauf an einer positiv polarisierten  $WO_3$ -Elektrode mit Oberflächenzuständen (SS).

fläche bei  $E < 0.5V$  unter anodischer Polarisierung immer stärker positiv aufgeladen wird und der Potentialabfall zu einem ansehnlichen Teil über die Helmholtzschicht erfolgt (Abb. 6.15), sind die Zustände bei  $E \approx 0.7V$  praktisch völlig entleert. Dadurch ändert sich die Oberflächenladung bei fortschreitender Polarisierung nicht weiter und die Potentiale der Leitungsbandkante und der Oberflächenzustände bleiben fix. Allerdings zeigten die Resultate mit  $Ce^{4+}$  (Abb. 6.9), dass bis zu  $E \approx 0.8V$  ein hoher Anteil des Potentialabfalles über die Helmholtzschicht erfolgte. Somit scheint die Entleerung der Oberflächenzustände und somit der Spannungsabfall über die Helmholtzschicht vom Standardpotential des Redoxpaares abzuhängen. In ähnlicher Weise beobachteten Memming et al.<sup>146</sup> in Anwesenheit von  $Ce^{4+}$  eine Verschiebung des Flachbandpotentials von  $n-WSe_2$  in die positive Richtung. Um die chemische Natur der Oberflächenzustände auf  $WO_3$  abzuklären, sind sicherlich noch weitere Experimente erforderlich.

### 6.5. Reduktion von $H^+$ an $WO_3$

Bis jetzt haben wir an  $WO_3$  nur Reduktionsprozesse untersucht, die positiv vom Flachbandpotential ablaufen. Im Gegensatz zu  $TiO_2$ -Elektroden, an denen bei Potentialen negativ von  $E_{fb}$   $H_2O$  reduziert werden kann (s. 6.2.), wird im Falle von  $WO_3$  der Halbleiter selbst bei  $E < 0V$  vs.SCE (pH=0) partiell reduziert. Dabei nimmt  $WO_3$  gemäß (6.31) ein kleines Kation wie  $H^+$  oder  $Li^+$  auf und färbt sich blau. Im folgenden soll dieser "elektrochrome Effekt"<sup>48h,79</sup> kurz beschrieben werden.

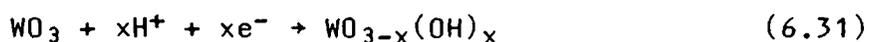


Abbildung 6.16a zeigt die negative Auf- und Entladung von  $WO_3$  durch Potentialsprünge zwischen 0.8 und -0.2V. Nach dem Sprung von 0.8 auf -0.2V flossen innerhalb 2s  $25mC/cm^2$  und innerhalb 12s  $66 mC/cm^2$ , und die Elektrode wurde gleichzeitig stahlblau. Diese Ladungen würden 220 beziehungsweise 590 Einzelschichten  $WO_2(OH)$  entsprechen. Dabei wurde die Dichte von  $WO_3$  zu  $7.16g/cm^3$ <sup>109</sup> angenommen. Allerdings wurden nur 1-2 Prozente der  $WO_3$ -Schicht reduziert. Um nämlich  $10\mu m$   $WO_3$  in  $WO_2(OH)$  umzuwandeln, müsste eine Ladung von  $\sim 3C/cm^2$  auf die Elektrode übertragen werden. Beim Potentialsprung von -0.2 auf 0.8V entlud sich die Elektrode innerhalb  $\sim 0.5s$  um  $20mC/cm^2$ , um dann die restliche negative Ladung wesentlich langsamer abzugeben. Bei diesem Prozess wurde das gelbe  $WO_3$  praktisch quantitativ zurück gebildet. Selbst nach

2000 Auf- und Entladungen änderte sich die in Abbildung 6.16a gezeigte  $j/t$ -Charakteristik nicht. Ebenso wurden die Ströme durch Rühren des Elektrolyten kaum beeinflusst.

Zyklische Voltammogramme sind in Abbildung 6.16b gezeigt. Die Reduktionsströme waren in etwa proportional zu  $(\Delta E/\Delta t)^{1/2}$ . Ähnliche Experimente wurden von Bard und Reichmann<sup>48h,79b</sup> an  $WO_3$ -Filmen, die durch thermische oder anodische Oxidation von W-Blech oder durch Aufdampfen im Vakuum hergestellt worden waren, beschrieben. Diese Autoren und Spichiger-Ulmann<sup>161</sup> beobachteten an thermisch oxidiertem W ein Ansteigen der Reduktions- und Oxidationsströme durch mehrstündige zyklische Polarisierungen. Im Gegensatz dazu veränderten sich unsere  $WO_3$ -Elektroden durch zyklische scans nicht. Die in Abbildung 6.16b gezeigten Strom/Potential-Diagramme sind am ehesten mit thermisch oxidierten W-Elektroden, die über längere Zeit elektrochemisch reduziert und oxidiert worden waren, vergleichbar. Interessanterweise erreichten die Elektroden von Bard und Spichiger-Ulmann nach der elektrochemischen Vorbehandlung eine ähnliche Abhängigkeit der Fotoströme von der Wellenlänge wie sie an unseren Elektroden sofort nach der Herstellung beobachtbar war (Abb.4.10).

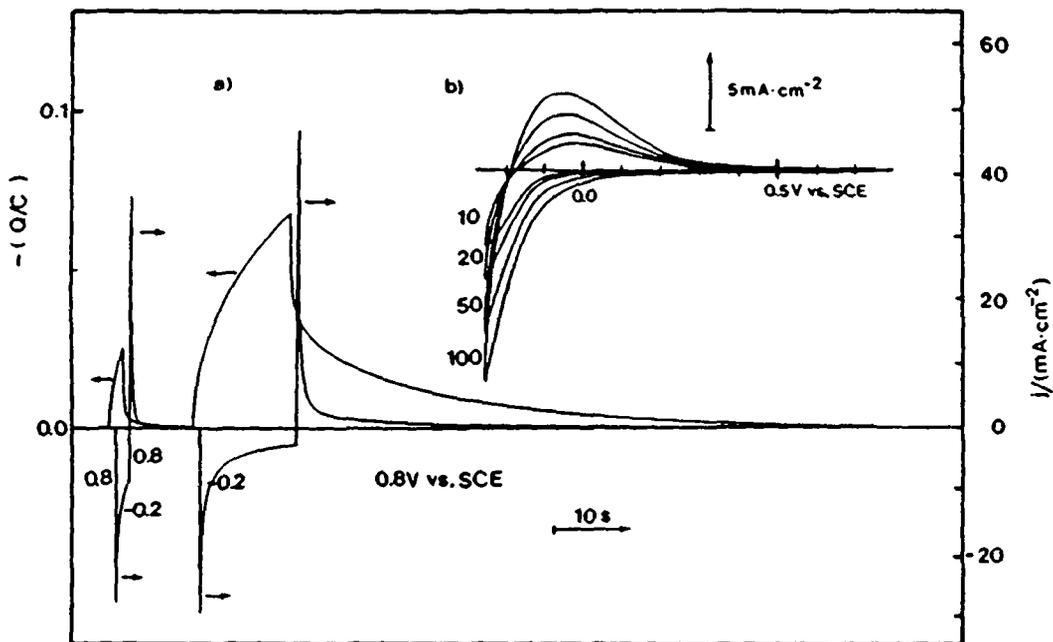


Abbildung 6.16: Coulometrie (a) und zyklische Voltammetrie (b) an einer  $WO_3$ -Elektrode (puratronic, Schichtdicke  $\approx 10 \mu\text{m}$ ) in 1N  $H_2SO_4$ . Vor der Messung wurde der Elektrolyt mit der eingetauchten Elektrode für  $>2\text{h}$  mit  $N_2$  gespült. b):  $\Delta E/\Delta t = 10, 20, 50, 100 \text{ mV/s}$ .

## 7. FOTOELEKTROCHEMIE AN HALBLEITERELEKTRODEN UND -TEILCHEN

### 7.1. Einleitung

Fotokatalytische und photosynthetische Reaktionen an Suspensionen von Halbleiterteilchen erscheinen aussichtsreich, um beispielsweise Abwässer aufzuarbeiten oder  $\text{SO}_2$ , das aus der Verbrennung von Öl anfällt, zu oxidieren und gleichzeitig "nützliche" und speicherbare Chemikalien wie  $\text{H}_2$  oder  $\text{Br}_2$  zu erzeugen<sup>76b,77d,211</sup>. Im folgenden wollen wir versuchen, aus den an Elektroden gesammelten Erkenntnissen über Elektron- und Lochtransferprozesse ein tieferes Verständnis der Fotoelektrochemie an elektrisch nicht kontaktierten Halbleiterteilchen zu gewinnen.

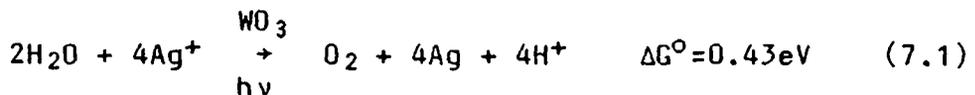
Bereits 1967 schlugen Freund et al.<sup>212</sup> vor, Fotoredoxreaktionen an suspendierten Halbleiterpartikeln mit Hilfe eines Modellsystems, wo kathodische und anodische Prozesse getrennt an Halbleiterelektroden untersucht werden, zu beschreiben. Seither wurden bis vor kurzem erstaunlich wenige Vorstöße in diese Richtung unternommen. Yoneyama et al.<sup>123</sup> und Hada et al.<sup>80d,214</sup> beobachteten eine recht gute Korrelation zwischen Produktbildungsraten und lokalen Zellströmen an beleuchteten  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{ZnO}$ -Elektroden bei offenem Stromkreis (Reduktion von Methyleneblau oder  $\text{Ag}^+$ , Oxidation von  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{ZnO}$ ). Neumann-Spallart und Enea<sup>82e</sup> zeigten, dass die Geschwindigkeit der Reduktion von Methylviologen an elektrisch nicht kontaktiertem  $\text{TiO}_2$  aus potentiodynamischen Messungen an der gleichen Elektrode mit Hilfe der Mikroelektrodentheorie lokaler Elemente vorhergesagt werden kann. Die Mikroelektrodentheorie hatte schon erfolgreich zum Verständnis der Redoxkatalyse durch kolloidale Edelmetallkatalysatoren<sup>215</sup> und der Korrosion<sup>216</sup> beigetragen. Gerischer<sup>217</sup> schlug vor, dass beispielsweise an der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$ -Teilchen/Pt-Katalysator eine Akkumulationsschicht entsteht, welche die Trennung von Elektron/Loch-Paaren ermöglicht. In einigen neueren Arbeiten wurden der Transport im Festkörper und der Transfer durch die Phasengrenzfläche von lichterzeugten Ladungsträgern in kolloidalen Halbleitern behandelt<sup>218</sup>.

Im folgenden wollen wir die Dynamik von zwei Fotoredoxreaktionen an Halbleiterelektroden unter offenem Stromkreis und an Teilchensuspensionen studieren. Vor allem interessieren wir uns für den Einfluss der Konzentration der elektroaktiven Spezies, der Lichtintensität und des Massentransportes auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wir wollen versuchen, die Nettogeschwindigkeit des Fotoprozesses aus den Strom/

Spannungs-Kurven an Elektroden unter Licht und im Dunkeln vorausszusagen, beziehungsweise allfällige Differenzen zwischen Elektroden bei offenem Stromkreis und Teilchensuspensionen aufgrund ihrer topologischen Eigenheiten zu verstehen.

## 7.2. Das System $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}^+$

$\text{Ag}^+$  wurde von verschiedenen Autoren als effizienter Akzeptor von Leitungsbandelektronen aus  $\text{TiO}_2$ <sup>80,190c,193</sup> oder  $\text{ZnO}$ <sup>19b,80a,214,219</sup> verwendet. Im folgenden wollen wir die endotherme Reaktion (7.1) an beleuchtetem  $\text{WO}_3$  untersuchen.



### 7.2.1. Elektrochemische Experimente

Die elektrochemische Reduktion von  $\text{Ag}^+$  an unseren  $\text{WO}_3$ -Elektroden wurde unter 6.3. beschrieben und in Abbildung 6.3A dargestellt. Ohne  $\text{Ag}^+$  waren die Dunkelströme in luftgesättigten Lösungen von  $\text{pH}=3.0$  kleiner als  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (entspricht  $6.2 \cdot 10^{12}$  Elektronen  $\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ). Aus dem Vergleich mit einem typischen Photonenfluss von  $10^{17}$  Photonen  $\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$  (entspricht  $50\text{mW}/\text{cm}^2$  für  $\lambda=400\text{nm}$ ) schliessen wir, dass Fotoredoxreaktionen an  $\text{WO}_3$  mit  $\text{O}_2$  als Elektronakzeptor sehr ineffizient sein werden. Dies steht im Gegensatz zu Befunden an  $\text{TiO}_2$ <sup>190c,211c</sup>. Abbildung 6.3A zeigte, dass sich die kathodischen Dunkelströme mit steigender  $\text{Ag}^+$ -Konzentration erhöhten und bei Potentialen einsetzten, die wesentlich positiver als das Flachbandpotential lagen. Die Form der Fotostromkurve, wie sie in Abbildung 6.3.A dargestellt ist, und das onset-Potential änderten sich nicht, wenn die Elektrode mit monochromatischem Licht ( $405\text{nm}$ ,  $0.9\text{mW}/\text{cm}^2$ ) bestrahlt wurde. Der Plateaustrom betrug in diesem Falle  $155\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , was einer Fotostromeffizienz  $\eta_{\text{pc}}$  (4.19) von 0.53 entspricht.

Nehmen wir nun an, dass sich unter Belichtung einer elektrisch nicht kontaktierten Elektrode lokale Kathoden ( $\text{Ag}^+$ -Reduktion) und Anoden ( $\text{H}_2\text{O}$ -Oxidation) bilden, so folgt aus dem Prinzip der Elektroneutralität, dass kathodische ( $i^-$ ) und anodische Ströme ( $i^+$ ) gleich gross sind. Der Gleichgewichtsstrom  $i_{\text{G}}^- = i^- = i^+$  lässt sich graphisch sehr einfach durch Spiegelung von  $i^-$  an der E-Achse und durch den Schnitt mit der  $i^+$ -Kurve bestimmen.

Abbildung 7.1 zeigt den Verlauf des Ruhepotentials, wenn eine  $\text{WO}_3$ -Elektrode in  $10^{-2}\text{M}$   $\text{AgNO}_3$ -Lösung ( $\text{pH}=3.0$ ) mit monochromatischem

Licht bestrahlt wurde. E erniedrigte sich rasch vom Dunkelpotential von 0.425V, das nahezu dem Nernst-Potential entspricht, erreichte einen Minimalwert von 0.365V und erhöhte sich wiederum langsam. Beim Ausschalten des Lichtes stieg E um  $\sim 25\text{mV}$  an. Wurde nochmals bestrahlt, erniedrigte sich E lediglich auf 0.39V, ohne ein ausgeprägtes Minimum zu durchlaufen. Wurde nun die Elektrode an das Potential von 0.403V, das unter Beleuchtung während 90s erreicht worden war, gelegt, so floss im Dunkeln ein Strom von  $-17\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Unter Beleuchtung stieg j sofort auf  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , um dann innerhalb einiger Sekunden auf 0 zu fallen (Abb.7.13). Beim Ausschalten des Lichtes erfolgte ein ähnlicher Strom/Zeit-Transient in die kathodische Richtung. Nehmen wir an, dass sich der Reduktionsstrom unter Belichtung nicht ändert, ergibt sich ein Fotostrom von  $17\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , was einer Photoneneffizienz  $\eta_{\text{ph}}$  von 0.058 entspricht (s.Tabelle 7.1, S.127). Dabei ist  $\eta_{\text{ph}}$  gemäss (7.2) definiert, wobei P die Leistung pro Flächeneinheit ist. Ver-

$$\eta_{\text{ph}} = \frac{j_{\text{ph}}}{j_{\text{photon}}} = \frac{h\nu}{e} \frac{j}{P} = \frac{\# \text{ reduzierter Ag}^+\text{-Ionen}}{\# \text{ eingefallener Photonen}} \quad (7.2)$$

gleichsweise erhalten wir aus dem Schnittpunkt  $-j^-(E)$  mit  $j_{\text{ph}}(E)$  einen Gleichgewichtsstrom von  $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die gemessene Effizienz ist

