

## Photo & Nano

Ein starkes Paar

- Photo&Nano – Topics in Wissenschaft und Technik
- Experimente & Konzept zur Photovoltaik
- Experimente & Konzept zur Photokatalyse

## Photoaktive Nanomaschinen in Biosystemen

## Nanostrukturierte Materialien

... in mindestens einer räumlichen Ausdehnung kleiner als 100 nm

## Nanostrukturierte Photokatalysatoren

aus eigener Forschung

- Nano-CuO photochemisch aus Cu(s)+HCl(aq) [1]
- Nano-TiO<sub>2</sub> sensibilisiert mit Anthocyanen [2]
- Nano-ZnO mit Silanbeschichtung [3]
- Nano-ZnO mit Silanbeschichtung, UV-modifiziert [3]

## Photo&Nano

↓

## Photovoltaik

## Vom Daniell Element zur Solarzelle

2-Topf-Zelle mit TiO<sub>2</sub>, 1-Topf-Zelle mit TiO<sub>2</sub>, Kompaktzelle mit TiO<sub>2</sub>

## Modelle zu Halbleitern und Solarzellen

vgl. auch Literatur [1] und Animationen unter [2]

Bändermodell für Metalle und Halbleiter, Modell zur Funktion photo galvanischer und photoelektrochemischer Zellen

## Photogalvanische Zellen mit Nano-Titandioxid

1-Topf-Zelle mit TiO<sub>2</sub>, 1-Photoelektrode, 2-EDTA (aq), 3-gebrauchte Rasierscherfole als low-cost Pt-Elektrode

## Photogalvanische Zellen mit Nano-Titandioxid

1-Photoelektrode, 2-EDTA (aq), 3-gebrauchte Rasierscherfole als low-cost Pt-Elektrode

## Vom Daniel-Element zur TiO<sub>2</sub>-Solarzelle

2-Topf-Zelle, 1-Topf-Zelle, sensibilisiert, sensibilisiert

## Translucide Solarzelle mit Nano-TiO<sub>2</sub>

Lichtmikroskopaufnahme

## Transparente Solarzelle mit Nano-TiO<sub>2</sub>

Rasterkraftmikroskopaufnahme (dicke = 0,24 µm) (vertikale Höhendifferenz = 30 nm)

## Transparente Solarzelle mit Nano-TiO<sub>2</sub>

Rasterkraftmikroskopaufnahme (dicke = 0,24 µm) (vertikale Höhendifferenz = 30 nm)

## Wieviel (Sonnen)licht ist mit TiO<sub>2</sub> nutzbar?

Anregung von: Inneren Elektronen, Valenzelektronen in Atomen und Molekülen, Molekülschwingungen, Molekülschwingungen, Kernsprünge

## Von der Natur lernen!

Blaulicht = 3 eV, Rotlicht = 1,6 eV, Sensibilisierung, Modelldarstellung von sensibilisiertem TiO<sub>2</sub>, ITO-Glas, TiO<sub>2</sub>, Farbstoff, Verringerung von ΔE

## Organische Solarzellen (OPVs)

Halbleitende Polymere + Nano-C<sub>60</sub>

## Organische Solarzellen (OPVs)

Halbleitende Polymere + Nano-C<sub>60</sub>

## OLEDs & OPVs

## Photo&Nano

↓

## Photokatalyse

## Ein „hübsches“ Experiment

1 LED 400 nm, 3 LED 530 nm, 4 LED 627 nm

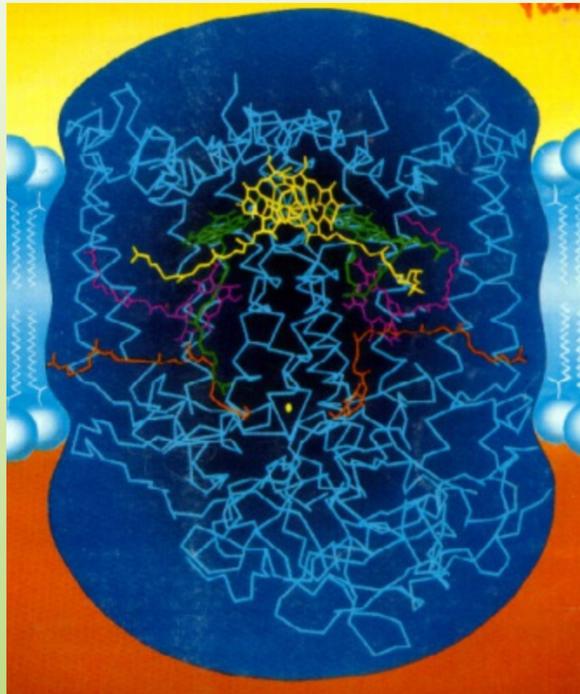


# Photo & Nano

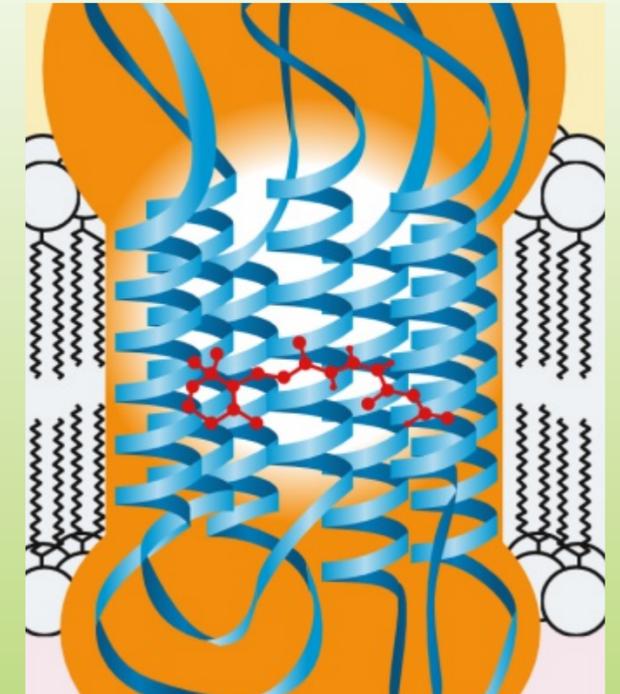
Ein starkes Paar

- Photo&Nano – Topics in Wissenschaft und Technik
- Experimente & Konzept zur Photovoltaik
- Experimente & Konzept zur Photokatalyse

200,00µm



# Photoaktive Nanomaschinen



in

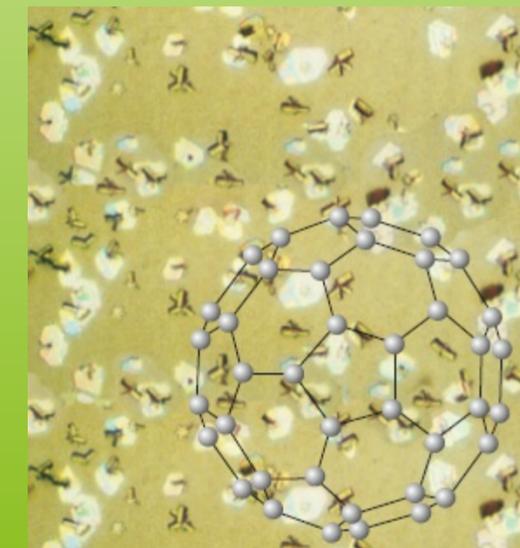
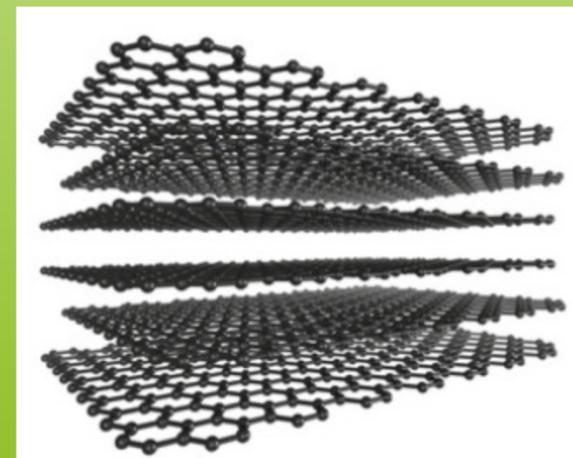
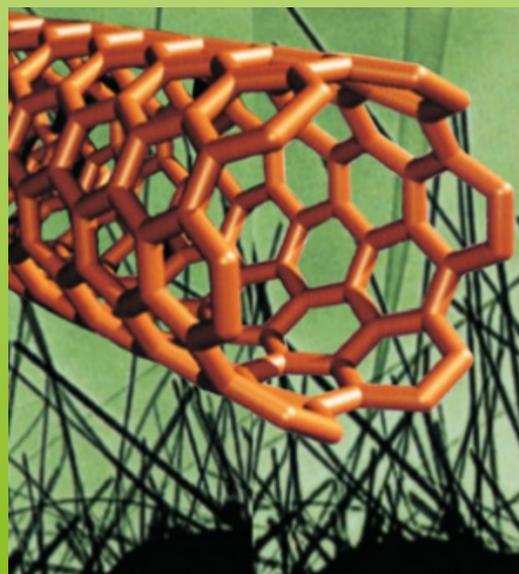


# Biosystemen



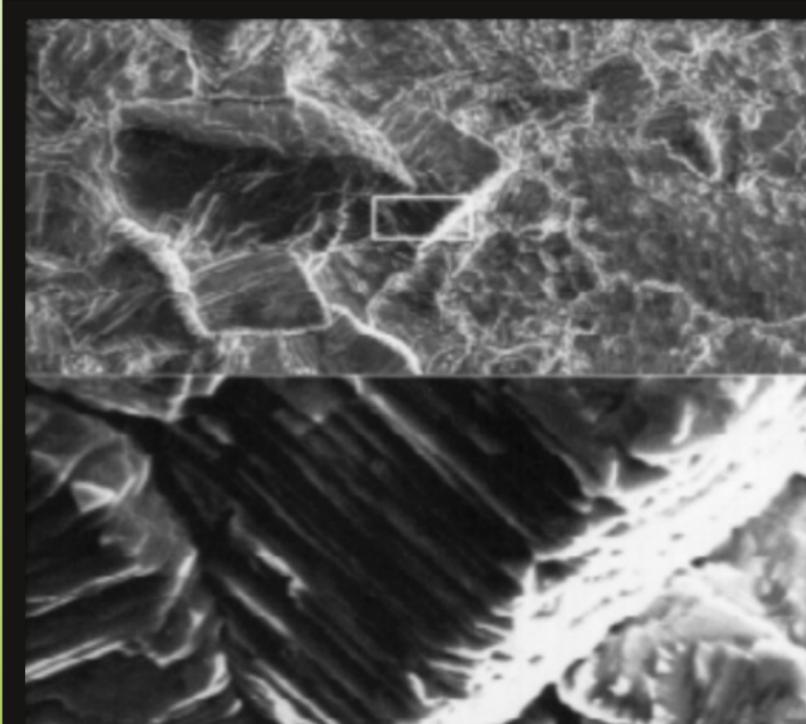
# Nanostrukturierte Materialien

... in mindestens einer räumlichen Ausdehnung kleiner als 100 nm

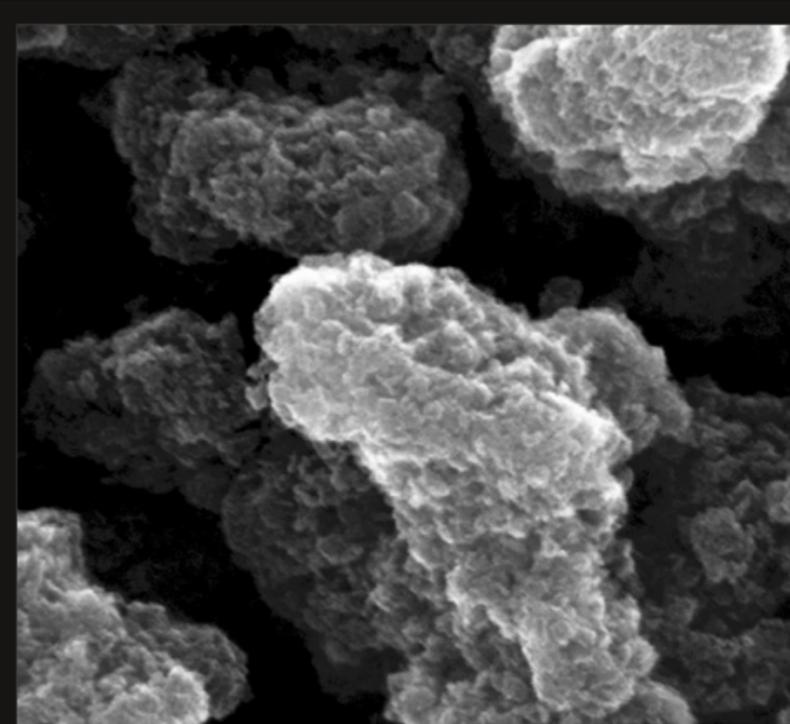


# Nanostrukturierte Photokatalysatoren

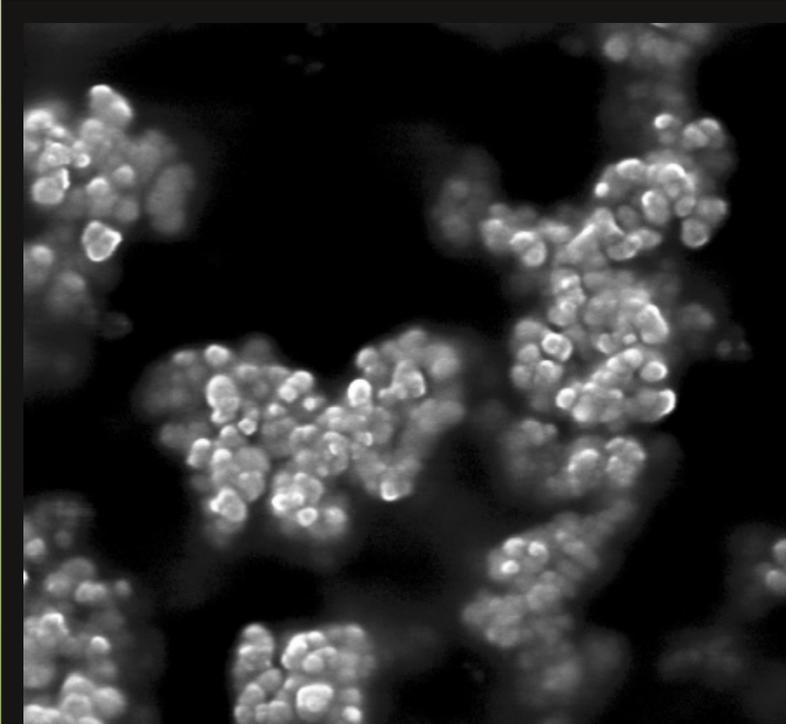
aus eigener Forschung



Nano-CuCl photochemisch  
aus Cu(s)+HCl(aq) [1]



Nano-TiO<sub>2</sub> sensibilisiert  
mit Anthocyanen [2]



Nano-ZnO mit  
Silanbeschichtung [3]



Nano-ZnO mit  
Silanbeschichtung,  
UV-modifiziert [3]

[1] M.W. Tausch, C. Eisel, *J. Photochem. Photobiol. A*, **128**, 151 (1999)

[2] M.W. Tausch, M.v.Wachtendonk, C.Bohrmann-Linde, S. Krees (Hrsg.) **CHEMIE 2000+**, C.C. Buchner Bamberg (2007 .. 2014)

[3] M.W. Tausch, B. Rohe, W.S. Veeman, *Nanotechnology*, **17**, 277 (2006)



