



Schlussbericht

Datum: 29.04.2015

Forschungsvorhaben: 03IS2071C

Verbundprojekt: Spitzenforschung und Innovation in den Neuen
Ländern – Light2Hydrogen - ´Energie für die Zukunft –
Photokatalytische Spaltung von Wasser zu Wasserstoff´: TP 2;
TP 3

Ausführende Stelle: Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. INP
Greifswald, Felix-Hausdorff-Str. 2, 17489 Greifswald

Projektleiter: Herr Dr. Volker Brüser

Gefördert vom:  Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Inhalt des Schlußberichts

I	Kurze Darstellung	3
I.1	Aufgabenstellung	3
I.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben ausgeführt wurde	4
I.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
I.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, den den angeknüpft wurde	8
I.4.a	Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Verfahrens benutzt wurden	8
I.4.b	Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste	8
I.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	9
II	Eingehende Darstellung	14
II.1	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnis im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	14
II.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	53
II.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	53
II.4	voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplanes	54
II.5	Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekanntgewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	55
II.6	Erfolge und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6	55

I Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Im Rahmen des L2H-Projektes sollte eine neue photokatalytische Technologieplattform zur solaren Herstellung von Wasserstoff aus Wasser entwickelt werden. Der so erzeugte Wasserstoff soll als nachhaltiger Energieträger zur Stromerzeugung in Brennstoffzellen oder in weiterführende stoffliche Syntheseprozesse, z.B. NH_3 -Herstellung, oder zur Erzeugung alternativer Energieträger, z.B. Methanol, eingesetzt werden.

Das konkrete Arbeitsziel des Projektes war die Entwicklung von effektiven Katalysatoren, die für die photokatalytische Wasserspaltung technisch nutzbar sind.

Die regional vorhandenen Expertisen in den beiden Wissenschaftsclustern Rostock/Greifswald und Berlin sollten für dieses Vorhaben untereinander vernetzt werden und Kooperationen mit international führenden Forschungsgruppen anschließen.

Das Vorhaben wurde in vier Teilprojekten angelegt.

Teilprojekt 1 „Wasserspaltung - Theorie, Modellierung, Mechanismen“ zielte auf die Erstellung eines theoretischen Modells zur Wasserspaltung und ein Modell für ein rationaleres Katalysatordesign. Das Teilprojekt 2 „Wasserspaltung – Katalyse“ stellte die Kernaufgabe des gesamten Projektes dar und zielte auf die Entwicklung neuer homogener und heterogener Katalysatoren. Diese sollten in Bezug auf die Quantenausbeute und die Wasserstoffproduktion eine höhere Effizienz zeigen als herkömmliche Systeme. Im Teilprojekt 3 „Wasserspaltung – Chemische Speicherung von H_2 („artifizielle Photosynthese“) sollte die Entwicklung neuer bifunktionaler homogener und heterogener Katalysatoren für die photokatalytische Erzeugung von Wasserstoff in Teilprojekt 2 mit Untersuchungen zur stofflichen Speicherung durch Reaktion mit Kohlendioxid und Formierung neuer Brennstoffe verknüpft werden. Damit stellte dieses Teilprojekt thematisch eine sinnvolle Ergänzung zur Kernaufgabe des Teilprojekts 2 dar. Der Schwerpunkt des Teilprojektes 4 war die Umsetzung der in den Teilprojekten 1-3 erbrachten Kenntnisse und entwickelten Materialien durch Konstruktion eines gekoppelten photokatalytischen Reaktor-Brennstoffzellen-Prototypens zur Elektroenergie-erzeugung.

Der Projektpartner Leibniz Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V - INP Greifswald hatte Aufgaben in Teilprojekten 2 und 3, die im Unterprojekt Weltmann/Brüser beschrieben sind. Zum einen sollten am INP im Teilprojekt 2 Methoden zur plasma-gestützten Synthese von Organometallkomplexen auf Halbleitermaterialien erarbeitet

werden. Mit Hilfe der Plasmatechnik sollte so ein neuer Ansatzpunkt zur Weiterentwicklung von, z.B., heterogenen Ti-Oxid-basierten photokatalytischen Systemen verfolgt werden. Im Teilprojekt 3 zielte das Unterprojekt Weltmann/Brüser auf die Entwicklung heterogener bifunktionaler Katalysatorsysteme für die Wasserspaltung/ CO_2 -Hydrierung ab, wobei die katalytisch aktive Komponente mittels plasmagestützter Methoden auf einem Substrat fixiert werden sollte. Die Erhaltung der Funktionalität der zu fixierenden Komponente während des Plasmaprozesses und die Herstellung einer guten elektronischen Wechselwirkung zum halbleitenden Substrat zur Realisierung der katalytischen Reaktion waren die Herausforderungen des in diesem Teilprojekt zu entwickelnden Verfahrens.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben ausgeführt wurde

Das INP Greifswald ist eine der weltweit führenden Forschungseinrichtungen auf dem Gebiet der Niedertemperatur-Plasmen. Die Anwendung der Plasmen für die Schichtabscheidung und Oberflächenoptimierung ist ein wichtiges Element der INP-Forschungsstrategie. Langjährige Erfahrungen bestehen in der Entwicklung von Prozessen für plasmagestützte Schichtsynthese und Oberflächenmodifikation sowie die Optimierung von Materialeigenschaften durch spezifische Plasma-gestützte Behandlungen. Themen wie die Erzeugung von Oberflächen mit definierten Bindungseigenschaften (chemisch-selektive Funktionalisierung), Fixierung metallorganischer Katalysatoren, Synthese von Katalysatoren, Nano-Kompositschichten, Oberflächenbehandlung von pulver- und faserförmigen Materialien, Plasmapolymerisation, Plasmasynthese und Diagnostik von Halbleiterschichten, z.B. Titanoxid für „selbstreinigendes“ Fensterglas und Zinkoxidschichten für Dünnschichtsolarzellen, Analyse und Modellierung der Einwirkung gepulster Plasmen auf Oberflächen bearbeitet.

Im Rahmen einer Anzahl vom Bund und Land öffentlich geförderten Projekten wurden am INP seit über 10 Jahren Untersuchungen zur Immobilisierung von Porphyrinen und Phtalocyaninen mit Kobalt oder Eisen als Zentralatom auf Kohlenstoffpulver und Titanvlies mittels plasmachemischer Prozesse durchgeführt. Dabei wurden elektrochemisch aktive Kathodenkatalysatoren für die Sauerstoff- oder Wasserstoffperoxidreduktionsreaktion in Brennstoffzellen entwickelt. Die genannten Verbindungen werden zunächst adsorptiv auf den Substraten geträgert und dann in einem plasmachemischen Prozess fixiert, wobei die Prozessbedingungen die Aktivität der Katalysatoren entscheidend beeinflussen. Zur Realisierung dieser Forschungsaufgaben verfügt das INP über ein breites Spektrum an Niedertemperatur-Plasmaquellen (Niederdruckplasmaquellen, Mittel- und Normaldruck-

Plasmaquellen, Hochdruck-Plasmaquellen), die als Quellen von Licht und Strahlung sowie von chemisch aktiven Teilchen dienen. Desweiteren existiert am INP eine exzellente analytische Ausrüstung für die Charakterisierung von Oberflächen und Materialien, z.B. Profilometrie, SEM/EDX, XRD, UV/Vis Spektroskopie, FTIR, Ramanspektroskopie, XPS sowie photoelektrochemische Wechsel- und Gleichstrommethoden zur Untersuchung der katalytischen und elektrochemischen Eigenschaften von Oberflächen und Materialien.

Die Bündelung mit den Kompetenzen des LIKATs und der Universität Rostock in Mecklenburg-Vorpommern und dem Wissenscluster MPI Potsdam, TU Berlin und HZB in der Metropolregion Berlin gab dem INP die Möglichkeit, die existierenden Expertisen auf dem Gebiet der Plasmasynthese und Oberflächenmodifikation speziell auf die Thematik der photokatalytischen Wasserspaltung zu fokussieren und neue Forschungsergebnisse auf dem neuesten internationalen Stand zu erbringen.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Rahmen des Gesamtprojektes sollten erstmals technisch nutzbare Katalysatoren für die direkte photokatalytische Wasserspaltung entwickelt werden. Dazu sollte der derzeit aus Laborversuchen bekannte Stand der Technik schrittweise verbessert werden.

Für die Realisierung der INP-Arbeiten im Unterprojekt Weltmann/Brüser waren für das Teilprojekt 2 vier Hauptarbeitspakete mit zugehörigen Unterpaketen geplant:

In WB-1 sollte ein Vakuumrezipient für die plasma-gestützte Synthese von farbstoffsensitvierten Halbleiterschichten konzipiert und in Betrieb genommen werden.

In WB-2 waren die Untersuchungen zur Plasmafizierung von Katalysatorkomponenten geplant. Dabei spielte zunächst die Ermittlung des Einflusses von Plasmen auf Halbleitermaterialien eine Rolle. Parallel zu diesen Arbeiten sollten Methoden zur Vorbehandlung von Halbleitermaterialien entwickelt werden. Weiterhin sollten in diesem Arbeitspaket geeignete Liganden ausgewählt werden und orientierende Voruntersuchungen zu deren Fixierung vorgenommen werden. Nachfolgend war geplant, aufbauend auf die orientierenden Voruntersuchungen, die Fixierung bzw. die Polymerisation von Sensitizer-Liganden auf Schichten mittels Plasmamethoden vorzunehmen und zu optimieren. Für dieses Arbeitspaketes war es ebenfalls geplant, eine Methode für die Abscheidung Sensitizer-Liganden-Lösungen in Flüssigkeiten, z.B. durch Imprägnierung und nachfolgende Plasmabehandlung zu entwickeln.

Das dritte Arbeitspaket WB-3 fokussierte auf die Fixierung von Organometallkomplexen auf Substraten. Dazu sollten zunächst Grundsatzuntersuchungen zur Modifikation von Organometallkomplexen durch Einwirkung von Plasmen untersucht werden. Nachfolgend waren Arbeiten zur Entwicklung einer Fixierungsmethode von adsorbtiv auf Halbleiterschichten geträgerten Organometallkomplexen geplant. Bestandteil dieses Arbeitspaketes waren außerdem Untersuchungen zur simultanen Abscheidung von organischen Liganden und Metallzentren, um eine plasmachemische Synthese von Farbstoffsensitisern zu realisieren. Komplementär zu diesen Arbeiten sollte der eventuelle Einbau von Metallzentren in plasmachemisch abgeschiedene bzw. fixierte Ligandenschichten untersucht werden. Abschließend war geplant, die Entwicklung der Synthesemethoden für Organometallkomplexe zu optimieren.

In Arbeitspaket WB-4 waren Arbeiten zur Analyse der Struktur und Zusammensetzung der plasmasyntetisierten Katalysatoren geplant.

Für das Unterprojektes Weltmann/Brüser wurden für das Teilprojekt 2 zwei Meilensteine für die Erfolgskontrolle definiert. In WB-MS1 sollten Katalysatorkomponenten für die Fixierung bzw. Abscheidung identifiziert werden, die Stabilität der Katalysatorkomponenten im Niedertemperaturplasma sowie die Machbarkeit der Trägerung von Katalysatorkomponenten auf Halbleitersubstraten bewertet werden. In WB-MS2 sollte ein geeigneter Syntheseweg zur Trägerung von Organometallkatalysatoren identifiziert werden und die Machbarkeit der Trägerung von Organometallverbindungen auf Halbleitersubstraten bewertet werden.

Die Arbeiten des INPs im Teilprojekt 3 „Wasserspaltung – Chemische Speicherung von H₂“ waren in drei Hauptarbeitspaketen geplant. Gesamtzielstellung war, chemische Verbindungen, die die katalytische Hydrierung des CO₂ bewirken, durch ein plasmabasiertes Verfahren auf einem Substrat zu fixieren. Somit sollte eine technische Methode zur Heterogenisierung von homogenen Katalysatoren auf festen Trägern entwickelt werden.

Im ersten Arbeitspaket WB-1 sollten Untersuchungen zur Plasmafixierung von Katalysatorkomponenten vorgenommen werden. Dabei sollte das Unterprojekt Weltmann/Brüser den Einfluss von Plasmen auf relevante Halbleitermaterialien untersuchen und Methoden zur Vorbehandlung entwickeln. Im weiteren Verlauf war geplant, Liganden auszuwählen und orientierende Voruntersuchungen zu deren Fixierung vorzunehmen. Nachfolgend sollte das Unterprojekt Methoden zur Fixierung bzw. Polymerisation von Sensitiser-Liganden auf Schichten mittels Plasmamethoden vorzunehmen und zu optimieren

sowie eine Methode für die Abscheidung Sensitiser-Liganden-Lösungen in Flüssigkeiten, z.B. durch Imprägnierung und nachfolgende Plasmabehandlung zu entwickeln.

In WB-2 war geplant, eine plasma-gestützte Methode für die Fixierung von Organometallkomplexen auf Substraten zu entwickeln. Analog zur geplanten Arbeit im Teilprojekt 2 sollten dazu mehrere Methoden verfolgt werden. Zum Einen sollte die Fixierung von adsorbtiv geträgerten Organometallkomplexen vorgenommen werden und die Möglichkeit der simultanen Abscheidung von Liganden und Metallzentren mittels PECVD bzw. PVD untersucht werden. Andererseits sollte auch ein Syntheseweg für den Einbau von Metallatomen in bereits plasma-chemisch abgeschiedene oder plasmachemisch fixierte Ligandenschichten verfolgt werden. Die entwickelten Verfahren sollten schließlich in optimiert werden. Die Forschungsarbeiten zu den Syntheseprozessen im Teilprojekt 3 sollten ebenfalls eng durch ein analytisches Arbeitspakete WB-3 begleitet werden. Zur Erfolgskontrolle waren wiederum zwei Meilensteine geplant. Für WB-MS1 galt es, die Katalysatorkomponenten für die Fixierung bzw. Abscheidung zu identifizieren und für WB-MS2 sollte ein geeigneter Syntheseweg für Trägerung von Organometall-katalysatoren definiert werden.

Als wichtiges Element des Vorhabens wurde weiterhin ein befristeter Arbeitsaufenthalt für einen Doktoranden bzw. Postdoktoranden des INPs bei einer international in der Thematik führenden Arbeitsgruppe eingeplant. Diese Aktivität soll neben dem Knowledge-Transfer auch die Einbindung von international führenden Arbeitsgruppen in das Projekt bezwecken.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

I.4.a Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Verfahrens benutzt wurden

Es wurden keine bekannten Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte für die Durchführung des Verfahrens benutzt.

I.4.b Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

- [1] H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2013), 52, 812-847
- [2] K. Fujishima, *Nature* 238 (1972) 37-38
- [3] H. Li, C. P. Huang, W. Li, C. Ni, S. I. Shah, Y. H. Tseng, *Applied Catalysis B-Environmental* (2006) 68, 1-11
- [4] B. Oregan, M. Grätzel, *Nature* (1991) 353, 737-740
- [5] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Accounts of Chemical Research* (2000) 22, 269-277
- [6] T. Wantanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Thin Solid Films* 351 (1999) 260-263
- [7] R. A. Antunes, M. C. L. de Oliveira, M. F. Pillis, *Int. J. Electrochem. Sci* (2013) 8, 1487-1500
- [8] C. He, X. Z. Li, N. Graham, Y. Wang, *Appl. Catalysis A: General* (2006) 305, 54-63
- [9] Y. Ao, J. Xu, D. Fu, C. Yuan, *Appl. Surface Science* (2008) 255, 3137-3140
- [13] M. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J. Navio, G. Colin, *Catal. Today* (2007) 129, 50-58
- [14] F. Hossain, L. Sheppard, J. Nowotny, G. Murch, *J. Phys. Chem. Solids* (2008) 69, 1820-1828
- [15] S. Valencia, J. Miguel Marin, G. Restrepo, *Open Mater. Science J.* (2010) 4, 9-14
- [16] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A. A. Sokol, *Nature Materials* (2013) 12, 798-801
- [17] B. Prasai, B. Cai, M. Kylee, J. P. Lewis, D. A. Drabold, *J. Mater. Sci.* (2012)
- [18] G. P. Burns, *J. Appl. Phys.* (1989) 65, 2095
- [19] M. J. Alam, D. C. Cameron, *J. Sol-Gel Science and Technology* (2002) 25, 137-145
- [20] T. Yoto, A. Yuasa, K. Kamiya, S. Sakka, *J. Electrochem. Soc.* (1991) 138, 2279
- [21] F. Bosc, A. Ayrat, P.-A. Albouy, C. Guizard, *Chem. Mater.* (2003) 15, 2463-2468
- [23] S. Zhang, Y. F. Zhu, D. E. Brodie, *Thin Solid Films* (1992) 213, 265
- [24] B. C. Kang, S. B. Lee, J. H. Boo, *Surf. Coat. Tech.* (2000) 131, 88
- [25] A. Tuan, M. Yoo, V. Medvedev, Y. Ono, Y. Ma, J. W. Rodgers Jr., *Thin Solid Films* (2000) 766, 377-378
- [26] J. H. Kim, S. H. Lee, H. S. IM, *Appl. Surf. Sci.* (1999) 6
- [27] H. Li, A. K. Rumaiz, M. Schulz, D. Wang, R. Rock, C. P. Huang, S. Ismat Shah, *Mater. Sci. Eng. B* (2008) 151, 2, 133-139
- [28] A. Bendavid, P. J. Martin, H. Takikawa, *Thin Solid Films* (2000) 360, 241
- [29] D. Ren, Y. Zou, C.-Y. Zhan, N.-K. Huang, *J. Korean Phys. Soc.* (2011) Vol. 58, 4, 883-885
- [30] C. He, X. Z. Li, N. Graham, Y. Wang, *Appl. Cat. A: General* (2006) 305, 54-63
- [31] T. Lindgren, J. M. Mwabora, E. Avendano et al, *J. Phys. Chem. B*, (2003) 107, 5709
- [32] M. Gartner, P. Osiceanu, M. Anatasescu et al *Thin Sold Films* (2008) 216, 8184
- [33] Q. Li, J. K. Shang, *J. Am. Ceram. Soc.* (2008) 9, 3167
- [34] I. Safi, *Surface and Coatings Technol.* 127 (2000) 203
- [35] S. Wu, H. Han, Q. Tai, J. Zhang, S. Xu, C. Zhou, Y. Yang, H. Hu, B. Chen, B. Sebo, X.-Z. Zhao, *Nanotechnology* (2008) 19, 215704
- [36] V. Stranak, M. Quaas, R. Bogdanowicz, H. Steffen, H. Wulff, Z. Hubicka, M. Tichy, R. Hippler, *J. Phys. D Appl. Phys.* (2010) 43, 285203
- [37] P. Brault, *Surface and Coatings Technology, Suppl. 2* (2011) S15-S23
- [38] S.-H. Kim, Y.-L. Choi, Y.-S. Song, D. Yong Lee, S.-J. Lee, *Mater. Letters* (2002) 57, 343-348
- [42] J. Boltz, PhD Thesis 2011, RWTH Aachen University.

- [43] L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, *Electrochem. Comm.* 1 (1999) 576-580
- [44] T. Oekermann, D. Zhang, T. Yoshida, H. Minoura, *J. Phys. Chem. B* (2004) 108, 2227-2235
- [45] S. Gimenez, H. K. Dunn, P. Rodenas, F. Fabregat-Stantiago, S. G. Miralles, E. M. Barea, R. Trevisan, A. Guerrero, J. Bisquert, *J. Electroanalytical Chem.* 668 (2012) 119-125
- [46] M. F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, Y. Kubota, A. Fujishima, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 7149-7154
- [47] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, R. De Gryse, *J. Phys. D : Appl. Phys.* (2007) 40, 1957-1965.
- [48] M. Audronis, G. Abrasonis, F. Munnik, R. Heller, P. Chapon, V. Bellido-Gonzales, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2014) 45
- [49] M. Audronis, V. Bellido-Gonzales, *Surface and Coatings Techn.* (2011) 205, 3613-3620.
- [50] B. Magyari-Köpe, S. G. Park, H.-D. Lee, Y. Nishi, *J. Mater. Sci.* (2012) 47:7498-7514
- [51] Y. Duan, N. Fu, Q. Liu, Y. Fang, X. Zhou, J. Zhang, Y. Lin, *J. Phys. Chem. C* (2012) 1, 116:8888-8893
- [52] A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, *World J. Nano Sc. Eng.* (2012) 2, 154-160
- [53] J. Langford, A. Wilson, *J. Appl. Crystallography* (1978) 11, 102-103
- [54] S. K. Mahadeva, J. Fan, A. Biswas, K. S. Sreelatha, L. Belova, K. V. Rao, *Nanomaterials* (2013) 3, 486-497
- [55] M. Gomez, E. Magnusson, E. Olsson, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, C. G. Granqvist, *Solar Energy Mat. & Solar Cells* (2000) 62, 259-263
- [56] Z. Li, L. Xing, Z. Zhang, Z. Zhang, *Ad. Mat. Sc. Eng.* (2012)
- [57] T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gomez, *J. Phys. Chem. C* (2007) 111/27, 9936
- [58] N. Kopidakis, N. R. Neale, K. Zhu, J. Va de Lagemaat, A. J. Frank, *Appl. Phys. Letters* (2005) 87/20
- [59] C.-H. Liao, C.-W. Huang, J.C.S. Wu, *Catalysis 2* (2012) 490-519.
- [60] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, H. Tributsch, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8920-8924.
- [61] A. Currao, *Chimia* 61 (2007) 815-819.
- [62] B. O'Reagan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737-740
- [63] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503-6570.
- [64] S. Takizawa, C. Perez-Bolivar, P. Anzenbacher Jr., S. Murata, *Eur. J. Inorg. Chem.* 25 (2012) 3975-3979.
- [65] P. Chowdhury, H. Gomaa, A.K. Ray, *Sustainable Nanotechnology and the Environment: Advances and Achievements*, in ACS Symposium Series (2013) Vol. 1124, Chapter 13, pp 231-266.
- [66] Y.S. Chen, C. Li, Z.H. Zeng, W.B. Wang, X.S. Wang, B.W. Zhan, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1654-1661.
- [67] C.P. Chen, X.Y. Qi, B.M. Zhou, *J. Photochem. Photobiol.* 109 (1997) 155-158.
- [68] W. Chu, K.H. Chan, C.T. Jafvert, Y.S. Chan, *Chemosphere* 69 (2007) 177-183.
- [69] M. Nilsing, S. Lunell, P. Persson, L. Ojamäe, *Surf. Sci.* 582 (2005) 49-60.
- [70] M. Nilsing, P. Persson, L. Ojamäe, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 375-380.
- [71] R. Abe, K. Hara, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 137 (2000) 63-69.
- [72] E. Arunkumar, C.C. Forbes, B.D. Smith, *Eur. J. Org. Chem.* (2005) 4051-4059.
- [73] A.C. Khazraji, S. Hotchandani, S. Das, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4693-4700.
- [74] D.K. Smith, *Chem. Commun.* (1999) 1685-1686.