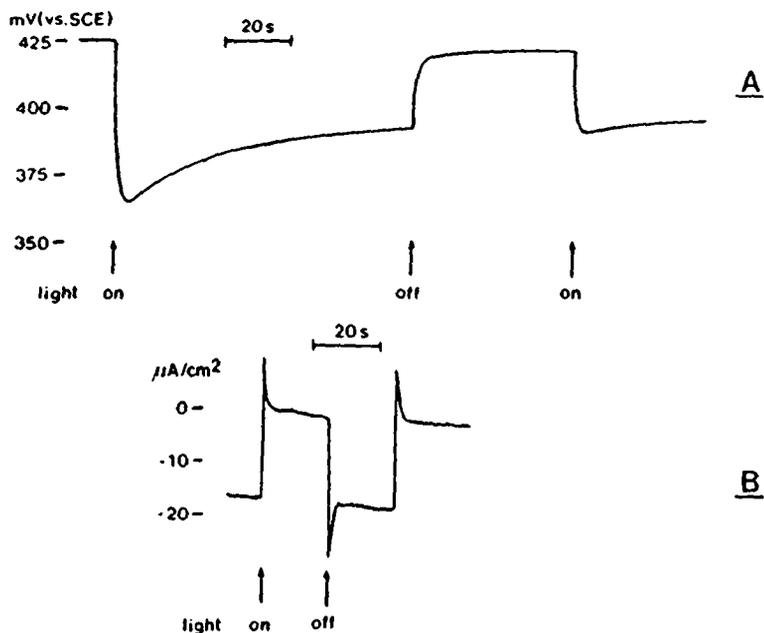


Abbildung 7.1: Potential/Zeit- (A) und Strom/Zeit-Verhalten (B) einer  $\text{WO}_3$ -Elektrode (puratronic) in  $10^{-2}\text{M AgNO}_3$ ,  $10^{-3}\text{M HClO}_4$ ,  $10^{-2}\text{M NaClO}_4$ . Die Elektrode wurde mit monochromatischem Licht ( $\lambda=405\text{nm}$ ,  $0.9\text{mW}/\text{cm}^2$ ) bestrahlt. Die Lösung wurde mit einem Magnetrührer (900RPM) gerührt.

also um 30% geringer als die durch unser Modell vorhergesagte. Wurde die Elektrode unter den gleichen Bedingungen für 50min weiterbeleuchtet, so stieg das Fotopotential auf 0.417V an, und es bildete sich eine grauschwarze Schicht auf  $WO_3$ . Gleichzeitig nahmen die Dunkelströme zu, so dass  $\eta_{ph}$  in etwa konstant blieb.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb.7.2) zeigen, dass Ag in der Form von dünnen, rechteckigen Plättchen von typischerweise  $5\mu m$  Kantenlänge kristallisierte. Somit blieb der grösste Teil der Halbleiteroberfläche praktisch unbedeckt. Durch Auszählen über eine repräsentative Fläche wurden  $7 \cdot 10^5$  Ag-Kristalle pro  $cm^2$  abgeschätzt, so dass sich das Volumen eines Einzelkristalls aus der abgeschiedenen Ag-Menge zu durchschnittlich  $7\mu m^3$  ergibt. Dies stimmt gut mit der Grösse der in Abbildung 7.2b gezeigten Ag-Aggregaten überein.

Durch polychromatische Beleuchtung ( $14.5mW/cm^2$ ) während 1h bei offenem Stromkreis bildeten sich einige Ag-Körner von  $\sim 0.5\mu m$  Grösse. Der grösste Teil der Oberfläche aber war lediglich durch einen fürs Auge grauen Film bedeckt. Monochromatische Beleuchtung unter den gleichen Bedingungen wie oben ergab, dass sich das Fotopotential auf 0.422V erhöht und  $j_{ph}$  auf  $11\mu A/cm^2$  erniedrigt hatte, was einer Abnahme der anfänglichen Effizienz um 35% entspricht. Durch weitere polychromatische Bestrahlung während 14h wurde die ganze Elektrode mit phantastisch glitzernden Silberkriställchen bedeckt, und  $\eta_{ph}$  fiel auf  $<10^{-3}$ . Wurde eine Elektrode verwendet, die auf 2 Seiten mit  $WO_3$  beschichtet war, so lagerte sich Ag bevorzugt auf der beleuchteten Seite ab.

Das beschriebene Potential/Zeit-Verhalten der bei offenem Stromkreis beleuchteten  $WO_3$ -Elektroden kommt durch verschiedene Einflüsse zustande:

- i) Wie schon unter 6.3. erwähnt, nimmt die Überspannung für die Ag-Abscheidung nach der Bildung der ersten Ag-Adatome ab. Somit sinkt das Fotopotential beim ersten Einschalten des Lichtes zu relativ negativen Werten. Lange bevor eine Ag-Monoschicht (bezogen auf die makroskopisch erscheinende Oberfläche) abgeschieden ist ( $14s$  zu  $17\mu A/cm^2$ ), erniedrigt sich die Überspannung für die  $Ag^+$ -Reduktion, so dass sich das Fotopotential und damit auch der Gleichgewichtsstrom erhöht. In einem ähnlichen Experiment schätzte Memming <sup>159a</sup> eine Überspannung von  $>100mV$  für die Fotodeposition von Pd auf  $TiO_2$  ab.
- ii) Die Ag-Adatome und metallisches Silber wirken als Rekombinations-

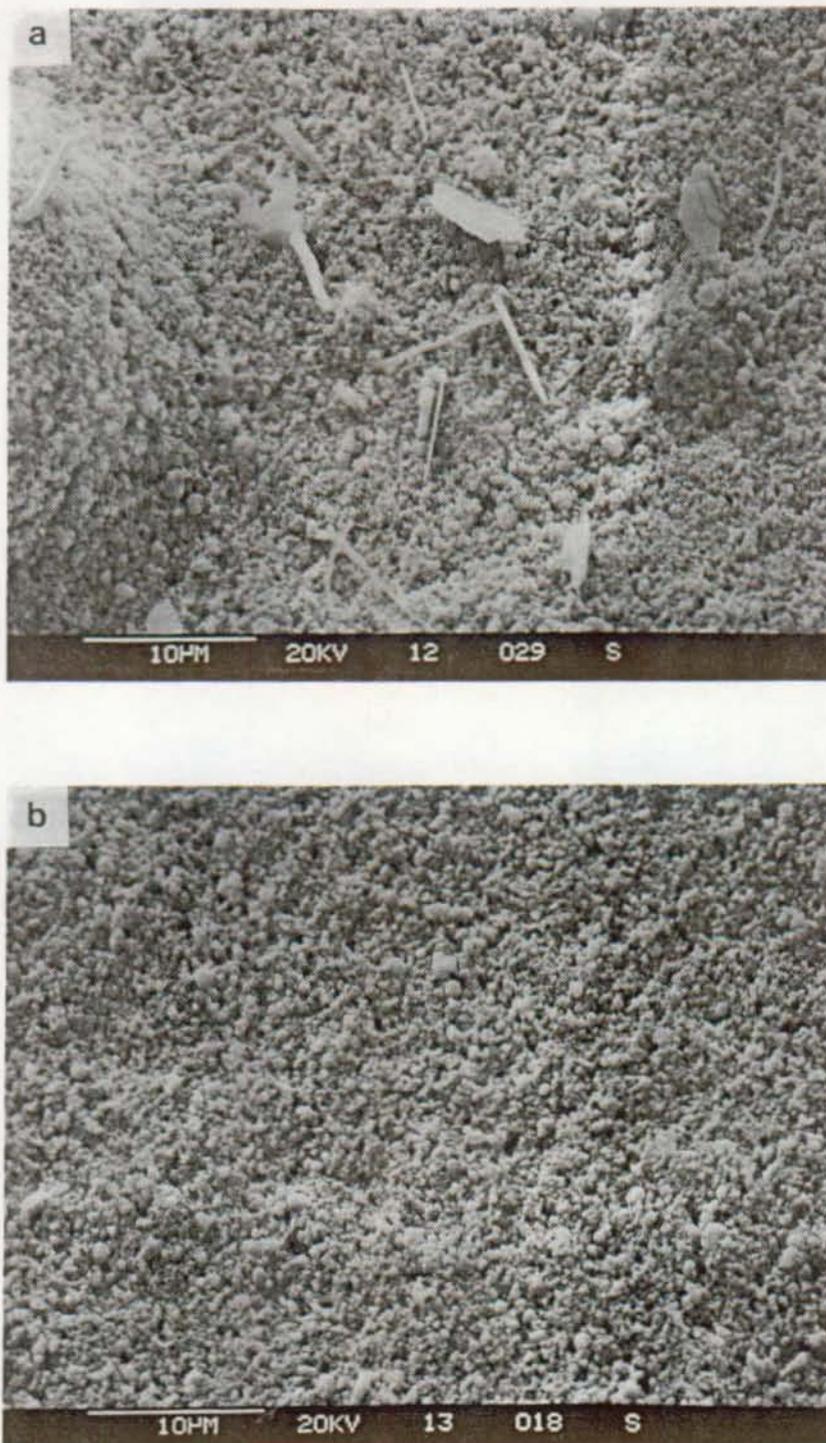


Abbildung 7.2: Elektronenmikroskopie (SEM) von polykristallinen  $\text{WO}_3$ -Elektroden (puratronic). a): ohne Ag. b): potentiostatische Fotodeposition von  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol Ag/cm}^2$ . Die Ag-Menge wurde aus den Dunkelströmen, die periodisch durch Ausschalten des Lichtes gemessen wurden, abgeschätzt. Das Potential wurde so geregelt, dass  $i_{\text{Licht}} = 0$  <sup>110</sup>.

zentren. So wurde festgestellt, dass die Charakteristik  $j_{ph}$  vs.  $E$  mit zunehmender Ag-Bedeckung flacher verläuft. Dadurch verschiebt sich das Fotopotential ebenfalls in die positive Richtung,  $j_{ph}$  aber nimmt ab. Dies könnte erklären, warum der Fotostrom, der nach 90s Bestrahlung beobachtet wurde, signifikant kleiner als der aus den  $j/E$ -Kurven abgelesene Gleichgewichtsstrom war. Unter 4.2.4.b) haben wir gezeigt, dass auch Au- oder  $RuO_2$ -Schichten die Elektron/Loch-Rekombination heraufsetzen.

iii) Im Laufe der Bestrahlung wird immer mehr Licht durch Ag absorbiert. Die Experimente zeigten jedoch, dass  $\eta_{ph}$  bis zu einer Bedeckung von  $>5 \cdot 10^{-7}$  mol Ag/cm<sup>2</sup> konstant bleibt. Während diese Menge 200 Ag-Schichten entsprechen würde, zeigte die Elektronenmikroskopie, dass nur ein kleiner Bruchteil der  $WO_3$ -Oberfläche mit relativ grossen Ag-Kristallen bedeckt ist.

Die Fotostromeffizienz bei 405nm  $\eta_{pc}$  von 0.53 (s.oben) gibt den Anteil der Elektron/Loch-Paare an, die bei hoher Bandverbiegung der "bulk"-Rekombination entgehen und hängt, wie wir unter 4.2.4.f) gezeigt haben, im wesentlichen von der Dicke der Raumladungsschicht ab. Bei kleineren Bandverbiegungen erhöht sich die Oberflächenrekombination, so dass sich der Prozentsatz der Ladungsträger, die für den Elektrontransfer zur Verfügung stehen, erniedrigt. Wir definieren die Elektrontransfer-Effizienz  $\eta_{ET}$  gemäss (7.3). Somit ergibt sich die Gesamteffizienz  $\eta_{ph}$  aus (7.4). Für  $[Ag^+]=10^{-2}M$  und  $pH=3.0$  erhalten wir  $\eta_{ET}=0.11$  (s.Tabelle 7.2, S.127). Während die  $\eta_{ph}$ -Werte von der eingefallenen Lichtmenge abhängen, basiert  $\eta_{ET}$  auf dem in der Raumladungsschicht **absorbierten** Licht und entspricht daher einer **Quantenausbeute**.

$$\eta_{ET} = \frac{j_{ph}}{j_{plateau}} \quad (7.3)$$

$$\eta_{ph} = \eta_{pc} \cdot \eta_{ET} \quad (7.4)$$

### 7.2.2. Beleuchtung von Teilchensuspensionen

Die Fotoreaktion (7.1) wurde durch Bestrahlung von  $WO_3$ -Suspensionen (puratronic, 8g/l, 25ml Lösung) mit dem Licht einer "Hanau" **Suntest Lampe** (70mW/cm<sup>2</sup>) in Abhängigkeit von der Beleuchtungszeit, der anfänglichen  $Ag^+$ -Konzentration und des pH-Wertes untersucht. Ungepufferte  $5 \cdot 10^{-2}M$   $AgNO_3$ -Lösungen von  $pH=4$  führten in Anwesenheit von  $WO_3$  während der ersten 3 Stunden Bestrahlung zu einer konstanten Bil-

dungsgeschwindigkeit von  $2.0 \cdot 10^{-5}$  mol  $O_2$ /h. Die Suspension färbte sich grau, und die Bildung von Gasblasen wurde sichtbar. Danach nahm die  $O_2$ -Bildungsrate etwas ab, bis nach 13h  $1.6 \cdot 10^{-4}$  mol  $O_2$  akkumuliert waren, was einem Umsatz von 52% der anfänglichen  $Ag^+$ -Menge entsprach. Das Verhältnis zwischen gebildetem  $O_2$  und reduziertem  $Ag^+$  wurde durch Gaschromatographie beziehungsweise durch potentiometrisch kontrollierte Titrations des verbleibenden  $Ag^+$  mit HCl bestimmt und war stets 1:4. Während der Reaktion nahm der pH stetig ab und erreichte nach 13h einen Wert von 1.7, was gut mit dem aus der erzeugten  $O_2$ -Menge berechneten Endwert von pH=1.6 übereinstimmt.

Schon bei Konzentrationen von  $10^{-4}$  M  $Ag^+$  konnten signifikante  $O_2$ -Mengen detektiert werden. Bei höherem  $[Ag^+]$  stieg die  $O_2$ -Bildungsrate, bis bei  $10^{-1}$  M ein Plateau erreicht wurde (vgl. Abb. 2 in <sup>55</sup>). Bei kleinen anfänglichen  $Ag^+$ -Konzentrationen konnte  $Ag^+$  praktisch vollständig unter stöchiometrischer  $H_2O$ -Oxidation fotoreduziert werden. Beispielsweise war die Reaktion mit  $[Ag^+]^0 = 10^{-3}$  M nach 3h beendet, wobei  $6.2 \cdot 10^{-6}$  mol  $O_2$  gebildet worden waren, was einem praktisch 100-prozentigen Umsatz entspricht.

Während bei pH=0 praktisch kein  $O_2$  nachgewiesen werden konnte, stieg die Bildungsgeschwindigkeit für  $O_2$  oberhalb pH=1 relativ rasch an, um bei pH=4 ein Maximum zu erreichen (vgl. Abb. 3 in <sup>55</sup>). Für pH>5 fiel in Anwesenheit von  $WO_3$  eine braune Ag-Verbindung aus.

**Monochromatische Bestrahlungen bei 405nm** wurden in 1cm Quarzküvetten durchgeführt, wobei die Konstanz der Lichtintensität der Xe-Lampe über längere Zeiten mit einer Si-Fotodiode überprüft wurde.  $WO_3$ -Suspensionen (puratronic, 8g/l) in einer  $10^{-2}$  M  $AgNO_3$ -Lösung (pH<sup>0</sup>=4) ergaben nach 15h Beleuchtung eine Photoneneffizienz von  $\eta_{ph} > 0.02$  (Tabelle 7.2, S.127). Der gleiche Wert wurde für ein Pulver erreicht, das von einer  $WO_3$ -Elektrode abgekratzt und suspendiert worden war. Unter den gleichen Bedingungen erhielten wir für die  $Fe^{3+}$ -Fotoreduktion in  $10^{-2}$  N  $H_2SO_4$  lediglich  $\eta_{ph} > 0.004$  (Tabelle 7.2). Um quantitativ besser fassbare Resultate mit polychromatischem Licht zu erhalten, wurde eine  $10^{-2}$  M  $Ag^+$ -Lösung mit aufgeschlammtem  $WO_3$  (8g/l) mit dem gefilterten Licht einer Xe-Lampe in einer Zelle mit einem flachen Pyrex-Fenster der Fläche  $7.07\text{cm}^2$  bestrahlt. Durch Gaschromatographie bestimmten wir eine anfängliche  $O_2$ -Bildungsrate von  $6.2 \cdot 10^{-6}$  mol  $O_2$ /h, was einem Strom von  $0.66\text{mA}/(\text{cm}^2 \text{ beleuchteter Fläche})$  und einer **polychromatischen Photoneneffizienz von 0.024** entspricht.