Farbstoffsensibilisierte  
Solarzelle

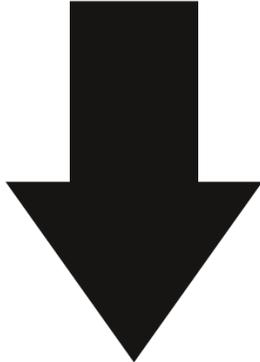


Kunststoff-Solarzelle



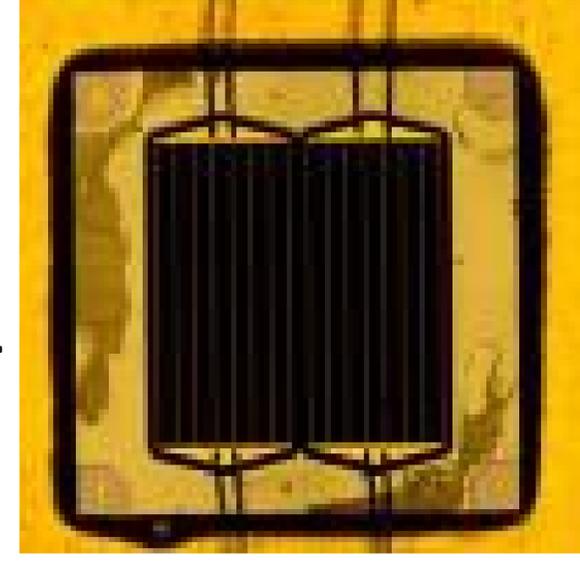
Kunststoff-Solarzelle

# Photo&Nano

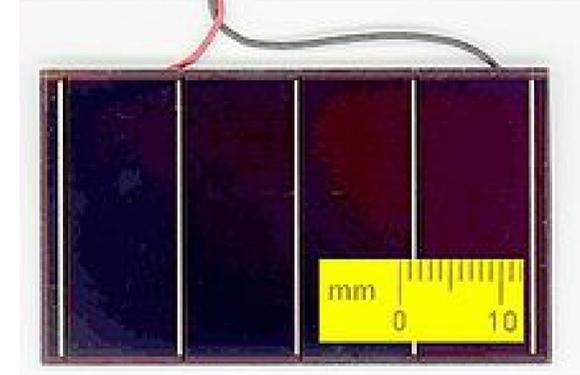


# Photovoltaik

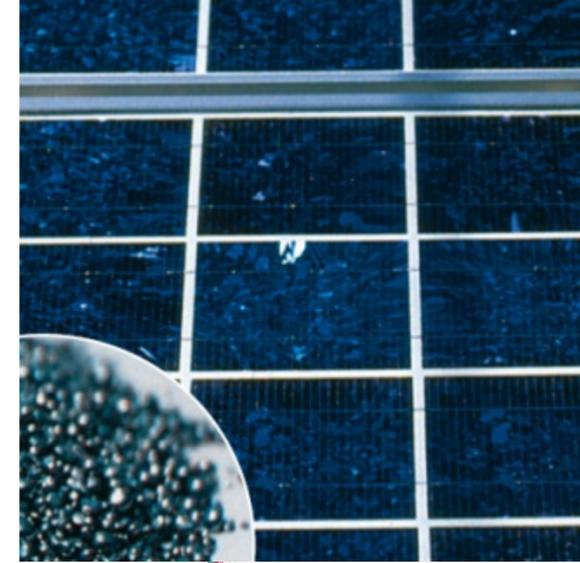
Champion-Solarzelle,  
 $\eta = 43\%$



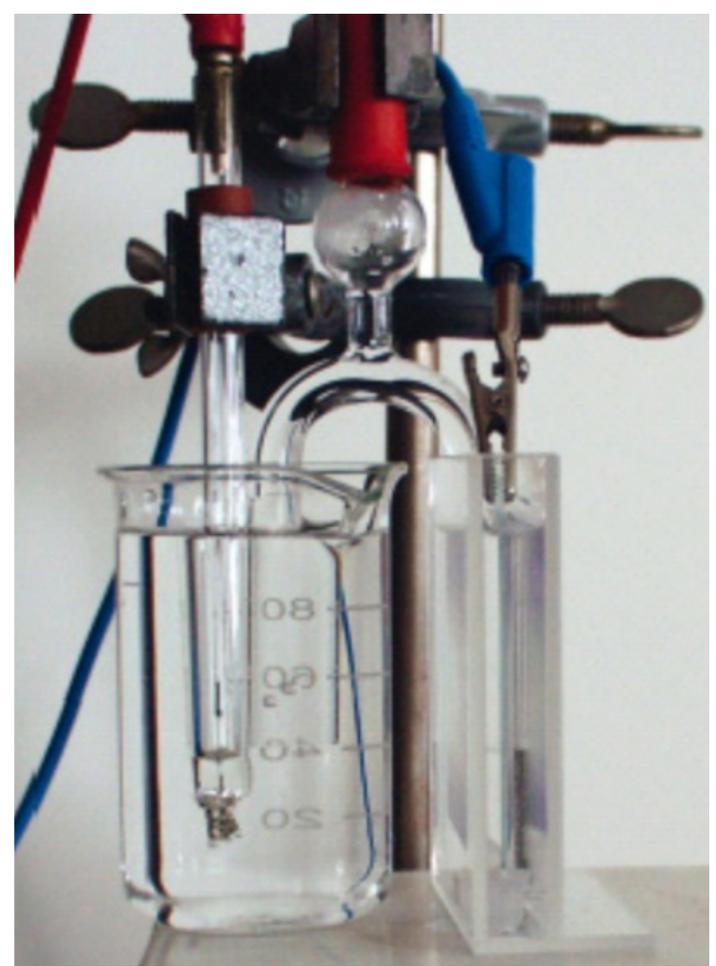
Dünnschicht Solarzelle



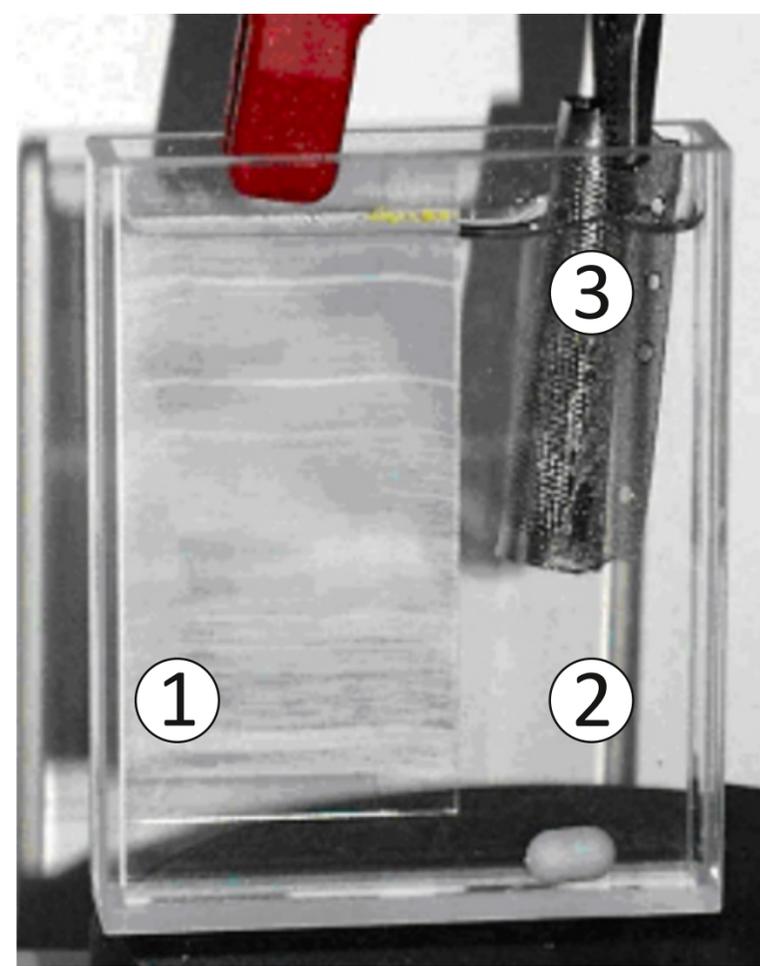
Solarzellen aus Si nach  
Wirbelschichtverfahren



# Vom Daniell Element zur Solarzelle



2-Topf-Zelle mit  $\text{TiO}_2$

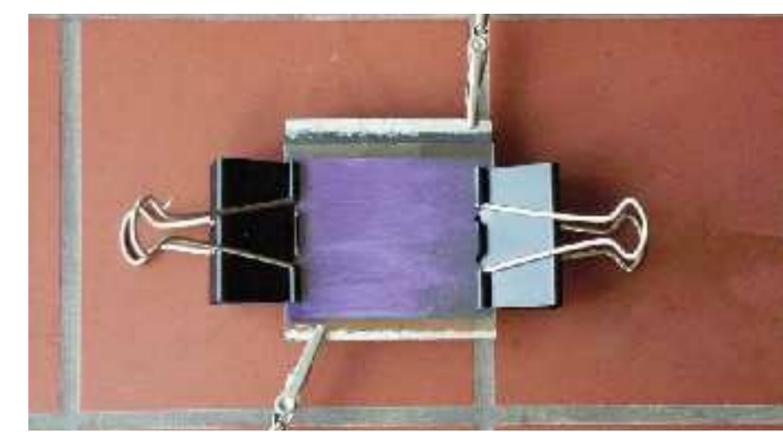


1-Topf-Zelle mit  $\text{TiO}_2$

① Photoelektrode

② EDTA (aq)

③ gebrauchte Rasierscherfolie als low-cost Pt-Elektrode



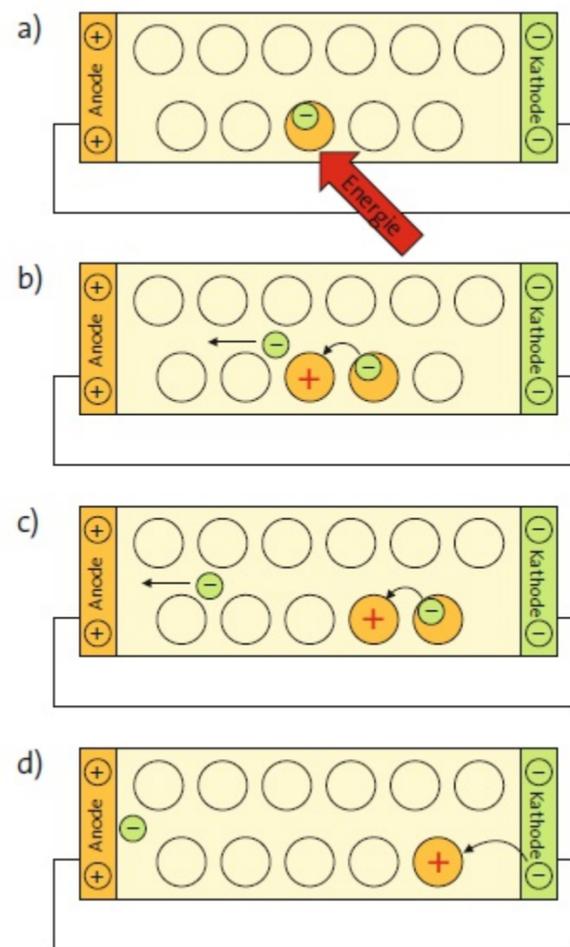
0-Topf-Zelle mit sensibilisiertem  $\text{TiO}_2$



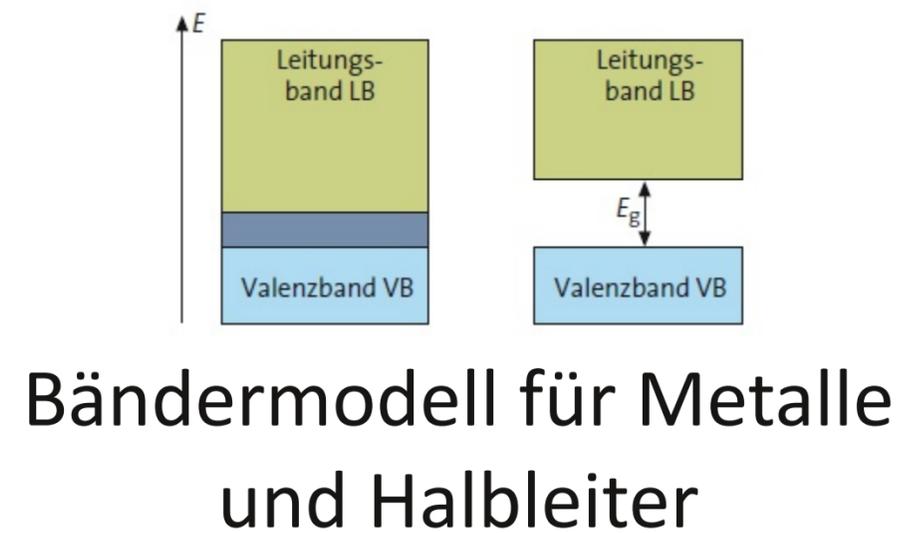
Kompaktzelle mit  $\text{TiO}_2$

# Modelle zu Halbleitern und Solarzellen

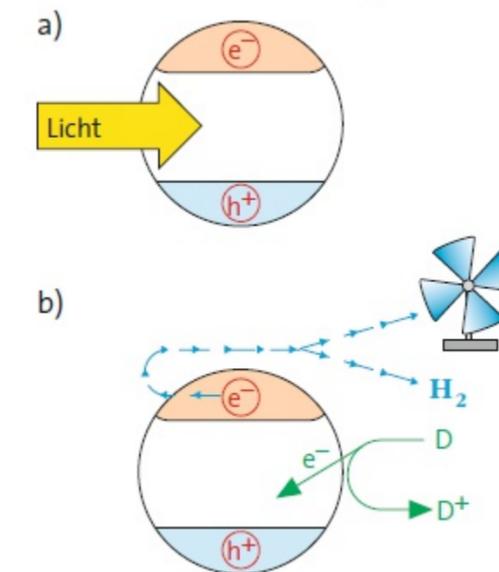
vgl. auch Literatur [1] und Animationen unter [2]



Teilchenmodell für den  
Ladungstransport im Halbleiter



Bändermodell für Metalle  
und Halbleiter

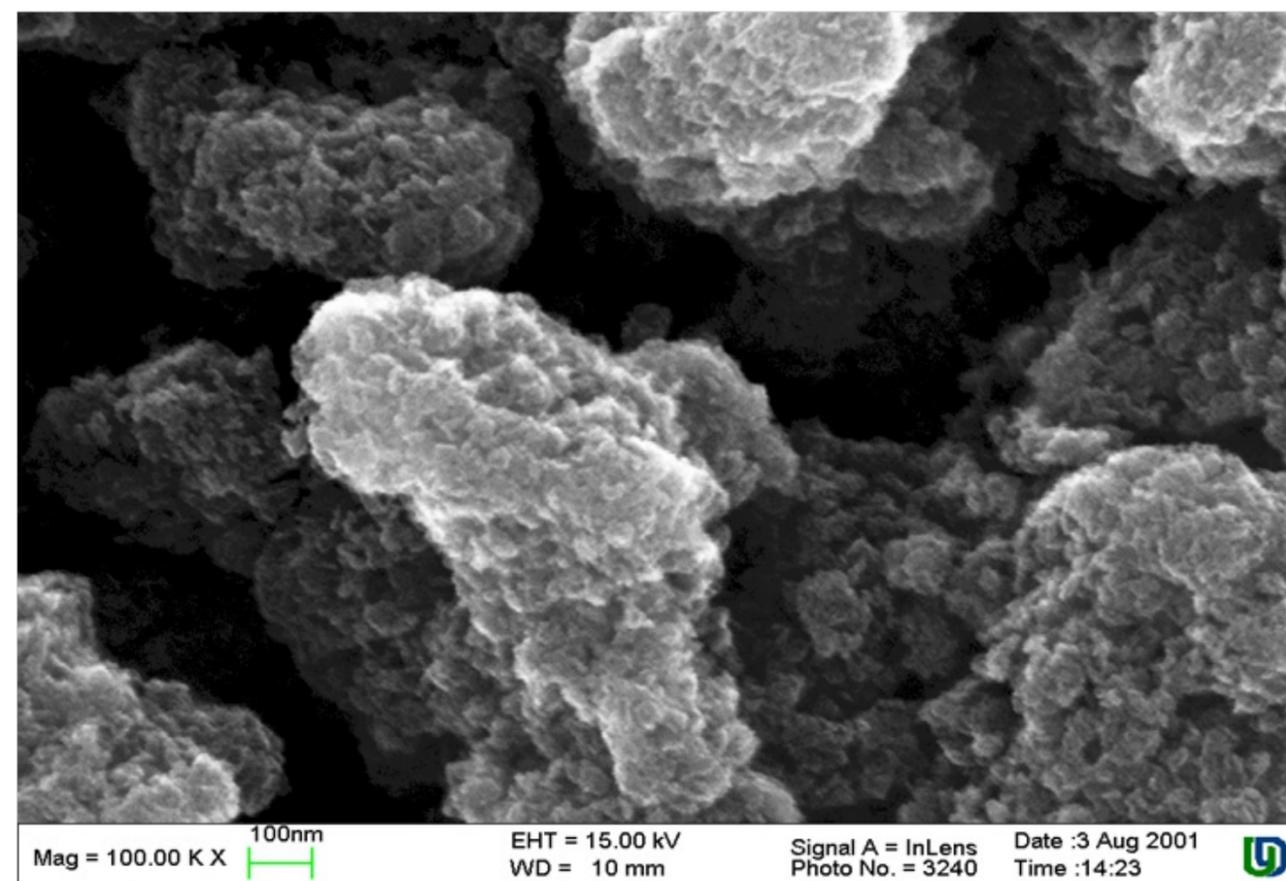
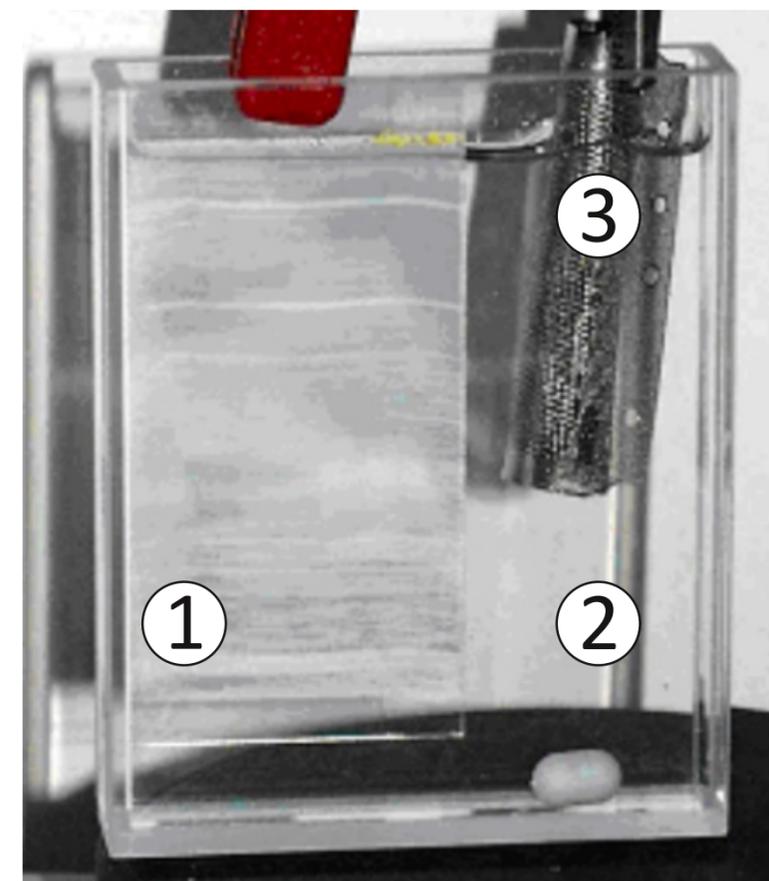


Modell zur Funktion photo-  
galvanischer und photo-  
elektrochemischer Zellen

[1] M.W. Tausch, M. v. Wachtendonk, C. Bohrmann-Linde, S. Krees (Hrsg.), CHEMIE 2000+, C.C.Buchner, Bamberg (2007...2014)

[2] [www.chemiemitlicht.uni-wuppertal.de](http://www.chemiemitlicht.uni-wuppertal.de) > Animationen