- [75] F. Cacialli, J.S. Wilson, J.J. Michels, C. Daniel, C. Silva, R.H. Friend, N. Severin, P. Samori, J.P. Rabe, M.J. O'Connell, P.N. Taylor, H.L. Anderson, *Nat. Mater.* 1 (2002) 160-164.
- [76] S.V. Manorama, K. Madhusudan Reddy, C.V. Gopal Reddy, S. Narayanan, P. Rajesh Raja, P.R. Chatterji, *J. Phys. Chem. Solids* 63 (2002) 135-143.
- [77] H. Hata, S. Kubo, Y. Kobayashi, T.E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 3064-3065.
- [78] K.S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H.J. Griesser, *Plasma Process. Polym.* 3 (2006) 392-418.
- [79] N. Inagaki, *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerisation*, Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, Basel (1996).
- [80] B. Finke, K. Schröder, A. Ohl, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) S70-S74.
- [81] F. Hempel, H. Steffen, B. Busse, B. Finke, J. B. Nebe, A. Quade, H. Rebl, C. Bergemann, K.D. Weltmann, K. Schröder, *Biomedical Engineering – Frontiers and Challenges*, Ed. R. Fazel-Rezai, InTech-Open Access Publisher (2011) 297-318.
- [82] B. Finke, F. Lüthen, K. Schröder, B. Nebe, J. Rychly, A. Ohl, 18th International Symposium on Plasma Chemistry, ISPC18 (2007), Kyoto, Japan, ISBN 978-4-9903773-3-5.
- [83] J. Friedrich, G. Kühn, R. Mix, A. Fritz, A. Schönhals, *J. Adhes. Sci. Technol.* 17 (2003) 1591-1618.
- [84] A. Choukourov, H. Biedermann, D. Slavinska, L. Hanley, A. Grinevich, H. Boldryeva, A. Mackova, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23086-23095.
- [85] S. Lucas, G. Genard, C. Michiels, B. Masereel, O. Feron, B. Gallez, T. Vander Borght, N. Moreau, *NIM Phys. Res. B* 266 (2008) 2494-2497.
- [86] M. Ryan, *Platinum Metals Review* 53 (2009) 216-218.
- [87] J.B. Waern, C. Desmarests, L.-M. Chamoreau, H. Amouri, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 3340-3348.
- [88] F. Gärtner, S. Denurra, S. Losse, A. Neubauer, A. Boddien, A. Gopinathan, A. Spannenberg, H. Junge, S. Lochbrunner, M. Blug, S. Hoch, J. Busse, S. Gladiali, M. Beller, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 3220-3225.
- [89] G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnick, P. P. Kirsch, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4947-4954.
- [90] W. Jiang, Y. Gao, Y. Sun, F. Ding, Y. Xu, Z. Bian, F. Li, J. Bian, C. Huang, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 3252-3260.
- [91] F. Gärtner, D. Cozzula, S. Losse, A. Boddien, G. Anilkumar, H. Junge, T. Schulz, N. Marquet, A. Spannenberg, S. Gladiali, M. Beller, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 6998-7006.
- [92] Z.-S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 1381-1389.
- [93] M. Abrahamsson, P.G. Johansson, S. Ardo, A. Kopecky, E. Galoppini, G.J. Meyer, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 1725-1728.
- [94] C.C. Clark, G.J. Meyer, Q. Wei, E. Galoppini, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11044-11046.
- [95] I. Dékány, L. Turi, E. Tombácz, *Langmuir* 11 (1995) 2285-2292.
- [96] S. Papp, J. Szel, A. Oszko, I. Dékány, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1674-1685.
- [97] A. Veres, L. Janovak, T. Bujdosó, T. Rica, E. Fodor, S. Tallósy, N. Buzás, I. Dékány, E. Nagy, *J. Adv. Oxidation Techn.* 15 (2012) 1, 205-216.
- [98] S. Valencia, J. Miguel Marin, G. Restrepo, *The Open Materials Science Journal* 4 (2010) 9-14.

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Projektarbeiten wurden in enger Zusammenarbeit und unter Austausch von Proben und experimentellen Daten mit anderen Stellen durchgeführt. Sehr intensiv wurde an der Thematik Polymer-Kapselung zur Farbstoffanbindung an Halbleitern zusammen mit dem Partner Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT Rostock), Arbeitsgruppen Rosental und Junge, gearbeitet. Hierzu wurden Ru-, Ir- und Cu-basierende Farbstoffe durch das LIKAT synthetisiert. Diese wurden am INP mittels plasma-gestütztem Polymerabscheidungsverfahren auf TiO₂-Nanopulvern und immobilisierten TiO₂-Schichten durch eine Polyallylamin-Kapselung fixiert. Die Polyallylamin-Kapselung wurde außerdem für das LIKAT auf kommerzielle Graphitkomposite als potentielle Elektrode für die Kathodenreaktion abgeschieden. Die optische, mikrostrukturelle und elektrochemische Charakterisierung der polymer-gekapselten Proben erfolgte am INP, die Experimente zur photokatalytischen Wasserstoffentwicklung wurden am LIKAT durchgeführt. Desweiteren hat das INP für das LIKAT mehrere Serien von TiO₂- und WO₃-Halbleiterschichten auf TCO synthetisiert und dem LIKAT für weiterführende Forschungsarbeiten zur Verfügung gestellt. Ein weiterer wichtiger Aspekt in der Zusammenarbeit war die lokale Nano- und Kristallstrukturaufklärung von am INP mittels Physical vapour Deposition (PVD) abgeschiedener Halbleiterschichten durch High Resolution Transition Electron Microscopy (HRTEM) am LIKAT. Die erfolgreiche Zusammenarbeit zwischen LIKAT und INP im Rahmen des L2H-Projektes wird zum jetzigen Zeitpunkt der Berichtserstattung durch insgesamt fünf gemeinsame, bereits publizierte Veröffentlichungen belegt (siehe II.6).

Eine weitere Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes bestand mit dem Helmholtz Zentrum Berlin (HZB), Arbeitsgruppe Schedel-Niedrig, zur Thematik der Synthese von immobilisierten Kohlenstoffnitridschichten. Für diese Zusammenarbeit hat das INP an der Entwicklung eines neuen PVD-Prozesses für das Sputtern von C₃N₄ gearbeitet. Das HZB hat hierbei die chemische Synthese von C₃N₄-Pulver für die Herstellung eines stöchiometrischen Targets durchgeführt. Dieses wurde für den ersten Schicht-Syntheseansatz am INP für die Durchführung des PVD-Prozesses eingesetzt. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften und die photoelektrochemische Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten wurde am HZB durchgeführt. Für einen zweiten Syntheseansatz wurde am INP ein reaktiver Sputterprozess unter Verwendung eines Graphittarget durchgeführt, wobei wiederum eine enge Zusammenarbeit mit dem HZB bei der optischen, strukturellen und photoelektrochemischen Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten bestand. Ein

resultierendes gemeinsames Paper zu den Ergebnissen dieser Kollaboration ist derzeit in Arbeit.

Eine weitere enge Zusammenarbeit bestand mit der Technischen Universität Berlin (TUB), Arbeitsgruppe Thomas, zur Thematik der Synthese von WO_3 -beladenen C_3N_4 -Pulver. Hier führte das INP einen PVD-Prozess zur reaktiven Abscheidung von WO_3 -Nanopartikeln auf an der TUB chemisch-synthetisierten C_3N_4 -Pulvern durch. Die strukturelle und photokatalytische Charakterisierung der WO_3 -beladenen C_3N_4 -Pulver erfolgte durch die TUB. Eine Publizierung der Ergebnisse dieser Zusammenarbeit ist im Laufe diesen Jahres geplant.

Im Rahmen des L2H-Projektes wurde eine internationale Zusammenarbeit mit Dr. Kosei Ueno von der Hokkaido Universität in Japan initiiert. Diese wurde zunächst durch einen Probenaustausch von am INP synthetisierten Photokatalysatoren, nachfolgend durch einen 3-wöchigen Forschungsaufenthalt einer Doktorandin am INP aus dem Themenfeld des L2H-Projektes, Frau Sandra Peglow, intensiviert. Die Zusammenarbeit ist derzeit weiter aktiv und eine gemeinsame Veröffentlichung ist im Laufe diesen Jahres geplant.

II Eingehende Darstellung

II.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnis im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Teilprojekt 2

WB-1: Konzeption und Inbetriebnahme eine Vakuumrezipienten

WB-1.1: Konzeption, Beschaffung

Ein ein Vakuumrezipient für die plasma-gestützte Synthese von farbstoffsensitivierten Halbleiterschichten wurde konzipiert, Abb. 1. Die Konzeption des Reaktordesigns entsprach den notwendigen experimentellen Anforderungen, indem folgende Kriterien adressiert wurden:

- PECVD/PVD Hybridprozessführung
- Duales RF-Magnetron für Co-Sputterprozesse
- Probenschleusen mit Inertgas-Zufluss
- Probengreifer für Schichten und Pulverbehälter
- Pulveragitation durch kombinierte Rotation-Vibration
- Innovatives Probenhandlingssystem für Pulverproben unter Inertgas

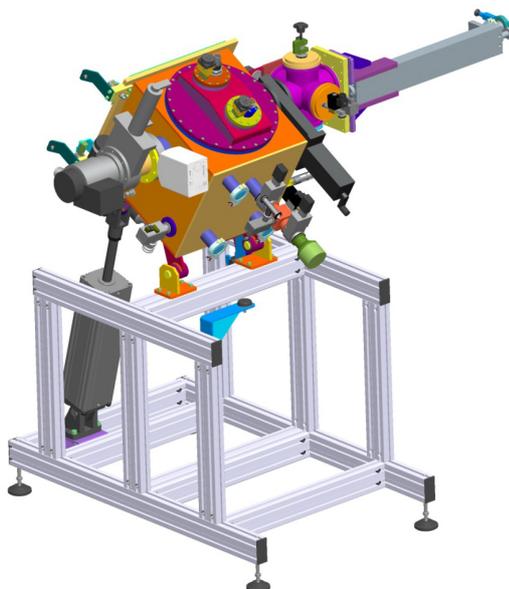


Abb. 1 Konzeption des Vakuumrezipienten für PECVD/duale PVD-Hybridprozesse an Pulvern und Schichten.

Nach erfolgreicher Konzeption wurden der Reaktor für die Konstruktion in Auftrag gegeben.

WB-1.2: In-Betriebnahme des Vakuumrezipienten

Nach erfolgreicher Konstruktion wurde der Reaktor in Betrieb genommen. Dabei ergab sich ein Problem mit dem Lärmpegel der Pulverproben-Agitation, das aber nach Modifikation des Vibrationsmechanismus verringert werden konnte, Abb. 2. Eine weitere Herausforderung war eine fehlende Probenabschirmung für aber insbesondere für Hybridprozessführung oder auch für das duale Sputtern erforderlich ist. Eine entsprechende Nachrüstung für ein optimierteres Probenhandling wurde im Verlaufe des Projektes vorgenommen.

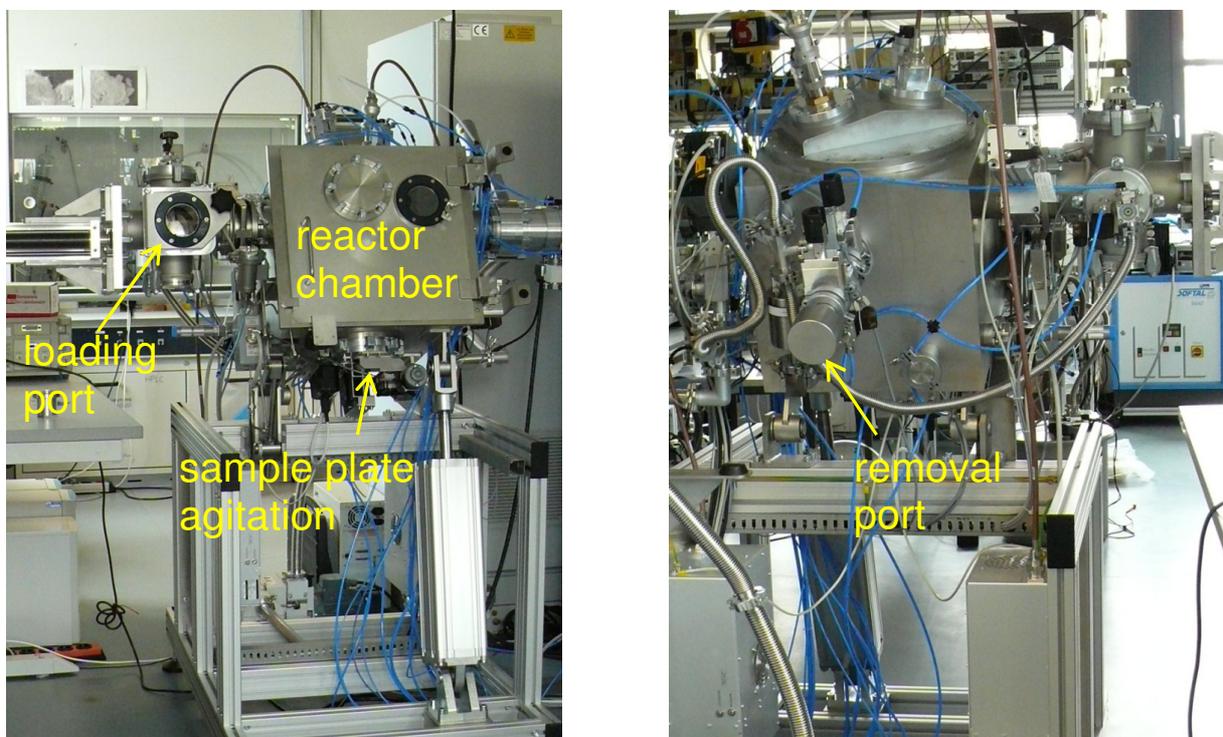


Abb. 2 In-Betriebnahme des Vakuumrezipienten

WB-2: Untersuchungen zur Plasmafixierung von Katalysatorkomponenten

WB-2.1: Einfluss von Plasmen auf Halbleitermaterialien

In diesem Arbeitspaket wurde kommerzielles TiO_2 -Pulver in Wasserstoff- und in Stickstoffhaltigen Plasmen bei verschiedenen Leistungen behandelt und die resultierenden Oberflächeneigenschaften mittels XPS und UV/Vis Spektroskopie untersucht. Dabei sollte eine plasma-gestützte Methode gefunden werden, mittels derer eine stabile und homogene Stickstoffdotierung der Sauerstoff-Gitterplätze im TiO_2 -Kristallgitter erzielt werden kann.

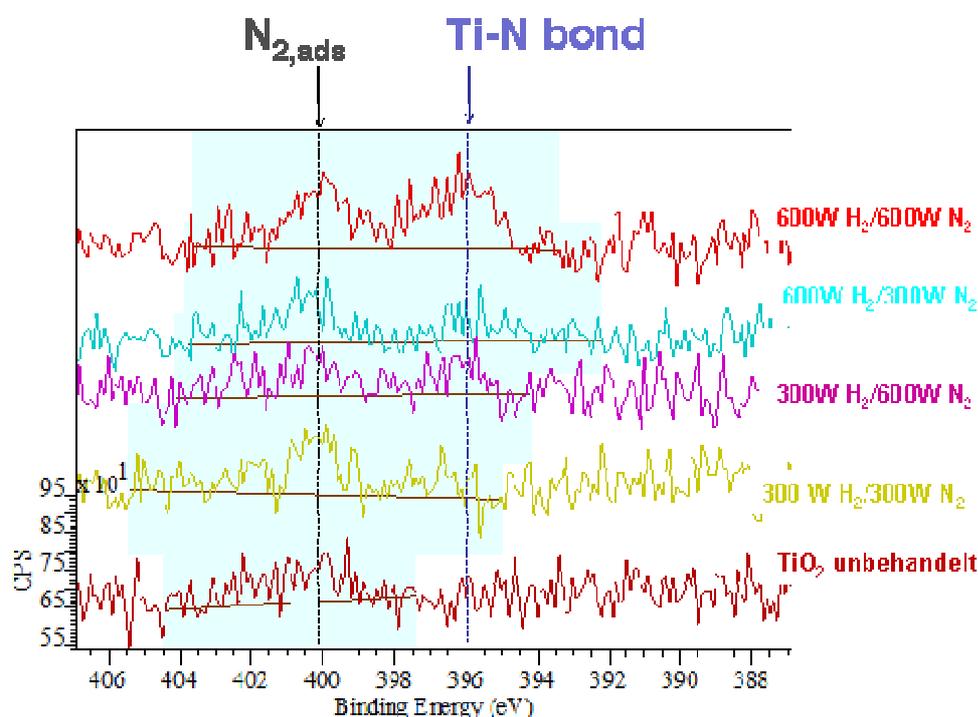


Abb. 3 XPS Analysis von N-Plasma behandelten kommerziellen TiO_2 -Pulvern: N 1s spectra.

Die XPS-Analyse der Ti-N-Bindung im N 1s Peak ergab dabei, dass eine Erhöhung der Leistung des N-Plasmas, aber auch eine größere Leistung des vorangegangenen H-Plasmaprozessschrittes den Stickstoffeinbau begünstigt. Der Stickstoffanteil konnte von 0.6% auf der Oberfläche des unbehandelten TiO_2 -Pulvers auf 1.5% im Pulver behandelt in 600W H_2 /600W N_2 -Plasmen erhöht werden. In UV/Vis-Spektren zeigte sich ebenfalls eine Abhängigkeit der diffusen Reflectance von der Plasma-Leistung, Abb. 4. Eine hohe Leistung des H_2 -Plasma resultierte hauptsächlich in eine Reduzierung der Reflectance über den gesamten Wellenlängenbereich, wogegen eine Erhöhung der Plasmaleistung des N_2 -

Plasmas zu einer zusätzlichen Absorptionbande bei $\lambda \sim 450$ nm führte. Diese zusätzliche Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich kann durch N-Dotierung der TiO_2 -Kristallstruktur hervorgerufen werden.

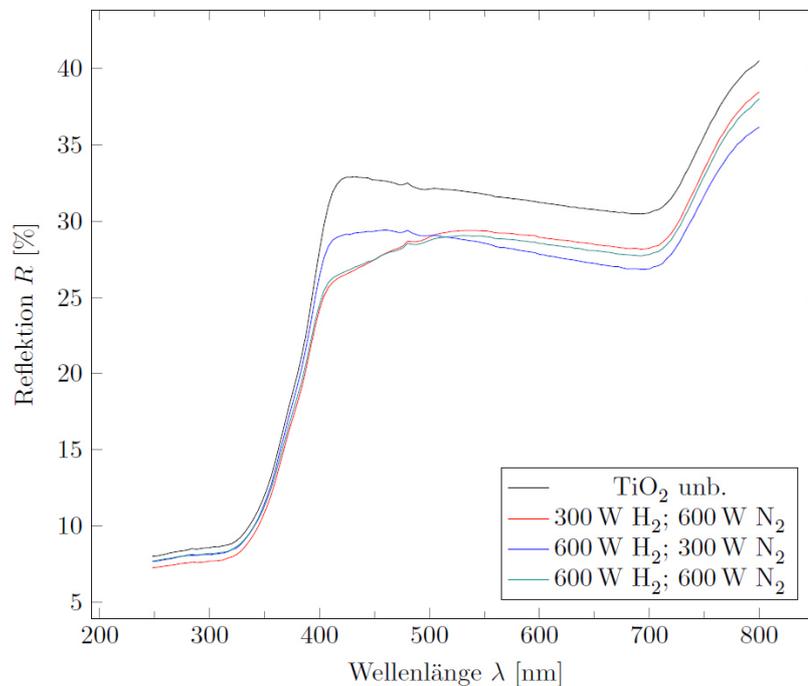


Abb.4 UV/Vis diffuse Reflectance von TiO_2 -Pulvern nach Behandlung in H_2/N_2 -Plasmen

WB-2.2: Entwicklung von Methoden zur Vorbehandlung von Halbleitermaterialien

Das Arbeitspaket WB-2.2 wurde im Verlaufe des Projektes ein wichtiger Hauptfokus. Die Rolle des halbleitenden Substrates, insbesondere dessen Phasenreinheit, Schichthomogenität und Reproduzierbarkeit der Synthesemethode gewann nicht nur für das INP, aber auch für die Projektpartner an großer Bedeutung. Erste Arbeiten wurden an kommerziellen TiO_2 -Pulvern durchgeführt, die nach einer optimierten 600W H_2 /600W N_2 -Plasmamethode mit bis zu 1.5% Stickstoff dotiert werden konnten. Nachfolgend gewannen Halbleiterschichten auf FTO-Glas an Bedeutung für die Projektarbeiten, da diese kommerziell nicht in der erforderlichen Qualität und Reproduzierbarkeit erhältlich waren. Das INP entwickelte aus dieser Notwendigkeit heraus reaktive Magnetron-Sputtermethoden zur homogenen Synthese von TiO_2 -Anatase-Schichten, TiO_2 -Rutil-Schichten, TiO_2 -Anatase-Rutil-Schichten, WO_3 -Schichten, Graphit-Schichten und Graphit- TiO_2 -Anatase-Schichten und

deren Optimierung. Die durchgeführten Arbeiten an einem neuen Sputterprozess zur Herstellung von C_3N_4 -Schichten waren leider nicht erfolgreich.