Tabelle 7.1 zeigt den Effekt der Lichtintensität auf die Geschwindigkeit der  $\text{Ag}^+$ -Reduktion mit polychromatischem Licht. 2ml Proben wurden jeweils in 1cm Küvetten mit dem Licht, das allenfalls durch Graufilter abgeschwächt worden war, während verschiedener Zeiten bestrahlt, so dass jede Probe die gleiche Lichtenergie von 55.5Ws erhielt. Die Analyse erfasste den nicht reduzierten  $\text{Ag}^+$ -Anteil und erfolgte durch Titration von 3 0.5ml-Proben und Bildung des Mittelwertes. Aus Tabelle 7.1 ist ersichtlich, dass eine Erhöhung der Lichtintensität um den Faktor 16 die Effizienz der Fotoreaktion (7.1) 1.5-mal erhöht.

**TABELLE 7.1:** Fotoreduktion von  $\text{AgNO}_3$  <sup>a)</sup> in Abhängigkeit von der Lichtintensität I

| I<br>(mW/cm <sup>2</sup> ) | reduziertes $\text{Ag}^+$<br>( $\mu\text{mol}$ ) |
|----------------------------|--|
| 1.23                       | 2.6 $\pm$ 0.1                                    |
| 2.39                       | 2.2 $\pm$ 0.2                                    |
| 10.2                       | 3.0 $\pm$ 0.2                                    |
| 19.6                       | 4.0 $\pm$ 0.2                                    |

a)  $10^{-2}\text{M}$   $\text{AgNO}_3$  (2ml),  $\text{WO}_3$ (8g/l),  $\text{pH}^0 = 4$ .  $1\text{cm}^2$  wurde mit dem gefilterten Licht (Corning CS 5-57) einer 450W Xe-Lampe bestrahlt. Die Lösung wurde mit einem Magnetstäbchen (900RPM) gerührt.

### 7.2.3. Schlussfolgerungen

Gemäss unseren Kenntnissen wurde hier zum erstenmal eine Fotoanode, die aus einem Teilchenkonglomerat (Abb. 4.3, 7.2) besteht, mit suspendierten Teilchen der gleichen Qualität verglichen. Das an beleuchteten Teilchen beobachtete Verhalten kann ausgezeichnet mit dem Modell lokaler elektrochemischer Elemente erklärt werden. Oder umgekehrt kann die Elektrode als "Riesen"-Partikel betrachtet werden:

i) Höhere  $\text{Ag}^+$ -Konzentrationen erhöhen die Dunkelstromkurve, so dass das Fotopotential zu positiveren Werten zu liegen kommt, wo die Bandverbiegung grösser und damit die Trennung der Elektron/Loch-Paare effizienter ist.

ii) Durch Erhöhung der Acidität der Lösung verschieben sich die Bänder und dadurch die Fotostrom/Potential-Kurve mit 59mV pro pH-Einheit in die positive Richtung (s.Tabelle 4.2). Währenddessen änderten sich

die Dunkelströme kaum mit dem pH. Dies bedingt, dass die Intersektion  $-j^-/j_{ph}$  mit sinkendem pH immer näher am Flachbandpotential erfolgt, so dass sich  $\eta_{ET}$  und somit  $\eta_{ph}$  verkleinern.

iii) Die Abnahme der  $O_2$ -Bildungsrate im Laufe mehrstündiger Bestrahlungen kann mit der Erniedrigung von  $[Ag^+]$  und pH erklärt werden. Währenddessen dürfte die Ablagerung von  $Ag^0$  auf  $WO_3$  keinen wesentlichen Einfluss auf  $\eta_{ph}$  haben: Aus der BET-Fläche von  $4.1m^2/g$  ergibt sich, dass in unseren Experimenten höchstens  $8 \cdot 10^{-8}$  mol Ag / ( $cm^2 WO_3$ ) abgeschieden werden, was aufgrund der Messungen an Elektroden die Photoneneffizienz noch nicht herabsetzt.

iv) Die Interpretation der in Tabelle 7.2 zusammengestellten  $\eta_{pc}$ - und gemäss (7.4) berechneten  $\eta_{ET}$ -Werte bereitet allerdings etwas mehr Mühe. Im Falle der polychromatischen Bestrahlung wurde  $\eta_{ET}$  durch  $\# [Ag^0\text{-Atome}] / \int \eta_{pc}(\lambda) \cdot \# [\text{Photonen}(\lambda)] d\lambda$  erhalten. Die Anzahl einfallender Photonen ( $\# \text{Photonen}(\lambda)$ ) seinerseits wurde durch Integration über das Lampen- und das Filterspektrum berechnet. Tabelle 7.2 zeigt, dass die Effizienzen von  $WO_3$ -Elektroden mehr als doppelt so hoch sind wie jene von Teilchensuspensionen. Obschon  $\eta_{ph}$  für beide Systeme auf der

**TABELLE 7.2:** Photonen- und Elektrontransfer-Effizienzen an  $WO_3$ -Suspensionen und Elektroden.

| System  | $\eta_{ph}$ | $\eta_{ET}$ |
|---|-------------|-------------|
| $WO_3(8g/l), 10^{-2}M AgNO_3,$<br>pH 4 a)                                       | >0.02       | >0.038      |
| $WO_3(8g/l), 10^{-2}M AgNO_3,$<br>pH 4 b)                                       | >0.024 e)   | >0.049 c,e) |
| $WO_3(8g/l), 5 \cdot 10^{-3}M Fe_2(SO_4)_3,$<br>$10^{-2}N H_2SO_4$ a)           | >0.004      | >0.0075     |
| $WO_3$ -Elektrode, $10^{-2}M AgNO_3,$<br>$10^{-3}M HClO_4, 10^{-2}M NaClO_4$ d) | 0.058 e)    | 0.11 e)     |

- a) Monochromatische Bestrahlung ( $405nm, 1.38 \cdot 10^{-9} E \cdot s^{-1} cm^{-2}$ ) während 15 Stunden.
- b) Polychromatische Bestrahlung (450W Xe-Lampe, Corning CS 7-59 Filter,  $10.5mWcm^{-2}$ , integrierter Photonenfluss  $= 3.6 \cdot 10^{-8} E \cdot s^{-1} cm^{-2}$ ).
- c) Berechnet aus dem "action spectrum" einer  $WO_3$ -Elektrode (s.Text).
- d) Monochromatische Bestrahlung ( $405nm, 3.05 \cdot 10^{-9} E \cdot s^{-1} cm^{-2}$ ) einer einseitig bedeckten Elektrode.
- e) Effizienzen zu Beginn der Bestrahlung.

einfallenden Lichtintensität beruht und Lichtstreuung nicht berücksichtigt wurde, kann dieser Unterschied nicht völlig auf systematischen Fehlern bei der Lichtmessung beruhen. Wie wir unter iii) gezeigt haben, dürfte der Grund auch nicht in der Bedeckung mit Ag liegen.

Nun müssen wir aber bedenken, dass die beleuchtete Elektrode ruht, während die Teilchen in der gerührten Lösung dauernd in Bewegung sind. Wenn wir in erster Näherung annehmen, dass sich die Partikel auf einer Kreisbahn mit der Umlauffrequenz von 900RPM bewegen und zur Hälfte der Zeit beleuchtet sind, so sind die  $WO_3$ -Teilchen periodisch für 33ms im Licht und für 33ms im Dunkeln. Strom/Zeit-Transienten, wie sie in Abbildung 7.1B dargestellt sind, wurden von zahlreichen Autoren beobachtet (vgl.S.57) und durch elektrische Auf- und Entladung von Oberflächenzuständen interpretiert. In unserem Falle kann  $Ag^0$  unter Belichtung partiell oxidiert werden, was die Oberflächenladung erhöht und die Bänder in die positive Richtung verschiebt. Dadurch wird die Bandverbiegung kleiner und  $j_{ph}$  fällt ab. Beim Ausschalten des Lichtes fließen Leitungsbandelektronen an die Oberfläche und reduzieren  $(Ag)_n^+$  zu  $(Ag)_n$ . Diese Auf- und Entladung der Oberfläche trägt nicht zur Fotoreaktion bei. Auf S.105 schätzten wir die Dichte der Oberflächenzustände zu  $\sim 10^{13} \text{cm}^{-2}$  ab. Somit erfordert eine völlige Umladung der Oberfläche bei einer Stromdichte von  $17 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 0.4\text{s}$ , was in dieser sehr groben Abschätzung etwas länger als die Verweilzeit des Teilchens im Licht und im Dunkeln ist. Während wir den spekulativen Charakter dieses Modells nicht verschweigen wollen, ergibt sich ein weiterer Anhaltspunkt aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtintensität  $I$  (Tabelle 7.1). Aus dem Modell lokaler Elemente erwarten wir nämlich, dass die invertierten Dunkelstromkurven die Fotostromfunktion bei positiveren Potentialen schneiden, wenn  $I$  erniedrigt wird. Somit sollten für kleinere Lichtintensitäten höhere Effizienzen resultieren. Tabelle 7.1 zeigt aber für beleuchtete  $WO_3$ -Suspensionen genau das Gegenteil. Das könnte dadurch erklärt werden, dass mit höheren Lichtintensitäten, die Umladung der Oberfläche nur einen kleineren Prozentsatz des Fotostromes beansprucht, was zu höheren Effizienzen führt.

Diese Interpretation impliziert, dass  $\eta_{ph}$  auch mit abnehmender Rührgeschwindigkeit ansteigen sollte. Dies konnte leider nicht überprüft werden, da sich bei langsamerer Rührung eine  $WO_3/Ag$ -Schicht am beleuchteten Teil der Glaswand absetzte, was den Lichteinfall beein-

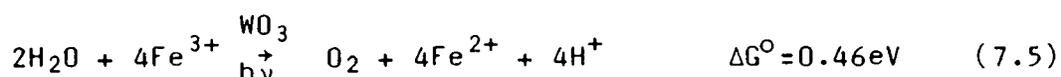
trächtigte. Unsere Befunde regen hingegen zu entsprechenden Experimenten an  $\text{WO}_3$ -Elektroden an. Die Elektroden sollten bei offenem Stromkreis unter verschiedenen Lichtintensitäten mit Licht, das mit unterschiedlichen Frequenzen ein- und ausgeschaltet wird, unter gleichzeitiger Messung der Potentiale bestrahlt werden. Anschliessend sollte die auf  $\text{WO}_3$  abgeschiedene Ag-Menge aufgelöst werden (z.B. in konzentrierten  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Lösungen) und durch Atomabsorption quantitativ bestimmt werden. Solche Versuche waren aus zeitlichen Gründen nicht möglich.

Zusammenfassend wollen wir festhalten, dass das  $\text{WO}_3/\text{Ag}^+$ -System in  $10^{-2}\text{M}$   $\text{AgNO}_3$ -Lösungen Photoneneffizienzen bei 405nm bis zu 5.8% ermöglicht. Höhere  $\text{Ag}^+$ -Konzentrationen lassen eine Steigerung auf  $>7\%$  erwarten (s. Abb. 2 in <sup>55</sup>). Im Vergleich dazu wurden in  $10^{-2}\text{M}$   $\text{AgNO}_3$ -Lösungen an  $\text{TiO}_2$ -Einkristallen und -Teilchensuspensionen <sup>80a,b,d</sup> bei 365nm  $\eta_{\text{ph}}$ -Werte von 3.3-19% bestimmt. An ZnO entspricht die anodische Reaktion einer Fotokorrosion. Unter den gleichen Bedingungen wie an  $\text{TiO}_2$  wurden an ZnO-Einkristallen <sup>80a</sup> und Pulversuspensionen <sup>214</sup> monochromatische Effizienzen ( $\lambda=365\text{nm}$ ) von 3.8 beziehungsweise  $>38\%$  gemessen. Die in Tabelle 7.2 aufgeführte Fotoreduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  soll unter 7.3. diskutiert werden.

Die Ergebnisse an Teilchensuspensionen liessen sich im wesentlichen erfolgreich aus dem Modell lokaler Elemente verstehen. Allerdings erschwerte die Abscheidung eines Metalles auf der Halbleiteroberfläche die Interpretation, da durch die Silberschicht die Elektron/Loch-Rekombination ansteigt. Im folgenden Kapitel wollen wir daher ein System untersuchen, bei dem die oxidierte und die reduzierte Form in Lösung bleiben.

### 7.3. Das System $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}^{3+}$

Bereits 1962 wurde die Fotoreaktion (7.5) von Krasnovskii und Brin <sup>74a</sup> an beleuchteten  $\text{WO}_3$ -Suspensionen beschrieben. In einer detaillierteren Studie untersuchten Darwent und Mills <sup>74b</sup> die Reaktion (7.5) in



Abhängigkeit von der Wellenlänge, von  $[\text{Fe}^{3+}]$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{WO}_3]$  und mit verschiedenen Oberflächenbeschichtungen ( $\text{RuO}_2$ , Pt, Rh, Ru). Von den gleichen Autoren wurde bei 405nm eine anfängliche Photoneneffizienz von  $>3 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{O}_2/\text{Einstein}$  bestimmt.

Wir interessierten uns für die Fotoreduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  in der Hoffnung, einen "einfachen" Modellfall vorzufinden, um Elektroden- und Teilchensysteme gegeneinander zu vergleichen. Im Laufe der Arbeit entwickelten wir eine quantitative, elektrochemische in situ Methode, um in einfacher Weise die Bildungsgeschwindigkeit von  $\text{Fe}^{2+}$  an beleuchteten Elektroden und Pulversuspensionen zu messen. Eine ähnliche Methode wurde von Ward und Bard <sup>81</sup> verwendet, um die Fotoreduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  an  $\text{TiO}_2$  qualitativ zu studieren.

### 7.3.1. Experimente an $\text{WO}_3$ -Elektroden und -Teilchensuspensionen

Die Messungen an Elektroden und Suspensionen wurden in der gleichen Zelle (1.5ml Arbeitselektrolyt) <sup>82e</sup> unter identischen Beleuchtungsverhältnissen und unter gleicher Rührung mit einem Magnetstäbchen (1100 RPM) durchgeführt. Um die direkte Fotolyse von  $\text{Fe}^{3+}$  <sup>220</sup> möglichst zu vermeiden, filterten wir das Licht mit  $\lambda < 400\text{nm}$  aus. Zur Beleuchtung der  $\text{WO}_3$ -Suspensionen wurde eine Blende von der Grösse der Elektrode ( $0.5\text{cm}^2$ ) auf das Quarzfenster geklebt. Die polarographische Detektorelektrode ( $\text{RuO}_2$ ,  $A=1\text{mm}^2$ ) wurde in die Mitte der Zelle gebracht, wobei die Elektrodenoberfläche vom Licht nicht getroffen wurde. Die Referenzelektrode (SCE) wurde zwischen den beiden Arbeitselektroden ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{RuO}_2$ ) plaziert. Die Ti-Gegenelektrode wurde mit einer Zellulose-Membrane vom Arbeitselektrolyten getrennt. Die quantitative polarographische Detektion von  $\text{Fe}^{2+}$  wurde auf S.30 beschrieben.

Abbildung 7.3 zeigt die Strom/Potential-Kurven bei  $\text{pH}=2$  unter Licht und im Dunkeln. In Abwesenheit von  $\text{Fe}^{3+}$  setzte der Fotostrom ( $i_{\text{ph}} = i_{\text{Licht}}$ ) <sup>110</sup> bei 0.15V ein und erreichte bei 1.5V ein Plateau von  $6.2\text{mA}/\text{cm}^2$ . Unter Anwesenheit von  $\text{Fe}^{3+}$  ( $[\text{Fe}^{3+}] < 0.012\text{M}$ ) wurde der Fotostrom nicht signifikant verändert. Mit steigender  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Konzentration erhöhten sich hingegen die Dunkelströme an der  $\text{WO}_3$ -Elektrode, deren Dunkelfläche ( $1\text{cm}^2$ ) doppelt so gross war wie die beleuchtete Fläche. Allerdings waren die Ströme nicht proportional zu  $[\text{Fe}^{3+}]$  (s.6.4.3.a). Während der Aufnahme der Kurven 1-5 (Abb.7.3) wurde eine Pt-Gegenelektrode im Arbeitselektrolyten verwendet, um das gebildete  $\text{Fe}^{2+}$  wiederum teilweise zu oxidieren. Das Pt-Blech wurde möglichst nahe an eine Zellwand gebracht, um die Massentransferbedingungen so wenig als möglich zu stören. Dennoch wurde in zyklischen scans (0.5 mV/s) eine leichte Hysterese beobachtet, die auf eine Erhöhung von  $[\text{Fe}^{2+}]$  zurückzuführen war. Aus dem Modell lokaler Elemente und der

Annahme, dass die Dunkelströme durch das Licht nicht beeinflusst werden, lassen sich die Gleichgewichtsströme  $i_G$  und -potentiale unter offenem Stromkreis aus dem Schnittpunkt  $-i_D(E)$  (---) mit  $i_{ph}(E)$  voraussagen. Im folgenden wollen wir durch Beleuchtung der gleichen Elektrode  $i_G$  mit der Bildungsgeschwindigkeit von  $Fe^{2+}$  vergleichen.