# Photogalvanische Zellen mit Nano-Titandioxid

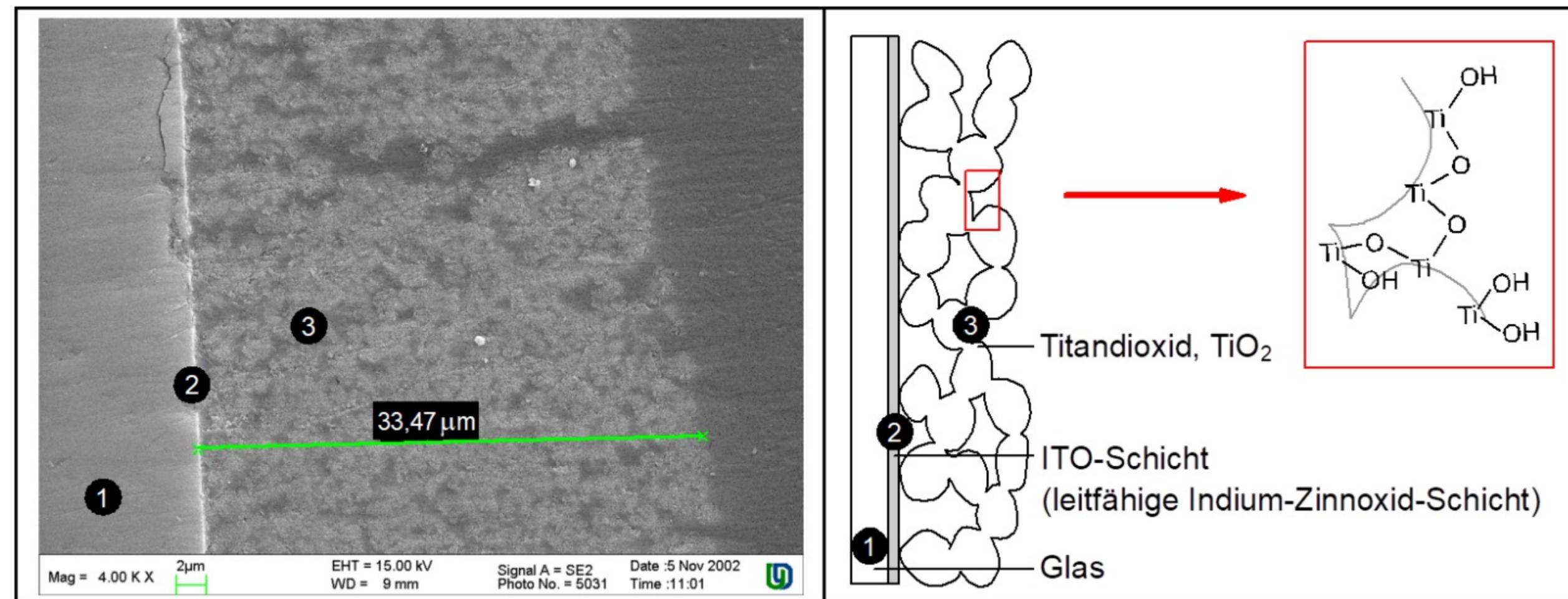


## 1-Topf-Zelle mit $\text{TiO}_2$

- ① Photoelektrode
- ② EDTA (aq)
- ③ gebrauchte Rasierscherfolie als low-cost Pt-Elektrode

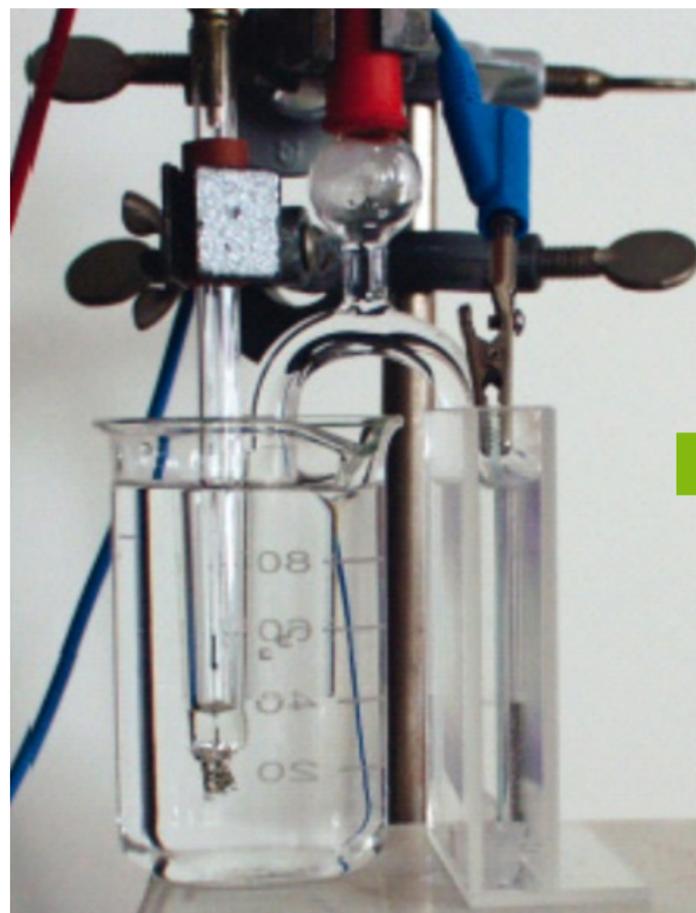
C. Bohrmann-Linde, M.W. Tausch, *J. Chem. Educ.*, **80** (12), 1471 (2003)  
C. Bohrmann-Linde, F. Posala, D. Nietz, M.W. Tausch, *PdN-ChiS*, **62** (5), 25 (2013)  
M.W. Tausch, M. v. Wachtendonk, C. Bohrmann-Linde, S. Krees (Hrsg.),  
**CHEMIE 2000+**, C.C.Buchner, Bamberg (2007...2014)

# Photogalvanische Zellen mit Nano-Titandioxid



- C. Bohrmann-Linde, M.W. Tausch, *J. Chem. Educ.*, **80** (12), 1471 (2003)  
C. Bohrmann-Linde, F. Posala, D. Nietz, M.W. Tausch, *PdN-ChiS*, **62** (5), 25 (2013)  
M.W. Tausch, M. v. Wachtendonk, C. Bohrmann-Linde, S. Krees (Hrsg.),  
**CHEMIE 2000+**, C.C.Buchner, Bamberg (2007...2014)

# Vom Daniel-Element zur $\text{TiO}_2$ -Solarzelle



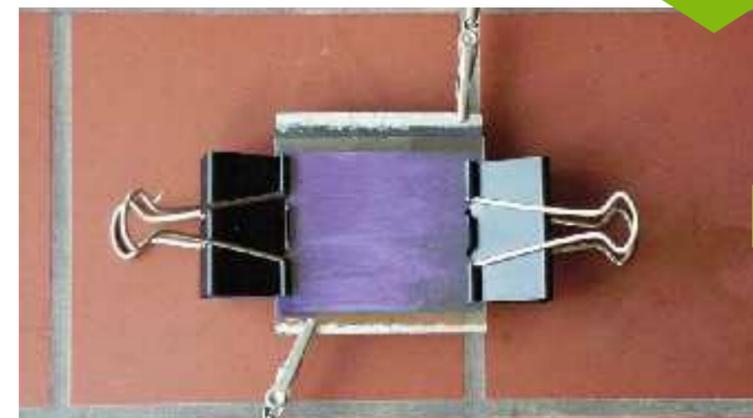
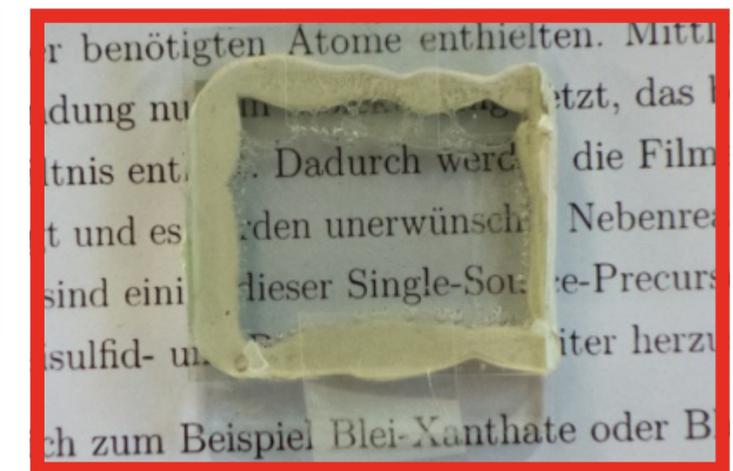
2-Topf-Zelle



1-Topf-Zelle



Kompaktzelle



sensibilisiert



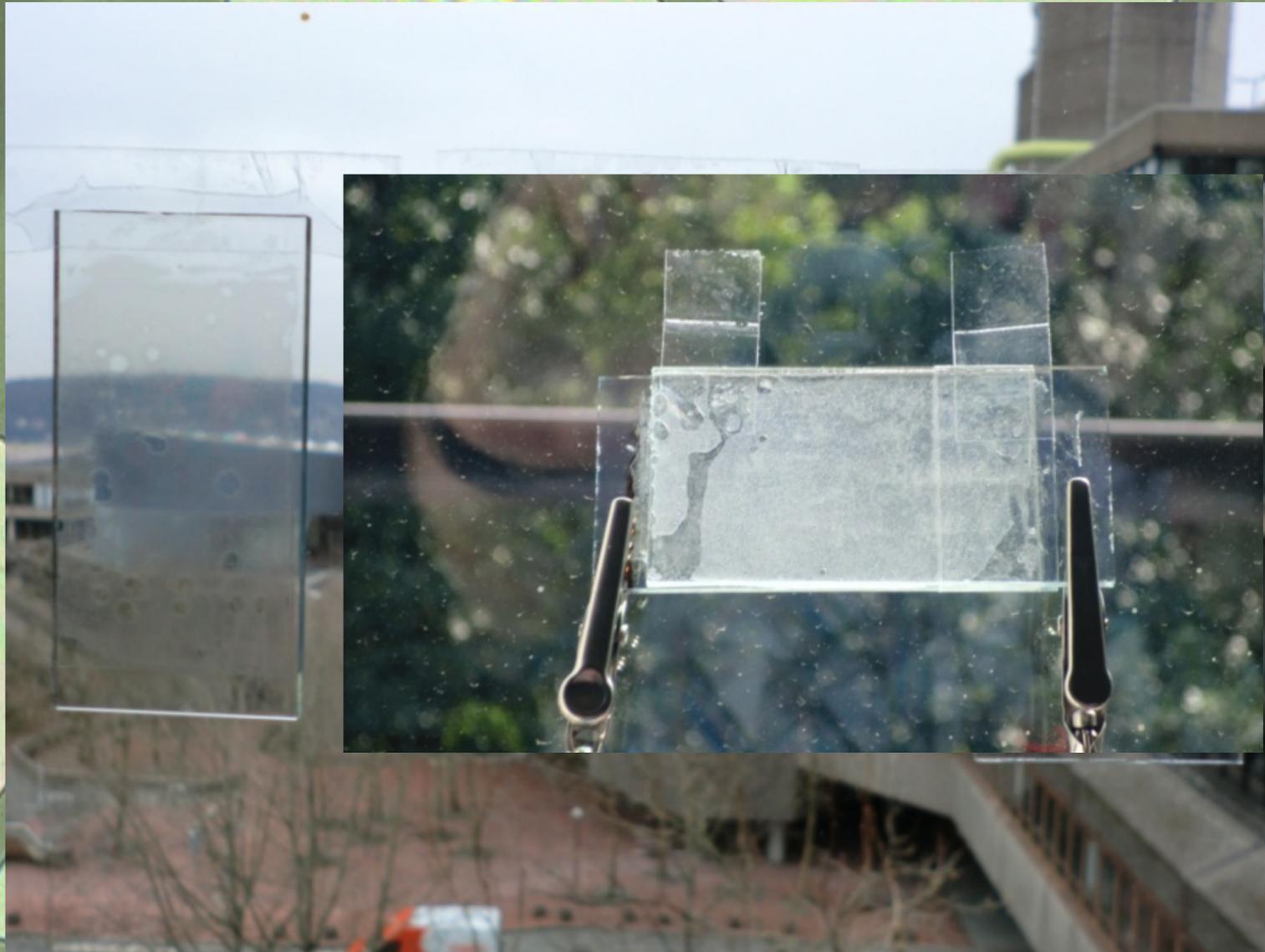
sensibilisiert

[1] C. Bohrmann-Linde, M.W. Tausch, *J. Chem. Educ.*, **80** (12), 1471 (2003)

[2] C. Bohrmann-Linde, F. Posala, D. Nietz, M.W. Tausch, *PdN-ChiS*, **62** (5), 25 (2013)

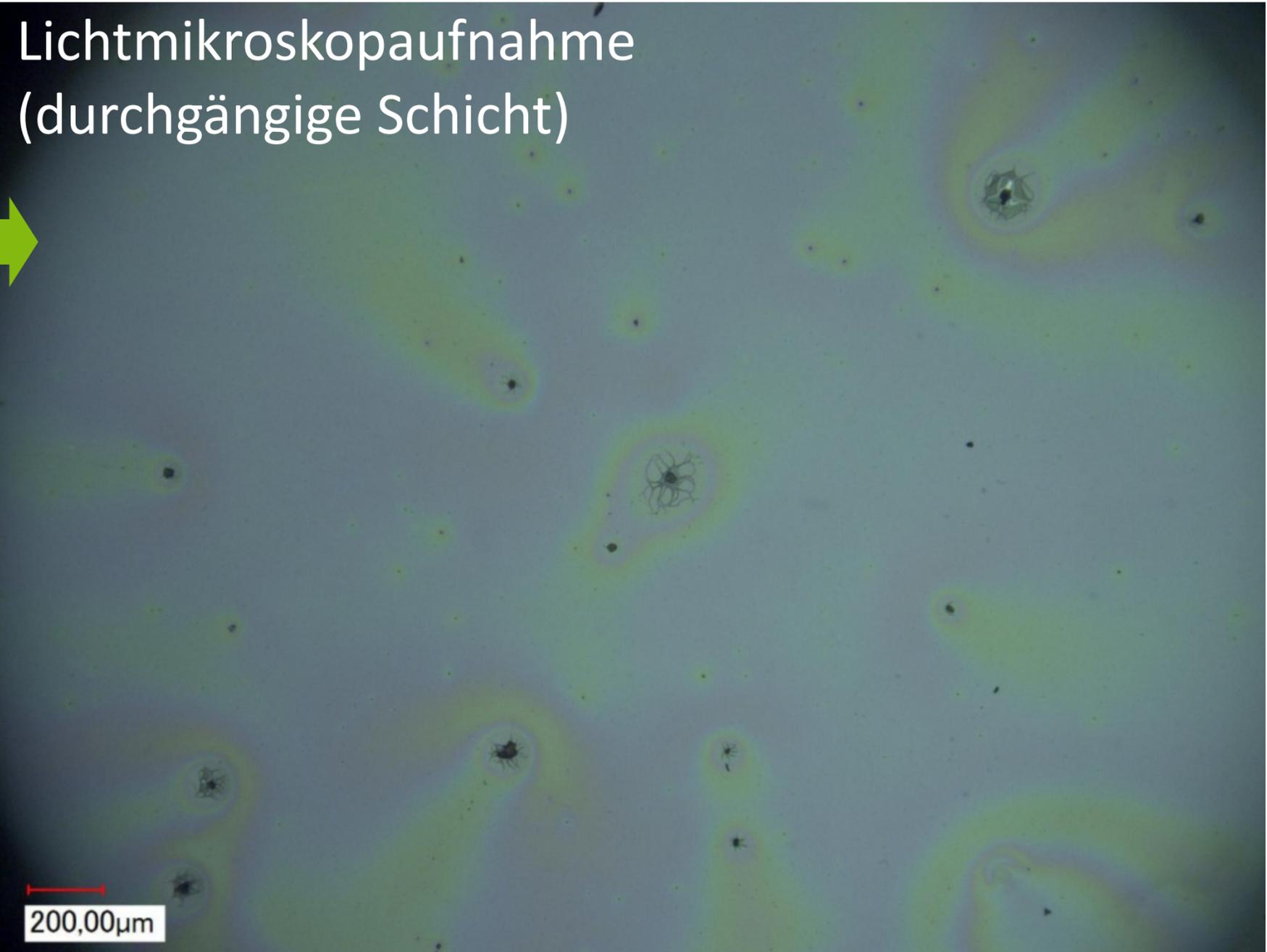
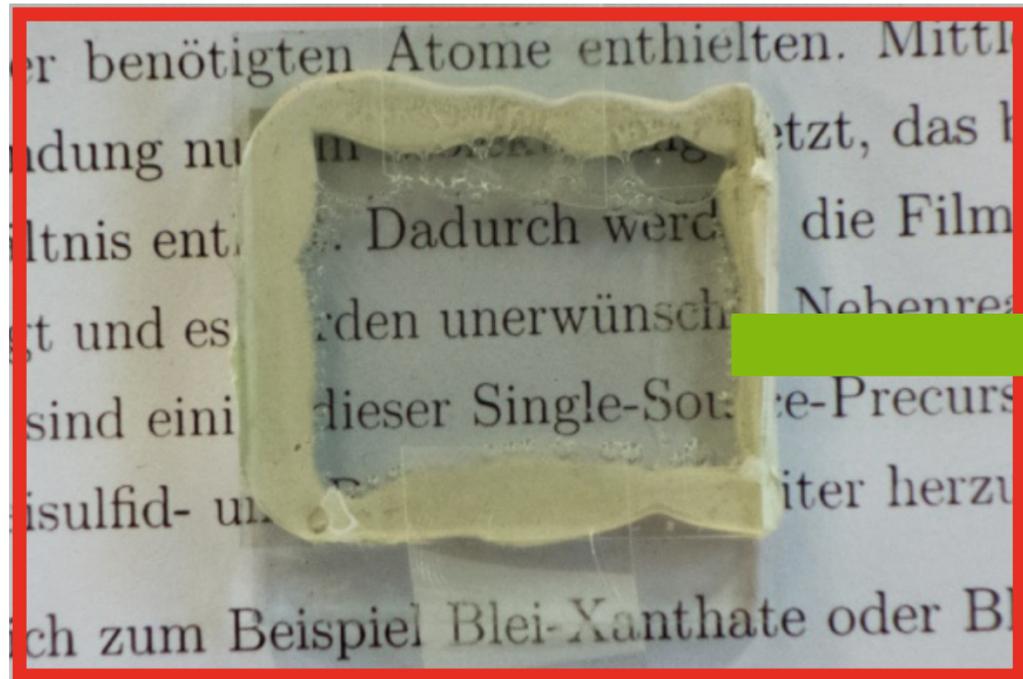
[3] M.W. Tausch, M. v. Wachtendonk, C. Bohrmann-Linde, S. Krees (Hrsg.), **CHEMIE 2000+**, C.C.Buchner, Bamberg (2007...2014)