Bei der Synthese von TiO_2 -Schichten wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Zum einen wurde eine metallisch Ti-Schicht auf den FTO-Träger aufgesputtert und durch eine nachfolgende thermische Behandlung bei 400 °C zu TiO_2 oxidiert. Durch die kristallographische Orientierung des Ti-Metalls kristallisierte das TiO_2 auch bei niedrigen Temper-Temperaturen in der Rutilstruktur, Abb. 5a. Durch die hohe Dichte der initial gesputterten Metallschicht blieb die maximal mögliche Schichtdicke auf ca. 200 nm begrenzt. Bei größeren Schichtdicken war eine nachfolgende Oxidation von Ti zu TiO_2 durch den Temperprozess nur noch an der Oberfläche möglich, da der Gasaustausch in tieferen Schichtregionen nicht möglich war. In einem zweiten Ansatz wurde ein reaktiver Sputterprozess in 12% O_2/Ar -Plasma durchgeführt und weitestgehend amorphes TiO_2 entstand, das aber eine lokale Anatase-Struktur auswies. Durch ein nachfolgendes Temperregime konnte eine höhere Kristallinität der Anatase-Phase erzielt werden, Abb. 5b.

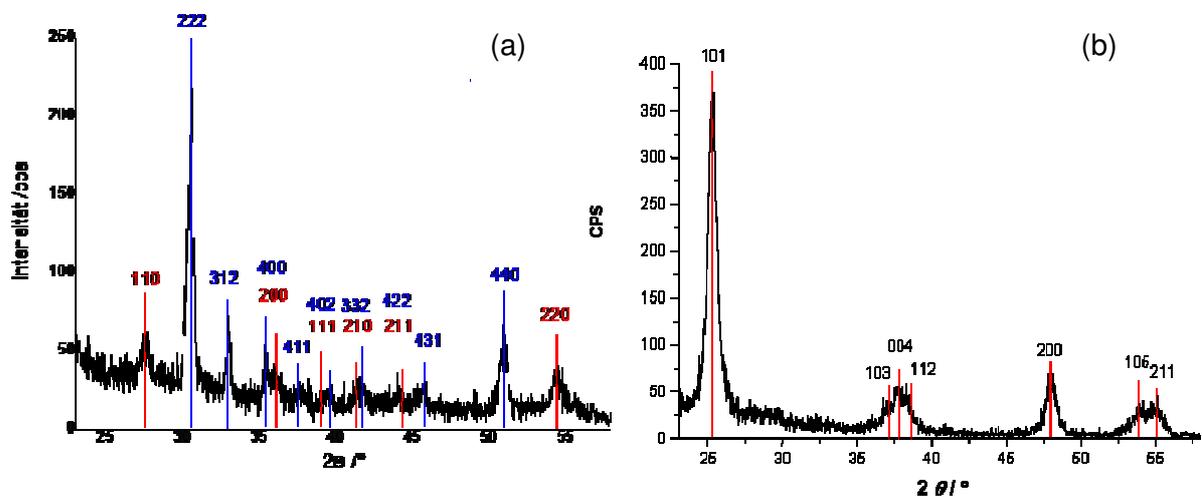


Abb.5 XRD für (a) TiO_2 -Rutil-Schicht nach dem Tempern einer gesputterten metallischen Ti-Schicht auf FTO und (b) reaktiv gesputterte und getemperte TiO_2 -Anatase-Schicht.

Die Kristallinität der TiO_2 -Anatase-Schicht hing ebenso wie die der Rutilschicht wie entscheidendem Masse von der Temperatur während des Temperprozesses ab, wie zu erwarten trat ein Kristallwachstum bei höherer Temperatur auf. Die Mikrostruktur zeigte eine

deutliche Abhängigkeit von der Schichtdicke der gesputterten Schicht. Schichtdicken von über 500nm resultierten in eine Verdichtung der säulenartigen Nanostruktur und Rissbildung, Abb. 6. Größere Schichtdicken waren deshalb auch bei reaktiv gesputterten TiO₂-Schichten nicht von Vorteil.

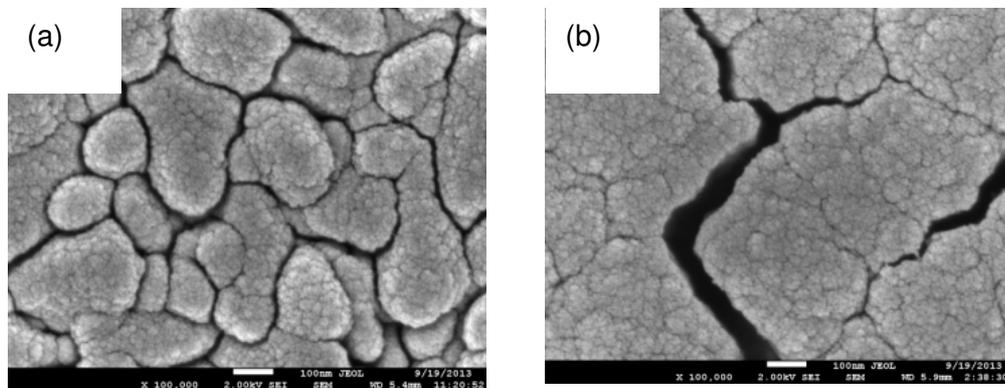


Abb.6 SEM-Aufnahmen von reaktiv-gesputterten und bei 500 °C getemperten TiO₂-Anatase-Schichten auf FTO mit zwei verschiedenen Schichtdicken: (a) 132 nm und (b) 1361 nm TiO₂.

Der Einfluss der Temper-Temperatur des TiO₂-Substrates auf die elektrochemischen Eigenschaften wurde mittels IMPS/IMVS (Intensity-Modulated-Photocurrent/Photovoltage-Spectroscopy) und Elektrodenpotentialmessungen in einem KCl-Elektrolyten ermittelt. Die Messzelle bestand aus einer kommerziellen Photoelektrochemischen Zelle (PEC, Zahner GmbH), die Illuminierung der Arbeitselektrode durch ein Quarzfenster sowie die Verwendung einer Referenzelektrode erlaubt, Abb. 7. Die Variation der Elektrodenspannung unter Illuminierung mit UV-Licht zeigt, dass die reaktiv-gesputterte TiO₂-Schicht im Vergleich zu den anderen Präparationen (Abscheidung und Tempern einer metallischen Ti-Schicht und kolloide TiO₂-Schicht) vorteilhaften Photoresponse zeigt, Abb. 8. Die IMPS/IMVS-Messungen an getemperten reaktiv-gesputterten Schicht in Abb. 9 zeigen die größte photoelektrochemische Aktivität bei einer Temperatur von 500 °C für die Tempernachbehandlung bei einer Schichtdicke von 260nm.

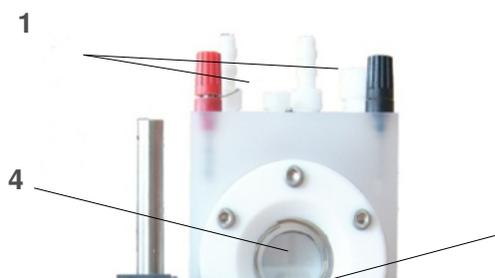


Abb.7 Kommerzielle Photoelektrische Zelle (PEC) mit **1** Gas-Einlass/Auslass, **2** Pt Ring-Gegenelektrode, **3** Si Diode, **4** Quartz-Fenster.

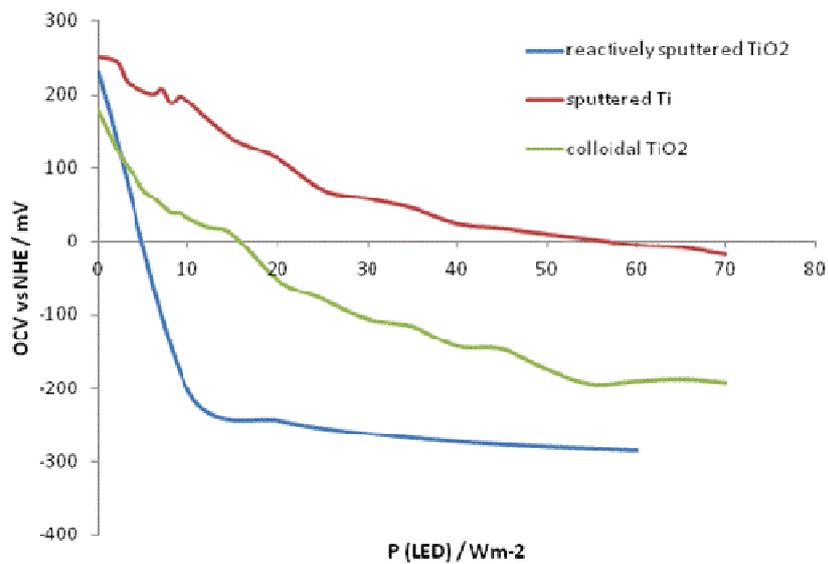


Abb.8 Elektrodenpotential in Abhängigkeit von der PVD-Methode. Vergleich mit kolloidaler Schicht.

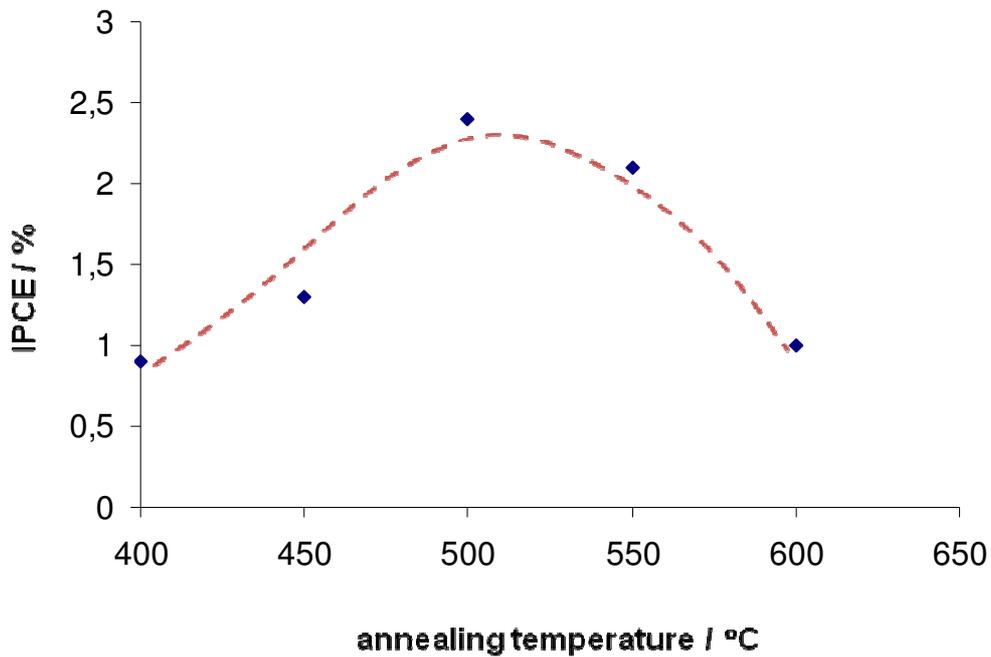


Abb.9 IPCE-Werte bei $\lambda=420$ nm für 260 nm TiO_2 -Anatase Schicht auf FTO als Funktion der Temper-Temperatur.

Für die Synthese von WO_3 -Halbleiterschichten auf FTO wurden wiederum verschiedene Methoden für den PVD-Prozess entwickelt. Zunächst wurde eine metallische W-Schicht bei verschiedenen Leistungen 150W, 300W und 450W abgeschieden und nachfolgend bei 350-500 °C in O_2 getempert. Als zweite Methode wurde ein reaktiver Sputterprozess mit einem O_2 -Anteil von 12% im Prozessgas durchgeführt, mit anschließendem Tempersschritt bei hohen Temperaturen zur Kristallisierung der WO_3 -Struktur, die resultierenden Proben, Abb. 10, wurden hinsichtlich ihrer Phasenidentizität und Kristallinität untersucht.

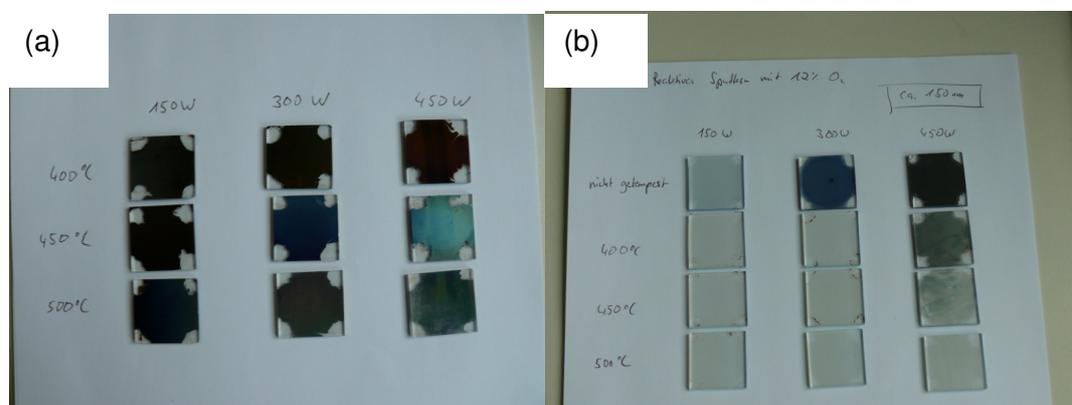


Abb.10 Colourierung von WO_x -Schichten auf FTO als Funktion der PVD- Prozessführung und der Temper-Temperatur. (a) Abscheidung einer metallischen W-Schicht und Oxidierung durch nachfolgendem Tempersschritt. (b) reaktiv-gesputtertes WO_3 mit nachfolgendem Tempern.

Die Kristallphasenbildung während des Temperns von metallischen W-Schichten hing in entscheidendem Masse von der Magnetron-Leistung für die Schichtabscheidung ab. Eine W-Metallschicht, die bei 450W abgeschieden wurde, wurde während des Temperns nahezu vollständig zu WO_3 oxidiert, wogegen die Metallschicht, die bei 150W abgeschieden wurde, auch nach dem Tempern noch signifikante metallische W-Anteile enthielt, Abb. 11. Reaktiv-gesputterte WO_x -Schichten zeigten breite Peaks im XRD, die auf das Vorhandensein von niedrig-kristallinem WO_x hinwiesen. Eine eindeutige Phasenzuordnung war auf Grund der Peakbreite nicht möglich. Nach dem Tempern kristallisierten die WO_x -Schichten als monokline WO_3 -Phase, Abb. 12.

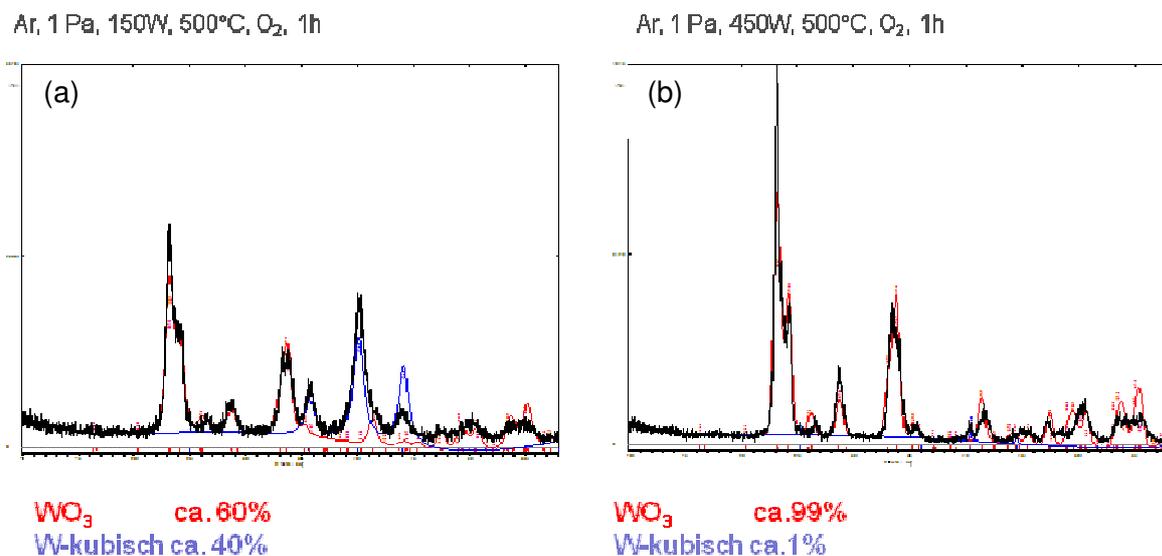


Abb.11 XRD für WO_x -Schichten auf FTO als Funktion der PVD-Prozessführung. Phasenidentitäten nach Tempersschritt bei Abscheidung einer metallischen W-Schicht bei (a) 150W und (b) 450W.

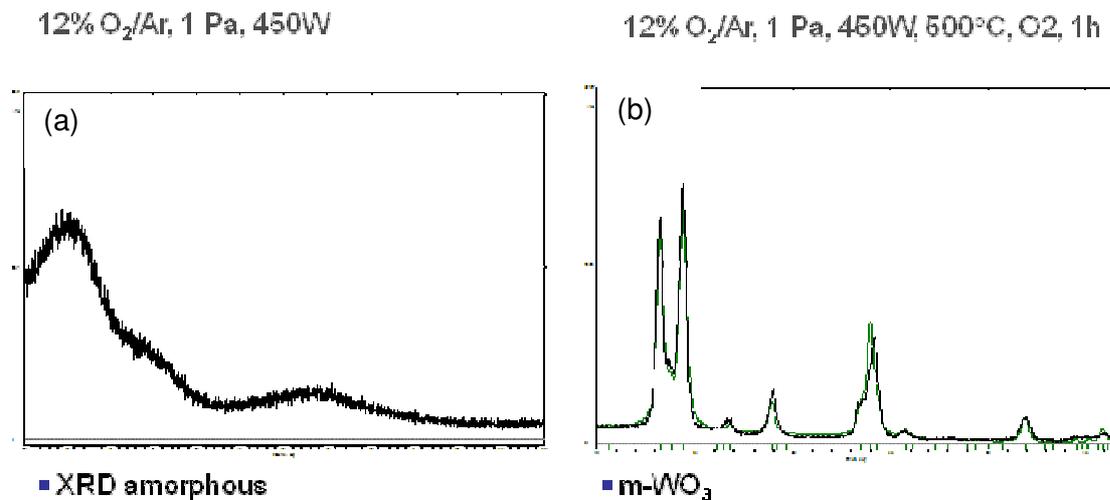


Abb.12 XRD für reaktiv-gesputterte WO_x-Schichten auf FTO. Phasenidentität in der (a) ungetemperten und (b) getemperten Probe.

Der reaktive PVD-Prozess wurde weiter optimiert, indem ein beheizbarer Probenhalter in den Reaktor eingebaut wurde, um das Tempern der bei Raumtemperatur hergestellten, weitestgehend amorphen WO₃-Schichten *in situ* vorzunehmen und den Herstellungsprozess durch Eliminierung des nachfolgenden Temperschlittes zu vereinfachen. Die Mikrostruktur der *in situ* getemperten Proben in Abb. 13a zeigt, dass die WO₃-Schichten aus Nanosäulen bestehen, die sich aus diskreten, ca. 20-30 nm großen Nanopartikeln zusammensetzen. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes während des *in situ* Tempers hatte einen signifikanten Einfluss auf die Mikrostruktur, wobei zu beobachten war, dass sich die Nanosäulen sich zu einem geschlossenen Array verdichteten, das aber nach wie vor aus diskreten Nanopartikeln besteht, Abb 13b. Die XRD-Daten zeigten in Abb. 13c demonstrieren allerdings, dass keine Änderung der niedrigen Kristallinität des WO₃ erfolgte und sehr breite Peaks auch nach dem *in situ* Tempers bei höheren pO₂ zu beobachten sind.

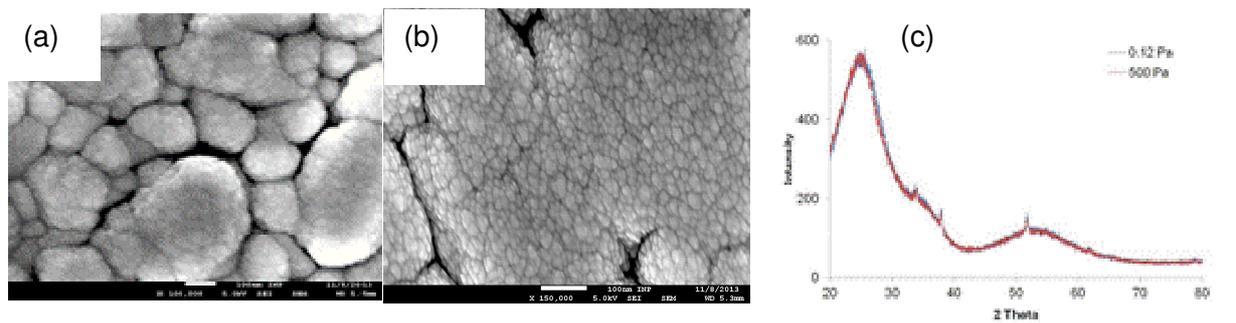


Abb. 13 SEM-Aufnahmen für gesputterte WO_3 -Schichten auf TCO, *in situ* getempert bei (a) 0.12 Pa und 500 Pa O_2/Ar . (c) XRD-Daten für gesputterte WO_3 -Schicht auf TCO, *in situ* getempert bei 400 °C bei verschiedenen $p\text{O}_2$.