Abbildung 7.4a) zeigt den Fotostrom und die invertierten Dunkelströme für  $[Fe^{3+}] = 5.09 \cdot 10^{-3} M$  und  $A = 1 cm^2$  ( $-i_D$ , übernommen aus Abb. 7.3) und und für  $A = 0.5 cm^2$  ( $-1/2 \cdot i_D$ , eine Seite wurde elektrisch isoliert). In Abbildung 7.4c) ist der zeitliche Verlauf des Ruhepotentials der  $WO_3$ -Elektrode für die gleichen Konzentrationen (1-5) wie in Abbildung 7.3 gezeigt. Beim Einschalten des Lichtes fiel das Potential sofort zu negativeren Werten, bei denen die  $Fe^{3+}$ -Reduktion möglich wurde. Im

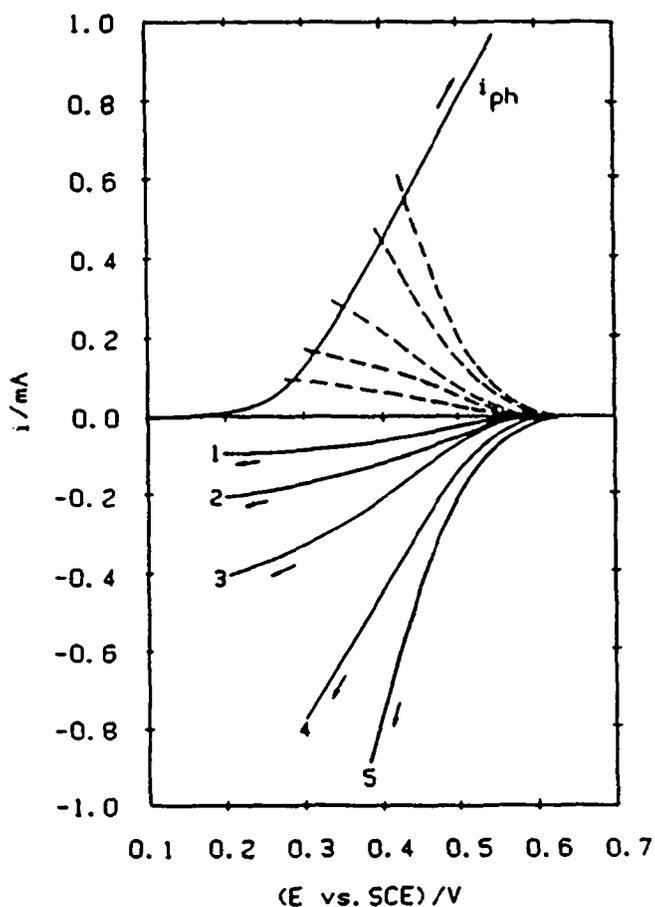


Abbildung 7.3: Fotostrom ( $i_{ph}$ ) und Dunkelströme (1-5) für eine  $WO_3$ -Elektrode (puratronic) in  $0.01 M HClO_4$ ,  $0.1 M KNO_3$ . 2 Seiten zu  $0.5 cm^2$  eines quadratischen Ti-Trägers waren mit  $WO_3$  bedeckt, wobei eine Seite bestrahlt wurde ( $\lambda > 400 nm$ ,  $120 mW/cm^2$ , gleiches Licht wie in Abb. 5.6).  $[Fe(NO)_3 \cdot 9H_2O] = 4.16 \cdot 10^{-4} M$  (1),  $7.72 \cdot 10^{-4} M$  (2),  $2.08 \cdot 10^{-3} M$  (3),  $5.09 \cdot 10^{-3} M$  (4),  $1.2 \cdot 10^{-2} M$  (5).  $\Delta E/\Delta t = 0.5 mV/s$ . Die Pfeile zeigen die scan-Richtung an. (---):  $-i_D$

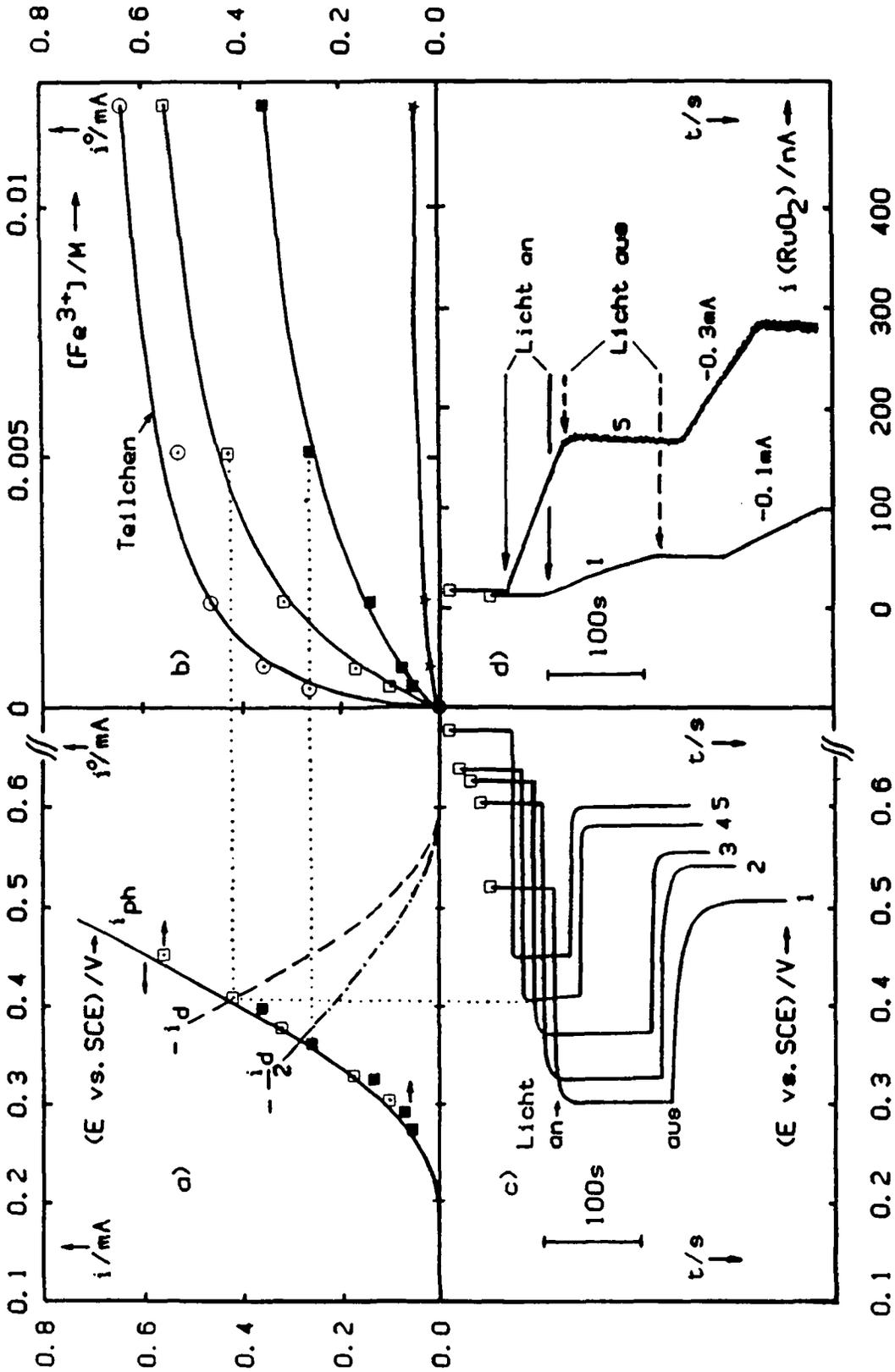


Abbildung 7.4: Fotoreduktion von  $Fe^{3+}$  an  $WO_3$ -Elektroden (puratronic,  $\blacksquare$ ,  $\square$ ) und Suspensionen (puratronic,  $8mg/ml$ ,  $\odot$ ). Legende s.S.133.

Gegensatz zum System  $\text{WO}_3/\text{Ag}^+$  waren die Differenzen zwischen Dunkel- und Fotopotential  $E_{\text{ph}}$  wesentlich höher. Dies kann einerseits auf die wesentlich kleinere Lichtintensität im Falle des  $\text{WO}_3/\text{Ag}^+$ -Systems (Abb. 7.1), aber auch auf die steileren Dunkelstromkurven (Abb. 6.3) zurückgeführt werden. Abbildung 7.4d) zeigt, wie der anodische Strom an der  $\text{RuO}_2$ -Detektorelektrode ansteigt, nachdem das Licht eingeschaltet wurde, was auf die Bildung von  $\text{Fe}^{2+}$  schließen lässt. Bei höheren  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentrationen ( $> 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) blieb die anfängliche Steigung über längere Zeit konstant als bei den kleinsten verwendeten Konzentrationen. Die aus der Anfangssteigung beim Einschalten des Lichtes berechnete Bildungsgeschwindigkeit für  $\text{Fe}^{2+}$  ist in Abbildung 7.4b) als Strom  $i^0$  in Abhängigkeit von  $[\text{Fe}^{3+}]^0$  dargestellt ( $\square$ ,  $A=1\text{cm}^2$ ). Wurde nun die unbeleuchtete Seite der  $\text{WO}_3$ -Elektrode elektrisch isoliert ( $\blacksquare$ ), verringerten sich die  $i^0$ -Werte. Wie aus den Strom/Spannungs-Kurven zu erwarten war, nahm  $i^0$  für relativ kleine  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentrationen um nahezu die Hälfte ab, während die Abnahme bei höheren Konzentrationen weniger ausgeprägt war.

Die Bestrahlung von  $\text{WO}_3$ -Suspensionen führte ebenfalls zu  $\text{Fe}^{3+}$ -Fotoreduktion. An der polarographischen Detektorelektrode wurde nach dem Einschalten des Lichtes ein ähnlicher Stromanstieg, wie er in Abbildung 7.4d) für die Elektroden gezeigt worden war, beobachtet. Allerdings waren die anfänglichen Steigungen und somit die  $i^0$ -Werte besonders bei kleinen  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentrationen signifikant höher als an Elektroden. Hingegen nahm die Bildungsgeschwindigkeit von  $\text{Fe}^{2+}$  in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit schneller ab als im Falle von Elektroden.  $i^0$  erhöhte sich mit zunehmender  $\text{WO}_3$ -Menge, wobei mit  $16\text{mg/ml}$   $\text{WO}_3$  die Sättigungsgrenze erreicht war. Abbildung 7.4b) zeigt, dass

---

#### Legende zu Abbildung 7.4:

Gleiche Bedingungen wie für Abbildung 7.3. Die gleiche Elektrode wurde verwendet, um entweder eine ( $\blacksquare$ ) oder beide Seiten ( $\square$ ) dem Elektrolyten auszusetzen. a) Fotostrom ( $i_{\text{ph}}$ ) und invertierte Dunkelströme ( $-i_{\text{d}}$ ).  $i^0$ -Werte wurden in Abhängigkeit vom Potential bei offenem Stromkreis und unter Beleuchtung aufgetragen ( $\blacksquare, \square$ ). b) Abhängigkeit von  $i^0$  (entspricht der  $\text{Fe}^{2+}$ -Bildungsgeschwindigkeit) von  $[\text{Fe}^{3+}]$  für Elektroden ( $\blacksquare, \square$ ), für eine  $\text{WO}_3$ -Suspension ( $\odot$ ) und in Abwesenheit von  $\text{WO}_3$  (\*). c) Potential/Zeit-Verhalten im Dunkeln und unter Belichtung für die beidseitig beschichtete Elektrode. d) Anodische Ströme an der  $\text{RuO}_2$ -Detektorelektrode bei  $E=0.9\text{V}$  vs.SCE. Die Steigungen  $\Delta i/\Delta t$  wurden durch galvanostatische Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  bei  $-0.1\text{mA}$  und  $-0.3\text{mA}$  an unbeleuchtetem  $\text{WO}_3$  kalibriert.

auch ohne  $\text{WO}_3$  eine langsame Fotoreaktion stattfindet, die auf eine Fotolyse von  $\text{Fe}^{3+}$  in homogener Lösung zurückzuführen ist <sup>220</sup>.

Gaschromatographie und spektrofotometrische Bestimmung von  $[\text{Fe}^{3+}]$  über den Phenanthrolin-Komplex ergaben ein Verhältnis von  $\text{Fe}^{2+}:\text{O}_2$  von 4.2:1, woraus wir auf eine praktisch stöchiometrische Reaktion (7.5) schliessen.

### 7.3.2. Diskussion

i) Die Übereinstimmung der elektrochemischen Daten, die aus Strom/Spannungs-Kurven beziehungsweise aus der  $\text{Fe}^{2+}$ -Bildungsgeschwindigkeit erhalten wurden, folgt direkt aus Abbildung 7.4a): Der Strom  $i^0$ , der der anfänglichen  $\text{Fe}^{2+}$ -Bildungsrate entspricht, wurde in Abhängigkeit vom Fotopotential  $E_{\text{ph}}$  bei offenem Stromkreis aufgetragen. Die für beidseitig und einseitig beschichtete Elektroden erhaltenen Punkte liegen in bemerkenswerter Weise auf der Fotostrom/Potential-Kurve und fallen mit den Schnittpunkten von  $-i_{\text{d}}$  mit  $i_{\text{ph}}$  zusammen. Daraus folgt, dass  $i_{\text{d}}$  quantitativ zur  $\text{Fe}^{3+}$ -Reduktion führt und dass die kathodischen Ströme im Dunkeln und unter Licht gleich gross sind. Somit wird der Spannungsabfall über die Helmholtzschicht unter Beleuchtung nicht grösser und es tritt kein "fotokathodischer Effekt" <sup>114-116</sup> (vgl. S.37/38) auf.

ii) Da die Fotoströme  $i_{\text{ph}}$  von  $[\text{Fe}^{3+}]$  kaum beeinflusst werden, hängen die Gleichgewichtsströme unter offenem Stromkreis und bei gegebener Lichtintensität lediglich vom Dunkelstrom  $i_{\text{d}}$  ab.  $i_{\text{d}}$  steigt mit zunehmender  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration an, so dass sich das Fotopotential  $E_{\text{ph}}$  zu immer positiveren Werten verschiebt. Prinzipiell sollte sich  $E_{\text{ph}}$  immer mehr dem Plateaubereich der Fotostromcharakteristik nähern, so dass  $i^0$  durch den Photonenfluss begrenzt wird und sich mit steigender  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration nicht weiter erhöht. Ein Blick auf Abbildung 7.3 zeigt aber, dass die Schnittpunkte von  $-i_{\text{d}}$  mit  $i_{\text{ph}}$  stets im nahezu linear anwachsenden Teil der Fotostromkurve liegen. Somit ist die Abflachung der  $i^0/[\text{Fe}^{3+}]$ -Kurven (Abb.7.4b) praktisch nur auf die Tatsache zurückzuführen, dass  $i_{\text{d}}$  bei höheren Konzentrationen unabhängig von der Konzentration des Elektronakzeptors und den Massentransportbedingungen wird (Abb.6.7, 6.13). Aus den Abbildungen 6.7b) und 7.4c) folgt, dass die Dunkelströme an Elektroden bei den typischen Gleichgewichtspotentialen von  $>0.3\text{V}$  kaum von der Rührgeschwindigkeit abhängen. Im Falle von Pulversuspensionen kann die Rührung ohnehin nicht

für den Massentransport verantwortlich sein, da die mikroskopisch kleinen Teilchen durch den Rührer kaum gegen die Lösung beschleunigt werden und stets im Flüssigkeitsstrom "mitschwimmen". Somit dient die Rührung von Suspensionen lediglich dazu, das Sedimentieren von Festkörper zu verhindern und die Fotoprodukte vom beleuchteten Teil der Zelle wegzuführen und nicht dazu, den Massentransport zwischen Teilchen und Redoxsystem zu bewerkstelligen. Dieser Transport erfolgt vielmehr durch Diffusion. Im folgenden wollen wir die diffusionskontrollierte Reaktionsgeschwindigkeit  $|dc/dt|_{diff}$  an einem Teilchen berechnen und mit den Massentransportbedingungen an einer rotierenden Scheibenelektrode vergleichen:

$$|dc/dt|_{diff} = k_{diff} \cdot c_{WO_3} \cdot c_i \quad (7.6)$$

Gemäss Smoluchowski ist  $k_{diff} = 4\pi N_L \cdot D_i \cdot r_{WO_3}$ . Falls die Spezies  $i$  mit Elektronen oder Löchern aus  $WO_3$  reagiert ( $n=1$ ), berechnet sich die Stromdichte  $j_{diff}$  zu:

$$j_{diff} = i_{diff}/A_{WO_3} = F \cdot D_i \cdot c_i / r_{WO_3} \quad (7.7)$$

Somit ergibt sich  $k_{diff}$  für Teilchen von  $1\mu m$  Durchmesser (S.20) und  $D_{Fe^{3+}} \approx 5 \cdot 10^{-6} cm^2/s$ <sup>186</sup> zu  $D_i/r = 100 cm/s$ , was rein formal einer Drehzahl von 620'000 RPM (!) entsprechen würde. Dieser effiziente Massentransport an Teilchen kommt allerdings nur zum Tragen, falls  $c \ll 10^{-2} M$  und  $E_{ph} < 0.3V$ . (vgl. Abb.6.13., Abb.7.4c). Somit scheint der bessere Massentransfer für den steileren anfänglichen Anstieg der  $i^0/[Fe^{3+}]$  Kurve im Falle von beleuchteten Teilchensuspensionen verantwortlich zu sein (für  $[Fe^{3+}] < 2 \cdot 10^{-3} M$ , Abb.7.4b).