# Translucide Solarzelle mit Nano-TiO<sub>2</sub>

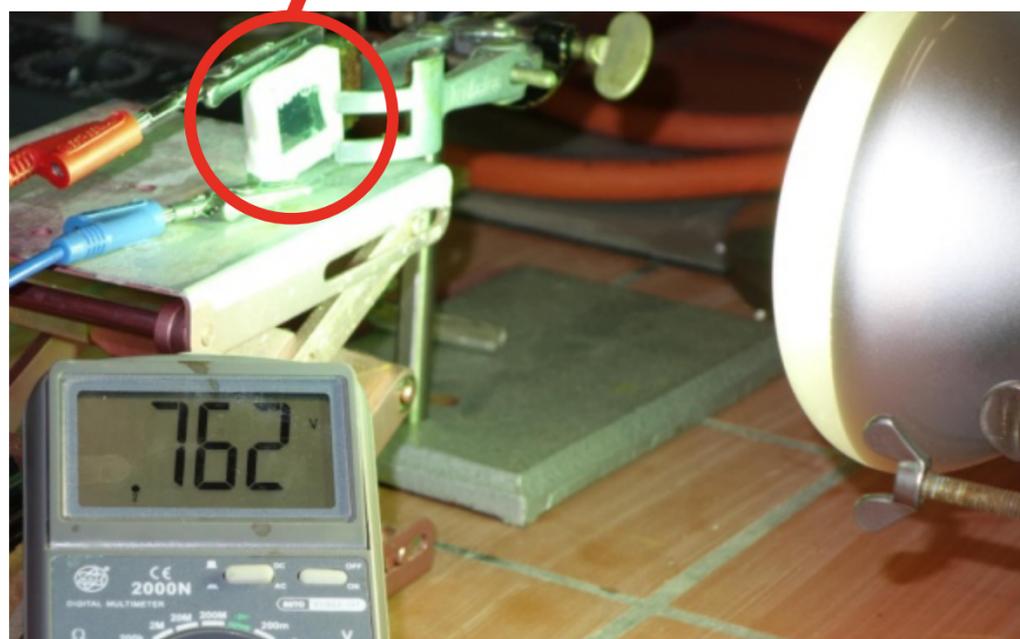
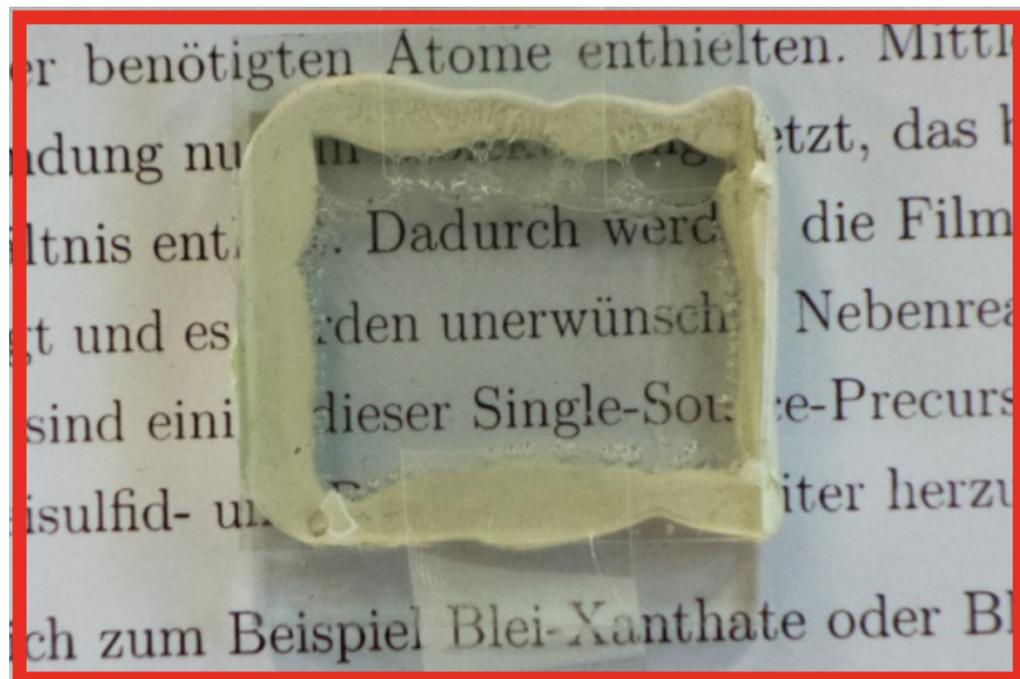


Lichtmikroskopaufnahme

# Transparente Solarzelle mit Nano-TiO<sub>2</sub>



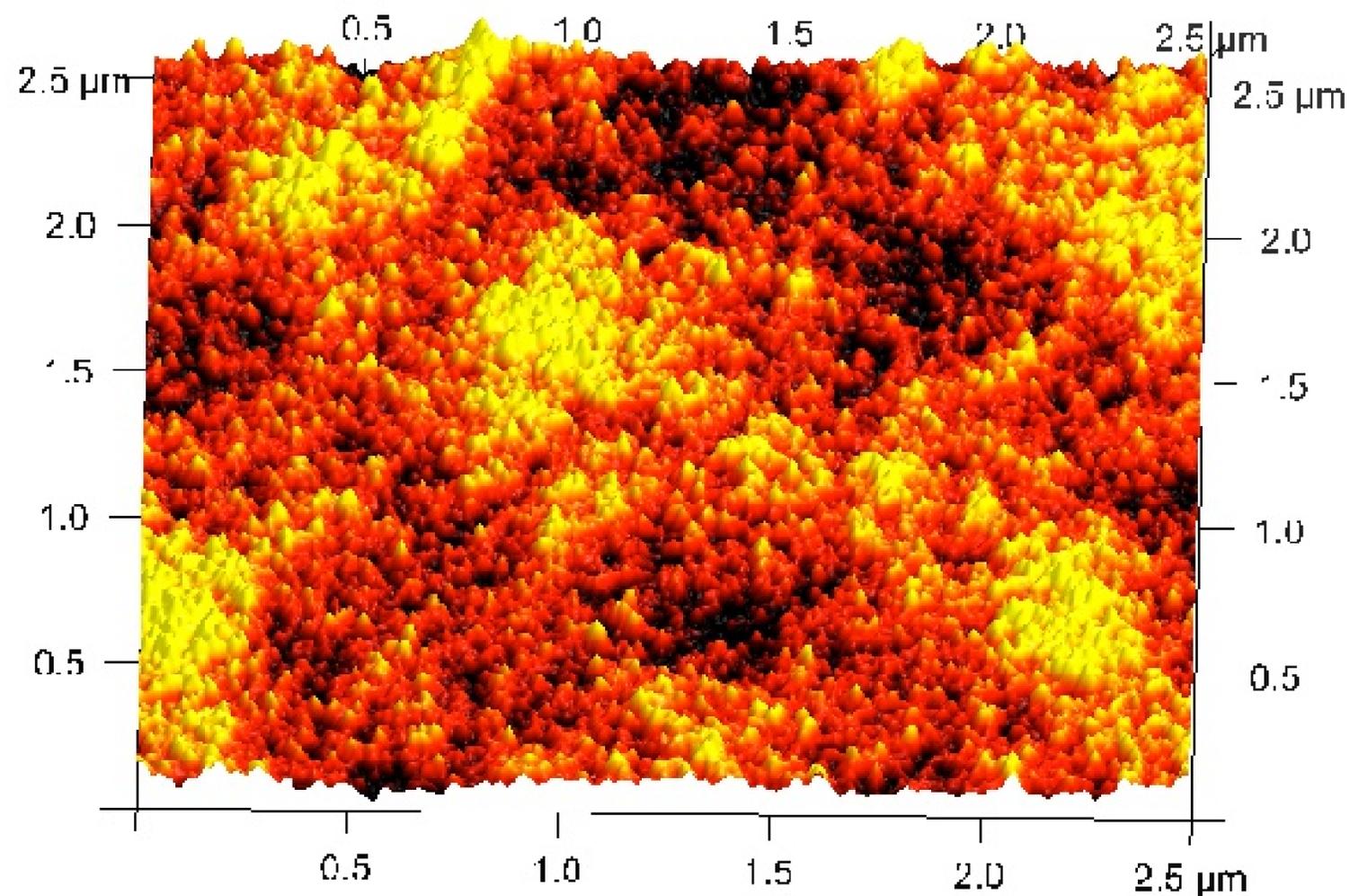
# Transparente Solarzelle mit Nano-TiO<sub>2</sub>



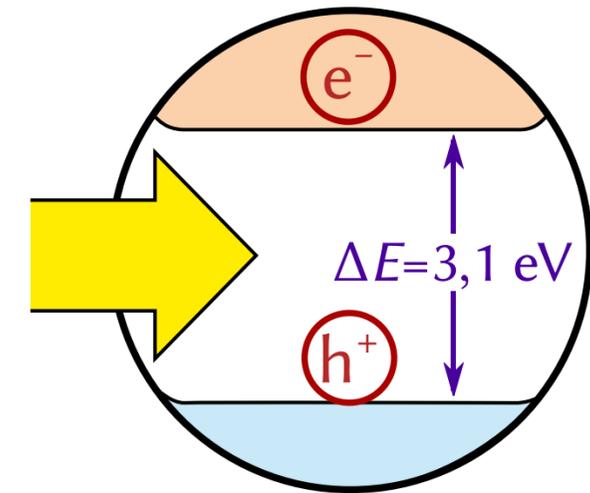
## Rasterkraftmikroskopaufnahme

(dicke  $\approx 0.24 \mu\text{m}$ )

(verticale Höhendifferenz  $\approx 30 \text{ nm}$ )



# Wieviel (Sonnen)licht ist mit $\text{TiO}_2$ nutzbar?



Anregung von

Inneren Elektronen

Valenzelektronen in  
Atomen und Molekülen

Molekül-  
schwingungen

Molekül-  
rotationen

Kernspinzuständen

Gammastrahlen

Röntgenstrahlen

Ultraviolett-Strahlen

VIS

Infrarot-Strahlen

Mikrowellen

Radiowellen

$\lambda < 388 \text{ nm}$

ungenutzt

Wellenlänge  $\lambda$  [m]

Energie  $E$  [J]