Bei Proben, die nachfolgend *ex situ* getempert wurden, wurde dagegen eine hohe Kristallinität festgestellt, Abb. 14. In Abhängigkeit von der Schichtdicke und den Temperbedingungen waren in einigen Proben neben der hochkristallinen Phase noch Domänen geringerer Kristallinität vorhanden. Die XRD-Daten für die kristallinen Proben konnten in den Raumgruppen Pnmb bzw. tetragonalem P4/ncc indiziert werden, die der orthorhombischen $\beta\text{-WO}_3$ bzw. der tetragonalen $\alpha\text{-WO}_3$ -Phase entspricht. $\alpha\text{-}$ und $\beta\text{-WO}_3$ sind Hochtemperaturmodifikationen des WO_3 , und bei Raumtemperatur ist normalerweise die monokline $\gamma\text{-WO}_3$ präsent, die auch die höchste photokatalytische Aktivität unter den WO_3 -Strukturmodifikationen besitzt. Die Ausbildung der WO_3 -Hochtemperaturphasen kann, z.B. durch die Oberflächen- und Struktureigenschaften des verwendeten Substrates und durch die Synthesebedingungen während des PVD Prozesses begünstigt werden. Keine Fremdphasen, wie z.B. Magneli-Phasen, die insbesondere unter reduzierenden Synthesebedingungen zu erwarten wären, wurden mittels XRD detektiert.

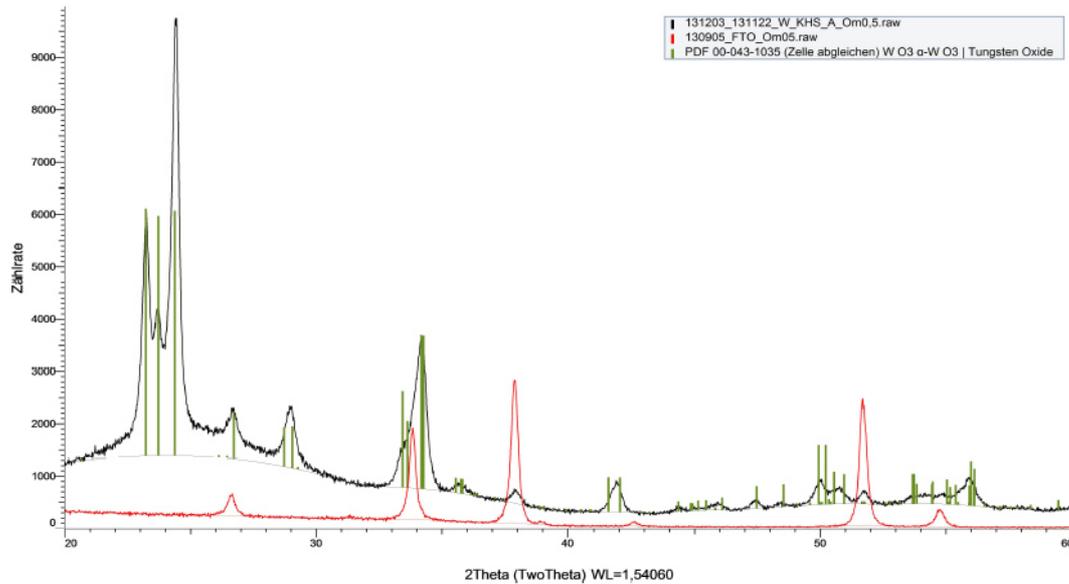


Abb. 14 XRD-Daten für gesputterte WO_3 -Schichten auf TCO, *ex situ* getempert in O_2 bei 400°C .

Von UV/Vis-Transmissionsspektren wurde für eine indirekte Bandlücke von ca. 2.8 eV berechnet, Abb. 15.

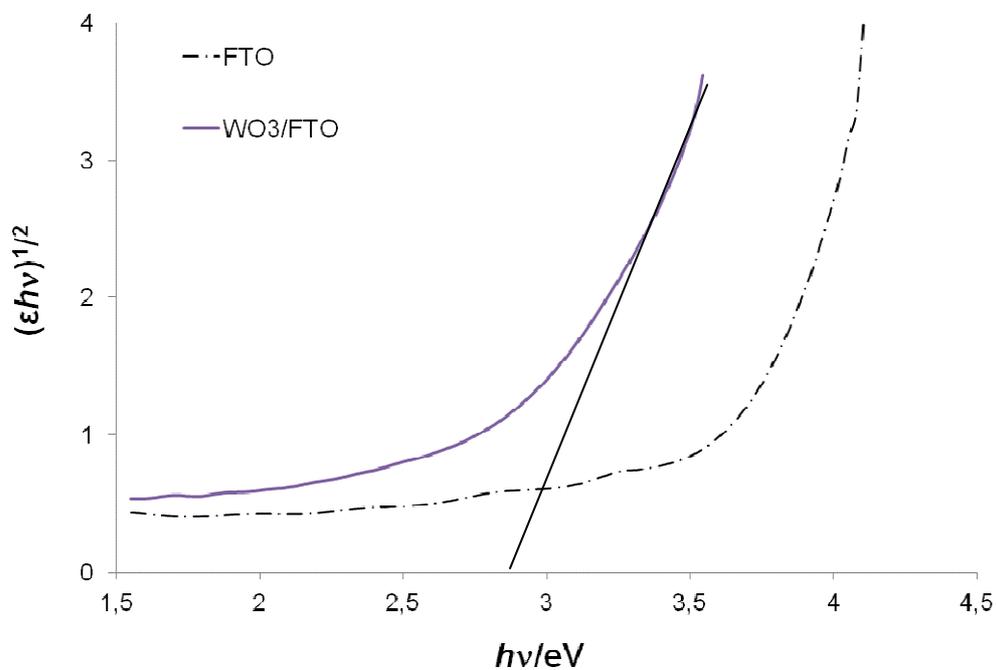


Abb. 15 Indirekte Bandlücke berechnet von UV/Vis-Spektren für gesputtertes und getempertes WO_3 auf FTO.

Photoelektrochemische Untersuchungen an den kristallinen *ex situ* getemperten WO_3 -Proben auf TCO zeigen eine photokatalytische Aktivität im UV-Bereich (375 nm, 55 Wm^{-2}) und im sichtbaren Bereich (white light, 200 Wm^{-2}), Abb. 16. Unter UV-illumination wurde ein maximaler Photostrom von $120 \mu\text{Acm}^{-2}$ gemessen, unter Weisslicht-Bestrahlung lag der maximale Photostrom bei $7.5 \mu\text{Acm}^{-2}$.

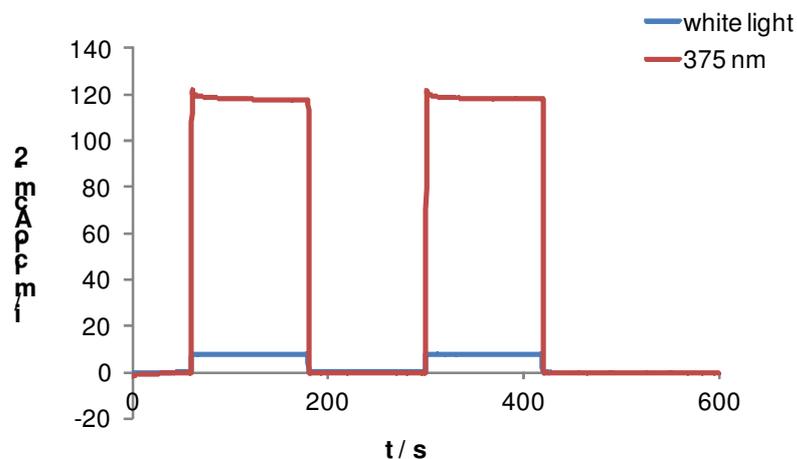


Abb. 16 Photoelektrochemische Messung des Photostroms (μAcm^{-2}) über die Zeit (s) für UV-Licht und für gesputterte WO_3 -Schichten auf TCO, *ex situ* getempert in O_2 bei 400°C .

Die IPCE-Werte wurden im $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MeOH}$ -Elektrolyten über den sichtbaren Wellenlängenbereich 430 nm bis 680 nm gemessen. Bei $\lambda = 430 \text{ nm}$ wurde unter Polarisation bei 0.8 V ein IPCE-Wert von 4% gemessen, Abb. 17.

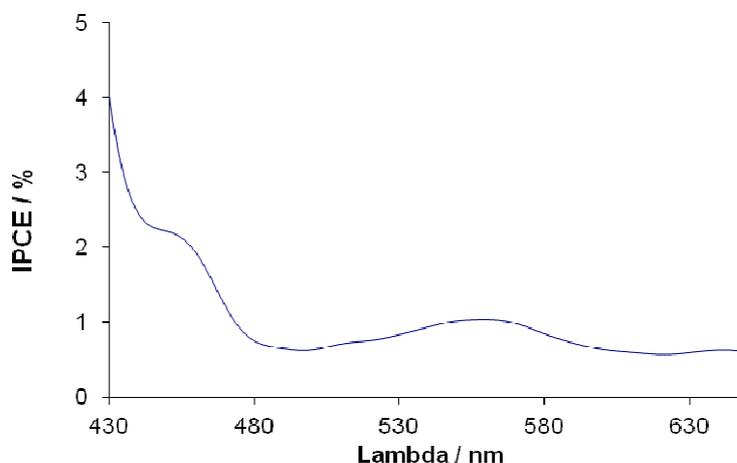


Abb. 17 (b) IPCE-Werte im sichtbaren Bereich für gesputterte WO_3 -Schichten auf TCO, *ex situ* getempert in O_2 .

WO_3 wurde ebenfalls über einen modifizierten PVD-Prozess auf vom Projektpartner TU Berlin hergestellte C_3N_4 -Pulver aufgebracht. Die strukturellen und photokatalytischen Eigenschaften der Hybridmaterialien wurden vom Projektpartner untersucht

Die Synthese von Graphitschichten als alternatives leitfähiges Substrate für Photokathoden-Katalysatoren wurde ebenfalls durch einen PVD-Prozess vorgenommen. Das RF Magnetron wurde mit einer Leistung von 50W-300W betrieben und dem Prozessgas Ar wurde ein Anteil an Stickstoff zugefügt, um eine N-Dotierung der Graphitschicht und eine höhere Korrosionsstabilität sowie bessere elektronische Leitfähigkeit der Schicht zu erzielen. Die Proben wurden nachfolgend in N_2 bei 400 °C getempert, um eine bessere Kristallinität und Haftung der Sputterschicht auf dem verwendeten Substrat (i) Glas, (ii) FTO bzw. (iii) TiO_2/FTO zu erzielen, Abb. 18a-e. Auf Glasträgern dagegen war die Schichthaftung auch nach dem Tempern unbefriedigend. Eine gute Schichthaftung konnte dagegen auf FTO erzielt werden. Die Mikrostruktur der gesputterten Schichten hing stark von der Schichtdicke ab, Abb. 19. Bei dünnen Sputterschichten war ein nahezu polymerartiges Netz erkennbar, bei größeren Schichtdicken formierten sich dagegen diskrete Graphit-Nanopartikel, die zum Teil größere kristalline Domänen aufwiesen, Abb. 19.

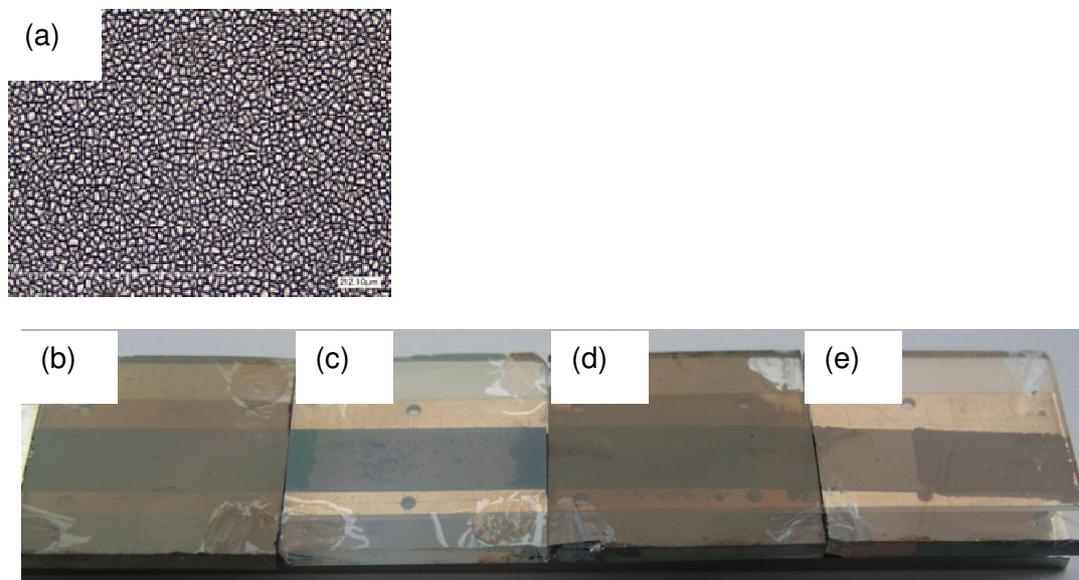


Abb. 18 Aufnahmen von N-dotierten C-Schichten mit verschiedenen Schichtdicken (b) und (c) 12 nm und (a), (d) und (e) 60 nm auf (a) Glas, (b) und (d) FTO und (c) und (e) auf TiO_2/FTO (mit Elektrodenkontaktierung an den Ecken)

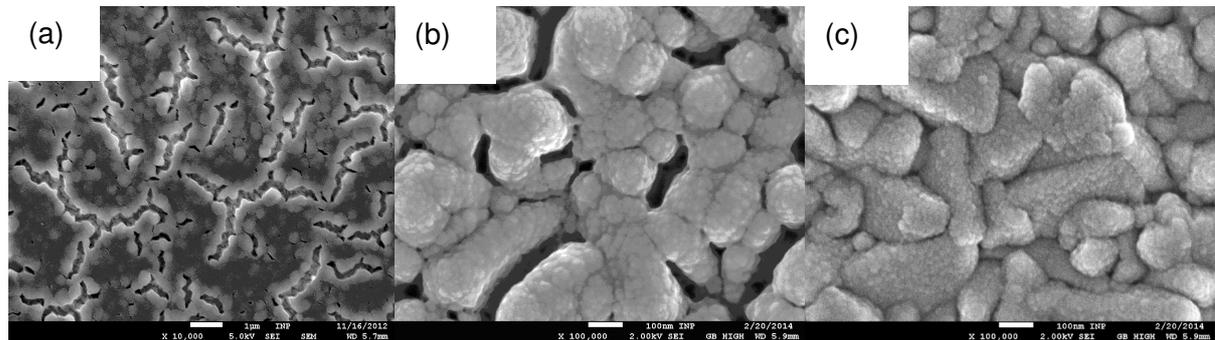


Abb. 19 SEM-Aufnahmen einer (a) 12 nm, (b) 150 nm und (c) 300 nm C-Schicht auf TCO.

TEM-Aufnahmen der Graphitschichten zeigten das Vorhandensein von kristallinen Domänen, die in der Größe sehr variierten, Abb. 20.

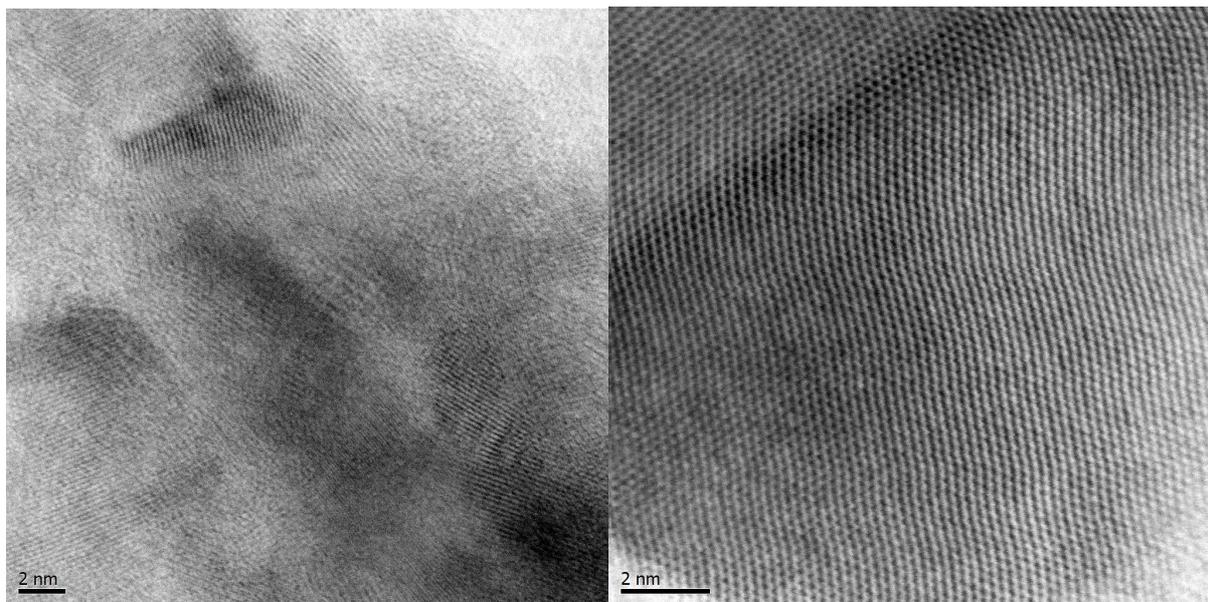


Abb. 20 HRTEM-Aufnahmen einer gesputterten und getemperten Graphitschicht auf SiN (Schichtdicke 30 nm) (TEM-Analyse M.-M. Pohl, LIKAT Rostock).

Die Graphitschichten wurden ebenfalls auf TiO_2 -Schichten aufgebracht, um Graphit/ TiO_2 -Hybridschichten zu synthetisieren, Abb. 18d und e sowie Abb. 21. Eine exzellente Haftung der Graphitschicht auf dem TiO_2 wurde erzielt. Die Graphitschicht bestand aus relativ dichten Agglomerierungen von Nanoflocken auf den TiO_2 -Nanosäulen.

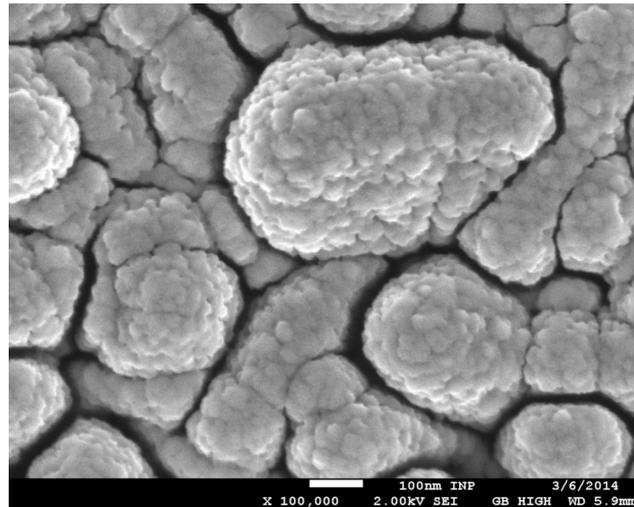
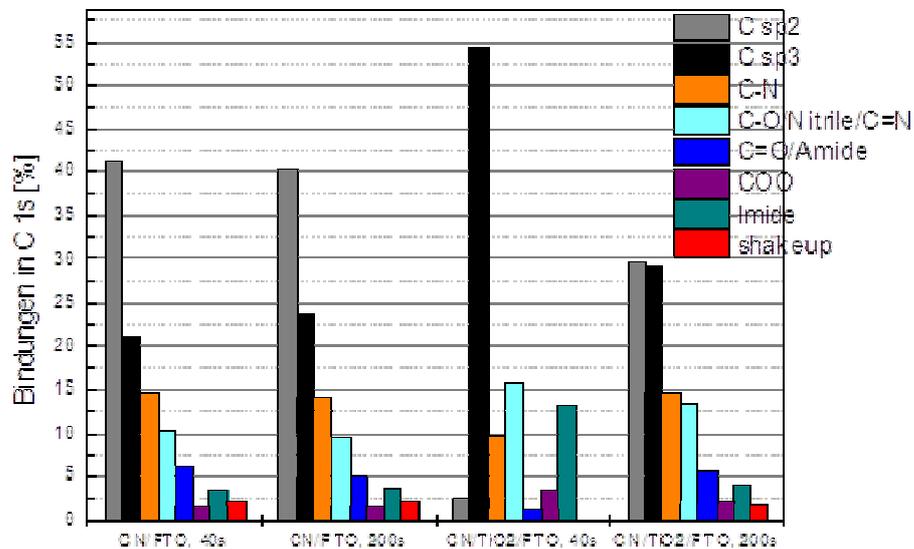


Abb. 21 SEM-Aufnahme einer 60nm Graphit/260nmTiO₂/FTO-Hybridschicht.