iii) In Abbildung 7.4b haben wir gezeigt, dass die Fotoströme unter offenem Stromkreis auf einer beidseitig beschichteten Elektrode grösser sind, als wenn die nichtbeleuchtete Seite elektrisch isoliert ist. Dies wurde auf die höheren Dunkelströme zurückgeführt, da der Elektrontransfer aus dem Leitungsband auf  $Fe^{3+}$  auch auf der beleuchteten Seite stattfindet. Die noch höheren  $i^0$ -Werte im Falle von Teilchensuspensionen lassen eine weitere Erhöhung der elektrochemisch aktiven Fläche vermuten. Vorerst wollen wir jedoch überprüfen, ob es vernünftig ist, auf  $WO_3$ -Partikeln und Elektroden die gleichen Argumente anzuwenden. Aus Gleichung 2.7,  $\epsilon = 50$ <sup>489</sup>,  $N_D \approx 1 \cdot 10^{17} cm^{-3}$  berechnet sich die Dicke der Raumladungsschicht zu  $0.23\mu m$ , was kleiner als der Teilchenradius ist. Somit kann die  $WO_3$ -Suspension als Ensemble von Mikroelektroden betrachtet werden, an denen  $i_{ph}$  und  $i_d$  durch die

gleichen Gesetzmässigkeiten festgelegt sind wie an einer makroskopischen Elektrode. Die höhere an der Fotoreaktion beteiligte Oberfläche kann nun auf verschiedene Einflüsse zurückgeführt werden:

a) Für  $\lambda > 400\text{nm}$  wird das Licht nicht völlig von einem Teilchen von  $\sim 1\mu\text{m}$  Durchmesser absorbiert ( $\alpha < 10^4\text{cm}^{-1}$ , vgl.S.62). Selbst im Falle der Absorption in der Äquatorebene der Partikel sind  $> 2$  Teilchen notwendig, um 99% des einfallenden Lichtes zu absorbieren.

b) Licht kann ins Innere der Suspension gestreut werden.

c) Die Teilchen sind zum Teil abgeschattet, stellen aber trotzdem ihre ganze Dunkelfläche zur Verfügung <sup>82e</sup>.

iv) Im folgenden sollen die Photonen- ( $\eta_{\text{ph}}$ ) und Elektrontransfereffizienzen ( $\eta_{\text{ET}}$ ) für die Fotoreduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  mit den entsprechenden Werten für die  $\text{Ag}^+$ -Reduktion verglichen werden (Tabellen 7.2 und 7.3). Wie oben erwähnt (S.124), entspricht  $\eta_{\text{ET}}$  der Quantenausbeute in der Raumladungsschicht und sollte somit praktisch unabhängig vom verwendeten Licht sein. Für eine einseitig beschichtete Elektrode erhielten wir für die Reaktionen (7.1) und (7.5) die exakt gleichen anfänglichen Effizienzen von  $\eta_{\text{ET}} = 0.11$ . Obschon die Dunkelströme in Anwesenheit von  $\text{Ag}^+$  (Abb.6.3A) etwas höher waren als für die  $\text{Fe}^{3+}$ -Reduktion (Abb.7.3), nahm der Fotostrom infolge der Bildung von  $\text{Ag}^0$  sofort ab, da sich die Oberflächenrekombination erhöhte.

**TABELLE 7.3:** Gleichgewichtsströme und Effizienzen für die Fotoreduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  an  $\text{WO}_3$ -Elektroden und Suspensionen <sup>a)</sup>

| System                            | $j^0$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $\eta_{\text{ph}}$ | $\eta_{\text{ET}}$ |
|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|
| einseitig beschichtete Elektrode  | 0.70                           | 0.017              | 0.11               |
| beidseitig beschichtete Elektrode | 1.1                            | 0.025              | 0.18               |
| Teilchensuspension (8mg/ml)       | 1.3                            | 0.028              | 0.21               |

a) 0.012M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 0.01M  $\text{HClO}_4$ , 0.1M  $\text{KNO}_3$ . Die Daten wurden von Abbildung 7.4b) übernommen.

Bemerkenswert in Tabellen 7.2 und 7.3 ist allerdings das unterschiedliche Verhalten von Pulversuspensionen in Anwesenheit von  $\text{Ag}^+$  beziehungsweise  $\text{Fe}^{3+}$ . Im Falle der  $\text{Ag}^+$ -Fotoreduktion erklärten wir die im Vergleich zur ruhenden Elektrode geringeren Effizienzen aus den Fotostrom/Zeit-Transienten (Abb.7.1B). Interessanterweise beobachteten wir bei entsprechenden Experimenten mit  $\text{Fe}^{3+}$  nahe dem Fotopo-

tential  $E_{ph}$  praktisch keine Transienten. Daraus schliessen wir, dass das Fotoprodukt  $Fe^{2+}$  genügend schnell von der Elektrodenoberfläche weggeführt wird und zumindest anfänglich die Elektrodenkinetik nicht beeinflusst. Somit kann die grössere an der Fotoreaktion beteiligte Oberfläche im Falle von Teilchensuspensionen voll zur Geltung kommen und die höheren Effizienzen (Tabelle 7.3) erklären. Ebenso beobachteten Neumann-Spallart und Enea <sup>82e</sup> für die Fotoreduktion von Methylviologen höhere Effizienzen an  $TiO_2$ -Suspensionen als an polykristallinen  $TiO_2$ -Elektroden. Die verglichen mit Elektroden relativ geringe Effizienz der  $WO_3$ -Suspensionen im Falle von  $Ag^+$  als Elektronakzeptor scheint also eher ein Ausnahmefall zu sein. Dennoch sollten weitere Halbleiter/Redoxsystem-Kombinationen durch analoge Messungen charakterisiert werden, um die Allgemeingültigkeit der erarbeiteten Prinzipien zu überprüfen.

Vergleichsweise bestimmten Mills et al. <sup>74b</sup> durch Messung der  $Fe^{2+}$ -Konzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit eine anfängliche Photoneneffizienz von 0.034, woraus wir einen  $\eta_{ET}$ -Wert von 0.07 abschätzen. Dieser gegenüber unseren Ergebnissen etwa dreimal kleinere Wert könnte auf ein unterschiedliches Material zurückgeführt werden. Beispielsweise ergab  $WO_3$ , das von Fluka erhalten worden war, um nahezu 50% verlangsamte Geschwindigkeiten für die Reaktionen (7.1) und (7.5) <sup>221</sup>.

v) Bis anhin haben wir nur die anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeiten diskutiert. Während wir unter 7.2. feststellen, dass die  $Ag^+$ -Fotoreduktion über Stunden mit einer konstanten Geschwindigkeit abläuft (vgl. Abb.1 in <sup>55</sup>), zeigte Abbildung 7.4d), dass die  $Fe^{2+}$ -Bildungsrate bereits innerhalb Minuten signifikant abnimmt. Dieses Verhalten folgt direkt aus Abbildung 5.6, in der die Konkurrenz zwischen  $Fe^{2+}$  und  $H_2O$  für Valenzbandlücken dargestellt ist: Zunehmende  $Fe^{2+}$ -Konzentration (d.h. zunehmende Bestrahlungszeit), effizienterer Massentransport und abnehmende Lichtintensität begünstigen die Rückoxidation von  $Fe^{2+}$ , was einer "chemischen Rekombination" gleichkommt und die Effizienz herabsetzt. Die im Falle von  $WO_3$ -Suspensionen schnellere Abnahme von  $d[Fe^{2+}]/dt$  mit der Bestrahlungszeit (vgl.S. 133) dokumentiert den höheren Diffusionsstrom  $j_{diff}$ , wodurch die Fotostromausbeute für die Rückreaktion gemäss (5.15) ansteigt.

Zusammenfassend können wir festhalten, dass wir durch die Korrelation von  $i/E$ -Kurven an  $WO_3$ -Elektroden mit Produktbildungsraten das Modell

lokaler Elemente in eindrucksvoller Weise dokumentierten. Das Verhalten von Teilchensuspensionen liess sich aus der Elektrodenkinetik von  $\text{WO}_3$  und den Massentransportbedingungen verstehen. Zusammen mit den Befunden aus Kapitel 6 folgt, dass Dunkelströme und somit Oberflächenzustände nahe der Leitungsbandkante für effiziente Fotoreaktionen an suspendiertem Halbleiterpulver notwendig sind. Für "ideale" Halbleiter nehmen die Dunkelströme um einen Faktor 10 pro 59mV Polarisierung in Sperrichtung ab, was bei Bandverbiegungen von einigen 100mV und somit effizienter Trennung von Elektronen und Löchern zu sehr kleinen Dunkelströmen führt.

Unsere Resultate lassen zudem einen unsymmetrischen Potentialverlauf im Halbleitermaterial vermuten. Wir postulieren "sites", an denen bevorzugt Löcher die Oberfläche verlassen und andere, an denen die energetische Barriere für den Elektronentransfer herabgesetzt ist (Abb. 7.5). Die höchste Triebkraft für die Trennung von Elektronen und Löchern wird erreicht, falls der Lochtransfer auf den Donor D rasch und ohne Aufladung der Halbleiteroberfläche erfolgt und falls die lokalen Kathoden Katalysator-"Inseln" entsprechen, die einen Ohmschen Kontakt zum Halbleiter bilden. Durch konsequentes Verfolgen dieses Konzeptes sollten neben den heute bekannten Fotoreaktionen mit relativ hohen Quantenausbeuten ( $\eta_{\text{ET}} > 10\%$ , wie z.B.  $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{Ag}^+$  <sup>80a,b,d</sup>,  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ag}^+$  <sup>214</sup>,  $\text{CdS}/\text{RuO}_2/\text{S}^{2-}$  <sup>77c</sup>,  $\text{CdS}/\text{Pt}/\text{SO}_3^{2-}, \text{S}^{2-}$  <sup>76b</sup>) weitere Systeme untersucht werden, die überdies auch eine technische Bedeutung erlangen könnten.

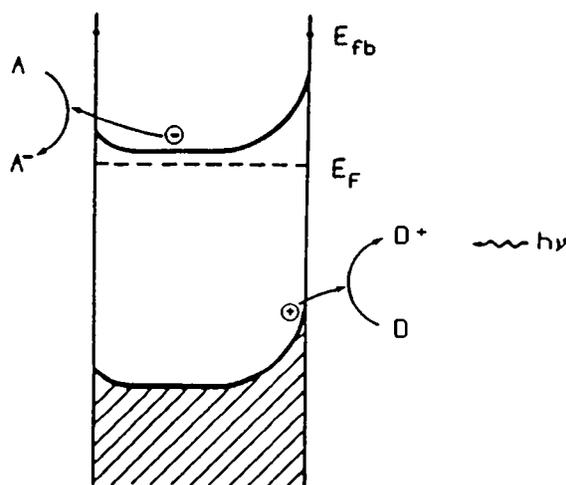


Abbildung 7.5: Schematischer Potentialverlauf an einer dünnen Halbleiterschicht. Beide Seiten sind einem Elektrolyten ausgesetzt.

## 8. ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

In der vorliegenden Arbeit wurden einige einfache Methoden beschrieben, um effiziente polykristalline  $\text{WO}_3$ -,  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{CdS}$ -Elektroden herzustellen. Das elektrochemische und fotoelektrochemische Verhalten der untersuchten Halbleiterelektroden und -suspensionen wurde durch anodische und kathodische Partialströme, die über das Leitungs- oder das Valenzband ablaufen, klassifiziert ( $i_c^+$ ,  $i_c^-$ ,  $i_v^+$ ,  $i_v^-$ ).

Die Oberfläche unserer  $\text{WO}_3$ -Elektroden wurde mittels Elektronenmikroskopie (SEM) und durch Adsorption und anschließende zyklische Voltammetrie einer Monoschicht von  $\text{Co}(\text{phen})_3^{3+}$  charakterisiert. Diese Messungen zeigten, dass die  $\sim 10\mu\text{m}$  dicken  $\text{WO}_3$ -Schichten aus einem Konglomerat von  $0.1\text{-}1\mu\text{m}$  grossen Partikeln aufgebaut sind ("surface roughness factor"  $\approx 100$ ). Aus Impedanzmessungen und dem elektrischen Widerstand des gepressten Pulvers ergaben sich eine Donordichte von  $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$  und eine für polykristalline Materialien typische, relativ kleine Elektronenbeweglichkeit von  $0.03 \text{cm}^2/\text{Vs}$ .

Die Fotostrom/Potential-Charakteristika ( $i_v^+$ -Prozesse) von  $\text{WO}_3$  wurden in Abhängigkeit vom pH, von der Lichtintensität und der Wellenlänge sowie mit verschiedenen Elektrondonoren und Oberflächenbeschichtungen untersucht. Insbesondere wurde in der Anwesenheit von Halogeniden ein negativeres onset-Potential für den Fotostrom und ein steileres Ansteigen der Fotoströme mit positiver werdendem Elektrodenpotential beobachtet. Somit werden die Löcher durch einen im Vergleich zur  $\text{H}_2\text{O}$ -Oxidation effizienteren Mechanismus übertragen, bei dem die Aufladung der Halbleiteroberfläche und dadurch der Spannungsabfall über die Helmholtzschicht kleiner ist. Während die Plateaustrome erst bei Potentialen, die um  $1\text{V}$  positiver als das Flachbandpotential sind, erreicht wurden, waren die Quantenausbeuten von  $\sim 75\%$  recht hoch. Mit einer Bandlücke von  $2.6\text{eV}$  ist  $\text{WO}_3$  als stabiler, oxidischer Halbleiter prinzipiell dazu geeignet, das Sonnenlicht vom Ultraviolett bis ins Blaue in chemische Energie umzuwandeln.

Die Analyse der fotoelektrochemisch erzeugten Reaktionsprodukte zeigt, dass  $\text{H}_2\text{O}$  an  $\text{WO}_3$  in sauren bis neutralen Lösungen quantitativ zu Sauerstoff oxidiert werden kann. Hingegen können  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  aber auch  $\text{SO}_4^{2-}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  für Valenzbandlücken konkurrieren. Vom energetischen Standpunkt aus ist vor allem die Fotooxidation von  $\text{SO}_4^{2-}$  zu Peroxodisulfat in saurer Lösung interessant, da  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  mit

einem Standardpotential von 2.06V vs.NHE (pH=0) gegenüber der Oxidation von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{O}_2$  eine um  $\sim 0.8\text{eV/Photon}$  erhöhte Energiespeicherung zulässt. Die Fotooxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  war unter den experimentellen Bedingungen durch den Massentransport (Geschwindigkeitskonstante =  $4 \cdot 10^{-3}\text{cm/s}$ ) limitiert.

An  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{WO}_3$ -Elektroden wurden verschiedene Dunkelreaktionen studiert: die Reduktion ( $i_c^-$ -Prozess) von  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  und von  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  zu  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  sowie die Oxidation ( $i_c^+$ -Prozess) von  $\text{Fe}^{2+}$ . Die kinetische Untersuchung der Systeme  $\text{Fe}^{3+/2+}$  und  $\text{Ce}^{4+/3+}$  an rotierenden  $\text{WO}_3$ -Scheibenelektroden ergab, dass der Elektrontransfer von  $\text{WO}_3$  auf den Akzeptor in zwei Schritten erfolgt, wobei das Elektron in einem ersten, konzentrationsunabhängigen Schritt vom Innern des Halbleiters auf die Oberfläche gelangt ( $k_1$ ) und von dort auf die elektroaktive Spezies übertragen wird ( $k_2$ ). Die Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  zeigte, dass ein signifikanter Anteil des Potentialabfalles über die Helmholtzschicht erfolgt, was einem partiellen Fermi level pinning entspricht. Aus der Analyse der kinetischen Daten schlossen wir auf eine hohe Dichte von Oberflächenzuständen von  $> 2 \cdot 10^{13}\text{cm}^{-2}$ . Der Elektrontransfer aus den Oberflächenzuständen auf den Elektrolyten konnte durch die Butler/Volmer-Gleichung beschrieben werden, wobei für  $\text{Fe}^{3+/2+}$  und  $\text{Ce}^{4+/3+}$  Standardgeschwindigkeitskonstanten von  $(2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}\text{cm/s}$  und  $1.5 \cdot 10^{-5}\text{cm/s}$  und kathodische Durchtrittsfaktoren von  $\alpha_{\text{Fe}^{3+}} \approx 0.44$  und  $\alpha_{\text{Ce}^{4+}} \approx 0.2$  abgeschätzt wurden. Die kinetischen Daten erlaubten schliesslich die Voraussage von Potential-, Konzentrations- und Rotationsfrequenzbereichen, für welche die Dunkelströme durch

- a) den Elektrontransfer durch die Raumladungsschicht
- b) den Elektronendurchtritt durch die Helmholtzschicht
- c) den Massentransport der elektroaktiven Spezies an die Elektrodenoberfläche

limitiert ist. Im ersten Falle (a) werden Sättigungsströme beobachtet, die unabhängig von Konzentration und Massentransportbedingungen sind.