$10^{-12}$

$10^{-10}$

$10^{-8}$

$10^{-6}$

$10^{-4}$

$10^{-2}$

$10^0$

$10^2$

$2 \cdot 10^{-13}$

$2 \cdot 10^{-15}$

$2 \cdot 10^{-17}$

$2 \cdot 10^{-19}$

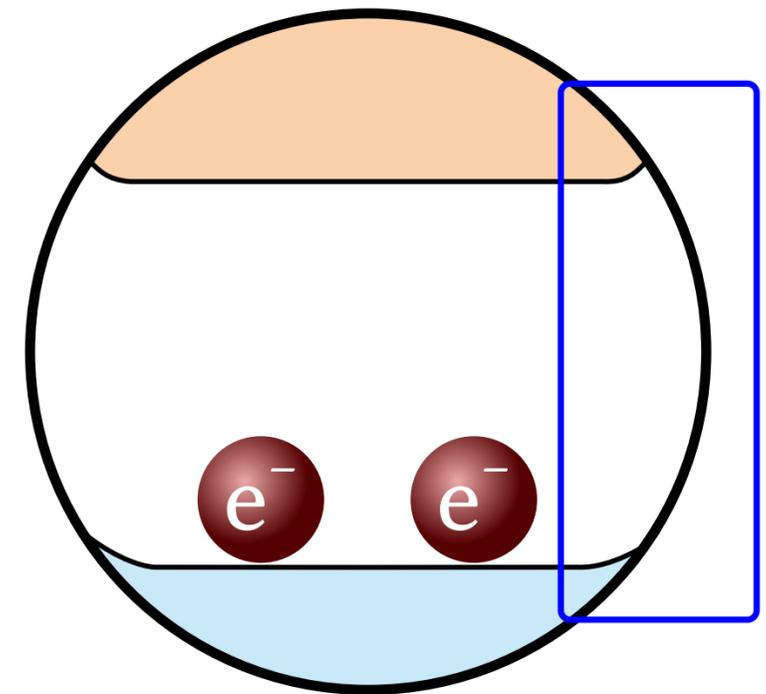
$2 \cdot 10^{-21}$

$2 \cdot 10^{-23}$

$2 \cdot 10^{-25}$

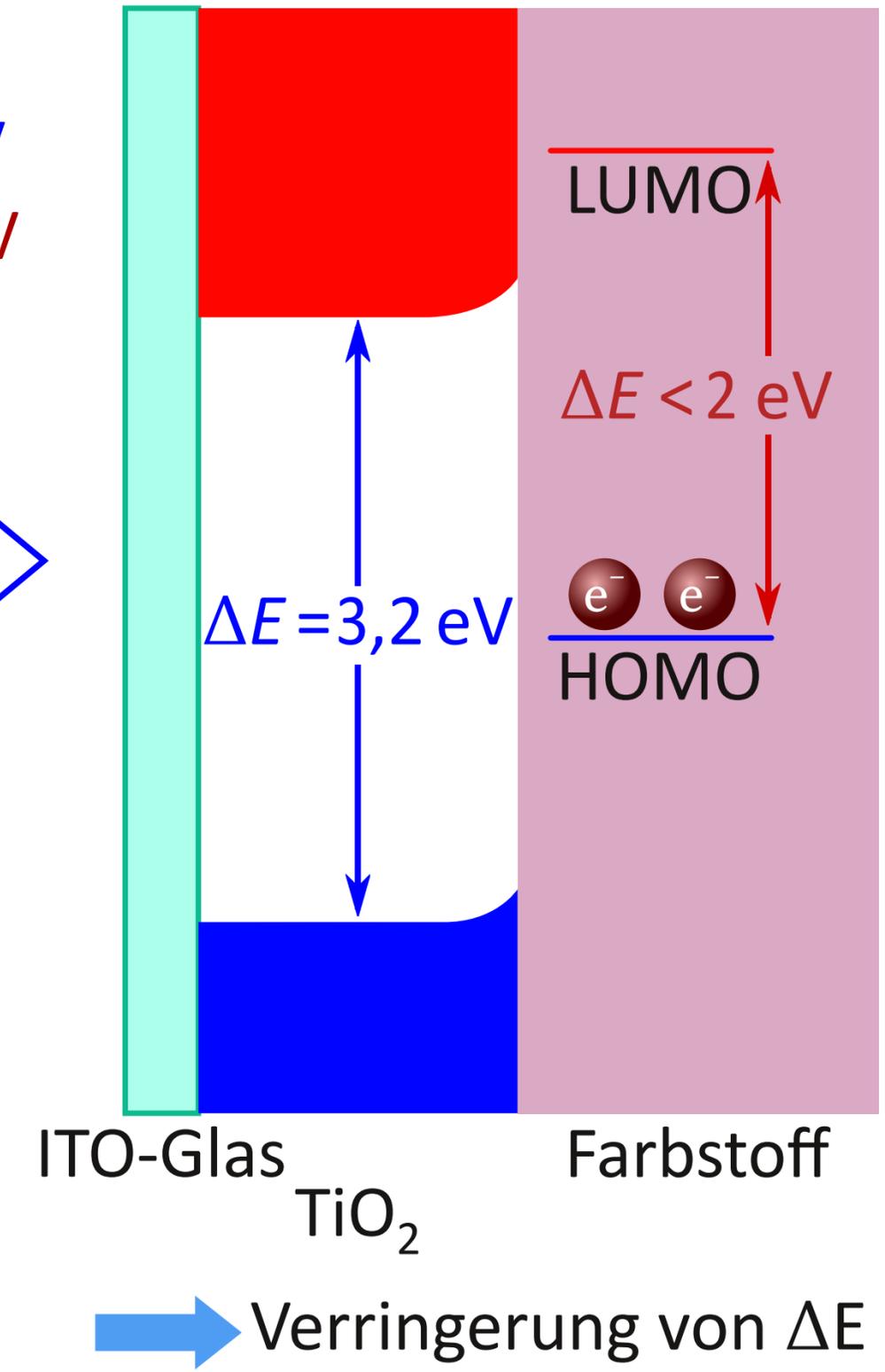
$2 \cdot 10^{-27}$

# Von der Natur lernen!

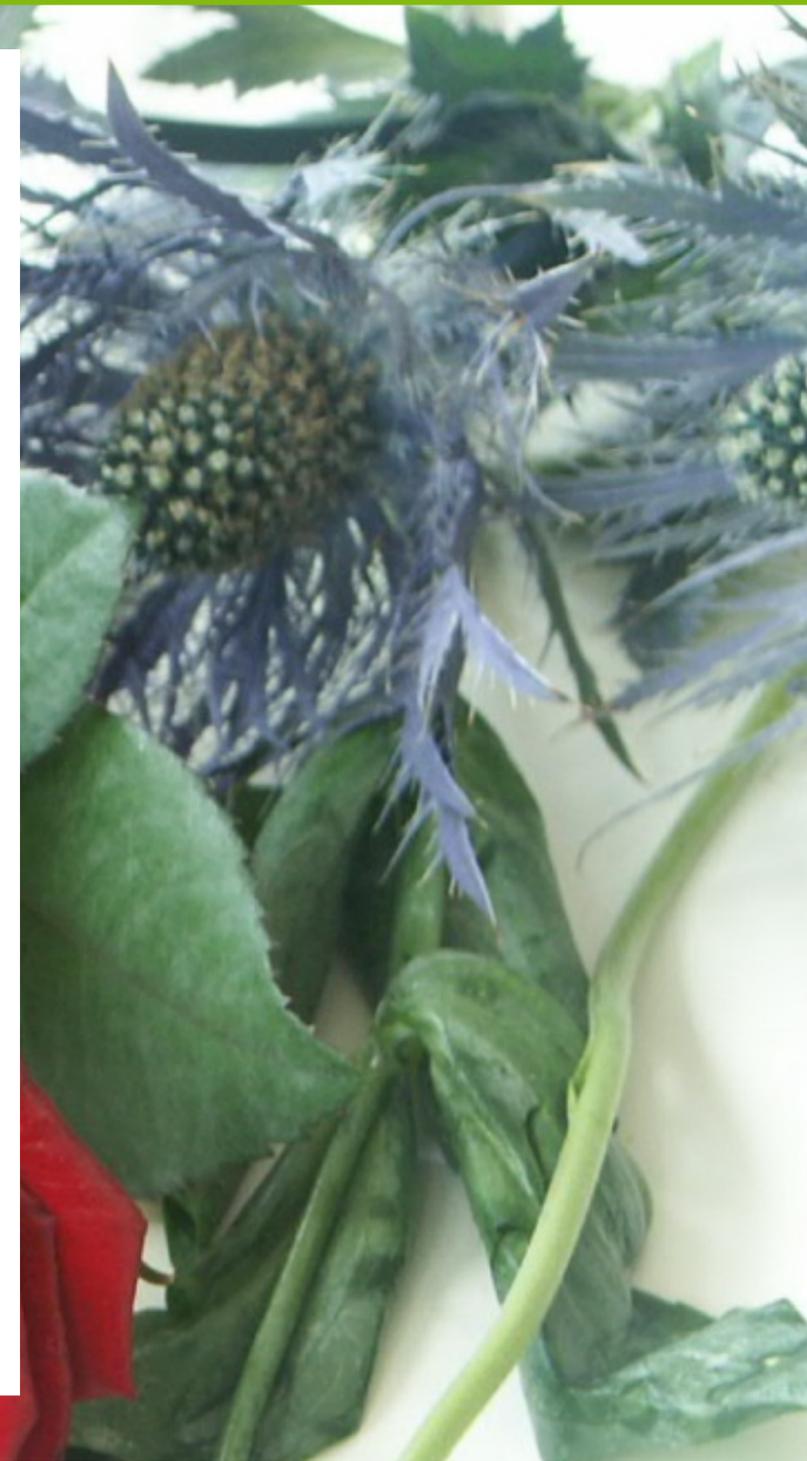
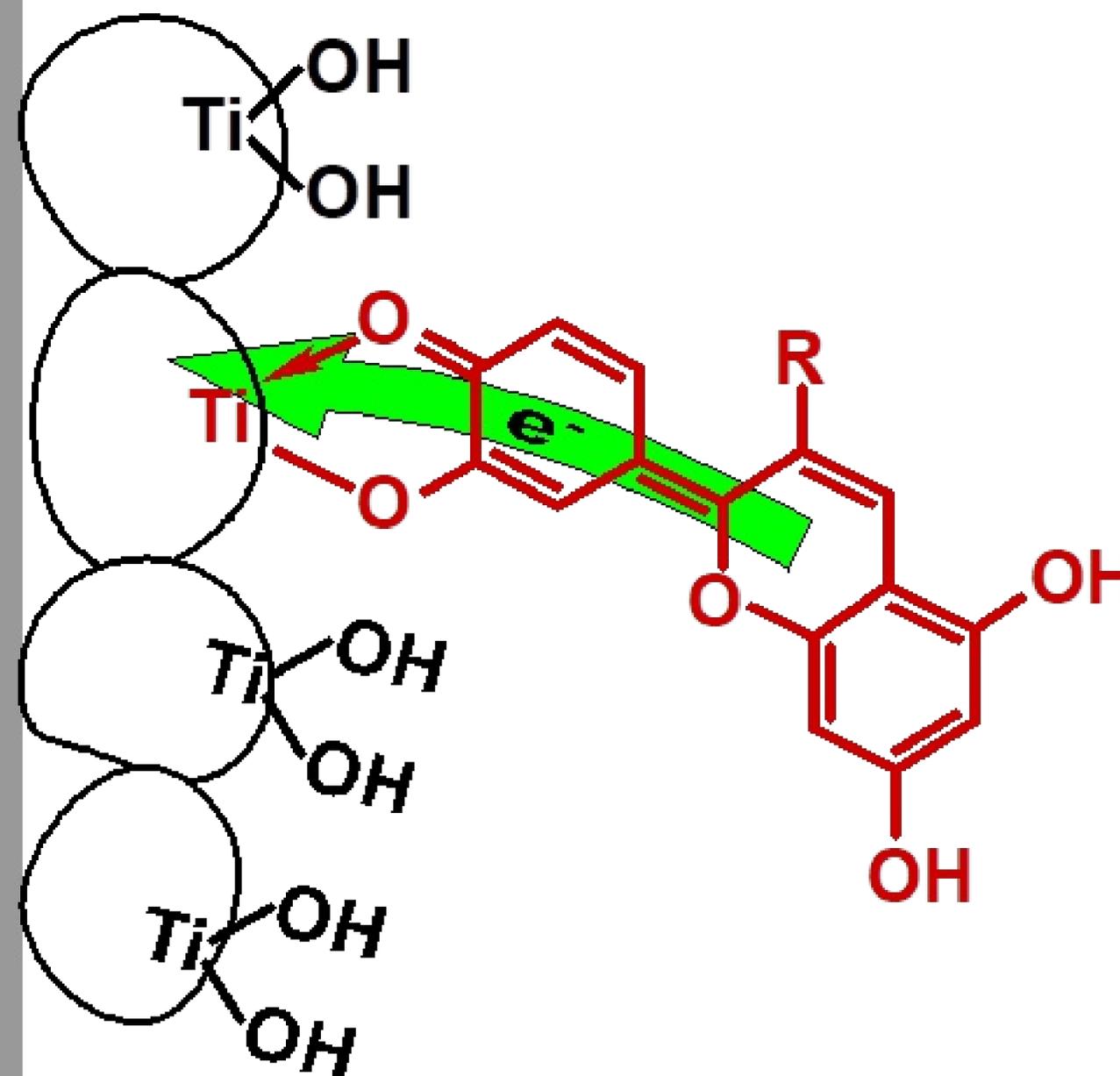
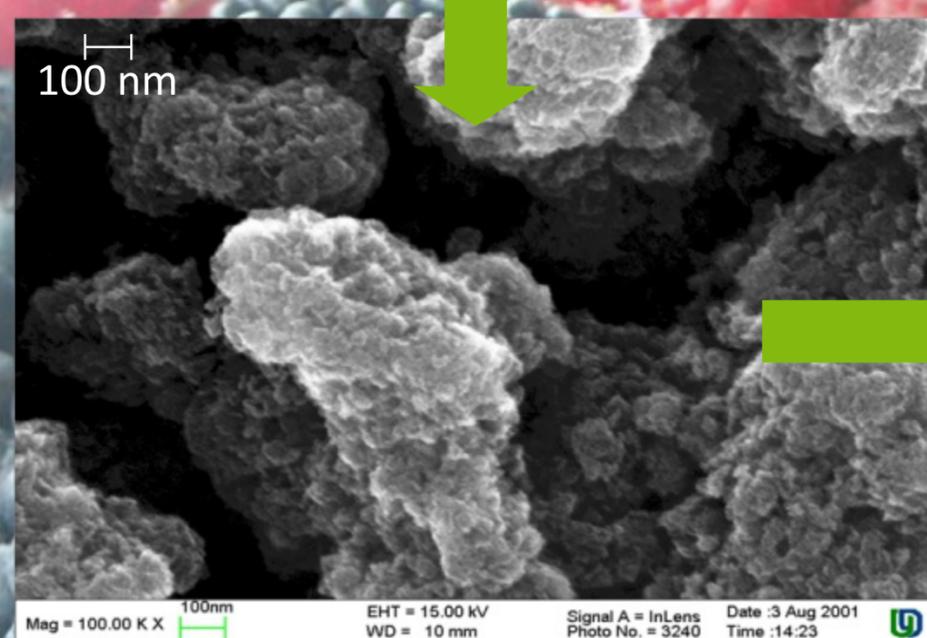
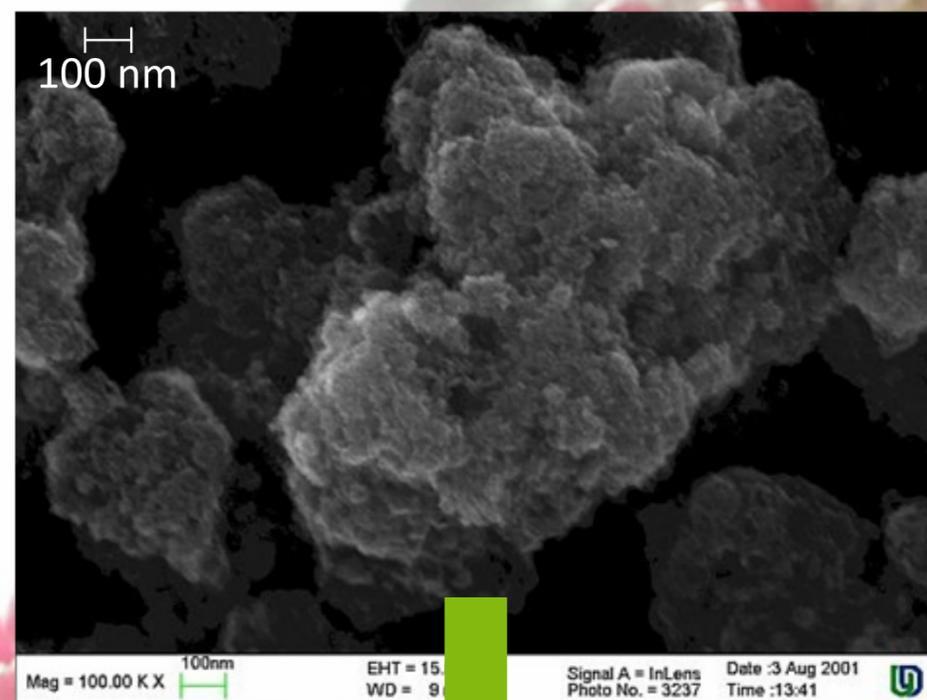


Modelldarstellung von sensibilisiertem  $\text{TiO}_2$

Blaulicht:  $\approx 3 \text{ eV}$   
Rotlicht:  $\approx 1,6 \text{ eV}$



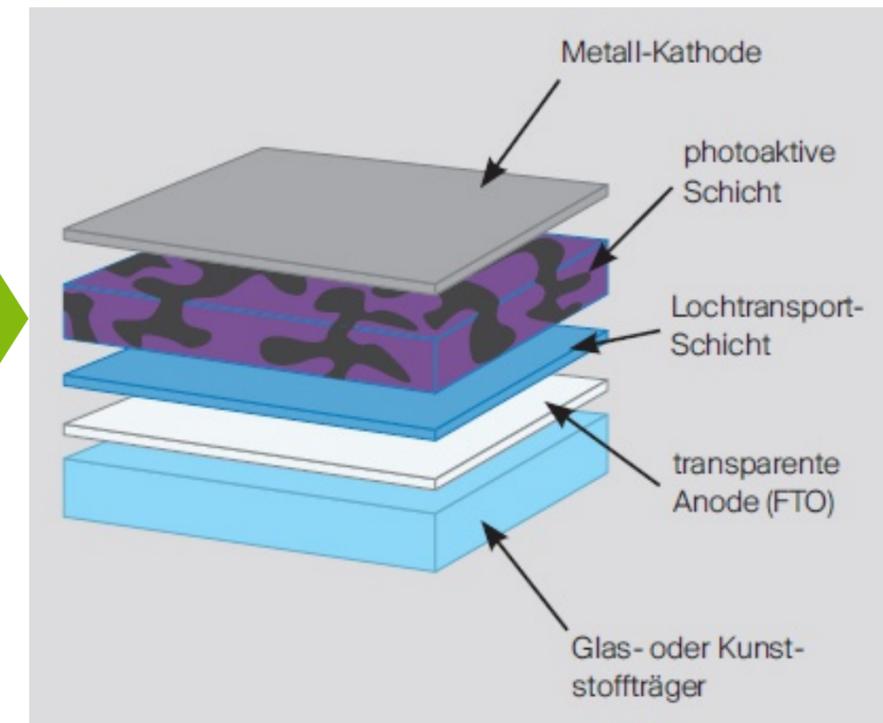
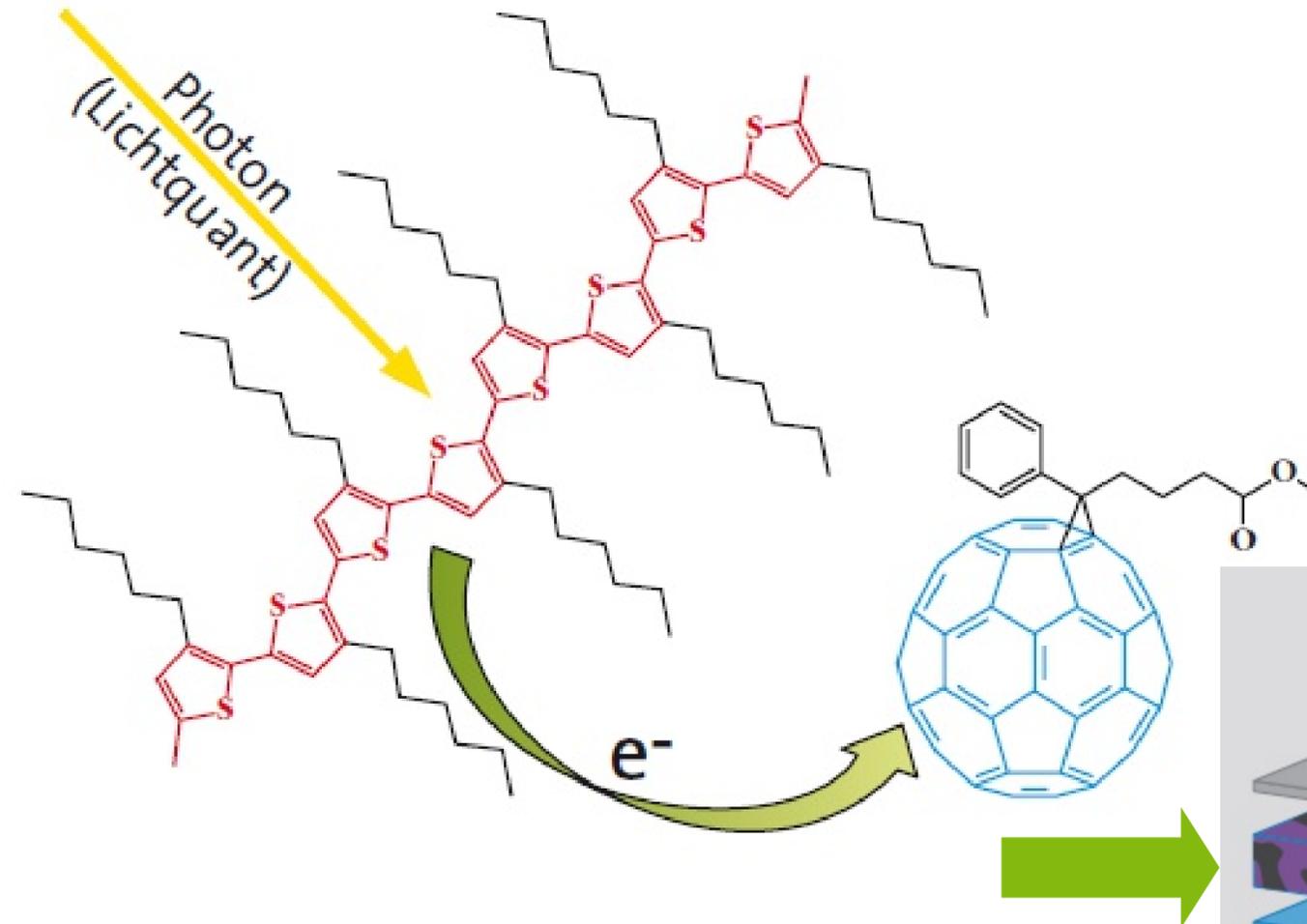
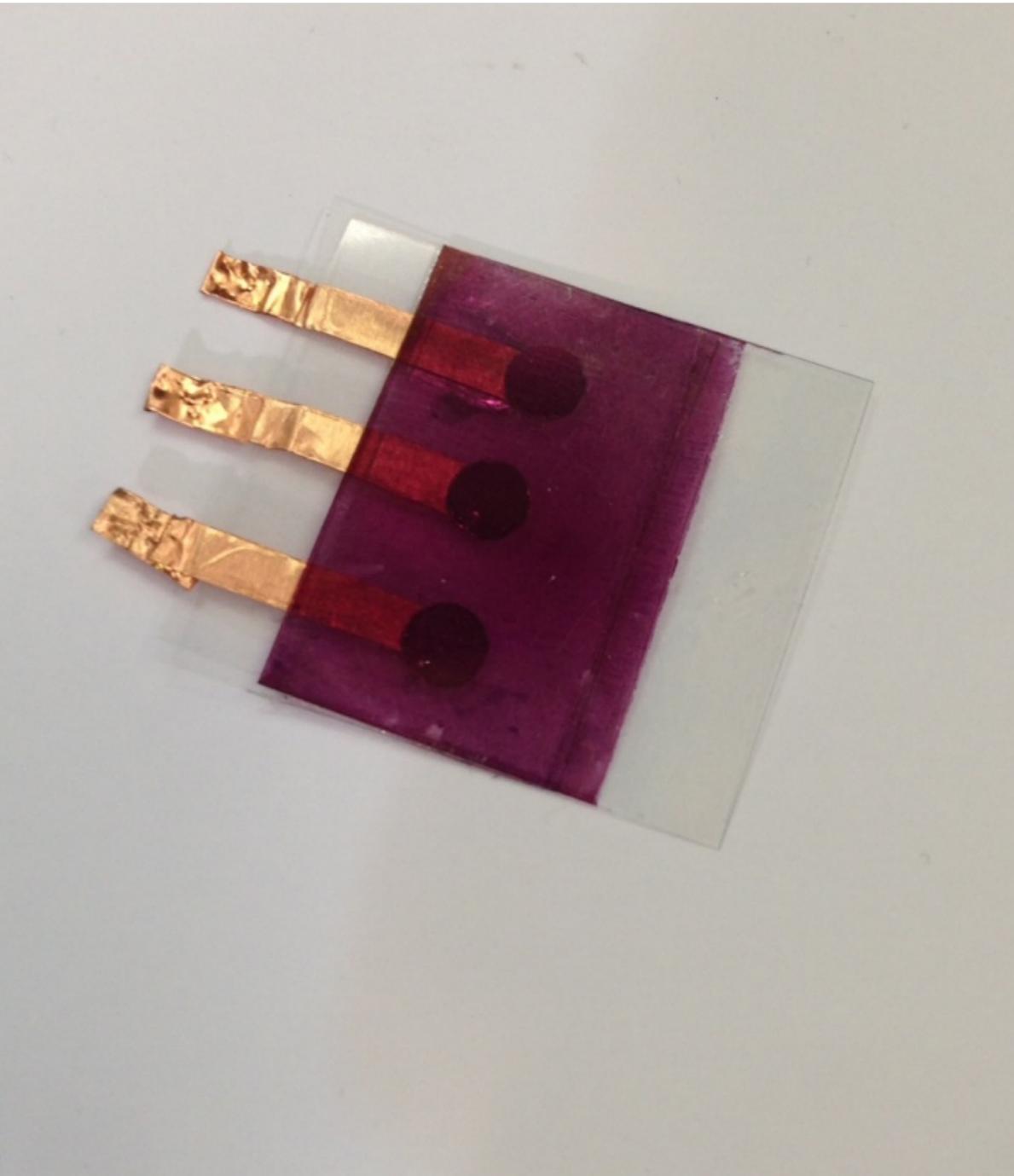
➔ Verringerung von  $\Delta E$