XPS-Messungen wurden durchgeführt, um den Hybridisierungsgrad des Oberflächenkohlenstoffs und die Stickstoff-Kohlenstoffbindung in der gesputterten Graphitschicht zu bestimmen. Dabei wurden signifikante Variationen in Abhängigkeit vom Substrat, im Falle des TiO₂/FTO-Substrates aber auch als Funktion der Schichtdicke festgestellt, Abb. 22. Am C 1s Peak konnte festgestellt werden, dass der C-N-Bindungsanteil 10-16% beträgt, der sp²-Hybridisierungsgrad ca. 30-40%. Die Graphitschichten wurden zunächst mittels Zyklischer Voltammetrie hinsichtlich ihrer Eignung als Elektrodenmaterialien untersucht, Abb. 23. Bei einem positiven Polarisationspotential von 0.8 V wurde eine Stromdichte von 3 mA gemessen, bei negativer Polarisation bei -0.4 V vs NHE, eine Stromdichte von 300 μAcm⁻². Eine schwache photokatalytische Aktivität der Graphitschicht wurde in chronoamperometrischen Messungen im UV-Licht detektiert, mit einem Photostrom von ca. 0.5 μAcm⁻² für 50 Wm⁻² LED-Leistung bei λ=375nm, Abb. 24. Graphitschichten auf TiO₂/FTO-Substraten führten zu einer Erhöhung der Stromdichte unter Polarisation, Abb. 25. Die größte Stromdichte von 200 μAcm⁻² unter negativer Polarisation bei -0.4 V vs NHE wurde bei der Probe mit einer Schichtdicke des Graphits von 34 nm auf dem TiO₂/FTO-

Substrat gemessen, bei positiver Polarisation dagegen, war die Stromdichte nur ca. 12



μAcm^{-2} .

Abb. 22 XPS Bindungsanteile in gesputterten Graphitschichten. SEM-Aufnahmen einer (a) 12 nm, (b) 150 nm und (c) 300 nm C-Schicht auf TCO.

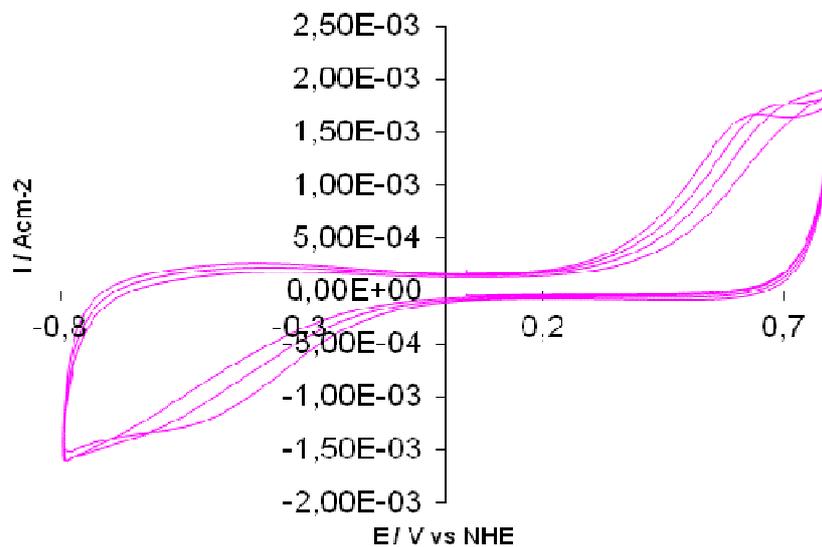


Abb. 23 Zyklovoltammogramm für eine 150 nm Graphitschicht/FTO.

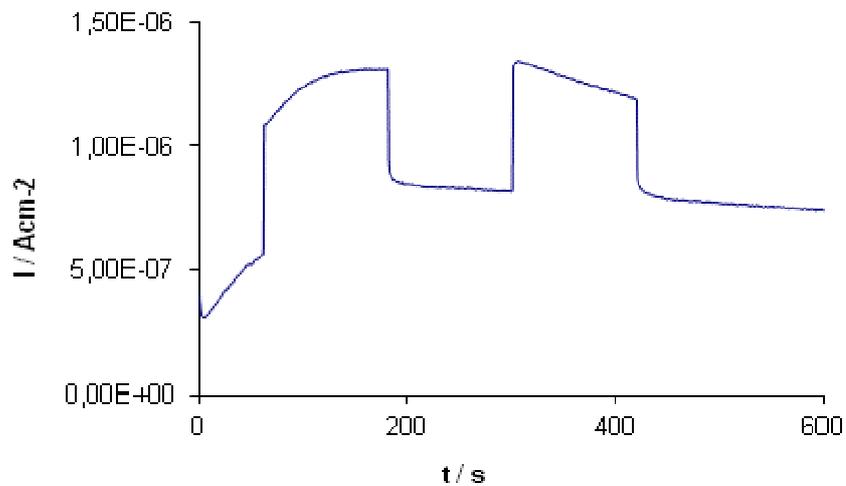


Abb. 24 Variation der Stromdichte unter UV-Illumination für eine 150 nm Graphitschicht/FTO.

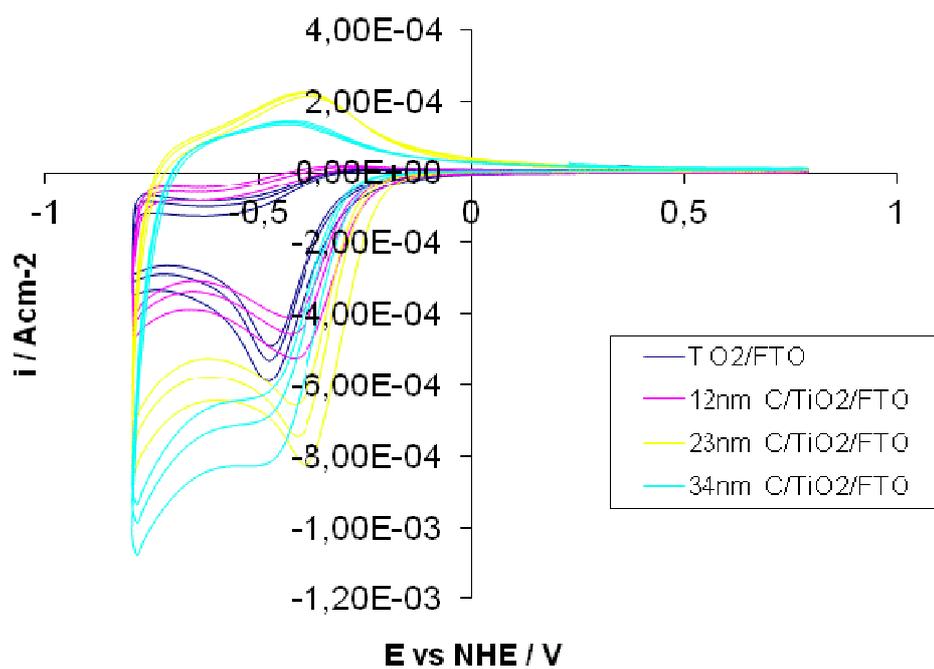


Abb. 25 Zyklovoltammogramm für verschiedene Schichtdicken von Graphit auf TiO_2/FTO .

Die photokatalytische Aktivität der Hybridschichten wurde im UV-Licht und unter Illumination mit Weißlicht ohne UV-Anteil untersucht, bei einem Elektrodenpotential von 200mV vs NHE, Abb. 24a und b. Die Photoaktivität der Proben war durch die Graphitschicht im UV-Bereich stark reduziert. Dies ist mit Wahrscheinlichkeit auf eine Abdeckung der TiO_2 -Oberfläche durch die Kohlenstoff-Schicht zurückzuführen. Im sichtbaren Bereich wurde insbesondere bei einer 12nm Graphitsschicht ein positiverer Photostrom gemessen. Bei größeren Schichtdicken war eine Reduzierung des Photostroms zu beobachten.

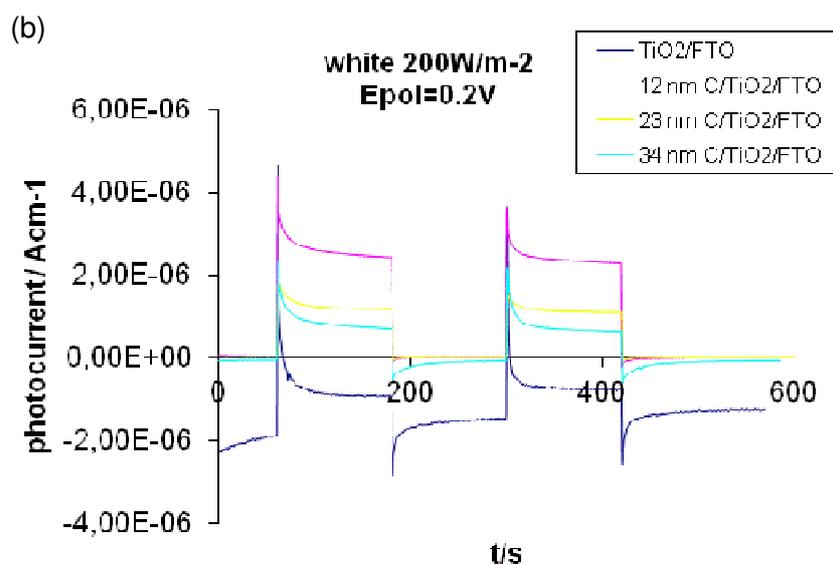
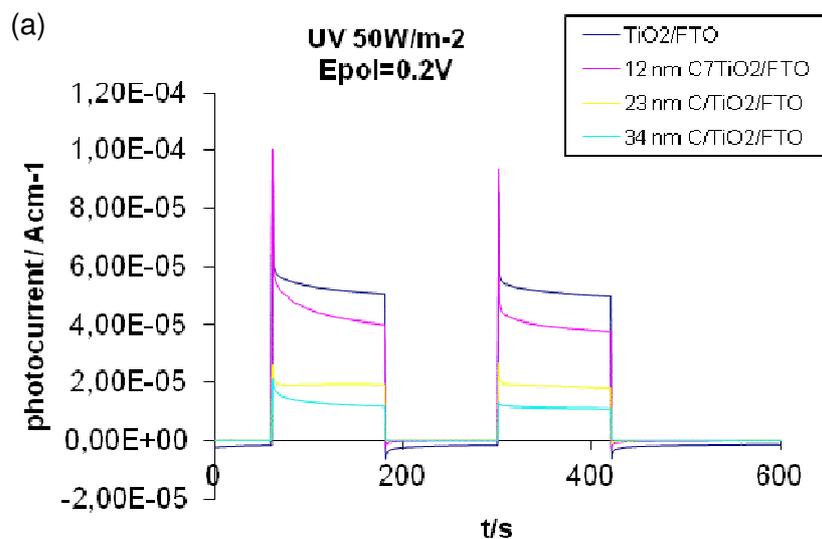


Abb. 26 Variation der Stromdichte unter (a) UV-Licht und (b) Weißlicht für verschiedene Schichtdicken von Graphit auf TiO₂/FTO.

WB-2.3: Auswahl von Liganden und orientierende Voruntersuchungen zu deren Fixierung

In einer Literaturstudie wurde u.a. polymere photochemisch aktive Materialien sowie homogene Photokatalysatoren und Sensitizer ausgewertet. Die Literaturstudie liegt in elektronischer Form als EndNote X2 – Dokument vor. Eine Anzahl von möglichen Liganden wurde hinsichtlich ihrer Eignung für die Plasmasynthese von Liganden studiert. Das Augenmerk wurde dabei auf aromatische Pyrrol- bzw. Benzenringe gerichtet, aber auch aliphatische Liganden kamen dazu in Betracht. Für eine PECVD-Abscheidung dieser Liganden wurden fünf Precursoren betrachtet: (i) Pyrrol, (ii) Anilin, (iii) Acrylsäure (iv) Allylamin und (v) Ethylen, Abb. 27.

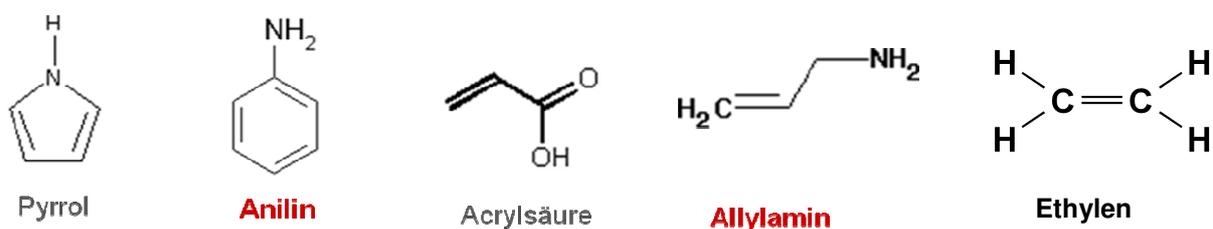


Abb. 27 Auswahl möglicher Precursoren für Ligandensynthese mittels PECVD.

Die ungesättigten Amine Pyrrol, Anilin und Allylamin wurden selektiert, da sie zusätzlich zu partiell konjugierten π -Elektronen auch Aminogruppen enthalten, die eine Bindung mit den –OH-Gruppen des Halbleitersubstrates eingehen können. Diese Eigenschaft sollte von Vorteil für eine stabile Anbindung des Liganden auf der Halbleiteroberfläche sein.

WB-2.4: Fixierung bzw. Polymerisation von festen Liganden

Allylamin und Ethylen wurden ausgewählt, um durch einen PECVD-Prozess organische Ligandengruppen auf dem Halbleiter zu erzeugen. Die Synthese von Polyallylamin-Liganden (PPAAm) auf TiO_2 wurde auf kommerziellen TiO_2 -Pulvern und auf auf FTO-Glas immobilisierten TiO_2 -Anatase-Schichten durchgeführt. Der schematische Versuchsaufbau für den PECVD-Prozesses ist in Abb. 28 zu sehen.

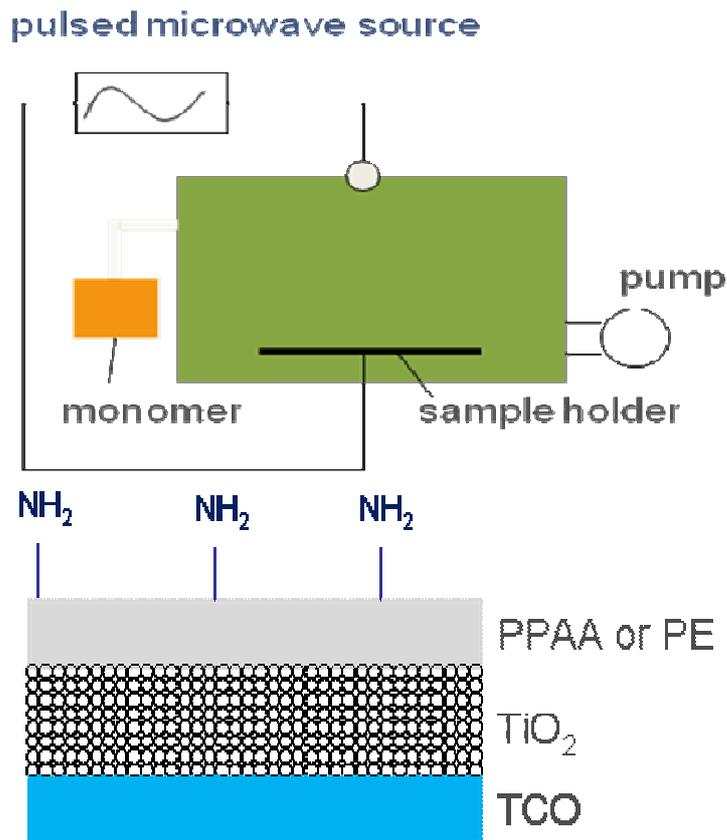
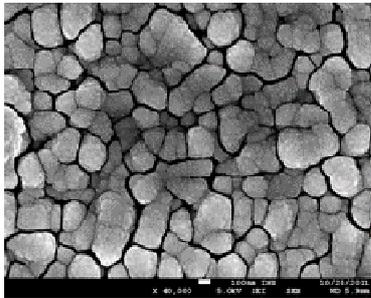


Abb. 27 Reaktor- und Probenschemata zur PECVD von organischen Liganden

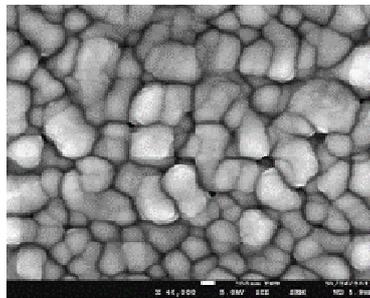
Die Mikrostruktur der PPAAm-modifizierten Halbleitermaterialien wurde zunächst mittels SEM untersucht, Abb. 28. Die PPAAm-Ligandenschicht wurde auf die immobilisierten TiO_2 -Schichten in verschiedenen Dicken aufgetragen. Für Schichtdicken über ca. 100 nm waren keine Pinholes mehr in der Ligandenschicht zu detektieren und die PPAAm-Schicht war weitestgehend kontinuierlich. Die Untersuchung von PPAAm-beschichteten TiO_2 -Pulver wurde durch die starke Agglomeration der TiO_2 -Nanopartikel erschwert. Polymerische Stränge des PPAAm in den Interpartikel-Regionen detektiert, deren Präsenz auf eine Beschichtung des Pulvers hinweist. Allerdings ist mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen,

dass die PECVD-Beschichtung der Pulver mit dem Liganden nur partiell und inhomogen erfolgte.

Sputtered nanostructured
 TiO_2 layer



TiO_2 layer coated with
plasma-polymerised
polyallylamin. PPAAm



PPAAm-coated TiO_2
nanopowder

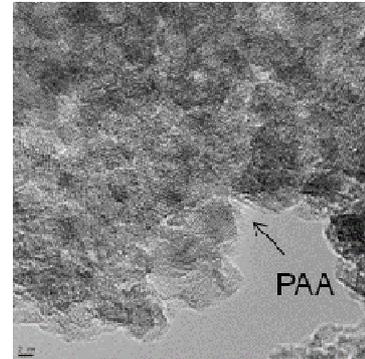


Abb. 28 SEM-Aufnahmen der Mikrostruktur der PPAAm-modifizierten Halbleitermaterialien.

Neben Polyallylamin wurden auch Polyethylen-Liganden auf dem TiO_2 -Halbleiter abgeschieden. Die Polyethylenbeschichtung wurde im NH_3 -Plasma durchgeführt, um hier ebenfalls für die Anbindung vorteilhafte NH_2 -Gruppen zu erzeugen. Die Konzentration der NH_2 -Gruppen in der resultierenden Polymerschicht wurde mittels XPS am C1s Peak ermittelt, Abb. 29, und betrug 4-5% für die Polyallylaminbeschichtung und 1-2% für Polyethylen-Liganden.

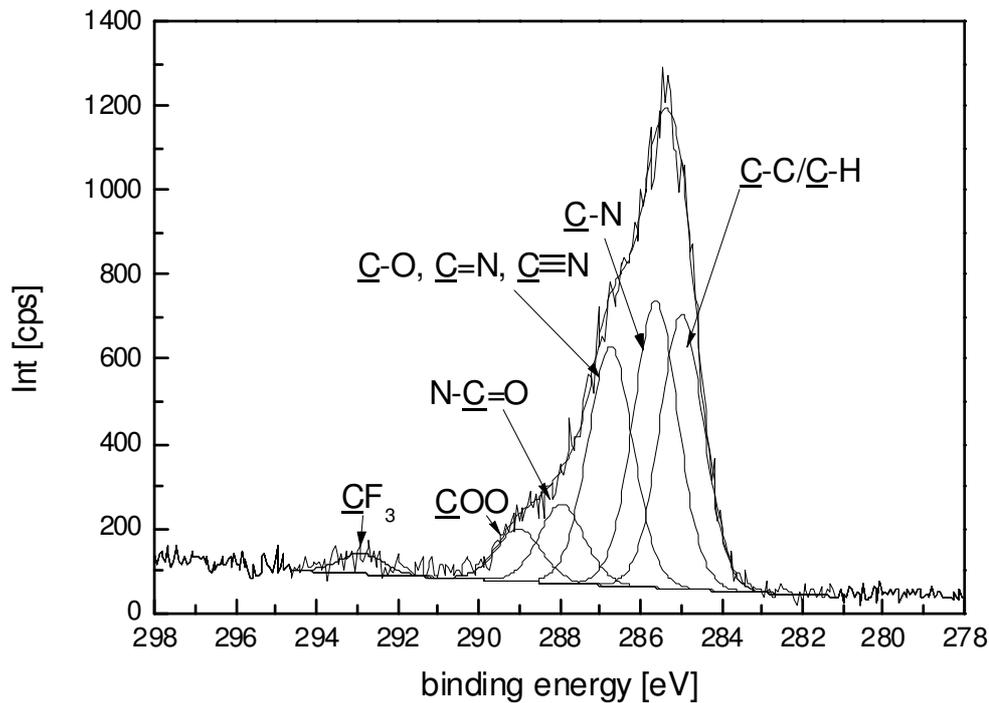


Abb. 29 XPS-Fit des C1s Peaks zur Bestimmung der Bindungsanteile.

Desweiteren wurden eine Reihe von Stabilitätstests in H₂O und Ethanol durchgeführt, um die Stabilität der Schichtanbindung auf dem Halbleitersubstrat zu untersuchen. Die Tests wurden über einen Zeitraum von 24h durchgeführt und anhand einer XPS-Analyse wurde anschließend untersucht, ob eine quantitative Delaminierung der Schicht erfolgte oder ob das Substrat noch weitestgehend abgedeckt blieb. Die Ergebnisse zeigten, dass die PPAAM-Schicht in H₂O und Ethanol über den Testzeitraum stabil war, Abb. 30. Die PE-Schicht zeigte dagegen eine quantitative Ablöste, Abb. 29. PPAAM wurde deshalb als geeignete Modell-Komponente für die Ligandensynthese ausgewählt.