Das Studium der verschiedenen  $i_v^+$ -,  $i_c^-$ - und  $i_c^+$ -Prozesse an Halbleiterelektroden führte schliesslich zu einem vertiefteren Verständnis der Fotoelektrochemie von suspendierten Halbleiterteilchen, für den Fall dass der Partikelradius grösser als die Raumladungsschicht ist. Ein einzelnes Teilchen (n-Halbleiter) ist durch ein Gleichgewichtspo-

tential charakterisiert bei dem der anodische Fotostrom ( $i_v^+$ ) und der kathodische (Dunkel)-Strom ( $i_c^-$ ) betragsmässig gleich gross sind. Das fotoelektrochemische Verhalten von suspendiertem  $WO_3$ -Pulver unter verschiedenen Konzentrations- und Beleuchtungsbedingungen konnte erfolgreich mit Hilfe von Strom/Spannungs-Diagrammen von  $WO_3$ -Elektroden erklärt werden. Dabei mussten allerdings der äusserst effiziente Massentransport durch Diffusion ( $k_{diff}=100\text{cm/s}$ ) und die Tatsache berücksichtigt werden, dass ein einzelnes Teilchen das einfallende Licht nicht vollständig zu absorbieren vermag und dass die an der Fotoreaktion beteiligte Halbleiterfläche für Suspensionen grösser als für Elektroden ist.

Diese Arbeit konnte nur einen kleinen Beitrag zum Verständnis der Fotoelektrochemie von Halbleiterelektroden und -suspensionen leisten. Viele Fragen mussten offenbleiben. Andererseits regt die Studie zu zahlreichen weiteren Untersuchungen an: Produktanalysen von Fotoreaktionen an weiteren Halbleiter/Elektrolyt-Kombinationen, elektrokinetische Untersuchungen an  $WO_3$ - und  $TiO_2$ -Einkristallen, Versuch einer Korrelation von Impedanzdaten und Elektrodenkinetik. Da kinetische Untersuchungen an Elektroden unter potentiostatischen Bedingungen oft durch den Massentransport ( $<\sim 1\text{cm/s}$ ) aber auch die Zeitkonstante des Potentiostaten ( $>\sim 10\mu\text{s}$ ) begrenzt sind, ist es nicht erstaunlich, dass die meisten fotoelektrochemischen Arbeiten, einschliesslich der unsrigen, lediglich den Zeitbereich von ms bis Stunden überdecken. In Zukunft sollten daher vermehrt galvanostatische Experimente (höhere zeitliche Auflösung) durchgeführt werden, und man sollte versuchen, den für kolloidale Lösungen, Teilchensuspensionen oder Mikroelektroden höheren Massentransport auszunutzen, um auch kürzere für fotoelektrochemische Phänomene interessante Zeitbereiche zu erschliessen und so unsere Kenntnisse von der Dynamik an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche zu erweitern.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) a) M. Grathwohl, "World Energy Supply", Walter de Gruyter, Berlin, 1982; b) M. Kraft, "Ergebnisse der Energieforschung", Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1982; c) J. O'M. Bockris, "Energy Options", Taylor & Francis Ltd., London, 1980; d) G. Lehner, "Solartechnik", 2. Auflage, Expert-Verlag, Grafenau, 1980; e) E. Schuhmacher, *Chimia* 32, 193 (1978); f) R. Reisfeld, *Naturwissenschaften* 6, 1 (1979).
- 2) P. Valko, *Docu-Bulletin*, Schweizer Baudokumentation, No 3, 9 (1982).
- 3) "Stromtatsachen", Zahlen und Fakten aus dem Energiehaushalt der Schweiz, Ausgabe 1984 vom Verband Schweizerischer Elektrizitätswerke.
- 4) *Sonnenenergie*, No 6 (1982), Beilage p. 5.
- 5) a) BELVAL S.A., *Electronique-Electrosolaire-Audiovisuel*, 2042 Valangin, Prospekte und Dokumentation 1984; b) Fabrimex AG, Kirchenweg 5, 8032 Zürich, Prospekte und Dokumentation 1984; c) W. Maag, *Elektroniker* No 1, 73 (1984).
- 6) M. B. Armand, *International Society of Electrochemistry*, 35<sup>th</sup> Meeting, Extended Abstracts, 1984, p. 3.
- 7) SPEOS: Stockage pilote d'énergie par ouvrage souterrain, a) EPFL-flash, No 11, 6 (1984), *Sonnenenergie*, No 1, 32 (1985).
- 8) T. P. Woodman, *Sonnenenergie*, No 1, 39 (1984).
- 9) a) N. Getoff, "Wasserstoff als Energieträger", Springer, Berlin, 1977; b) P. Hagenmüller, in J. B. Goodenough und M. S. Whittingham (Ed.) "Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage", *Advances in Chemistry Series* 163, 1 (1977).
- 10) J. J. Reilly und G. D. Sandroock, *Scientific American* 242, No 2, 98 (1980).
- 11) E. Becquerel, *C. R. Acad. Sci. Paris* 9, 561 (1839).
- 12) *ibid.* 9, 145 (1839).
- 13) a) E. Rabinowitch, *J. Chem. Phys.* 8, 551 (1940); b) T. Kuwana, in A. J. Bard (Ed.), "Electroanalytical Chemistry", Vol. I, Marcel Dekker, Inc, New York, 1966, S. 197; W. J. Albery und M. D. Archer, *Nature* 270, 399 (1977); G. Calzaferri, *Chimia* 32, 241 (1978).
- 14) W. Smith, *Nature* 7, 303 (1873).
- 15) W. G. Adams und R. E. Day, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* 25, 113 (1876).
- 16) B. Lange, "Die Photoelemente und ihre Anwendung", Teile I+II, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, 1940.
- 17) R. W. Clark, Einstein, "The Life and Times", Avon Books, New York, 1972.
- 18) a) A. W. Copeland, O. D. Black und A. B. Garrett, *Chem. Rev.* 31, 177 (1942); b) J. M. Blocher, Jr. und A. B. Garrett, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 1594 (1947).
- 19) a) C. Renz, *Helv. Chim. Acta* 4, 961 (1921); b) E. Baur und A. Perret, *Helv. Chim. Acta* 7, 910 (1924); c) E. Baur und C. Neuweiler, *Helv. Chim. Acta* 10, 901 (1927).
- 20) H. Simon und R. Suhrmann, "Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen", Springer, Berlin, 1958.

- 21) J.Bardeen, Physik in unserer Zeit **14** ,187(1983).
- 22) a)W.Schottky, Naturwissenschaften **26** ,843(1938); b)N.F.Mott, Proc. Roy.Soc.London,Ser.A **171** ,27(1939).
- 23) D.M.Chapin, C.S.Fuller und G.L.Pearson, J.Appl.Phys. **25** ,676 (1954).
- 24) A.L.Fahrenbruch und R.H.Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, New York, 1983.
- 25) S.Wagner, in A.M.Braun (Ed.), "Photochemical Conversions", Presses Polytechniques Romandes, 1983, p.235.
- 26) W.H.Brattain und G.C.B.Garett, Bell Syst.Tech.J. **34** ,129(1955).
- 27) a)H.Gerischer, in P.Delahay (Ed.), "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol.I, Interscience Publishers, New York, 1961, p.139; b)H.Gerischer, in H.C.Gatos (Ed.), "The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors", John Wiley & Sons Inc., New York, 1960, p.177.
- 28) A.Fujishima und K.Honda, Nature **238** ,37(1972).
- 29) A.Fujishima, K.Kohayakawa und K.Honda, J.Electrochem.Soc. **122** , 1487(1975).
- 30) H.Gerischer, J.Electroanal.Chem. **58** ,263(1975).
- 31) a)A.B.Ellis, S.W.Kaiser und M.S.Wrighton, J.Amer.Chem.Soc. **122** , 1635(1976); b)G.Hodes, J.Manassen und D.Cahen, Nature **261** ,403 (1976).
- 32) A.Heller, Acc.Chem.Res. **14** ,154(1981).
- 33) J.Gobrecht, H.Tributsch und H.Gerischer, J.Electrochem.Soc. **125** , 2085(1978).
- 34) a)F.-R.F.Fan, B.Reichman und A.J.Bard, J.Amer.Chem.Soc. **102** ,1488 (1980); b)T.Geiger, R.Nottenberg, M.Pélaprat und M.Grätzel, Helv. Chim.Acta **65** ,2507(1982).
- 35) M.S.Wrighton, Acc.Chem.Res. **12** ,303(1979).
- 36) a)Y.Nakato, S.Tonomura und H.Tsubomura, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., **80** ,1289(1976); b)K.W.Frese,Jr., M.J.Madou und S.R.Morrison, J. Electrtochem.Soc. **128** ,1939(1981); c)M.S.Wrighton, in S.Miller (Ed.), Chemically Modified Surfaces in Catalysis and Electrocatalysis, ACS Symposium Series **192** ,99(1982); d)A.Heller, Science **223** ,1141(1984).
- 37) a)Y.Nakato, A.Tsumura und H.Tsubomura, Chem.Lett. **1982** , 1071; b) F.-R.F.Fan, R.G.Keil und A.J.Bard,J.Amer.Chem.Soc. **105** ,220(1983); c)G.Hodes, L.Thompson, J.DuBow und K.Rajeshwar, J.Amer.Chem.Soc. **105** ,324(1983); d)F.Decker, M.Fracastro-Decker, W.Badawy, K.Dobhofer und H.Gerischer, J.Electrochem.Soc. **130** ,2173(1983).
- 38) E.Ahron-Shalom und A.Heller, J.Electrochem.Soc. **129** ,2865(1982).
- 39) International Society of Electrochemistry, 35<sup>th</sup> Meeting, Extended Abstracts, 1984.
- 40) a)K.Kalyanasundaram, Solar Cells, eingereicht; b)M.Grätzel (Ed.) "Energy Resources through Photochemistry and Catalysis", Academic Press, New York, 1983.
- 41) a)K.Kalyanasundaram, E.Borgarello und M.Grätzel, Helv.Chim.Acta

- 60 , 362(1981); b)K.Kalyanasundaram, E.Borgarello, D.Duonghong und M.Grätzel, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **20** ,987(1981).
- 42) S.Trasatti und G.Lodi, in S.Trasatti (Ed.), "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Part B, Elsevier Scientific Publishing Company, 1981, p.521.
- 43) a)W.Kautek, J.Gobrecht und H.Gerischer, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **84** , 1034(1981); b)H.Mettee, J.M.Otvos und M.Calvin, *Solar Energy Mater.* **4** ,443(1981).
- 44) A.Heller, in J.Rabani (Ed.), "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", Part A, 1982, p.63.
- 45) T.Inoue, T.Watanabe, A.Fujishima, K.Honda und K.Kohayakawa, *J. Electrochem.Soc.* **124** ,719(1977).
- 46) Y.Nakato, K.Abe und H.Tsubomura, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **80** ,1002 (1976).
- 47) L.A.Harris, M.E.Gerstner und R.H.Wilson, *J.Electrochem.Soc.* **124** 1511(1977).
- 48) a) J.M.Berak und M.J.Sienko, *J.Solid State Chem.* **2** ,109(1970); b) G.Hodes, D.Cahen und J.Manassen, *Nature* **260** ,312(1976); c)M.A. Butler, R.D.Nasby und R.K.Quinn, *Solid State Commun.* **19** ,1011 (1976); d)W.Gissler und R.Memming, *J.Electrochem.Soc.* **124** ,1710 (1977); e)K.L.Hardee und A.J.Bard, *J.Electrochem.Soc.* **124** ,215 (1977); f)H.H.Kung, H.S.Jarrett, W.W.Sleight und A.Ferretti, *J. Appl.Phys.* **48** ,2463(1977); g)M.A.Butler, *J.Appl.Phys.* **48** ,1914 (1977); h)B.Reichman und A.J.Bard, *J.Electrochem.Soc.* **126** ,2133 (1979); i)M.Spichiger-Ulmann und J.Augustynski, *J.Appl.Phys* **54** , 6061(1983); k) J.B.Goodenough und A.Hamnett, in O.Madelung, M. Schulz und H.Weiss (Ed.'s), "Landolt-Börnstein", Neue Serie, Band 17, Teilband g, Springer-Verlag Berlin, 1984, p.282.
- 49) Tomkiewicz und H.Fay, *Appl.Phys.* **18** 17(1979).
- 50) a) P.Lemasson, A.M.Baticle und P.Vennereau, *Surf.Sci.* **59** ,177 (1976); b)W.A.Gerrard, *J.Electroanal.Chem.* **86** ,421(1978); c) M.A. Butler, *Surf.Sci.* **101** ,155(1980), d)K.Yamanaka, *Japan.J.Appl.Phys.* **19** ,L517(1980); e)W.L.Ahlgren, *J.Electrochem.Soc.* **128** ,2123(1981); f)F.Di Quarto, A.Di Paola und C.Sunseri, *Electrochim.Acta* **26** ,1177 (1981); g)T.Kobayashi, H.Yoneyama und H.Tamura, *J.Electroanal.Chem.* **122** ,133(1981).
- 51) J.Desilvestro und M.Grätzel, *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.* **1982** ,107.
- 52) J.Desilvestro und M.Grätzel, 4<sup>th</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Book of Abstracts, 1982, p.53.
- 53) E.Borgarello, J.Desilvestro, M.Grätzel und E.Pelizzetti, *Helv. Chim.Acta* **66** ,1827(1983).
- 54) a)C.Wagner und W.Z.Traud, *Z.Elektrochem.* **44** ,391(1938); b)G.McLendon, in Ref.40b).
- 55) W.Erbs, J.Desilvestro, E.Borgarello und M.Grätzel, *J.Phys.Chem.* **88** ,4001(1984).
- 56) J.Desilvestro und M.Neumann-Spallart, *J.Phys.Chem.*, im Druck.
- 57) J.Desilvestro und M.Grätzel, International Society of Electrochemistry, 35<sup>th</sup> Meeting, Extended Abstracts, 1984, p.191.