C. Bohrmann-Linde, M.W. Tausch, *J. Chem. Educ.*, **80** (12), 1471 (2003)  
M.W. Tausch, M. v. Wachtendonk, C. Bohrmann-Linde, S. Krees (Hrsg.),  
**CHEMIE 2000+**, C.C.Buchner, Bamberg (2007...2014)

# Organische Solarzellen (OPVs)

Halbleitende Polymere + Nano-C<sub>60</sub>



M. W. Tausch, M. Zepp, *PdN - ChiS*, **64** (1), 18 (2015)

# OLEDs & OPVs



[1] A. Banerji, M. W. Tausch, U. Scherf, *CHEMKON*, **19** (1), 7 (2012)

[2] A. Banerji, M. W. Tausch, U. Scherf, *Education Quimica*, **24** (1), 17 (2013)

[3] M. Zepp, M. W. Tausch, *PdN - ChiS*, **64** (1), 18 (2015)

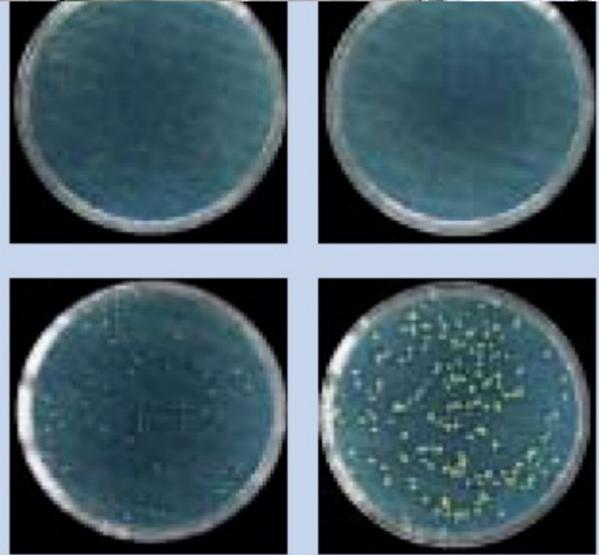
[4] [www.chemiemitlicht.uni-wuppertal.de](http://www.chemiemitlicht.uni-wuppertal.de) > QR-Materialienpakete > Experimentierkoffer > Photo-Electronics



Photokatalytische  
Dekontamination  
von Abwässern

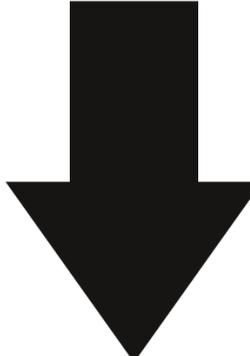


Photokatalytische  
Reinigung von  
Oberflächen



Photokatalytischer  
Abbau von Bakterien

# Photo&Nano



# Photokatalyse

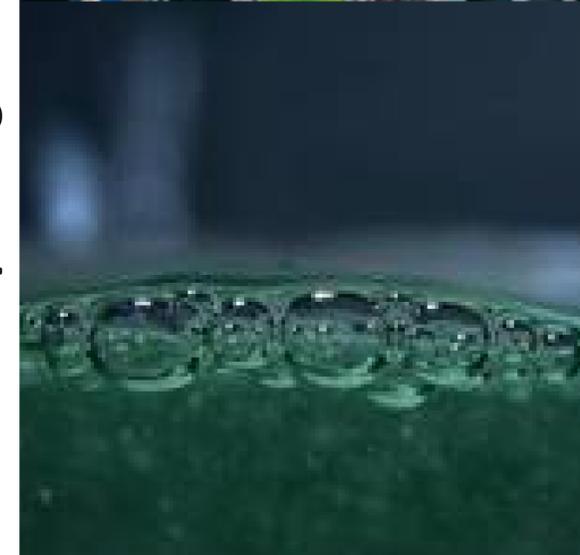
Photokatalytische  
Oxidationen



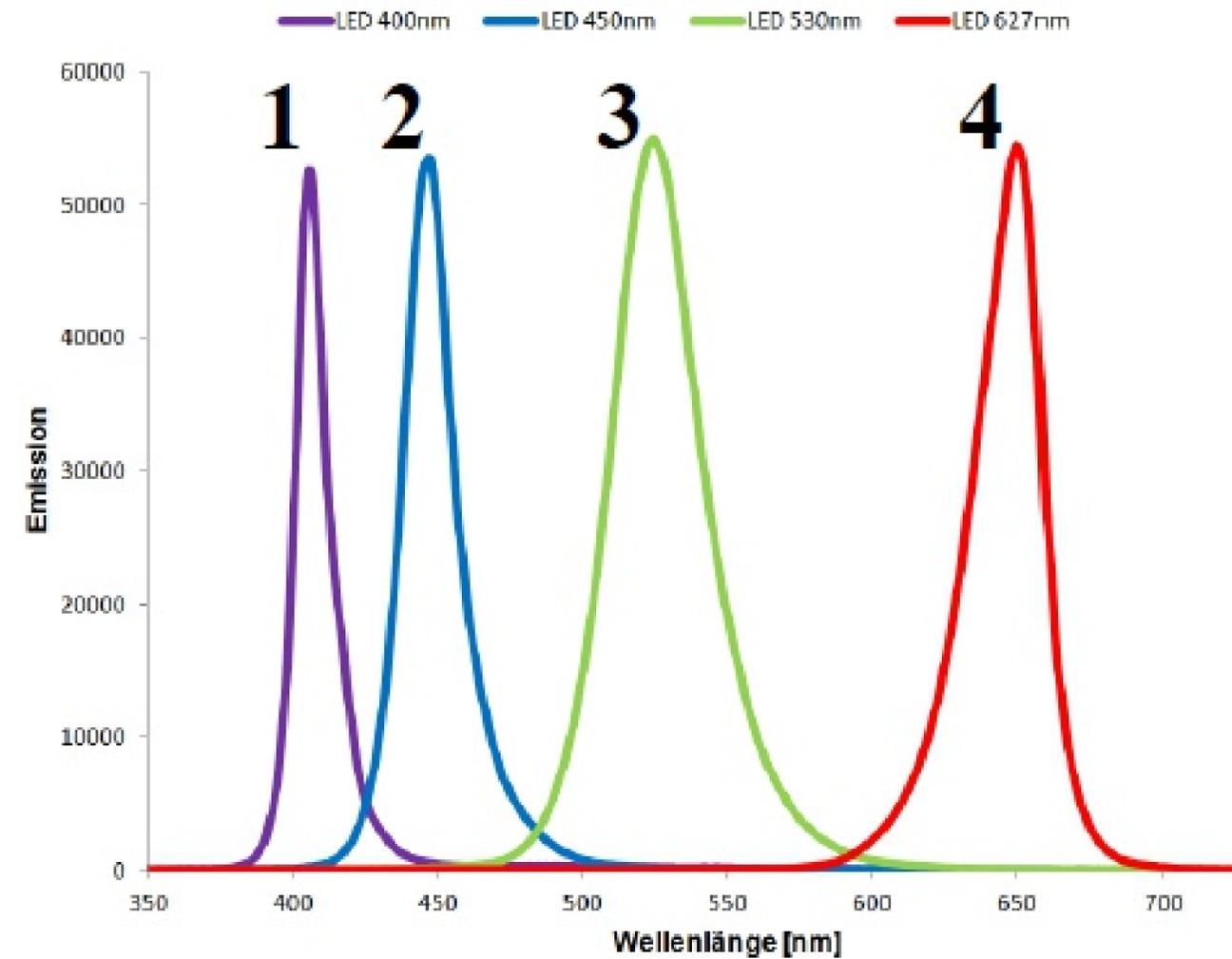
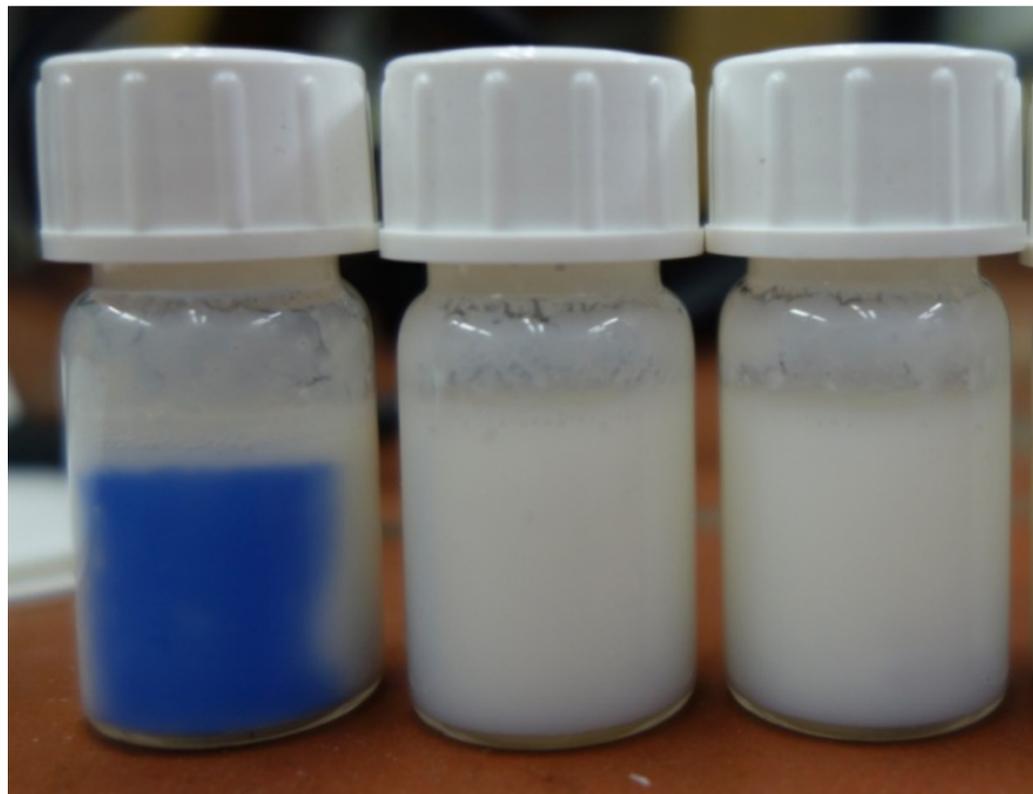
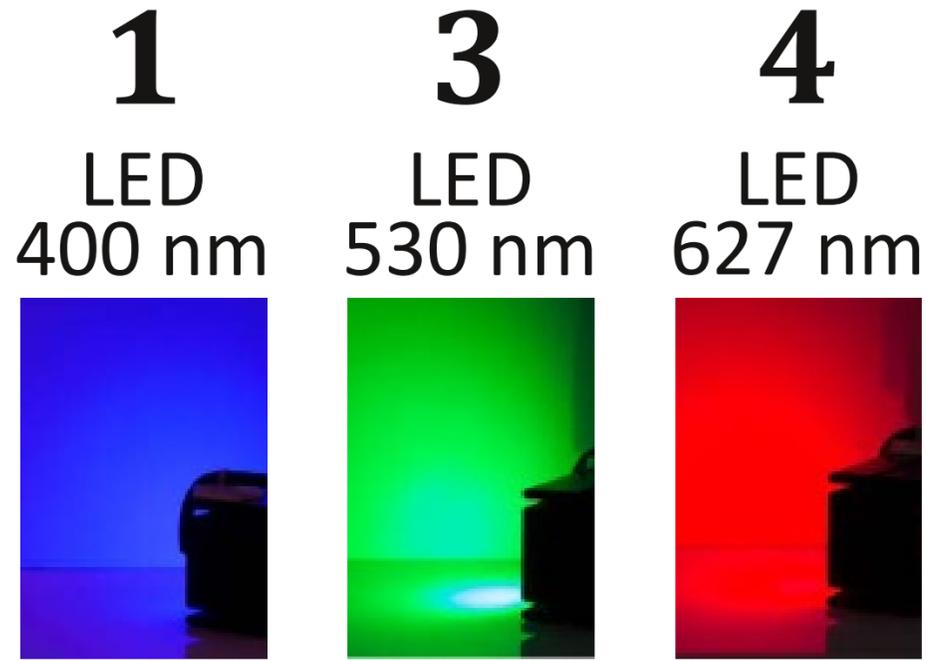
Photokatalytische  
Reduktionen



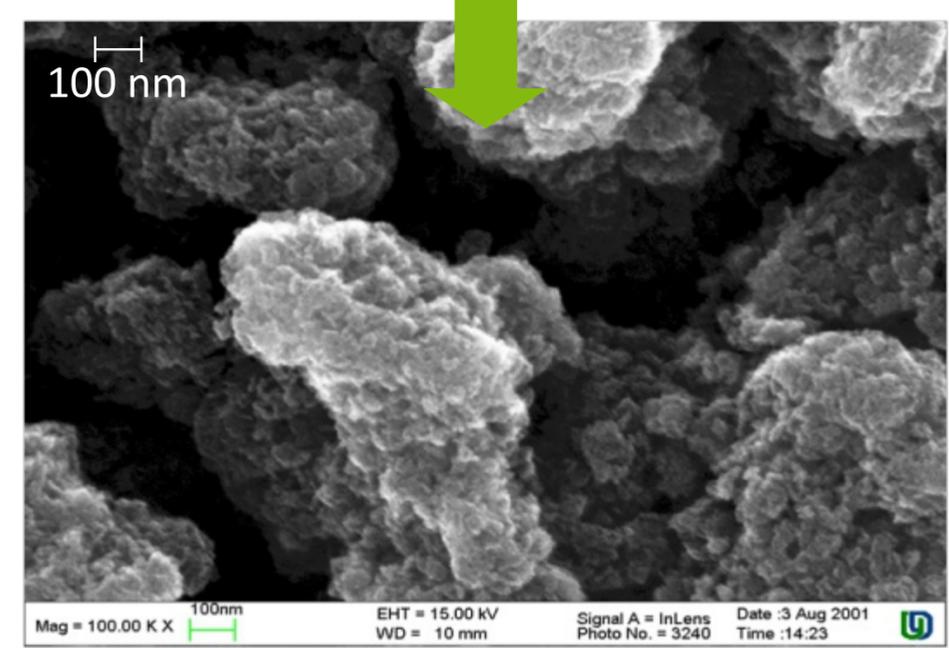
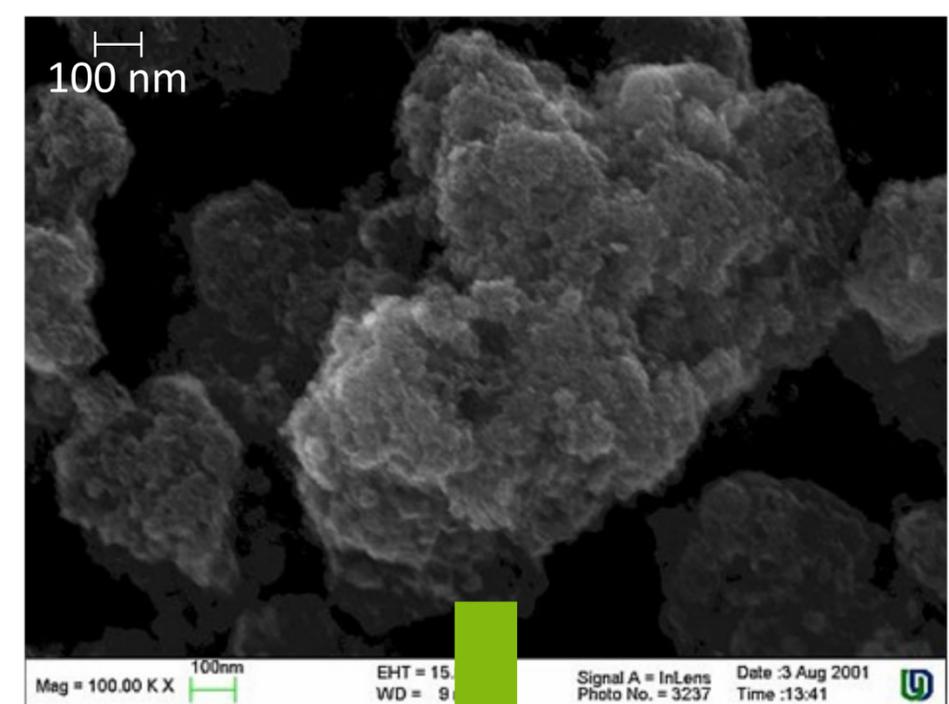
Photokatalytische  
Wasserspaltung