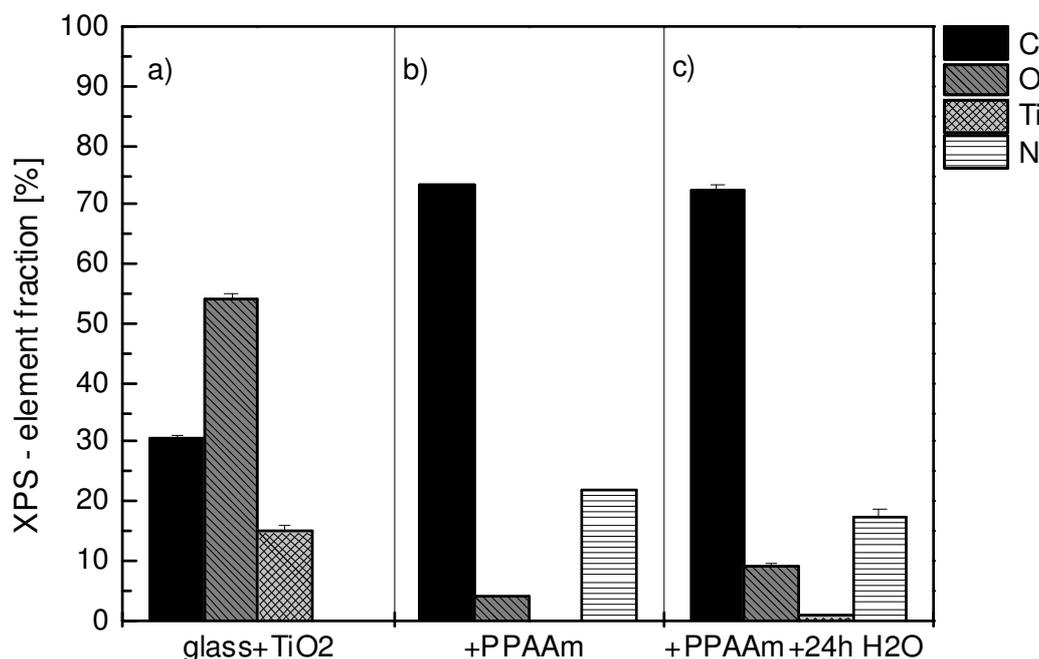


Abb. 29 XPS-Untersuchung der Schichtstabilität von PPAAm-Liganden auf TiO₂-Halbleitern in H₂O.

Die optischen Eigenschaften der PPAAm-Schicht wurden zunächst am Polymer in verschiedenen Schichtdicken auf Glas und nachfolgend auf dem TiO₂-Halbleiter untersucht, Abb. 30. Dabei wurde festgestellt, dass die Transmission der PPAAm/Glas-Probe im Wellenlängenbereich 350-500 nm durch Lichtabsorption durch die Polymerschicht reduziert ist. Dagegen besitzen die PPAAm/TiO₂/FTO-Proben ein UV/Vis-Spektrum, das eine höhere normale Transmission über den gesamten Wellenlängenbereich 350-800 nm zeigt. Diese Beobachtung kann auf einen mikrostrukturellen Effekt zurückgeführt werden. Durch das Aufbringen der PPAAm-Polymerschicht, die einen mit porösem TiO₂ vergleichbaren Brechungsindex besitzt, auf die raue Halbleiteroberfläche wird die Rauigkeit der Probe verringert und die Lichtstreuung reduziert. Dadurch erhöht sich der Anteil des normal transmittierten Lichtes.

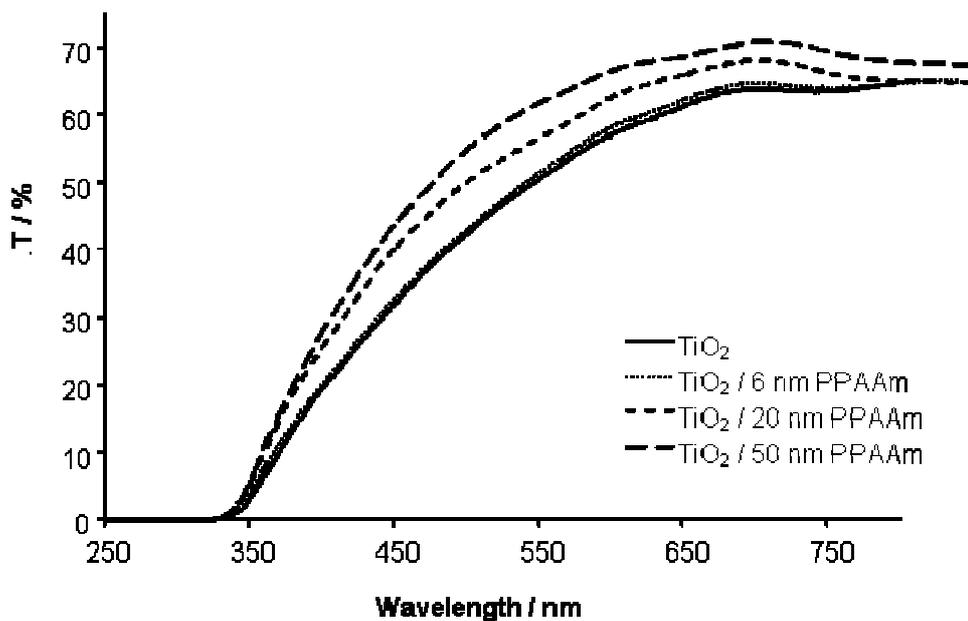
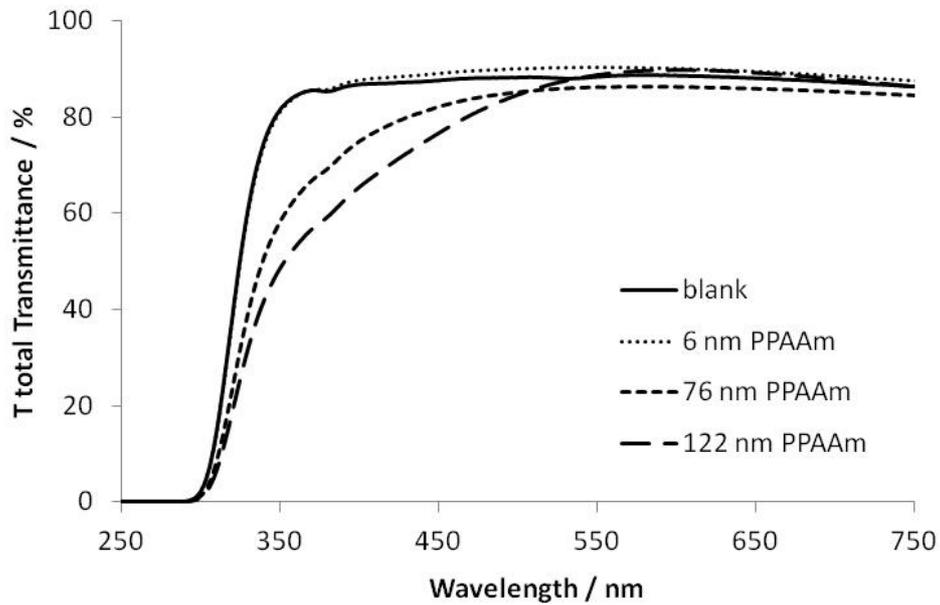


Abb. 30 UV/Vis Transmissionsspektren für Polyallylamin-Liganden auf (a) Glas und (b) TiO₂/FTO-Halbleiterelektroden.

WB-2.5: Abscheidung von flüssigen Liganden

Eine Standard-Imprägnierungsprozedur wurde entwickelt, um gelöste organische Ligandenprecursoren sowie auch metallorganische Verbindungen auf die Halbleiteroberfläche aufzubringen. Typischerweise, eine 0.3mM Lösung des Liganden in Ethanol oder Acetonitril wurde präpariert und der Halbleiter über einen Zeitraum von 24h in der Lösung imprägniert. Nach Beendigung der Imprägnierperiode wurde die Probe mit Reinswasser abgespült, um die nicht-adsorbierten Komponenten von der Oberfläche weitesgehen zu entfernen und die Probe bei ambienter Temperatur getrocknet. Desweiteren wurden Lösungen metallorganischer Verbindungen auf eine im Vorfeld Polymer-beschichtete Halbleiterschicht über die gleiche Imprägnierungsprozedur aufgebracht. Beide obigen Methode zur Abscheidung von Liganden aus Flüssigkeiten wurden im Zusammenhang mit der Fixierung von Organometallkomplexen auf Substraten verwendet, siehe WB-3.

WB-3: Fixierung von Organometallkomplexen auf Substrate

WB-3.1: Grundsatzuntersuchungen zur Veränderung von relevanten Organometallkomplexen in Plasmen

Eine Literaturstudie wurde zunächst durchgeführt, um vorige Arbeiten zur chemischen Modifikation von Organometallkomplexen durch Behandlung in Plasmen zu untersuchen. Dabei wurde festgestellt, dass insbesondere in O₂-haltigen Plasmen eine rapide Oxidation des Kohlenstoffs erfolgt. Die Literaturstudie liegt in elektronischer Form als EndNote X2 – Dokument vor.

Eine metallfreier Organometallkomplex (P01) wurde mittels Imprägnierung auf TiO₂-Halbleiterschichten aufgebracht und nachfolgend ein Versuch unternommen, den Komplex durch funktionale Anbindung im oxidativen Plasma auf der Oberfläche fester zu fixieren. Diese Arbeiten führten zu keinem Erfolg, da der Komplex durch die Plasmabehandlung zerstört wurde.

Es wurde geschlußfolgert, dass die Stabilität von bereits synthetisierten metallorganischen Verbindungen insbesondere im oxidativen Plasma stark limitiert ist. Eine Anbindung des Komplexes auf der Halbleiteroberfläche sollte also ohne Anwendung eines solchen oxidativen Plasmas erfolgen.

WB-3.2: Fixierung von adsorbtiv getägerten Organometallkomplexen

In diesem Arbeitspaket lag ein weiterer Hauptfokus der Arbeiten, insbesondere auf der Entwicklung Plasma-gestützter Methoden für die Synthese von stabilen Farbstoffsensitizer-Katalysatorstrukturen. Für die Katalysatorsysteme wurde ein neues Design entwickelt, bei dem der TiO₂ Halbleiter mit einer dünnen Polymerschicht versehen wird, welche eine relativ hohe Anzahl von Aminogruppen enthält (PPAAm). Die Aminogruppen dienen als Anker für die Fixierung des Farbstoffes durch Formation von stabilen Amidbindungen (Abb. 31).

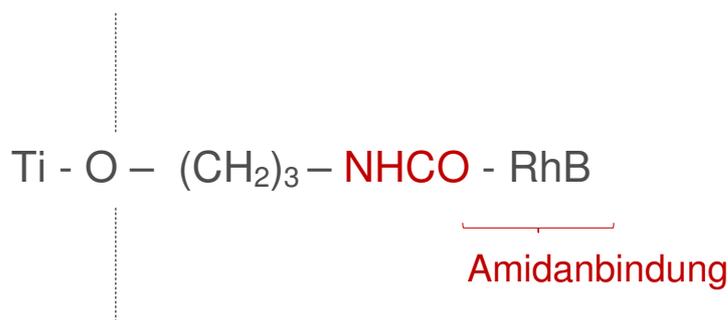


Abb. 31 Amidanbindung eines organometallischen Farbstoffes auf einem TiO₂-Halbleiter

Amidanbindungen haben eine signifikant höhere Resistenz gegen Hydrolyse in Wasser als die Esterbindungen, die in herkömmlichen farbstoffsensitivierten TiO₂-Katalysatorsystemen bestehen und eine Desorption des Farbstoffes von der TiO₂-Oberfläche kann somit reduziert oder sogar verhindert werden. Ein alternatives Katalysator-Design, das entwickelt wurde, ist die Einkapselung von herkömmlich präparierten farbstoffsensitivierten TiO₂-Katalysatoren in das Polymer, um die chemische Anbindung des Farbstoffes durch eine mechanische Einbettung zu unterstützen. Die Schemata für beide Angehensweisen sind Abb. 32 zu entnehmen.

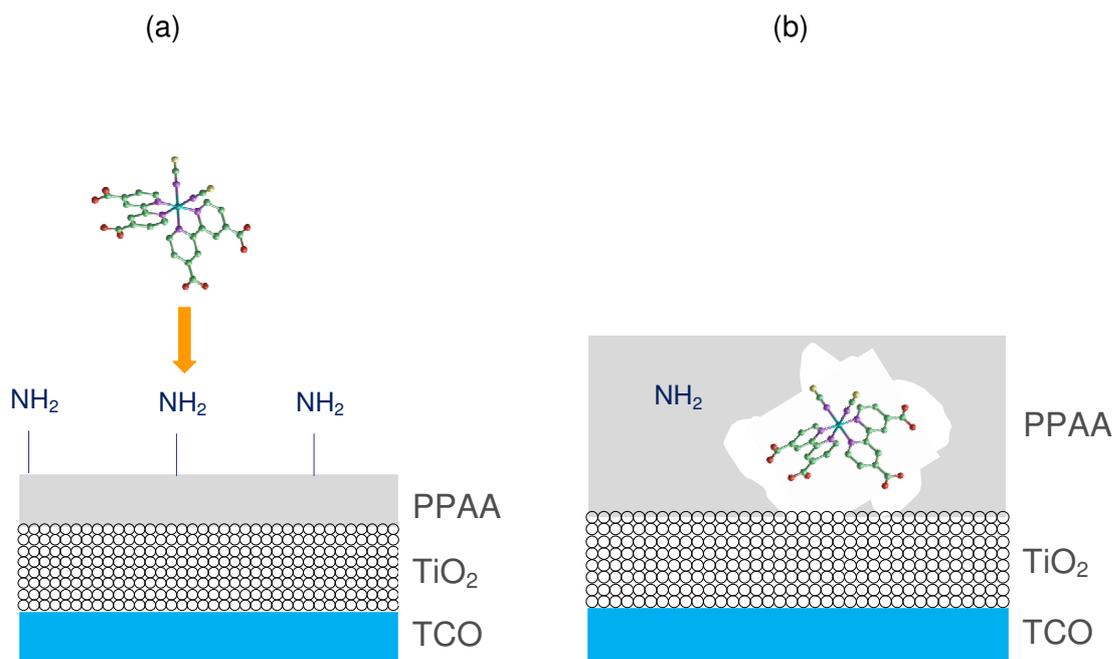


Abb. 32 Schemata für die Polymer-Anbindung eines organometallischen Farbstoffes auf einem TiO₂-Halbleiter: (a) Verankerung via Amidbindungen und (b) Polymereinkapselung.

Beide Methoden wurden angewandt, um immobilisierte TiO₂/FTO-Substrate, aber auch kommerzielle TiO₂ Anatase Pulver mit dem Katalysator zu modifizieren. Die Farbstoffanbindung erfolgte durch Naß-Imprägnierung nach der Methode, die in WB-2.5 definiert wurde, je nach Route entweder vor der Polymerabscheidung oder anschließend. Als Farbstoffe wurden Ru- und Ir-basierende metallorganische Komplexe verwendet.

Umfangreiche Arbeiten wurden für die Anbindung des kommerziellen State-of-the-Art Katalyst N3, Ru(II) (2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate)₂ (NCS)₂, Abb. 33, an TiO₂ durchgeführt. Das N3-Molekül besitzt vier Carboxylgruppen, mittels derer die Formierung einer (i) Esterbindung mit den Hydroxylgruppen an der Oberfläche des TiO₂ bzw. (ii) Amidbindung mit den Aminogruppen des Plasmapolymers PPAAm eingegangen werden kann.

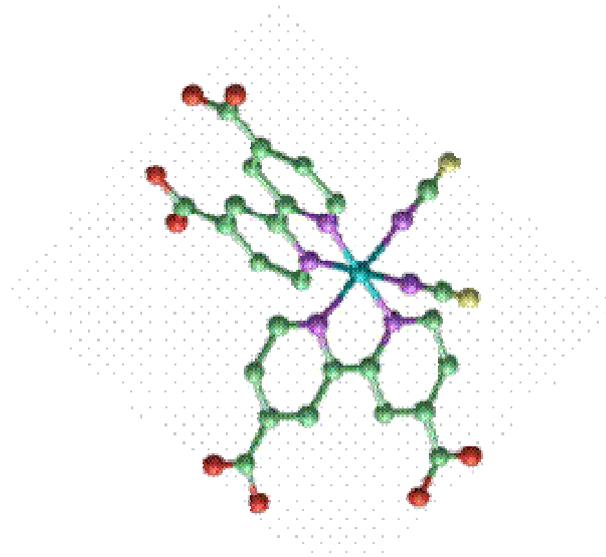


Abb. 33 Atommodell für N3, Ru(II) (λ -bipyridine-4,4'-dicarboxylate)₂ (NCS)₂: Blauer Ball - Ru Zentralatom, grüne Bälle - Kohlenstoff, rote Bälle -Sauerstoff und gelbe Bälle - Schwefel.

Untersuchungen der optischen Eigenschaften der präparierten Katalysatorstrukturen wurden mittels UV/Vis, Abb. 34, und FTIR, Abb. 35, durchgeführt. Die UV/Vis Diffuse Reflectance-Spektren zeigen in Übereinstimmung mit den Arbeiten in WP-2.4 für die PPAAm-beschichtete Katalysatorstruktur (Anatase/PPAAm) eine zusätzliche Absorptionbande im Bereich $\lambda = 350-500\text{nm}$. Bei Adsorption des Farbstoffes auf dem TiO₂-Halbleiter (Anatase/N3) ist eine charakteristische Absorptionbande bei ca. 500 nm, die der $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ Transition in N3 entspricht. Dieser Peak war in der PPAAm-Polymer-gekapselten farbstoff-sensitivierten Probe (Anatase/N3/PPAAm) bei der gleichen Wellenlänge präsent, neben zusätzlicher Absorption durch das PPAAm-Polymer bei 350-500 nm. Für die Katalysatorstruktur mit Plasma-Polymer-Ankerschicht wurde eine signifikante Rot-Verschiebung des Absorptionpeaks für N3 von 500 nm auf 530 nm beobachtet. Dieses Phänomen tritt typischerweise im Zusammenhang mit einer Deprotonierung der Carboxylgruppen des Farbstoffs auf, wodurch Agglomeration der Farbstoffmoleküle begünstigt wird und sich in Folge dessen Multimere auf der Halbleiteroberfläche formierten.

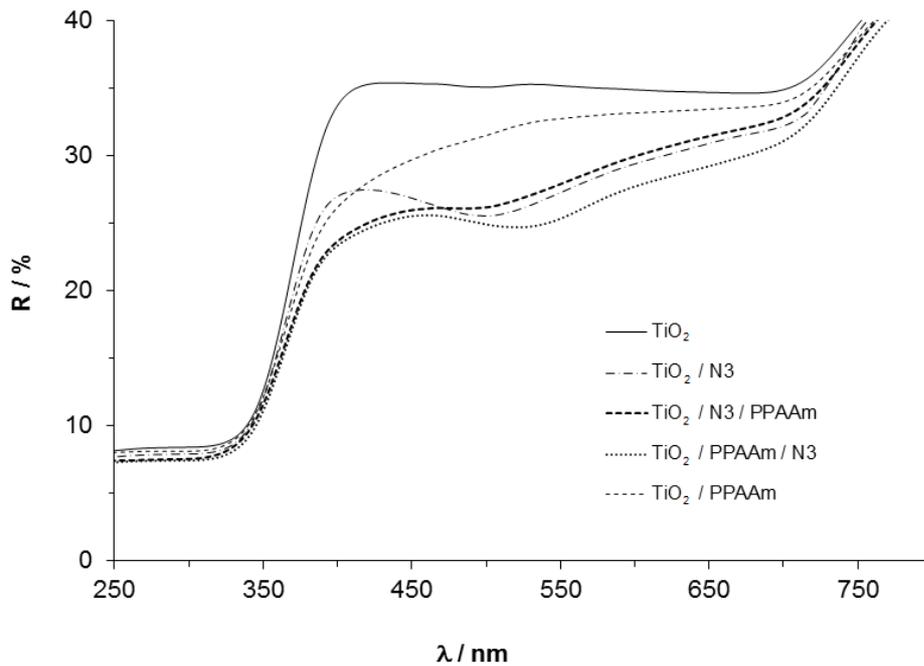


Abb. 34 UV/VIS-Diffuse Reflectance-Spektren von plasma-modifizierten TiO₂-Nanopulver mit verschiedenen Katalysatorstrukturen

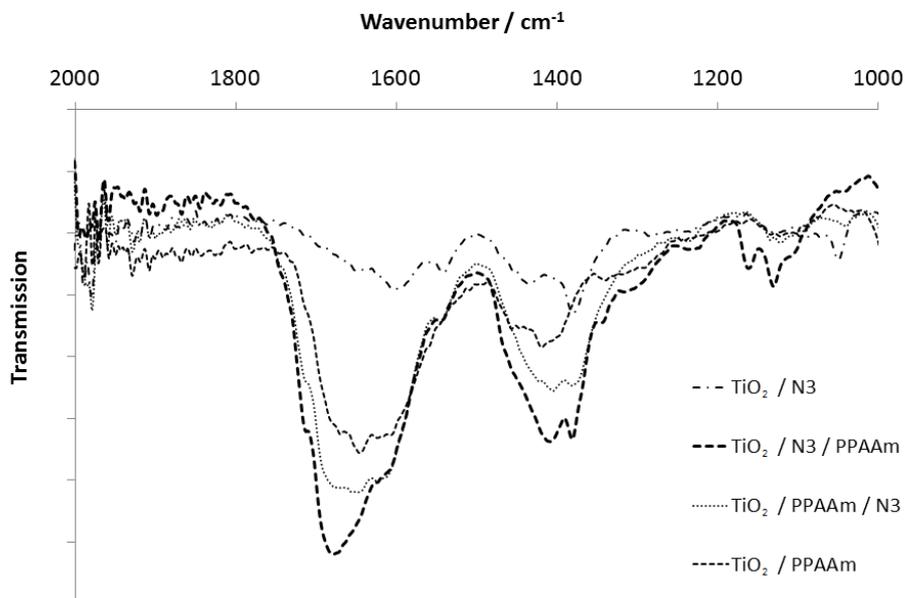


Abb. 35 FTIR-Spektren für plasma-modifizierten TiO₂-Nanopulver mit verschiedenen Katalysatorstrukturen

In den FTIR-Spektren in Abb. 35 sind für alle starke charakteristische Banden bei 1600-1720 cm^{-1} and 1370-1450 cm^{-1} zu sehen, wobei die Peakintensitäten in der Reihe $\text{TiO}_2/\text{N3} < \text{TiO}_2/\text{PPAAm} < \text{TiO}_2/\text{PPAAm}/\text{N3} < \text{TiO}_2/\text{N3}/\text{PPAAm}$ zunehmen. For $\text{TiO}_2/\text{N3}/\text{PPAAm}$ wurden zusätzliche stark ausgeprägte Bänder zwischen 1100 – 1180 cm^{-1} detektiert, die C-O stretching der Estergruppe zuzuordnen sind.