- 58) a) J. Vandermolén, W.P. Gomes und F. Cardon, *J. Electrochem. Soc.* **127** 324(1980); b) P. Iwanski, J.S. Curran, W. Gissler und R. Memming, *J. Electrochem. Soc.* **128** ,2128(1981); c) J. Desilvestro, M. Grätzel und T. Pajkossy, in Vorbereitung.
- 59) S.R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidised Metal Electrodes", Plenum Press, New York 1981, a) p.1; b) p.30; c) p.183; d) p.60; e) p.93; f) p.91; g) p.209; h) p.192; p) .125.
- 60) F.F.Y. Wang, "Introduction to Solid State Electronics", North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1980, a) p.125; b) p.141.
- 61) D.W. Bullett, *J. Phys. C: Sol. State Phys.* **16** ,2197(1983).
- 62) a) K. Frese, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** ,1042(1979); b) M.A. Butler und D. S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.* **125** ,228(1978).
- 63) a) R.J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science", Academic Press, New York, 1981, p.20,286; b) A. Daggetti, G. Lodi und S. Trasatti, *Materials Chem. Phys.* **8** ,23(1983).
- 64) E.C. Dutoit, F. Cardon und W.P. Gomes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **80** , 475(1976); b) H.O. Finklea, *J. Electrochem. Soc.* **129** ,2003(1982).
- 65) a) D.S. Ginley und M.A. Butler, *J. Electrochem. Soc.* **125** ,1968 (1978); b) B. Reichman und C. Byvik, *J. Electrochem. Soc.* **128** ,2601(1981).
- 66) K. Bohnenkamp und J.J. Engell, *Z. Elektrochem.* **61** ,1184(1957).
- 67) R. Memming, in B.E. Conway et al. (Ed's), "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol.7, Plenum Press, New York, 1983.
- 68) M. Tomkiewicz, *J. Electrochem. Soc.* **126** ,1505(1979).
- 69) a) R. Memming, in A.J. Bard (Ed.), "Electroanalytical Chemistry", Vol. 11, 1979; b) H. Gerischer, in H. Eyring, D. Henderson und W. Jost (Ed.'s), "Physical Chemistry, An Advanced Treatise", Vol. IXA, 1970; c) B. Pettinger, H.R. Schöppel und H. Gerischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78** ,450(1974); d) R. Memming, F. Schröppel und U. Bringmann, *J. Electroanal. Chem.* **100** ,307(1979); e) N. Sutin, *Acc. Chem. Res.* **15** , 275(1982) und J.T. Hupp und M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* **152** , 1(1983).
- 70) a) R.A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **15** ,155(1964); b) R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **43** ,679(1965).
- 71) a) S.U.M. Khan und J.O'M. Bockris, in B.E. Conway et al. (Ed's), "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol.7, Plenum Press, New York, 1983; b) *ibid.*, *J. Phys. Chem.* **87** ,2599(1983).
- 72) S.U.M. Khan und J.O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.* **88** ,2504(1984).
- 73) nur die neuesten Arbeiten werden zitiert: a) I. Jiménez, F. Decker und P. Salvador, *International Society of Electrochemistry, 35<sup>th</sup> Meeting, Extended Abstracts*, 1984, p.829; b) F. Decker, B. Pettinger und H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, **130** 1335(1983); c) F.-R.F. Fan, P. Leempoel und A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **130** ,1867(1983).
- 74) a) A.A. Krasnovskii und G.P. Brin, *Dokl. Akad. Nauk* **147** ,656(1962); b) J.R. Darwent und A. Mills, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **78** ,359(1982).
- 75) a) S.N. Frank und A.J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.* **99** ,4667(1977); b) J. Moser und M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **65** ,1436(1982); c) H. Hada, K. Takao, M. Saikawa und Y. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** ,1640,(1981).
- 76) a) M. Matsumura, Y. Saho und H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.* **87** ,3807(1983); b) N. Bühler, K. Meier und J.-F. Reber, *J. Phys. Chem.* **88** ,3261(1984).

- 77) a) G.Hodes, in Ref. 40b); b) M. Neumann-Spallart und K. Kalyanasundaram, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85**, 1112 (1981); c) E. Borgarello, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel und E. Pelizzetti, *Helv. Chim. Acta* **65**, 243 (1982); d) E. Borgarello, W. Erbs, M. Grätzel und E. Pelizzetti, *Nouv. J. Chim.* **7**, 195 (1983); e) D. Meissner, R. Memming und B. Kastening, *Chem. Phys. Lett.* **96**, 34 (1983).
- 78) R. Tenne, N. Müller, Y. Mirovsky und D. Lando, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 852 (1983).
- 79) a) Review zur Electrochromie von  $WO_3$ : M. Spichiger-Ulmann, "Application du trioxyde de tungstène polycristallin à la conversion de l'énergie solaire", Thèse N° 2106, Université de Genève, 1984, p. 14; b) B. Reichman und A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 583 (1979); c) M. Fujii, T. Kawai, H. Nakamatsu und S. Kawai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1428.
- 80) a) P. D. Fleischauer, H. K. A. Kan und J. Shepherd, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 283 (1972); b) H. Hada, Y. Yonezawa und M. Saikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 2010 (1982); c) H. Hada, Y. Yonezawa und Y. Momoky, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 3633 (1982); d) H. Hada, Y. Yonezawa, M. Ishino und H. Tanemura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **78**, 2677 (1982); e) S.-I. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwara und T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **79**, 2685 (1983).
- 81) M. D. Ward und A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **86**, 3599 (1982).
- 82) a) D. Duonghong, J. Ramsden und M. Grätzel, *J. Amer. Chem. Soc.* **104**, 2978 (1982); b) M. Grätzel und A. J. Frank, *J. Phys. Chem.* **86**, 2964 (1982); c) J. Moser und M. Grätzel, *J. Amer. Chem. Soc.* **105**, 6547 (1983); d) M. D. Ward, J. R. White und A. J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.* **105**, 27 (1983); e) M. Neumann-Spallart und O. Enea, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 2767 (1984).
- 83) a) B. Kräutler und A. J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 4317 (1978); b) H. Yoneyama, N. Nishimura und H. Tamura, *J. Phys. Chem.* **85**, 268 (1981); c) M. Koudelka, J. Sanchez und J. Augustynski, *J. Phys. Chem.* **86**, 4278 (1982).
- 84) a) A. A. Krasnovskii, G. P. Brin, A. N. Luganskaya und V. V. Nikandrov, *Dokl. Akad. Nauk* **249**, 896 (1979); b) F. D. Saeva und G. Olin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 401.
- 85) a) N. M. Dimitrijevic, S. Li und M. Grätzel, *J. Amer. Chem. Soc.* **106**, 6565 (1984); b) D. Meissner, R. Memming, L. Shuben, S. Yesodharan und M. Grätzel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 121 (1985).
- 86) M. Neumann-Spallart, unveröffentlichte Resultate.
- 87) a) W. D. K. Clark und N. Sutin, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 4676 (1977); b) J. B. Goodenough et al., *Nature* **280**, 571 (1979); c) D. Duonghong, N. Serpone und M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **67**, 1012 (1984).
- 88) Z. Marczenko, "Spectrophotometric Determination of Elements", Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1976, p. 310.
- 89) a) C. R. Martin, T. A. Rhoades und J. A. Ferguson, *Anal. Chem.* **54**, 1641 (1982); b) N. Oyama, N. Oki, H. Ohno, Y. Ohnuki, H. Matsuda und E. Tsuchida, *J. Phys. Chem.* **87**, 3642 (1983).
- 90) G. Hodes, D. Cahen, J. Manassen und M. David, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2252 (1980).
- 91) a) K. J. Hartig, J. Lichtscheidl und N. Getoff, *Z. Naturforsch.* **36a**, 51 (1981); b) K. J. Hartig, N. Getoff und G. Nauer, *Int. J. Hydrogen Energy* **8**, 603 (1983).

- 92) a) A. Aladjem, *J. Mat. Sci.* **8**, 688 (1973); b) J. L. Delplancke und R. Windand, *International Society of Electrochemistry, 34<sup>th</sup> Meeting, Extended Abstracts*, 1983, no. 0816.
- 93) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1938, p. 30.
- 94) D. Galizzioli, F. Tantardini und S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* **4**, 57 (1974).
- 95) J. Desilvestro, M. Grätzel, L. Kavan, J. Moser und J. Augustinsky, *J. Amer. Chem. Soc.* **107**, 2988 (1985).
- 96) D. T. Sawyer und J. L. Roberts, Jr. "Experimental Electrochemistry for Chemists", John Wiley & Sons, New York, 1974, p. 74.
- 97) a) H.-R. Grüniger, B. Sulzberger und G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **61** 2375 (1978); b) M. L. Hitchman, "Measurement of Dissolved Oxygen", John Wiley & Sons, New York, 1978; c) A. Mills, A. Harriman und G. Porter, *Anal. Chem.* **53**, 1254 (1981); d) A. Mills, in A. Harriman (Ed), "Photogeneration of Hydrogen", Academic Press, 1982, p. 1.
- 98) W. F. Linke, "Solubilities, Inorganic and Metal-Organic Compounds", 4<sup>th</sup> Edn., Amer. Chem. Soc., Washington, 1965.
- 99) M. Neumann-Spallart, K. Kalyanasundaram, C. Grätzel und M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **63**, 1111 (1980).
- 100) F. Feigl, "Spot Tests in Inorganic Analysis" 5<sup>th</sup> Edn., Elsevier, Amsterdam, 1958, p. 324.
- 101) N. A. Frigerio, *Anal. Chem.* **35**, 412 (1963).
- 102) S. Dogan und W. Haerdi, *Chimia* **35**, 339 (1981).
- 103) E. Jacobsen und D. T. Sawyer, *J. Electroanal. Chem.* **15**, 181 (1967).
- 104) D. F. Bolts und J. A. Howell (Eds.), "Colorimetric Determination of Non-Metals", John Wiley & Sons, New York, 1978, p. 301.
- 105) J. R. Whyte, Jr. und K. Seshan, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 971 (1983).
- 106) a) A. J. McEvoy und W. Gissler, *J. Appl. Phys.* **53**, 1251 (1982); b) W. Gissler, A. J. McEvoy und M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1733 (1982).
- 107) S. T. Kshirsagar, H. R. Thompson und J. G. Edwards, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1835 (1982).
- 108) Die Diffusionskoeffizienten wurden gemäss Maxwell abgeschätzt:  

$$D \approx (3\pi r^2 \rho)^{-1} (3/m)^{1/2} (kT)^{3/2}$$
wobei der Durchmesser  $r$  zu 4 Å angenommen wurde. B. H. Mahan, *University Chemistry*, Addison-Wesley Publishing Company Reading, Massachusetts, 1965, p. 69.
- 109) *Handbook of Chemistry and Physics*, 59<sup>th</sup> Edn, CRC Press, Ind., 1978-1979.
- 110) Licht-, Foto- ( $i_{ph}$ ) und Dunkelströme ( $i_d$ ) sind folgendermassen definiert:  $i_{ph} = i_{Licht} - i_d$
- 111) a) A. Kirsch-De Mesmaeker, P. Josseaux, J. Nasielski und C. Defosse, *Solar Energy Mater.* **6**, 429 (1982); b) R. Dewitt und A. Kirsch-De Mesmaeker, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 1995 (1983).
- 112) a) R. Tenne, *Appl. Phys.* **25**, 13 (1981); b) R. Tenne, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85**, 413 (1981).
- 113) D. Galizzioli, F. Tantardini und S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* **5**, 203 (1975).

- 114) B.Vainas, G.Hodes und J.Dubow, J.Electroanal.Chem. **130** ,391(1981).
- 115) W.Gissler und A.J.McEvoy, J.Electroanal.Chem. **142** ,375(1982).
- 116) H.R.Sprünken, R.Schumacher und R.Schindler, Faraday Discuss.Chem. Soc. **70** ,55(1980).
- 117) H.Minoura und M.Tsuiki, Electrochim.Acta **23** ,1377(1978).
- 118) a) J.H.Reeves und M.Cocivera, J.Electrochem.Soc. **131** ,2042(1984);  
b) D.Meissner und R.Memming, International Society of Electrochemistry, 35<sup>th</sup> Meeting, 1984, Poster.
- 119) L.L.Kazmerski, "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices", Academic Press, New York, 1980, p.114.
- 120) C.S.Blair und D.W.Hess, J.Electrochem.Soc. **131** ,932(1984).
- 121) a)E.E.Hahn, J.Appl.Phys. **22** ,885(1951); b)O.Caporaletti, Solar Energy Mater. **7** ,65(1982).
- 122) a)N.R.Pavaskar, C.A.Menezes und A.P.B.Sinha, J.Electrochem.Soc. **124** ,743(1977); b)A.S.Baranski, M.Bennett und W.R.Fawcett, 163<sup>rd</sup> Electrochem.Soc.Meeting, San Francisco, 1983, Extended Abstracts, p.800.
- 123) a)E.Iguchi, T.Matsuda und R.J.D.Tilley, J.Phys.C:Solid State Phys. **17** ,319(1984); b)L.A.Bursill und D.J.Smith, Nature **309** ,319(1984).
- 124) Co(phen)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> wurde freundlicherweise von Francine Duriaux ausgehend von einer wässrigen Lösung von CoCl<sub>2</sub> und phen durch Oxidation mittels Br<sub>2</sub> und Kristallisation durch Zugabe von NaClO<sub>4</sub> hergestellt.
- 125) Y-W.D.Chen, K.S.V.Santhanam und A.J.Bard, J.Electrochem.Soc. **129** ,61(1982).
- 126) H.Bartelt, Electrochim.Acta **16** ,629(1971).
- 127) A.M.Sargeson et al., J.Amer.Chem.Soc. **104** ,6024(1982).
- 128) L.G.Sillén und A.E.Martell, "Stability Constants", Supplement No.1 The Chemical Society, London, 1971.
- 129) G.A.Parks, Chem.Rev. **65** ,177(1965).
- 130) Vergleichsweise nahmen Pelizzetti und Giordano (J.Inor.Nucl.Chem. **43** ,2463(1981) in ihrer Studie zum outer-sphere Elektrontransfer von Co(phen)<sub>3</sub><sup>3+</sup> einen Radius von 7.0Å an.
- 131) Durch thermische Oxidation von W hergestellte WO<sub>3</sub>-Elektroden wurden freundlicherweise von Dr. Martine Spichiger-Ulmann zur Verfügung gestellt.
- 132) J.O'M.Bockris und I.Otagawa, J.Electrochem.Soc. **131** ,290(1984).
- 133) R.S.Nicholson und I.Shain, Anal.Chem. **36** ,706(1964).
- 134) a) M.P.Dare-Edwards, A.Hamnett und J.B.Goodenough, J.Electroanal.Chem. **119** ,109(1981); b)W.Siripala und M.Tomkiewicz, J.Electrochem.Soc. **128** ,2491(1981); c)J.Rosenthal und B.Westerby, J.Electrochem.Soc. **129** ,2147(1982). d)P.Allongue, H.Cachet und G.Horowitz, J.Electrochem.Soc. **130** ,2353(1983); e)J.E.A.M. van den Meeraker, J.J.Kelly und P.H.Notten, J.Electrochem.Soc. **132** ,638(1985).
- 135) A.J.McEvoy sei für den Aufbau der Messapparatur bestens gedankt.
- 136) E.C.Dutoit, R.L.Van Meirhaege, F.Cardon und W.P.Gomes, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. **79** ,1207(1975).

- 137) M.P.Dare-Edwards, J.B.Goodenough, A.Hamnett, A.Katty, M.H.Ramsden und P.R.Trevellick, in D.O.Hall, W.Palz und D.Pirwitz (Ed's), "Photochemical, Photoelectrochemical and Photobiological Processes", Proceedings of the EC Contractor's Meeting held in Brussels 6-8 December 1982, D.Reidel Publishing Company, Dordrecht, p.100.
- 138) F. Di Quarto, G. Russo, C. Sunseri und A. Di Paola, *J.Chem.Faraday Trans.I* **78** ,3433(1982).
- 139) Da die Henderson-Potentiale mit zunehmender Acidität der Messlösung stark zunehmen, wird die Ablesung am pH-Meter immer ungenauer. Somit wurden pH-Werte ( $\approx -\log[H^+]$ )  $< 1$  im allgemeinen aus den pK-Werten berechnet.
- 140) a)T.Kobayashi, H.Yoneyama und H.Tamura, *J.Electroanal.Chem.* **124** , 179(1981); b)ibid., **138** ,105(1982).
- 141) K.Hirano und A.J.Bard, *J.Electrochem.Soc.* **127** ,1056(1980).
- 142) T.Pajkossy, *Acta Chim.Hung.* **112** ,191(1983).
- 143) a)J.H.Kennedy und K.W.Frese, *J.Electrochem.Soc.* **125** ,709(1978); b) M.Anderman und J.H.Kennedy, *J.Electrochem.Soc.* **131** ,21(1981); c) ibid., 1565.
- 144) A.F.Sammells und P.G.P.Ang, *J.Electrochem.Soc.* **126** ,1831(1979).
- 145) a)G.S.Calabrese und M.S.Wrighton,*J.Amer.Chem.Soc.* **103** ,6273(1981), b)H.Gerischer, *J.Electroanal.Chem.* **150** ,553(1983).
- 146) A.McEvoy, M.Etman und R.Memming, *J.Electroanal.Chem.*, im Druck.
- 147) a)K.Uosaki und H.Kita, *J.Electrochem.Soc.* **128** ,2153(1981); b) W.J. Albery und P.Bartlett, *J.Electrochem.Soc.* **129** ,2254(1982).
- 148) J.J.Kelly und R.Memming, *J.Electrochem.Soc.* **125** ,129(1982).
- 149) a)L.M.Peter, J.Li und R.Peat, *J.Electroanal.Chem.* **165** ,29(1984); b) ibid. **165** ,41(1984).
- 150) a)P.Salvador, *J.Electrochem.Soc.* **128** ,1895(1981);b)C.Gutierrez und P.Salvador, *J.Electroanal.Chem.* **138** ,457(1982); c)P.Salvador und C.Gurierrez, *J.Phys.Chem.* **88** ,3696(1984); d)E.Yesodharan, S.Yesodharan und M.Grätzel, *Solar Energy Mater.* **10** ,287(1984).
- 151) H.E.Hager, in A.J.Nozik, "Photoeffects at Semiconductor-Electrolyte Interfaces", ACS Symposium Series, Vol.146, Washington, 1981, p.307.
- 152) M.T.Nenadovic, T.Rajh, O.I.Micic und A.J.Nozik, *J.Phys.Chem.* **88** , 5827(1984).
- 153) J.R.Wilson und S.-M.Park, *J.Electrochem.Soc.* **128** ,2369(1981).
- 154) M.R.St.John, A.J.Furgala und A.F.Sammells, *J.Phys.Chem.* **87** ,801 (1983).
- 155) D.E.Aspnes und A.Heller, *J.Phys.Chem.* **87** ,4919(1983).
- 156) a) Y.Nakato und H.Tsubomura, *Israel J.Chem.* **22** ,180(1982); b)H.Yoneyama, T.Ohkubo und H.Tamura, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **54** ,404(1981).
- 157) R.H.Wilson, *J.Electrochem.Soc.* **127** ,228(1980).
- 158) a) D.-H.Chin, G.Chiericato, E.J.Nanni und D.T.Sawyer, *J.Amer.Chem.Soc.* **104** ,1296(1982); b)G.Eberlein und T.C.Bruice, *J.Amer.Chem.Soc.* **104** ,1449(1982); c)W.H.Koppenol, *Nature* **262** ,420(1976).