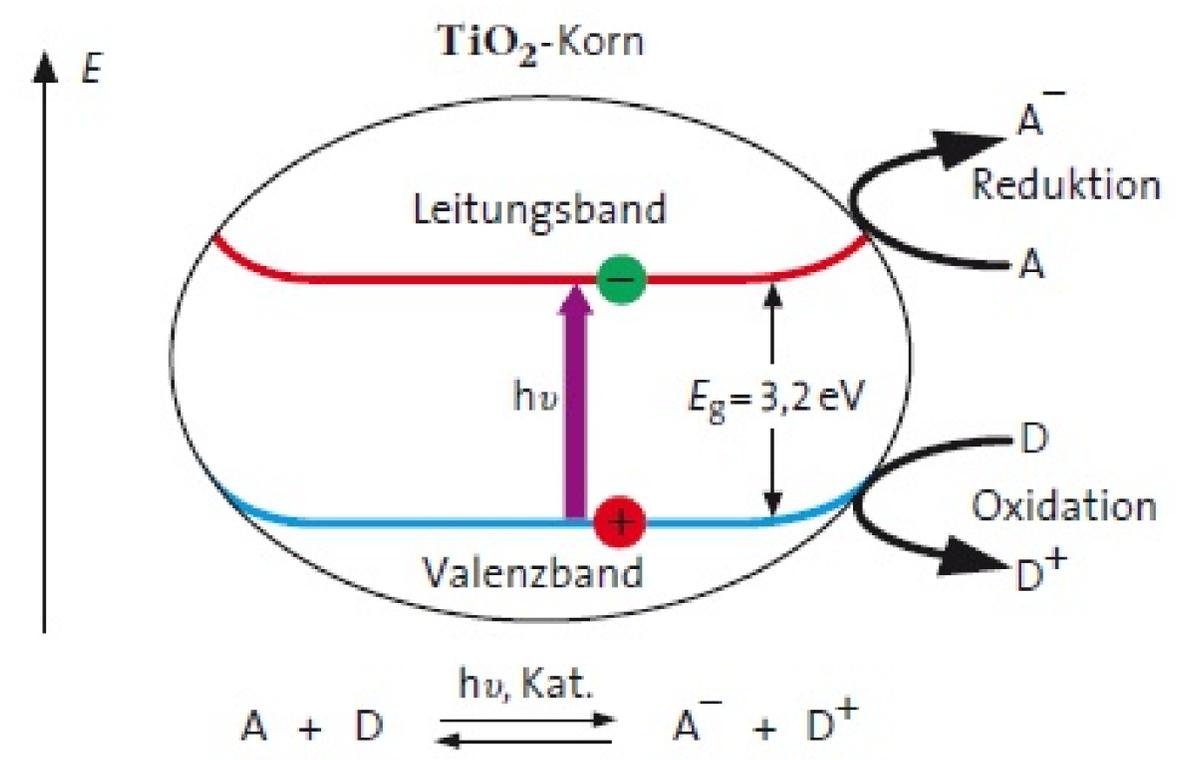
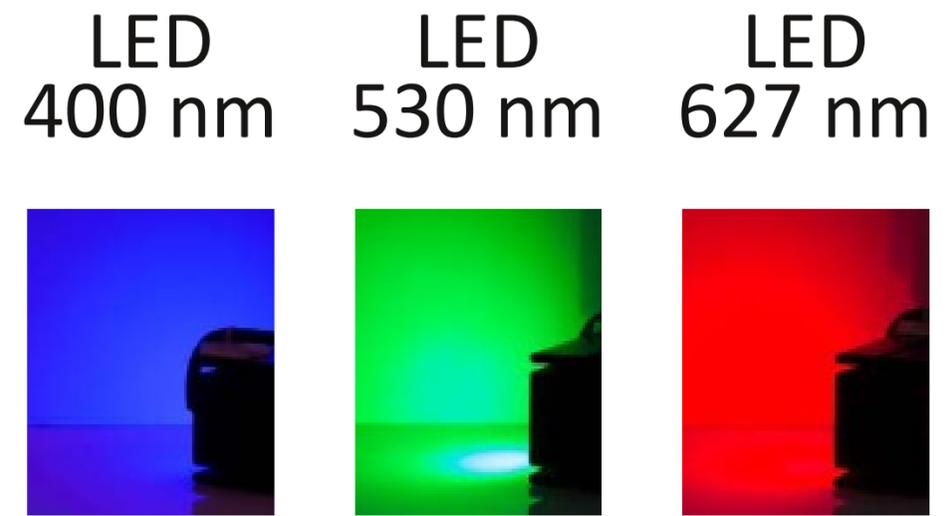
# Ein „hübsches“ Experiment



# Photokatalyse mit Nano-TiO<sub>2</sub>



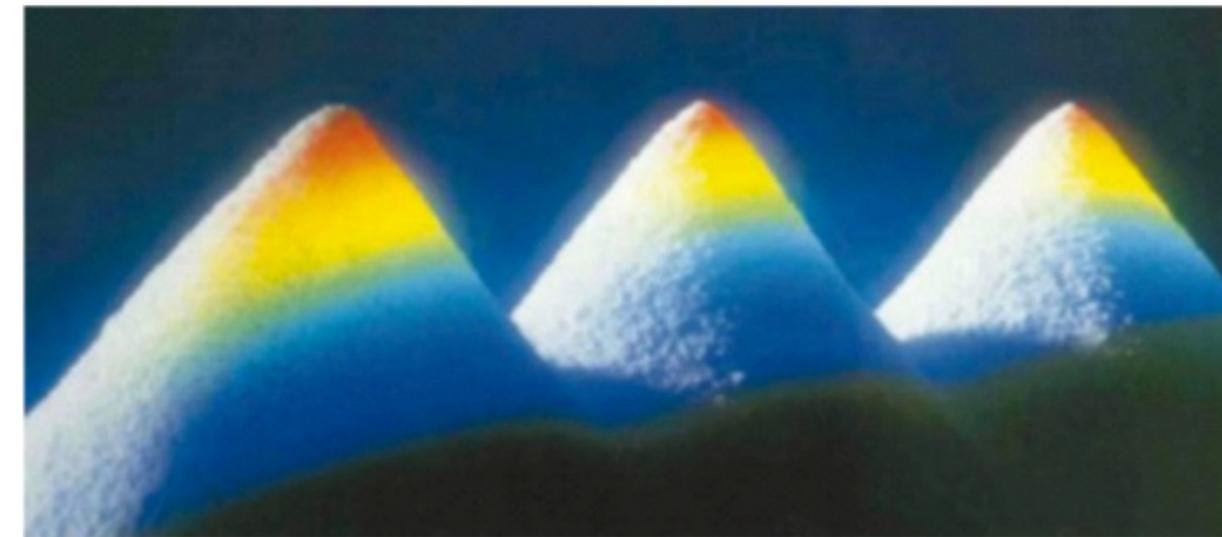
REM-Aufnahmen von Nano-TiO<sub>2</sub>



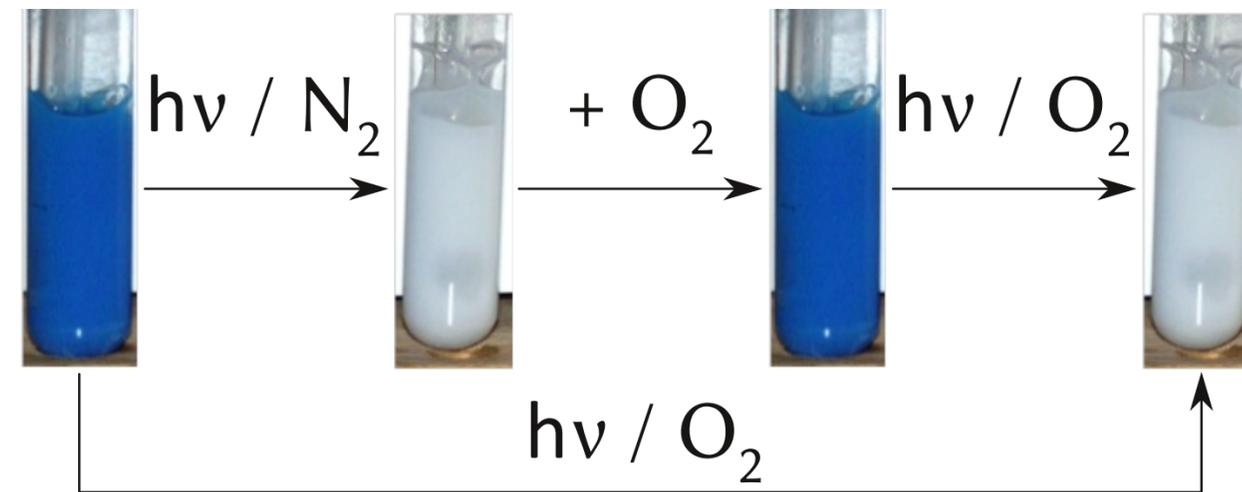
Photokatalytische Redox-Reaktion im Modell

M. Heffen, M. W. Tausch, *PdN-ChiS*, **64** (8), 42 (2015)  
 M.W. Tausch, M. v. Wachtendonk, C. Bohrmann-Linde,  
 S. Krees (Hrsg.), **CHEMIE 2000+**, C.C.Buchner,  
 Bamberg (2007 ...2014)

# Modellexperimente mit Methyleneblau



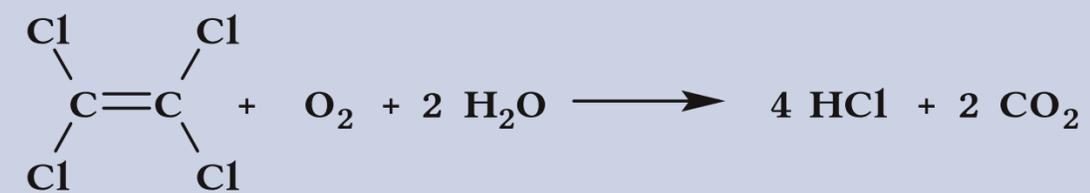
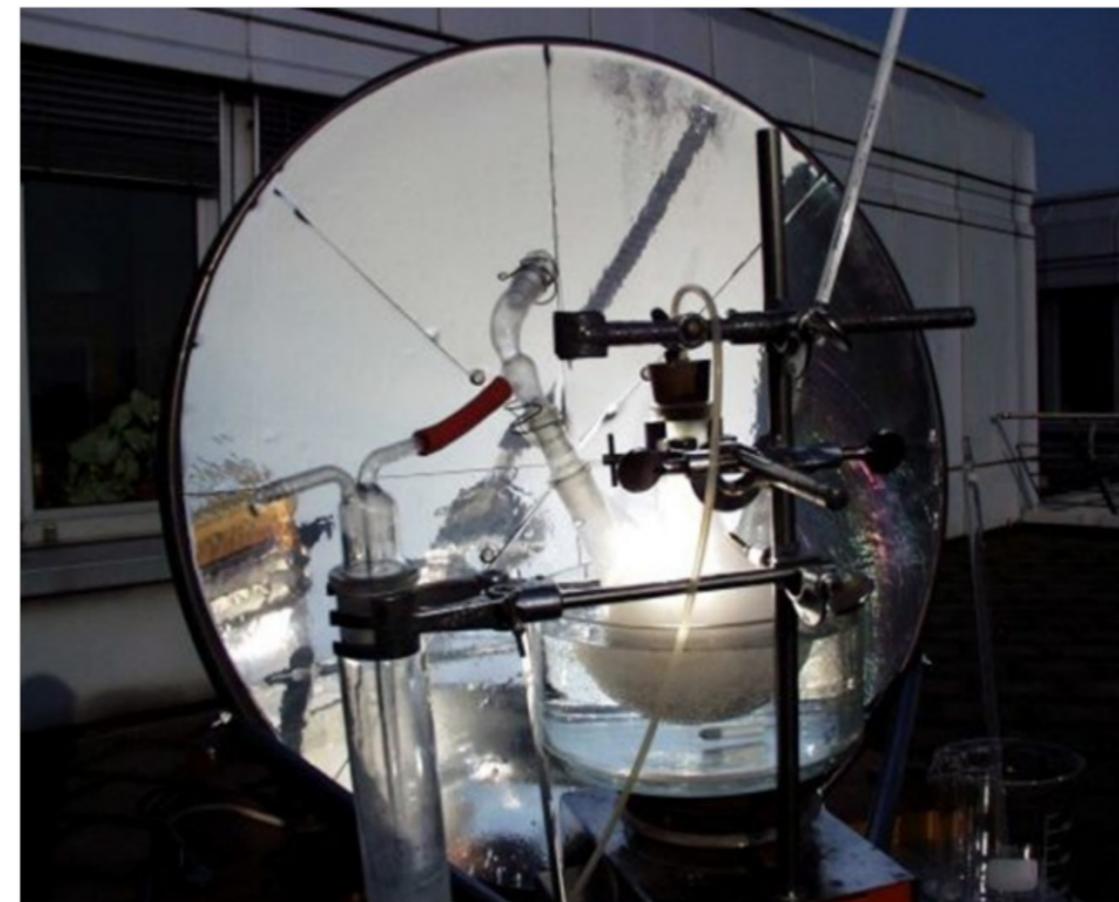
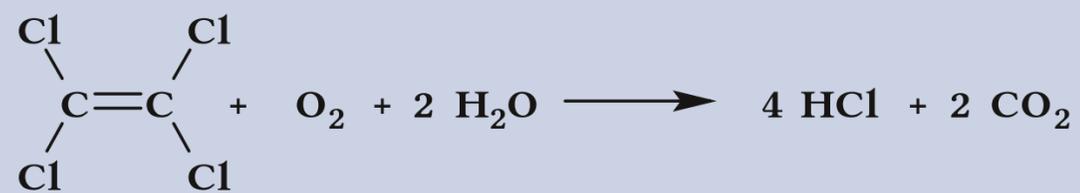
Methyleneblau-Reduktion und Oxidation



Experimentelle Ergebnisse

# Photokatalyse mit Nano-TiO<sub>2</sub>

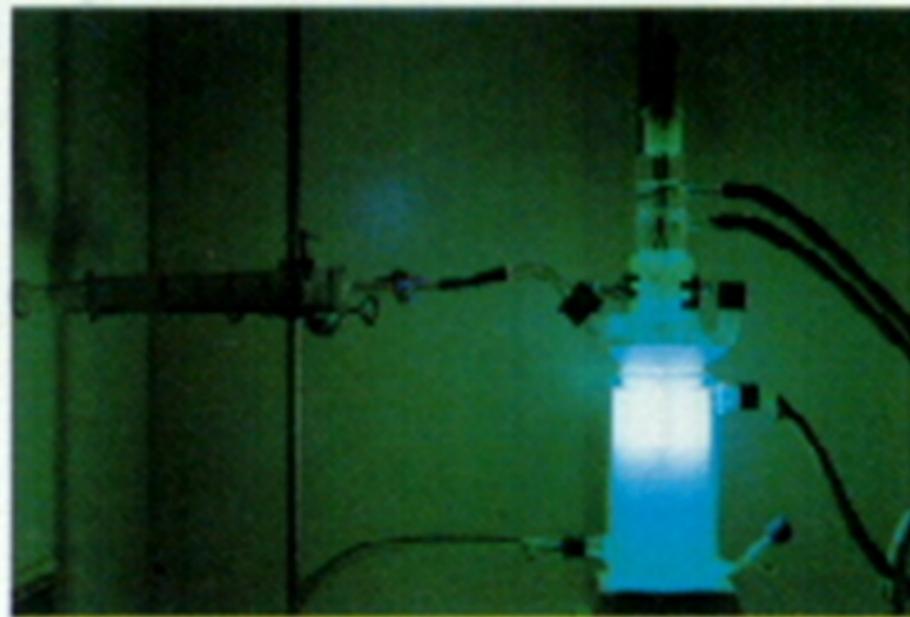
Vollständige Mineralisierung von Tetrachlorethen



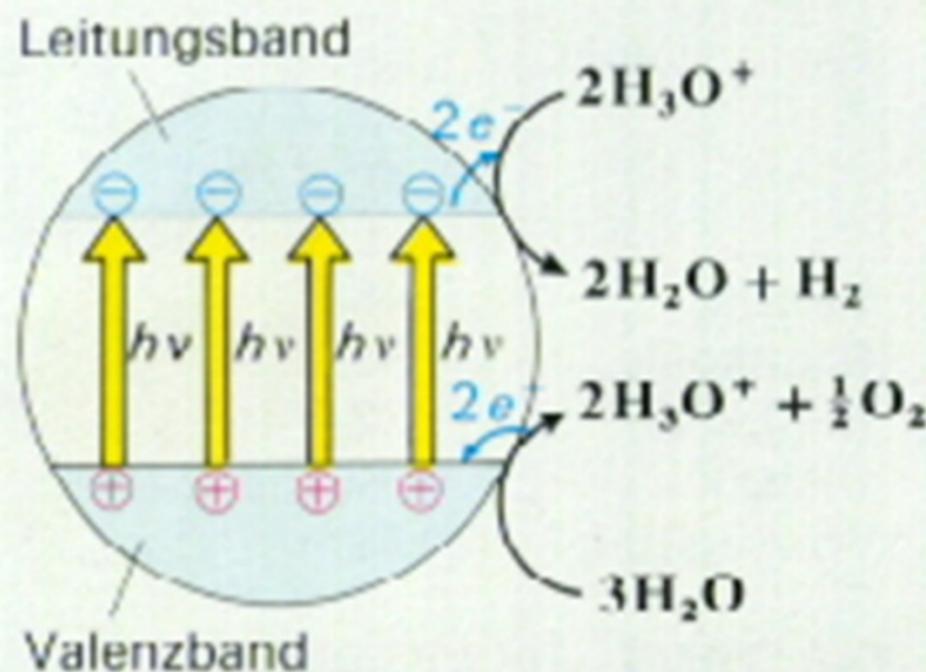
# Parabolrinnen-Reaktoren

für die solare Mineralisierung von Organochlorverbindungen in kontaminiertem Wasser in Almeria