Photoelektrochemische Untersuchungen wurden an den polymer-gekapselten Katalysatorstrukturen mittels IPCE- und Photospannungsmessungen vorgenommen. Im sichtbaren Bereich zwischen $\lambda = 430$ und 630 nm wurde eine Erhöhung der Photoeffizienz für den gekapselten Katalysator im Vergleich zum ungekapselten festgestellt, Abb. 36.

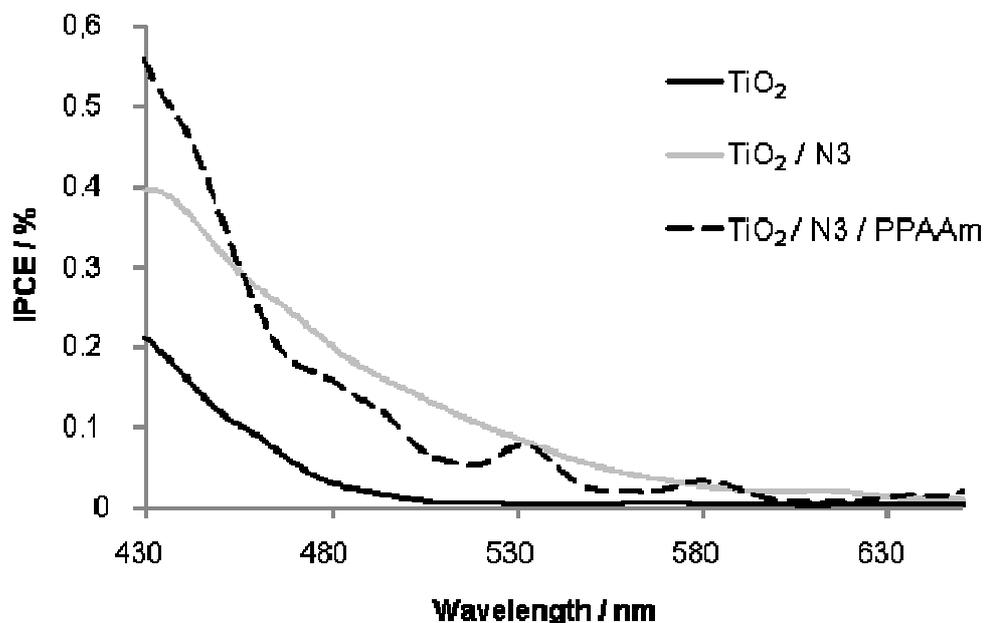


Abb. 36 IPCE-Werte für $\text{TiO}_2/\text{N3}/\text{PPAAm}$ im sichtbaren Lichtbereich.

Die lichtinduzierte Potentialänderung der Katalysatoren im sichtbaren Bereich ($\lambda=520$ nm) ist in Abb. 37a in Abhängigkeit von der LED-Leistung aufgetragen. Der Polymer-gekapselte Katalysator zeigt hier über den gemessenen Leistungsbereich 0–60 Wm^{-2} eine etwas kleinere Photospannung als der ungekapselte Katalysator. Diodenplots der Daten, Abb. 37b, zeigen einen größeren Anstieg des linearen Fits für ΔE_{OC} vs \log

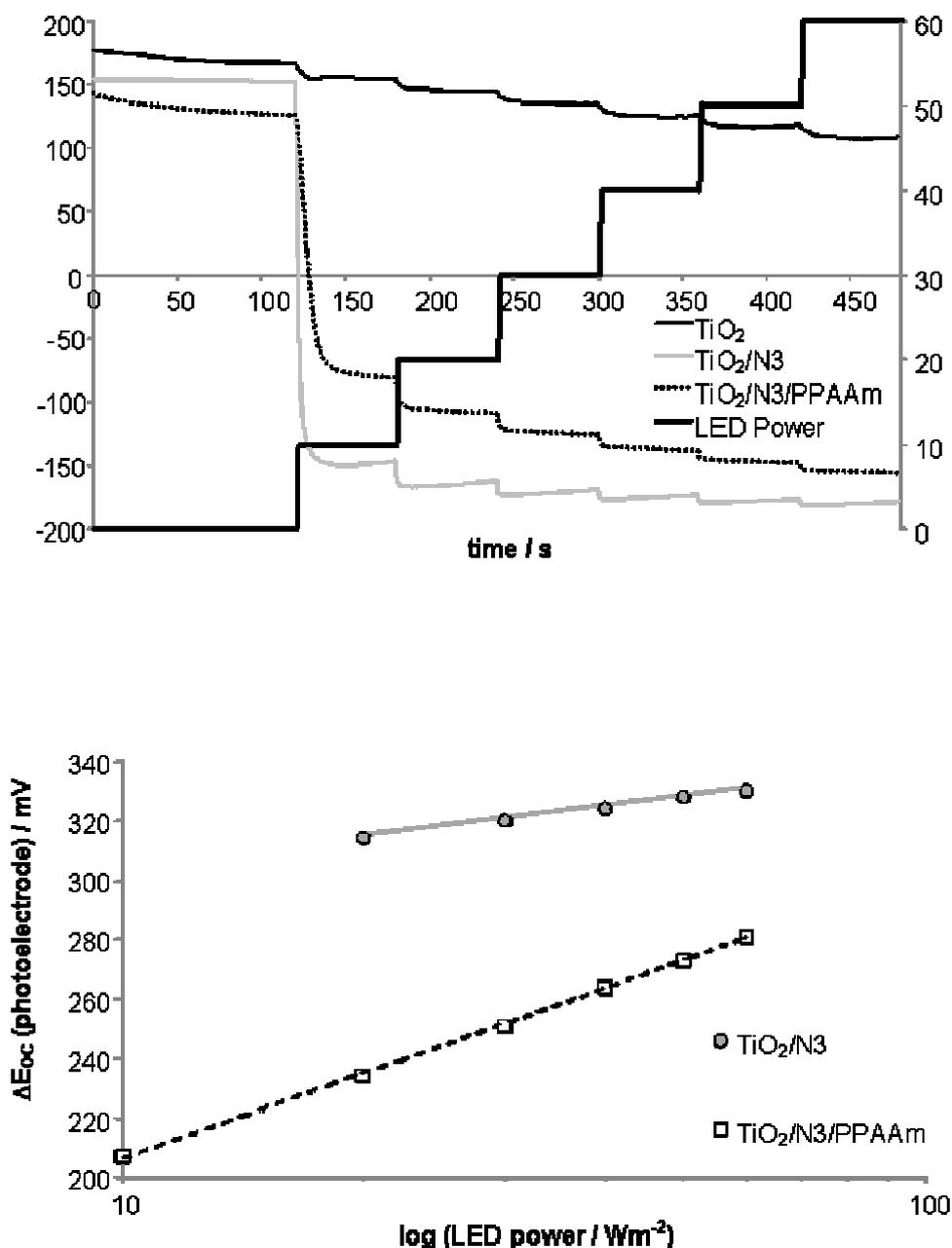


Abb. 37 (a) Elektrodenpotentiale und (b) Diodenplots für TiO₂/N3/PPAAm im sichtbaren Lichtbereich.

LED power für die Polymer-gekapselte Katalysatorstruktur im Vergleich mit der ungekapselten Probe. Aus den Anstiegen wurden die Idealitätsfaktoren i berechnet, mit $i \sim 1.6$ für die TiO₂/N3/PPAAm-Katalysatorstruktur und $i \sim 0.6$ für TiO₂/N3. Eine Erhöhung des Idealitätsfaktors wird typischerweise mit einer Verringerung der Ladungsträger-

Rekombination und Verminderung der Limitierung des Massentransportes assoziiert.

In weiteren Arbeiten wurden eine Reihe von Ir- und Ru-Komplexverbindungen, die vom Projektpartner LIKAT synthetisiert wurden, Abb. 38, mittels Plasma-Polymer auf dem Halbleiter-Nanopulver fixiert. Die resultierenden Katalysatorpulver wurden ebenfalls am LIKAT hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität für die Wasserreduktionsreaktion getestet.

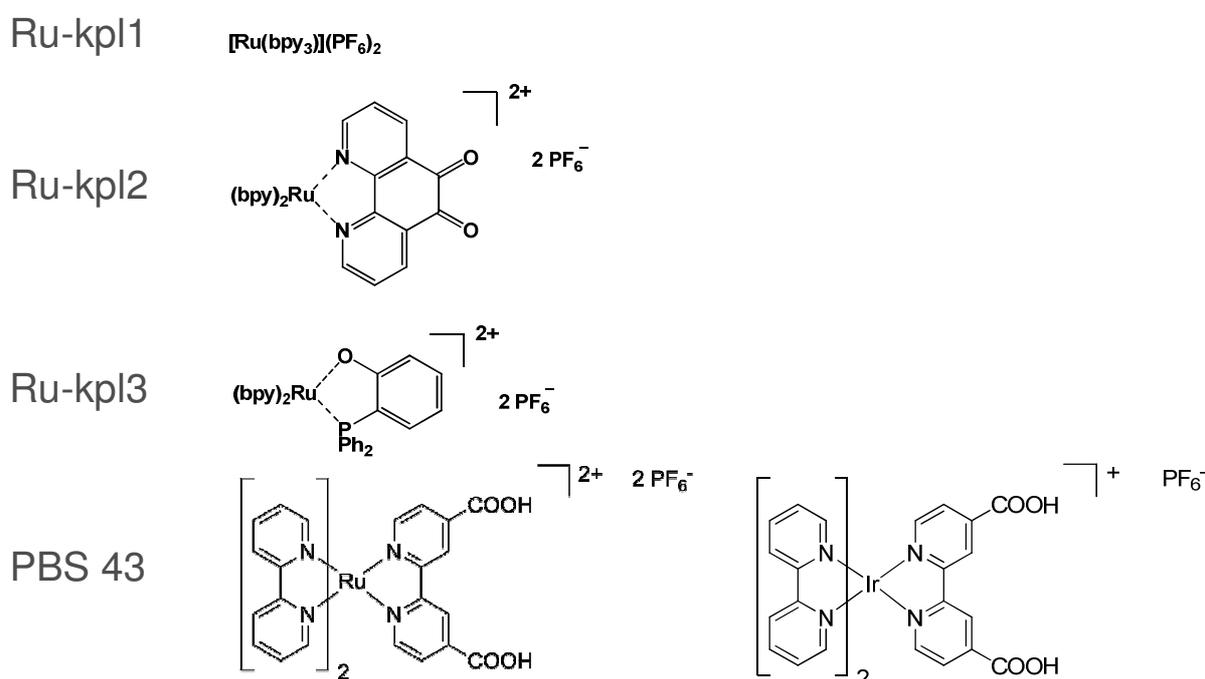
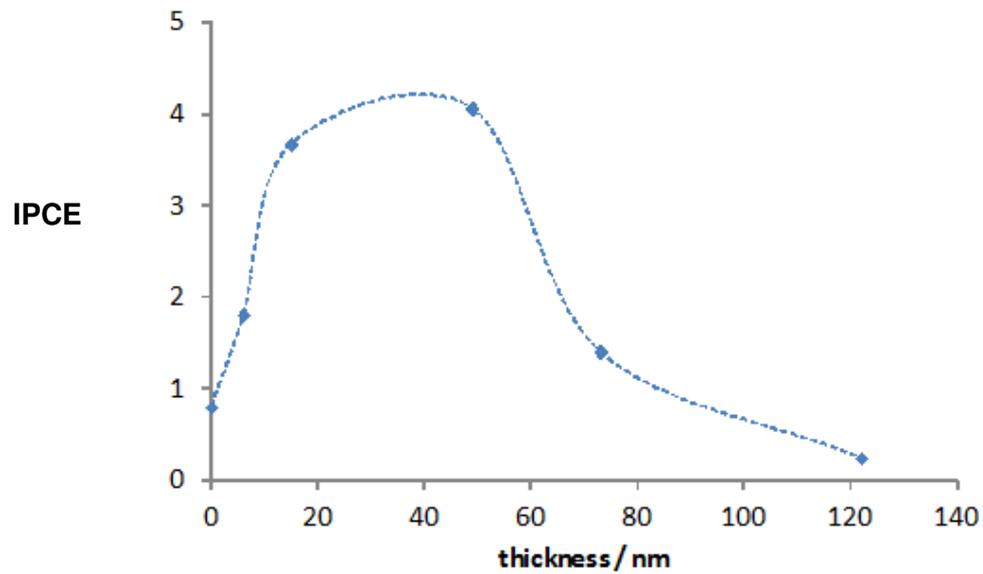


Abb. 38 Chemische Strukturformeln für durch den Projektpartner LIKAT bereitgestellte Ir- und Ru-basierende Metallorganische Farbstoffe.

Bei allen untersuchten Systemen konnte eine Verbesserung der IPCE-Werte durch das Aufbringen der Plasma-Polymerkapsel festgestellt werden, wobei das Ausmaß der Verbesserung in entscheidendem Masse von der Dicke der Polymerkapsel, Abb. 39a, aber auch vom verwendeten Katalysator abhing, Abb. 39b. Für den Ir-basierenden PBS-43 Katalysator zeigte sich, dass eine 50 nm Allylaminverkapselung auf TiO_2/FTO eine vierfache Verbesserung der Photoeffizienz bei einer Wellenlänge von 430 nm erzielte.

(a)



(b)

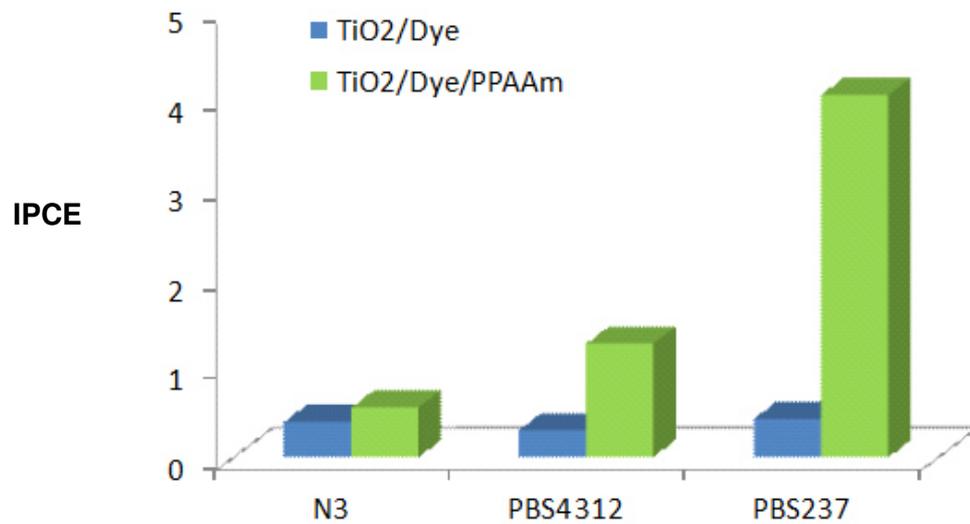


Abb.39

Photoeffizienzen für verschiedene Farbstoffe in einer Plasmapolymerskapsel auf TiO₂/FTO, (a) in Abhängigkeit von der Kapseldicke und (b) im Vergleich für verschiedene Farbstoffe in einer 50 nm Kapsel.

Eine Selektion von plasma-modifizierten Katalysatoren wurden vom Projektpartner LIKAT in einem Slurry-Reaktor hinsichtlich ihrer Photoeffizienz sowie der Langzeitstabilität als Reduktionskatalysatoren unter ambienten Bedingungen der Wasserspaltung untersucht. Durch die Polyallylamin-Einkapselung der Katalysatorstruktur konnte die Stabilität von typischerweise zwei Stunden für N3-sensitiviertes TiO₂ bis auf mindestens 110 Stunden für die Plasma-Polymer-gekapselte Katalysatorstruktur verbessert werden, Abb. 40.

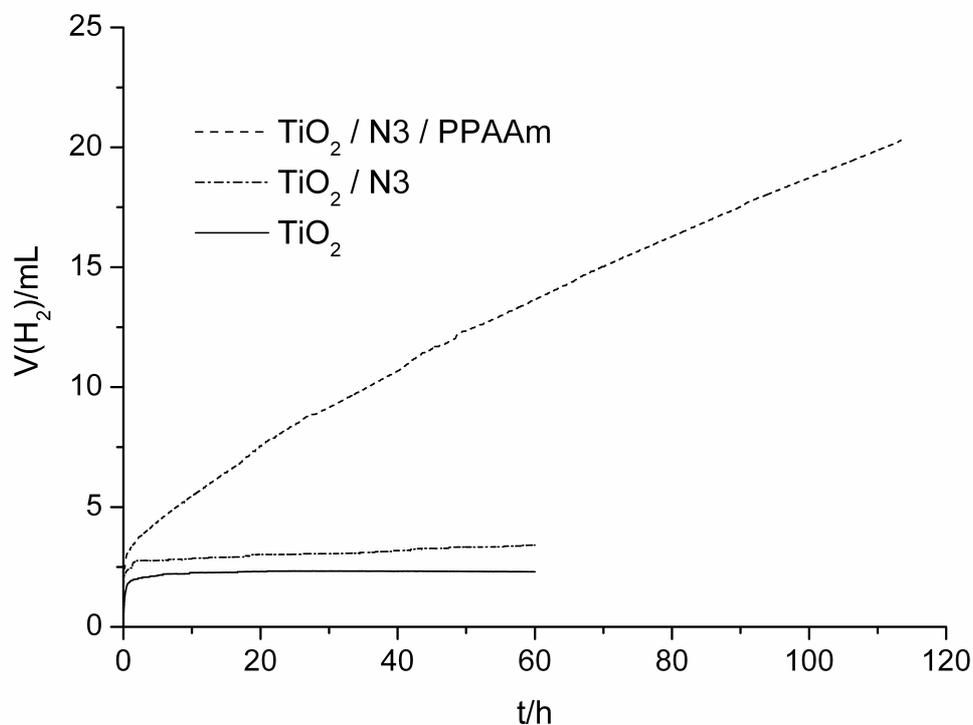


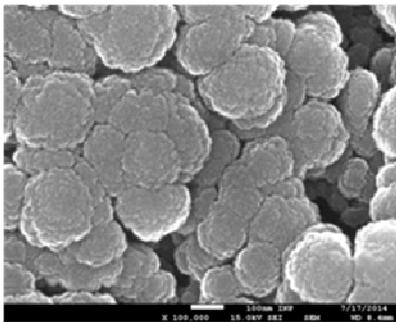
Abb. 40 Vergleich der Wasserstoffevolutionsraten für konventionelle und Polymer-gekapselte sensitivierte Katalysatorpulver

WB-3.3: Simultane Abscheidung von Liganden und Metallzentren

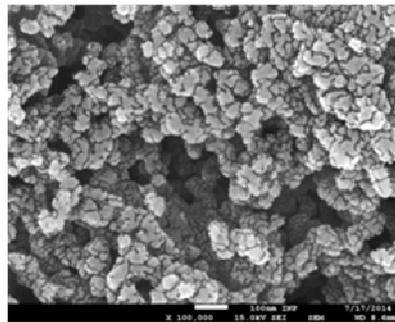
Umfangreichere Arbeiten wurden an der Prozessentwicklung von Dualen PVD-Prozessen zur Synthese von Metallorganischen Verbindungen durchgeführt. Dabei wurden drei verschiedene Metalle, Au, Ir und Ti, in eine Graphitmatrix eingebettet und untersucht.

Zunächst wurden ein Co-Sputterprozess für das RF-Magnetronsputtern von Au und C entwickelt und hinsichtlich der Sputterparameter optimiert. Durch eine hohe Schrittsequenz konnte im optimierten Prozess die normalerweise zu beobachtende Agglomeration des Au-Metalls in der Kohlenstoffmatrix verhindert werden, Abb. 41.

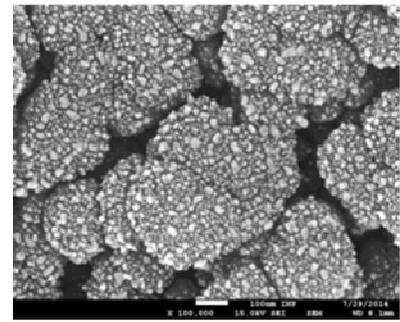
1 x 100 nm graphite



1 x 13 nm Au



5 x 20 nm graphite +
2.5 nm Au



large agglomerated
NPs

Small NPs in 3D
graphite matrix

Abb. 41 SEM-Aufnahmen für (a) die gesputterte Graphitmatrix, (b) agglomerierte Au-Partikel für den mono-step PVD-Prozess und (c) diskrete Au-Nanopartikel mit für den optimierten multi-step PVD-Prozess.

XRD-Messungen wurden ebenfalls an den co-gesputterten Schichten durchgeführt. Diese wiesen neben typischen Graphitpeaks auch kristalline Peaks für metallisches Au auf, Abb. 42.