- 159) Es kann nur eine beschränkte Auswahl von Arbeiten zitiert werden:  
 a) F. Möllers, H. J. Tolle und R. Memming, *J. Electrochem. Soc.* **121**, 1160 (1974); b) J. O'M. Bockris und K. Uosaki, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1348 (1977); c) R. A. Fredlein und A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 1892 (1979); d) H. O. Finklea und R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* **83**, 353 (1979); e) G. Campet, M. P. Dare-Edwards, *Nouv. J. Chim.* **4**, 501 (1980); f) K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1003 (1982); g) A. Hamnett, in A. Harriman und M. A. West (Ed's), "Photogeneration of Hydrogen", Academic Press, 1982, p. 147; h) M. Matsumura, M. Hiramoto und H. Tsubomura, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 326 (1983); i) H. Ezzaouia, R. Heindl, R. Parsons und H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem.* **145**, 279 (1983); k) P. Salvador und C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.* **160**, 117 (1984).
- 160) T. C. Arnoldussen, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 117 (1981).
- 161) M. Spichiger-Ulmann, "Application du trioxyde de tungstène polycristallin à la conversion de l'énergie solaire", Thèse N° 2106, Université de Genève, 1984, a) p. 75; b) p. 52; c) p. 70.
- 162) W. W. Gärtner, *Phys. Rev.* **116**, 84 (1959).
- 163) Die  $WO_3$ -Konzentration in Fig. 1 in <sup>152</sup> ist um einen Faktor 10 zu klein angegeben: N. Dimitrijevic und O. Micic, private Mitteilung.
- 164) S. K. Deb, *Philos. Mag.* **27**, 801 (1973).
- 165) a) R. H. Wilson, in A. Heller (Ed.), "Semiconductor Liquid Junction Solar Cells", Electrochemical Society, Pennington, N. J., 1977, p. 67; b) H. Reiss, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 937 (1978); c) J. Reichmann und M. A. Russak, in A. J. Nozik (Ed.), Photoeffects at Semiconductor Electrolyte Interfaces, American Chemical Society, Vol. 146, Washington, 1981, p. 359; d) W. J. Albery, P. Bartlett, A. Hamnett und M. P. Dare-Edwards, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1492 (1981); e) J. F. McCann und D. Hanemann, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1134 (1982).
- 166) M. Neumann-Spallart, 4<sup>th</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Book of Abstracts, 1982, p. 73.
- 167) J. G. Mavroides, D. I. Tchernev, J. A. Kafalas und D. F. Kolesar, *Mat. Res. Bull.* **10**, 1923 (1975).
- 168) G. Razzini, P. Pedefferri und L. Peraldo Bicelli, International Society of Electrochemistry, 35<sup>th</sup> Meeting, Extended Abstracts, 1984, p. 188.
- 169) M. Koudelka, A. Monnier, J. Sanchez und J. Augustynski, *J. Mol. Catal.* **25**, 295 (1984).
- 170) a) C. Stalder, "Etude des électrodes polycristallines à base de  $TiO_2$  destinées à la conversion d'énergie solaire en énergie chimique", Thèse N° 1977, Université de Genève, 1981; b) A. Monnier und J. Augustynski, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1576 (1980).
- 171) A. J. Bard, in A. Heller (Ed.), "Semiconductor Liquid Junction Solar Cells", Electrochemical Society, Pennington, N. J., 1977, p. 202.
- 172) a) G. Charlot, "Les Réactions chimiques en solution", Masson et Cie, 1969, p. 312 und 395; b) A. Kumar und P. Neta, *J. Amer. Chem. Soc.* **102**, 7284 (1980).
- 173) "Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Aufl., Band 12, p. 720.
- 174) J. Balej, *Electrochimica Acta* **29**, 1239 (1984).
- 175) W. H. Koppenol und J. F. Liebman, *J. Phys. Chem.* **88**, 99 (1984).

- 176) R.Memming, *J.Electrochem.Soc.* **116** ,785(1969).
- 177) J.W.T.Spinks und R.J.Woods, "An Introduction to Radiation Chemistry", 2<sup>nd</sup>Ed., John Wiley & Sons, New York, 1976, p.301.
- 178) a)H.Behret, H.Binder, G.Sandstede und G.G.Scherer, *J.Electroanal.Chem.* **117** ,29(1981); b)E.Yeager, D.Scherson und B.Simic-Glavaski, in J.D.E.McIntyre, M.J.Weaver und E.B.Yeager (Ed's), *Proceedings of the Symposium on "The Chemistry and Physics of Electrocatalysis"*, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, N.J., 1984, p.247.
- 179) a)H.B.Mark Jr. und F.C.Anson, *J.Electroanal.Chem.* **6** ,251(1963); b)S.I.Zhdanov, in A.J.Bard (Ed.), "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol.IV, Marcel Dekker, Inc., New York, 1975, p.274.
- 180) J.R.Dafler, *J.Electrochem.Soc.* **124** ,963(1977).
- 181) L.A.Harris, D.R.Cross und M.E.Gerstner, *J.Electrochem.Soc.* **124** , 839(1977).
- 182) R.E.White und S.Lorimer, *J.Electrochem.Soc.* **130** ,1096(1983).
- 183) V.M.Berdnikov und N.M.Bazhin, *Russ.J.Phys.Chem.* **44** ,395(1970).
- 184) M.Ebert, J.P.Keene, A.J.Swallow und J.H.Baxendale, "Pulse Radiolysis", Academic Press London, 1965, p.89.
- 185) I.Trachtenberg, International Society of Electrochemistry, 35<sup>th</sup> Meeting, Extended Abstracts, 1984, p.128.
- 186) R.N.Adams, "Electrochemistry at Solid Electrodes", Marcel Dekker, Inc., New York, 1969, p.220.
- 187) H.B.Herman und J.R.Rairden, in A.J.Bard (Ed.), "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol.VI, Marcel Dekker, Inc., New York, 1976, p.33.
- 188) R.Greef und H.Aulich, *J.Electroanal.Chem.* **18** ,295(1968).
- 189) M.Wrighton, D.S.Ginley, P.T.Wolczanski, A.B.Ellis, D.L.Morse und A.Linz, *Proc.Nat.Acad.Sci.USA* **72** , 1518(1975).
- 190) a) G.Munuera, V.Rives-Arnau und A.Saucedo, *J.Cem.Soc., Faraday Trans.I* **75** ,736(1979); b)M.V.Rao, K.Rajeshwar, V.R.Pal Verneker und J.DuBow, *J.Phys.Chem.* **84** ,1987(1980); c)E.Borgarello und E.Pelizzetti, *Inorg.Chim.Acta* **91** ,295(1984); d)J.Kiwi und M.Grätzel, *J. Phys.Chem.* **88** ,1302(1984); e) J.Kiwi und C.Morrison, *J.Phys.Chem.* **88** ,6146(1984); f)D.Duonghong und M.Grätzel, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* **1984** ,1597; g)H.Muraki, T.Saji, M.Fujihira und S.Aoyagui, *J.Electroanal.Chem.* **169** ,319(1984); h)B.Gu, J.Kiwi und M.Grätzel, *Nouv.J.Chim.*, eingereicht zur Publikation.
- 191) W.Vonach und N.Getoff, *Z.Naturforsch.* **36a** ,876(1981).
- 192) K.Tanaka, S.Murata und K.Harada, *Solar Energy*, eingereicht zur Publikation.
- 193) Y.Oosawa, *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.* **1984** ,1629.
- 194) Y.Oosawa, *Chem.Lett.* **1982** ,423.
- 195) M.Tomkiewicz und H.Fay, *Appl.Phys.* **18** ,17(1979).
- 196) K.W.Frese, Jr. *J.Phys.Chem.* **85** ,3911(1981).
- 197) N.Konopig und F.Holzinger, *Monatsh.Chem.* **85** ,140(1954).
- 198) A.Y.Frumkin und N.V.Nikolajeva, *J.Chem.Phys.* **26** 1552(1957).

- 199) Referenzen 2-9 in <sup>58a</sup>.
- 200) P.Salvador und C.Gutiérrez, *J.Electrochem.Soc.* **131** ,326(1984).
- 201) Dr. T. Pajkossy sei für die intensive Zusammenarbeit bestens gedankt.
- 202) A.J.Bard, A.B.Bocarsly, F.-R.F.Fan, E.G.Walton und M.S.Wrighton, *J.Amer.Chem.Soc.* **102** ,3671(1980).
- 203) G.Horowitz, P.Allongue und H.Cachet, *J.Electrochem.Soc.* **131** ,2563 (1984).
- 204) K.E.Heusler, in A.J.Bard, Ed., "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol.IXA, Marcel Dekker, Inc., 1982, p.229.
- 205) L.A.Harris und R.H.Wilson, *Ann.Rev.Mater.Sci.* **8** ,99(1978).
- 206) Z.Galus und Adams, *J.Phys.Chem.* **67** ,866(1963).
- 207) K.J.Vetter, *Z.Phys.Chem.* **196** , 360(1950).
- 208) R.A.Bonewitz und G.M.Schmid, *J.Electrochem.Soc.* **117** ,1367(1970).
- 209) A.J.Bard und L.A.Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York, 1980, Kap.6.
- 210) R.Memming und F.Möllers, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **76** ,475(1972).
- 211) a) T.Sakata und T.Kawai, in <sup>40b</sup>; b) M.Barbeni, E.Pra Mauro, E.Pelizzetti, E.Borgarello, M.Grätzel und N.Serpone, *Nouv.J.Chim.* **8** , 547(1984); e) H.Hidaka, H.Kubota, M.Grätzel, N.Serpone und E.Pelizzetti, *Nouv.J.Chim.* **9** ,67(1985).
- 212) a) S.R.Morrison und T.Freund, *J.Chem.Phys.* **47** ,1543(1967); b) T.Freund und W.P.Gomes, *Catal.Rev.* **3** ,1(1969).
- 213) H.Yoneyama, Y.Toyoguchi und H.Tamura, *J.Phys.Chem.* **76** ,3460(1972).
- 214) H.Hada, H.Tanemura und Y.Yonezawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **51** ,3154 (1978).
- 215) a) C.Wagner und W.Z.Traud, *Z.Elektrochemie* **44** ,391(1938); b) G.McLendon in <sup>40b</sup>; c) E.Sutcliffe und M.Neumann-Spallart, *Helv.Chim. Acta* **64** ,2148(1981); d) W.J.Albery, P.N.Bartlett und A.J.McMahon, in A.Harriman und M.A.West (Ed's.), "Photogeneration of Hydrogen", Academic Press, London, 1982.
- 216) U.R.Evans, "The Corrosion and Oxidation of Metals", E.Arnold Ltd., London, 1960.
- 217) H.Gerischer, *J.Phys.Chem.* **88** ,6096(1984).
- 218) a) M.Grätzel und A.J.Frank, *J.Phys.Chem.* **86** ,2964(1982); b) J.S.Curran und D.Lamouche, *J.Phys.Chem.* **87** ,5405(1983); c) W.J.Albery und P.N.Bartlett, *J.Electrochem.Soc.* **131** ,315(1984); d) G.Hodes und M.Grätzel, *Nouv.J.Chim.* **8** ,509(1984).
- 219) G.Tamman, *Z.Anorg.Chem.* **114** ,15(1920).
- 220) a) W.H.Ross, *J.Amer.Chem.Soc.* **28** ,790(1906); b) F.David und P.G.David, *J.Phys.Chem.* **80** ,579(1976).
- 221) W.Erbs, private Mitteilung.
- 222) S.Trasatti, IUPAC-Empfehlung, noch unveröffentlicht, 1985.
- 223) L.M.Abrantes und L.M.Peter, *J.Electroanal.Chem.* **150** ,593(1983).

LEBENS LAUF

- 1956 Geboren am 29. April in Brugg.
- 1963 - 1969 Besuch der Primarschule in Winterthur.
- 1969 - 1975 Besuch des Gymnasiums an der Kantonsschule Winterthur, Abschluss mit Matura, Typus B.
- 1975 - 1979 Studium an der Abteilung für Chemie der ETH Zürich.
- 1979 Diplomarbeit unter der Leitung von PD Dr. Klaus Müller am Institut für Organische Chemie der ETH Zürich: "Spektroskopische und MO-theoretische Untersuchungen an  $\alpha$ -substituierten Enaminen".
- 1979 Diplom als Chemiker, ETH Zürich.
- 1980 Wissenschaftlicher Mitarbeiter unter der Leitung von PD Dr. Klaus Müller am Institut für Organische Chemie der ETH Zürich: Synthese, spektroskopische und elektrochemische Charakterisierung von Derivaten von 1,2,4-Tri-hydroxy-benzol.
- 1981 - 1985 Promotionsarbeit am "Institut de chimie physique" EPF Lausanne unter der Leitung von Prof. Dr. Michael Grätzel.
- 1981 - 1985 Assistent am "Institut de chimie physique" EPF Lausanne für Praktika in physikalischer Chemie.

Lausanne, im Mai 1985

Jean Desilvestro

**PUBLIKATIONEN**

- 1) K.Müller, F.Previdoli und H.Desilvestro, *Helv.Chim.Acta* **64** ,2497 (1981), "Enamines.II. A Theoretical and Photoelectron Spectroscopic Study of the Molecular and Electronic Structure of Aliphatic Enamines".
- 2) J.Desilvestro und M.Grätzel, *J.Chem.Soc.Chem.Commun.* **1982** ,107, "Photosynthesis of Peroxodisulphate with Visible Light at Polycrystalline  $WO_3$  Anodes".
- 3) J.Desilvestro und M.Grätzel, 4<sup>th</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Jerusalem, 1982, Book of Abstracts, p.53, "The Catalytic Effect of  $RuO_2$  on the Photooxidation of Water at Polycrystalline  $WO_3$  Electrodes".
- 4) E.Borgarello, J.Desilvestro, M.Grätzel und E.Pelizzetti, *Helv. Chim.Acta* **66** ,1827(1983), "Photoreduction of Thiosulfate in Semiconductor Dispersions".
- 5) W.Erbs, J.Desilvestro, E.Borgarello und M.Grätzel, *J.Phys.Chem.* **88** ,4001(1984), "Visible-Light-Induced  $O_2$  Generation from Aqueous Dispersions of  $WO_3$ ".
- 6) J.Desilvestro und M.Grätzel, International Society of Electrochemistry, 35<sup>th</sup> Meeting, Berkeley, 1984, Extended Abstracts, p. 191, "Electron Transfer at  $WO_3$  Rotating Disk Electrodes".
- 7) J.Desilvestro und M.Neumann-Spallart, *J.Phys.Chem.*, im Druck, "Photoredox Reactions on Semiconductors at Open Circuit. Reduction of  $Fe^{3+}$  on  $WO_3$  Electrodes and Particle Suspensions".
- 8) J.Desilvestro, M.Grätzel, L.Kavan, J.Moser und J.Augustinsky, *J. Amer.Chem.Soc.* **107** ,2988(1985), "Highly Efficient Sensitization of Titanium Dioxide".
- 9) J.Desilvestro, D.Duonghong, M.Kleijn und M.Grätzel, *Chimia*, **39** , 103(1985), "Tris(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium (II), a Redox Sensitizer Affording Water Oxidation to Oxygen in the Absence of Heterogeneous Catalyst".
- 10) J.Desilvestro, M.Grätzel und I.Pajkossy, *J.Electrochem.Soc.*, eingereicht, "Electron Transfer at the  $WO_3$ -Electrolyte Interface under Controlled Mass Transfer Conditions".
- 11) J.Desilvestro und M.Grätzel, *J.Electroanal.Chem.*, in Vorbereitung, "Photoelectrochemical Behavior of n- $WO_3$ ".

**VORTRAG**

J.Desilvestro und M.Neumann-Spallart, "Fotoelektrochemische Reaktionen an n-Halbleitern". 3<sup>rd</sup> Symposium of the European Photochemistry Association, 2.September 1983, Basel.