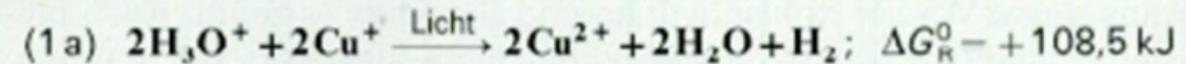


**B 202.1.** Apparatur zur Erzeugung von photolytischem Wasserstoff (V 202.1.). Aufnahme im UV-Licht der Reaktor-Lampe

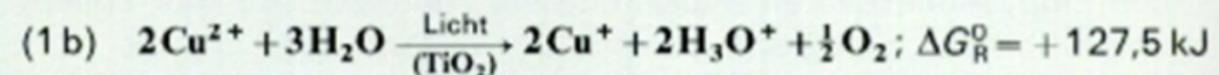


### Photolytischer Wasserstoff

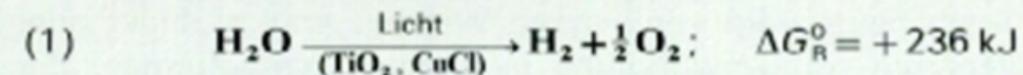
Bei der Bestrahlung von verdünnter Salzsäure und Kupfer(I)-chlorid mit UV-Licht bildet sich Wasserstoff (V 202.1.). In der Suspension läuft folgende Reaktion ab:



Nach ca. 2 Stunden ist die Wasserstoff-Entwicklung bei V 202.1. abgeschlossen. Die Gesamtmenge des gebildeten Wasserstoffs steht zur Menge des eingesetzten Kupfer(I)-chlorids in folgendem Verhältnis:  $n(\text{H}_2):n(\text{CuCl}) = 1:2$ . In einem zweiten Arbeitsschritt kann, unter Zugabe von 2 g Titandioxid in die Lösung aus V 202.1. und Weiterbestrahlung, das Kupfer(I)-chlorid zurückgebildet werden:



Die Addition von (1 a) und (1 b) ergibt:

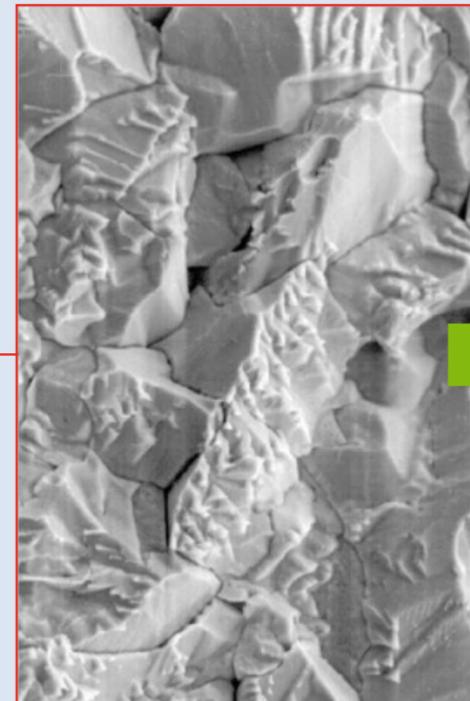


Die endergonische Wasserspaltung gelingt also mit Hilfe von Licht (*Photolyse*) und eines *Katalysator-Systems*.

Die bei V 202.1. eingesetzten Katalysatoren sind *Halbleiter*. Durch Lichtabsorption angeregte Halbleiter-Körner können durch ihre Elektronen aus dem Leitungsband als Elektronen-Donatoren (Reduktionsmittel) und durch ihre positiven Löcher aus dem Valenzband als Elektronen-Akzeptoren (Oxidationsmittel) wirken (B 202.2.). Die in B 202.2. dargestellte Situation, bei der ein- und dasselbe Halbleiter-Korn die Reduktion von Oxonium-Ionen **und** die Oxidation von Wasser-Molekülen bewirkt, entspricht einem Idealfall. Bei dem beschriebenen System  $\text{CuCl/TiO}_2$  treten folgende Nachteile auf: a) am Kupfer(I)-chlorid-Korn findet nur die Reduktion der Oxonium-Ionen statt, oxidiert werden die Kupfer(I)-Ionen selbst; am Titandioxid-Korn werden Wasser-Moleküle oxidiert und Kupfer(II)-Ionen aus der Lösung reduziert; b) das Kupfer(I)-chlorid-Korn löst sich bei der Reaktion (1 a) auf, weil die gebildeten Kupfer(II)-Ionen in die Lösung gehen; c) der in (1 b) gebildete Sauerstoff entweicht nicht als Gas, sondern bleibt an der Oberfläche der Titandioxid-Kör-



Ungewöhnliche Reaktion – läuft aber bei Bestrahlung mit UV-Licht so ab

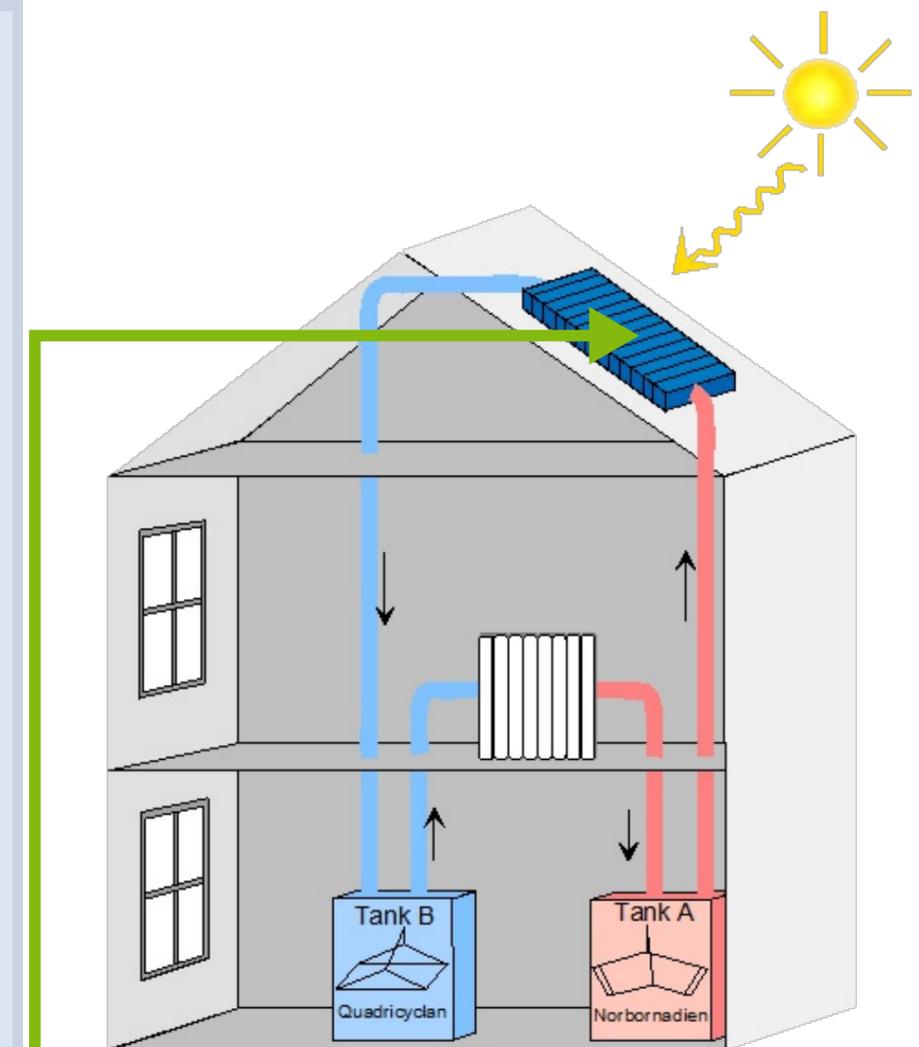


1. REM
2.  $K_\alpha$  - Analyse
3. Reduktion mit  $\text{H}_2$
4. X-ray diffraction (Einkrist., Pulver)

## CuCl

Immobilisiert auf Cu-Oberfläche als Zwischenprodukt

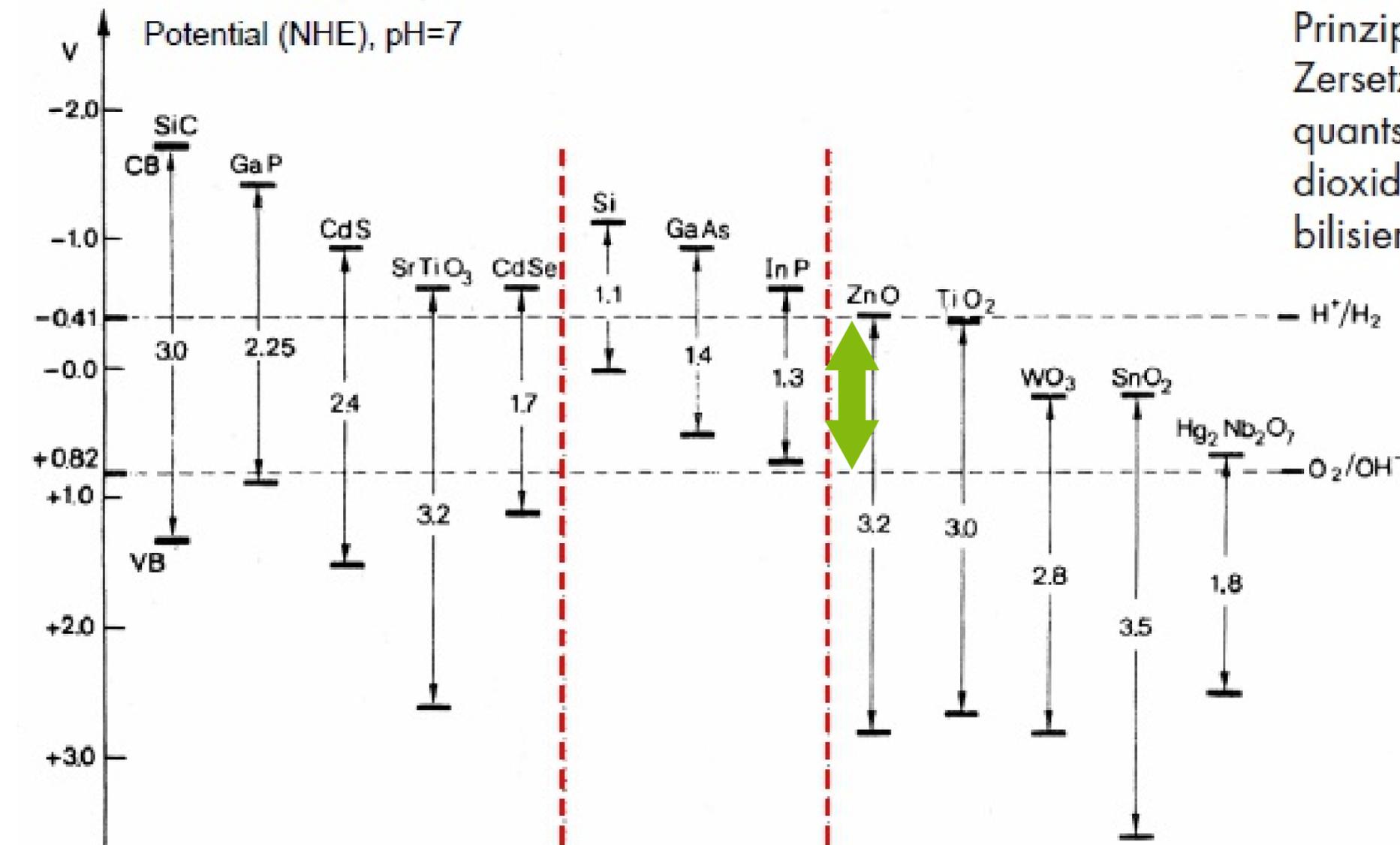
Photokatalysator



# Bandlücken bei anorganischen Halbleitern



Prinzipiell ist das möglich, denn die freie Reaktionsenthalpie bei der Zersetzung eines Wasser-Moleküls entspricht der Energie eines Lichtquants von 2,45 eV, also mit  $\lambda = 504 \text{ nm}$ . Dabei könnte auch Titan-dioxid nützlich sein, das aber für Licht größerer Wellenlängen sensibilisiert werden muss (vgl. Photosensibilisatoren auf S. 351).

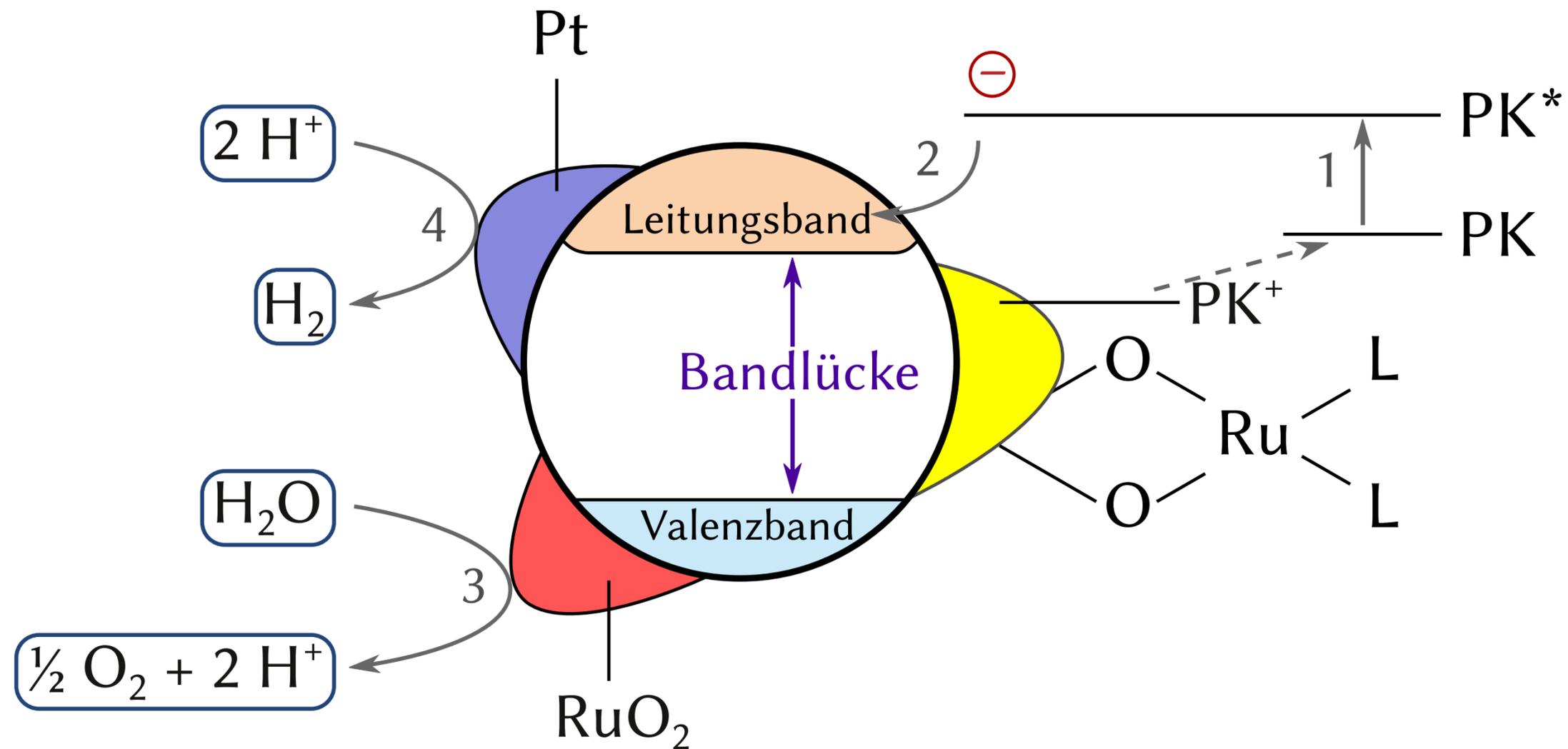


Parameter eines idealen Photokatalysators für H<sub>2</sub>O-Spaltung:

Bandgap > 1,23 eV; untere Bandkante der LB: < - 0,41 V; Abs. im VIS  $\lambda < 2,2 \text{ eV}$  (350 – 800 nm)

# Photokatalytische Wasserspaltung

Sensibilisierung von  $\text{TiO}_2$  für den sichtbaren Bereich durch Charge Injection



# Danke

 Deutsche  
Forschungsgemeinschaft



Ministerium für  
Schule und Weiterbildung  
des Landes Nordrhein-Westfalen



Ministerium für Innovation,  
Wissenschaft, Forschung und Technologie  
des Landes Nordrhein-Westfalen



Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde  
Prof. Dr. Simone Krees  
Prof. Dr. Amitabh Banerji  
Dr. Ralf-Peter Schmitz  
Dr. Bernd Rohe  
Dr. Melanie Zepp  
Dr. René Krämer  
Dr. Heidrun Gelder  
Dr. Maria Heffen  
Dr. Nico Meuter  
Dr. Sebastian Spinnen

Ingrid Reisewitz-Swertz  
Renate Gärtig  
Patric Sahling  
David Nietz  
Frederic Posalla  
Saskia Ruckebier  
u.v.a.