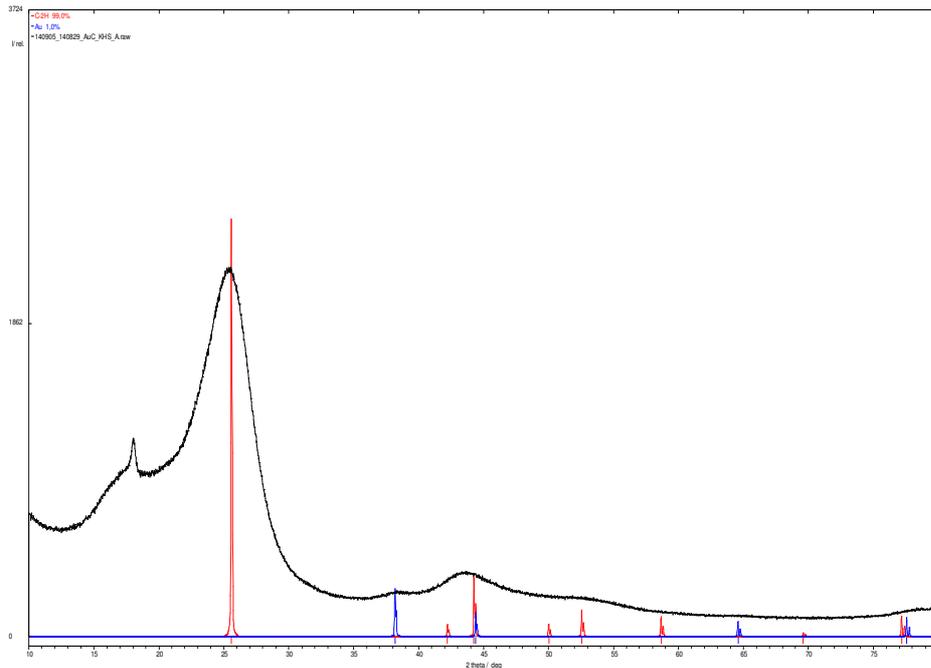


Abb. 42 GIXRD für eine co-gesputterte Au/Graphit-Schicht

Für die Synthese von Ir-Liganden-Katalysatoren wurde ebenfalls ein Co-Sputter-Prozess für die alternierende Kathodenzerstäubung von Ir und Kohlenstoff durchgeführt. SEM-Aufnahmen, Abb. 43, zeigten deutlich das Vorhandensein von agglomerierten Ir-Partikeln auf der Oberfläche des Graphits. Die XRD-Daten in Abb. 44 bestätigten, dass kristalline Ir-Anteile im Prozess entstanden sind.

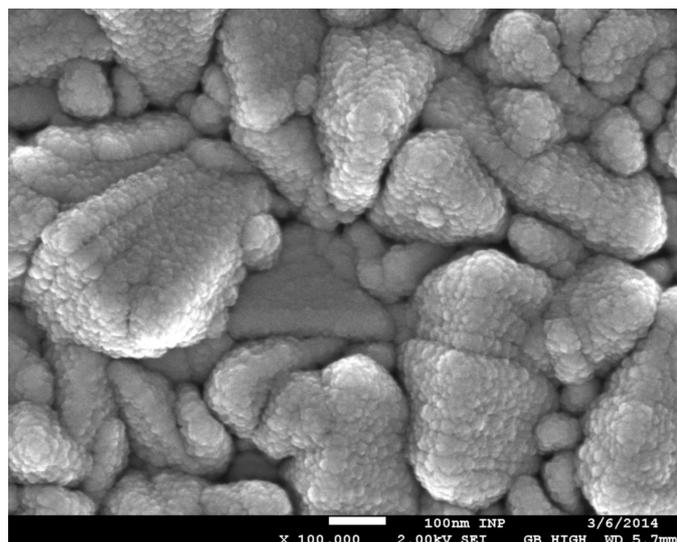


Abb. 43 SEM-Aufnahme für eine co-gesputterte Ir/Graphit-Schicht

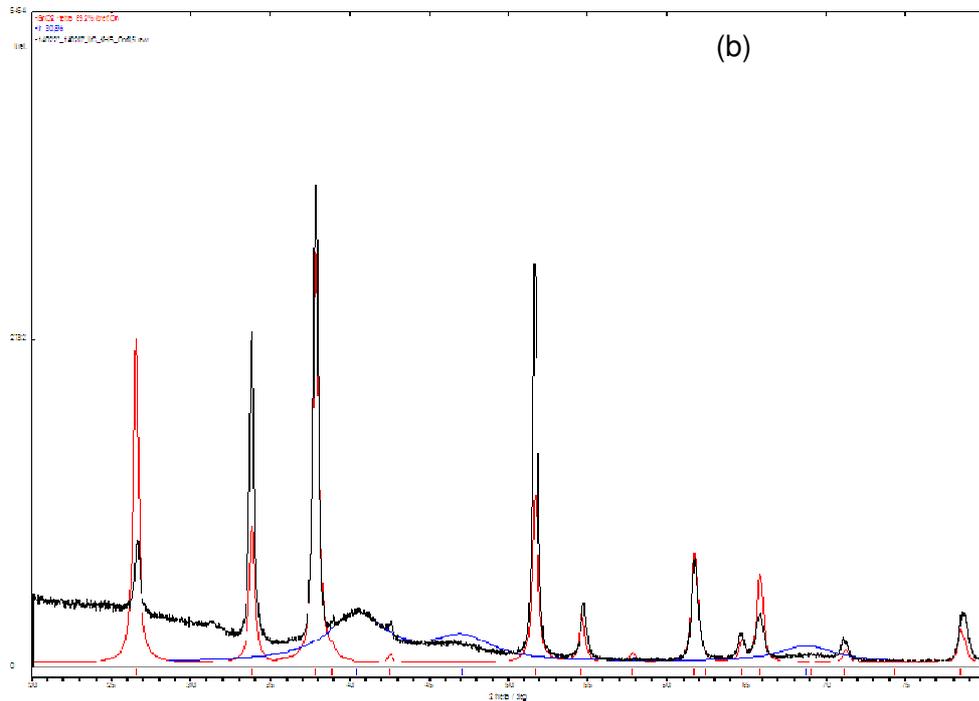


Abb. 44 GIXRD für eine co-gesputterte Ir/Graphit-Schicht

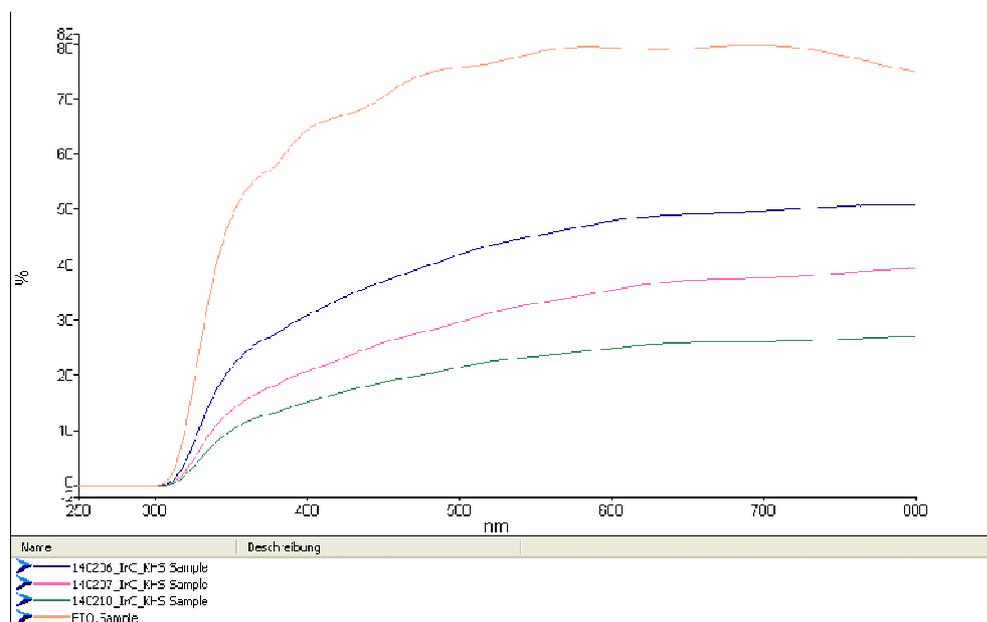


Abb. 45 UV/Vis-Spektren für co-gesputterte Ir/Graphit-Schichten mit Variation der Ir-Schichtdicke.

Die UV/Vis-Daten zeigten eine Reduktion der normalen Transmittance über den gesamten Messbereich, $\lambda = 300\text{-}8200\text{ nm}$, in Abhängigkeit von der Schichtdicke des gesputterten Ir, Abb. 45. Eine diskrete Absorptionsbande, die einer der $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ Elektronentransition in einem metallorganischen Komplex entsprechen könnte, wurde nicht detektiert

Schließlich wurden Ti/Graphit-Schichten in einem vergleichbaren PVD-Prozess co-gesputtert. Die XRD-Daten, Abb. 46, wiesen hier auf das Vorhandensein von kristallinem TiC hin. Nach einem anschließendem Sinterprozess bei 450 °C in Ar war dieser Peak nicht mehr detektierbar.

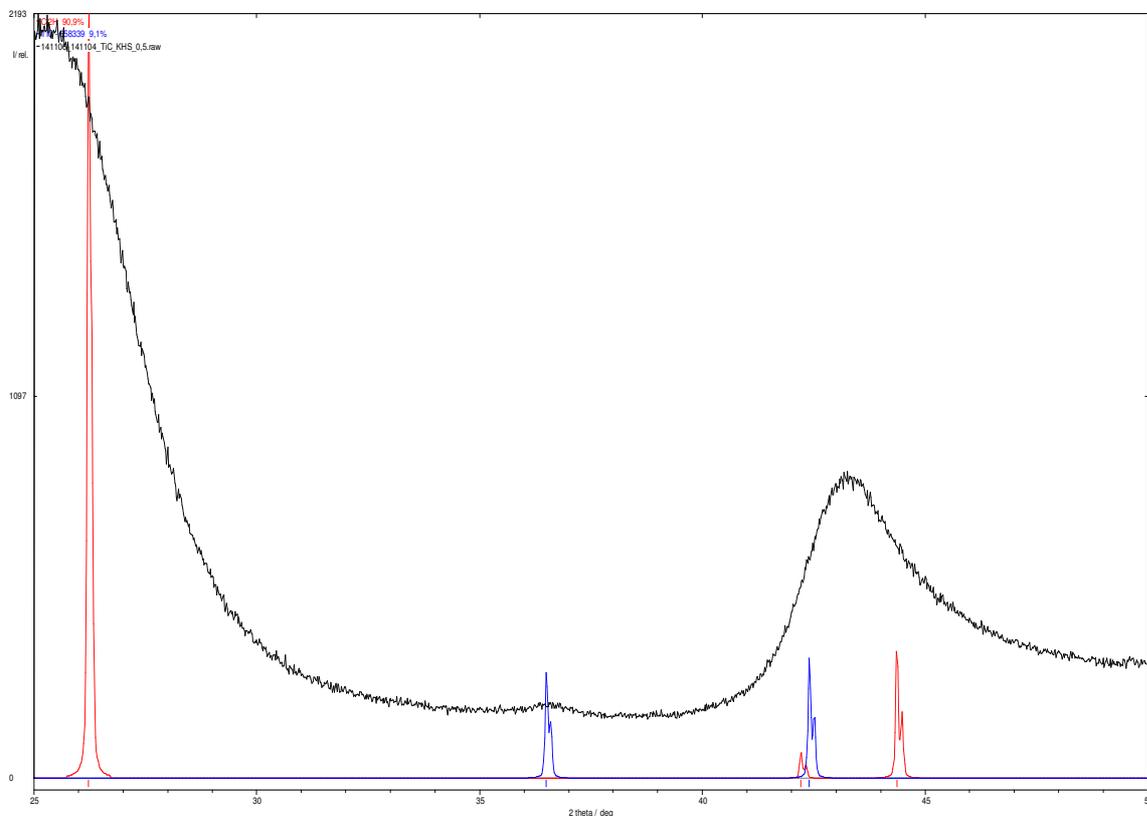


Abb. 44 GIXRD für eine co-gesputterte Ti/Graphit-Schicht

WB-3.4: Einbau von Metallzentren in plasmachemisch abgeschiedene bzw. fixierte Ligandenschichten

Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket wurden bereits zu WB-3.3 beschrieben.

WB-3.5: Abschließende Untersuchung zur Optimierung von Präparationsverfahren

Abschließende Optimierungsarbeiten wurden für folgende Präparationsverfahren durchgeführt:

- PVD-Prozess für WO_3 -Synthese
- Temperprozesse für TiO_2 - und WO_3 -Synthese
- PPAAm-Polymer-Kapselung

Die Details zu diesen Arbeiten wurden bereits zu WB-2.1 und WB-2.4 beschrieben.

Teilprojekt 3

Die hauptsächlichen Ergebnisse zum Teilprojekt 3 sind bereits in den Ausführungen zum Teilprojekt 2 enthalten.

Ganz speziell zum Teilprojekt 3 wurden Arbeiten zur Plasmafixierung von 10 verschiedenen Cu-basierenden Katalysatoren durchgeführt, die durch den Projektpartner LIKAT präpariert und zur Verfügung gestellt wurden. Diese Katalysatoren wurden mittels Imprägniermethode (WB-2.5) auf TiO_2 -Anatase bzw. P25-Nanopulver aufgebracht und anschließend in PPAAm eingekapselt. Die neuen plasma-modifizierten Katalysatoren wurden dem LIKAT für Untersuchungen ihrer katalytischen Aktivität für die Wasserstoffentwicklung und Hydrierung von CO_2 in einem Slurry-Reaktor zur Verfügung gestellt.

II.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Position 0812

Personal 371.491,01 €

Position 0850

Investition 255.029,00 €

Für das Projekt wurde die Beschaffung eines Plasmareaktors im Projektantrag geplant. Die Bewilligung laut Zuwendungsbescheid v. 10.12.2009 erfolgte für Investitionen in Höhe von 255.029,- €. Dazu gab es eine Ausschreibung, Vergabennr. INP-DB 9169-01. Bei der Vergabe erhielt das Angebot die Fa. Neoplas GmbH über den Betrag von 252.000,- €, danach erfolgten die Testung, Feinabstimmung und Fertigstellung des Reaktorsystems am 11.05.2011.

II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die derzeitige technologische Basis für die photoelektrolytische Wasserspaltung war in der Vergangenheit noch nicht marktfähig. Die geleisteten Forschungsarbeiten waren notwendig, um Voraussetzungen für eine gute technische Realisierbarkeit der Photokatalytischen Wasserspaltung zu schaffen. Die Arbeiten am INP konzentrierten sich hauptsächlich auf die (i) plasma-gestützte Optimierung von Halbleitersubstraten, (ii) plasma-gestützte Ligandensynthese und (iii) Polymer-Einkapselung von Metallorganischen Komplexen auf optimierten Halbleitern. Insbesondere musste das Augenmerk auf die Langzeitstabilität der Katalysatoren gerichtet werden, da eine hohe Lebensdauer der Komponenten eine Grundvoraussetzung für einen zukünftigen praktischen Einsatz der Technologie ist. Die wissenschaftlichen Leistungen und neuen Erkenntnisse zur Thematik sowie die im Rahmen des Gesamtprojektes geschaffene neue Technologieplattform Gekoppelter Photoreaktor-Brennstoffzelle als Modell für ein netzunabhängiges Energieversorgungssystem konnte nur auf der Basis der in diesem Bericht beschriebenen umfangreichen experimentellen Arbeiten erbracht werden.

II.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplanes

Durch die Forschungsarbeiten im Unterprojekt Weltmann/Brüser wurde insbesondere die praktische Realisierbarkeit von Synthesemethoden für effiziente Katalysatorsysteme ein großes Stück vorangebracht. Am INP wurden eine innovative Sequenz von Syntheseschritten entwickelt, die auch für ein Upscale für die großtechnische Produktion von photokatalytische Elektroden geeignet ist. Für die Verwertung ist von besonderem Vorteil, dass die Synthesesequenz nicht nur großtechnisch einsetzbar ist, sondern auch besonders kosteneffizient und reproduzierbar ist. Desweiteren haben die Arbeiten am INP zu einer signifikanten Verbesserung der Lebensdauer von Katalysatorstrukturen beigetragen, wodurch ebenfalls die Kosten für die neue Technologie beträchtlich gesenkt werden und ein entscheidender Marktvorteil gegenüber anderen Solar-to-Hydrogen Technologien geschaffen werden könnte.

Zusätzlich zur solaren Brennstoffherzeugung haben die am INP entwickelten neuen Syntheseprozesse auch Anwendungspotential für die technische Produktion von Komponente in anderen Katalysator-basierenden Technologien, z.B. Solarzellen oder Brennstoffzellen zur Stromerzeugung, chemische Stoffsynthese oder auch Wasser- und Luftreinigungstechnologien.

II.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

K. L. Jarvis und P. Majewski "Removal of Acid Orange 7 Dye from Water via Plasma Polymerized Allylamine Coated Quartz Particle" Water Air Soil Pollut (2014) 225:2227.

In dieser Arbeit wurde PPAAm über einen Plasma-Polymerisationsprozess auf SiO₂ aufgebracht, um einen neuen Adsorbenten für die Entfernung einer Modell-Verunreinigung aus Wasser zu synthetisieren.

H. Choi, S. Ook Kang, J. Ko, G. Gao, H. Seok Kang, M.-S. Kang, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel „An Efficient Dye-Sensitised Solar Cell with an Organic Sensitiser Encapsulated in a Cyclodextrin Cavity“. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 1-5

Eine alternative Methode für die Immobilisierung von Metallorganischen Komplexen auf TiO₂-Nanopartikeln mittels Polymereinbettung wurde hier präsentiert.

EU-Projekt NanoPEC (2009-2011)

Neue Si-freie Photoelektroden und katalytische Materialien mit hohen Effizienzen und chemischer Stabilität sollten im Rahmen dieses Projektes entwickelt werden.

EU-Projekt PEC-DEMO (2013-

Dieses Projekt fokussiert auf die Entwicklung eines kompletten Moduls für die Photoelektrochemischen-Photovoltaic Hybrid-Technologie, bei der eine effiziente und chemisch stabile Metalloxid-Schicht als Photokatalysatorstruktur verwendet wird.

J. Cowan und J. R. Durrant, „Long-lived charge separated states in nanostructured semiconductor photoelectrodes for the production of solar fuels“, Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 2281

Dieser Review diskutiert die gegenwärtige in der Forschung praktizierten Angehensweisen für das Materialdesign, um insbesondere die Ladungsträger-Lebenszeiten in Photokatalysatoren für die Wasserspaltung und CO₂-Reduktion zu verbessern.

II.6 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6

A. Kruth, S. Hansen, T. Beweries, V. Brüser, K.-D. Weltmann, "Plasma-enhanced synthesis of visible light-active photocatalyst nanostructures for water splitting"
ChemSusChem 6 (2013) 152-159.

A. Kruth, A. Quade, V. Brüser, K.-D. Weltmann, "Plasma-Enhanced Synthesis of Poly(allylamine)-Encapsulated Ruthenium Dye-Sensitized Titania Photocatalysts",
J. Phys. Chem. C 117 (2013) 3804-3811.

A. Kruth, S. Peglow, N. Rockstroh, H. Junge, V. Brüser, K.-D. Weltmann "Enhancement of Photocatalytic Activity of Dye Sensitized Anatase Layers by Application of a Plasma-polymerized Allylamine Encapsulation" Journal of Photochemistry and Photobiology A
Volume 290, 2014, 31–37

A. Kruth, S. Peglow, A. Quade, M.-M. Pohl, R. Foest, V. Brüser, K.-D. Weltmann,
"Structural and Photoelectrochemical Properties of DC Magnetron-Sputtered TiO₂ on FTO",
The Journal of Physical Chemistry C", 118 (43)

M. Karnahl, E. Mejía, N. Rockstroh, S. Tschierlei, S.-P. Luo, K. Grabow, A. Kruth, V. Brüser, H. Junge, S. Lochbrunner, M. Beller, "Photocatalytic Hydrogen Production with Copper Photosensitizer-Titanium Dioxide Composites", ChemCatChem 6 (2014) 82-86.

S. Drache, H. Wulff, Z. Hubicka, M. Tichy, A. Kruth, C. Helm, R. Hippler, "Oxidation behavior of Cu nanoparticles embedded into semiconductive TiO₂ matrix" Thin Solid Films, 2015, submitted.

A. Kruth, F. May, A. Müller, S. Peglow, A. Quade, V. Brüser, K.-D. Weltmann, "Properties of DC Magnetron-Sputtered WO₃ Semiconductors for Photocatalytic Applications". To be submitted, 2015.

A. Kruth, S. Peglow, A. Quade, Th. Schedel-Niedrig, V. Brüser, K.-D. Weltmann, "Reactive RF magnetron sputtering of N-doped Graphite Layers on FTO and TiO₂". To be submitted, 2015.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Forschungsvorhaben: 03IS2071C Verbundprojekt: Spitzenforschung und Innovation in den Neuen Ländern – Light2Hydrogen - 'Energie für die Zukunft – Photokatalytische Spaltung von Wasser zu Wasserstoff': TP 2; TP 3	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Kruth, Angela Brüser, Volker Weltmann, Klaus-Dieter	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.10.2014
	6. Veröffentlichungsdatum geplant
	7. Form der Publikation geplant
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. INP Greifswald, Felix Hausdorff-Str. 2 17489 Greifswald	9. Ber. Nr. Durchführende Institution keine
	10. Förderkennzeichen 03IS2071C
	11. Seitenzahl 56
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 98
	14. Tabellen 0
	15. Abbildungen 44
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung <ul style="list-style-type: none"> • Die Nutzung der Sonnenenergie muss beim Ersatz der fossilen Energieträger zentrale Rolle spielen. Die solare Erzeugung von Wasserstoff durch Photokatalyse ist derzeit noch durch ineffektive und korrosionsanfällige Katalysatoren sowie kostenintensive Herstellungsmethoden limitiert. • Ziel der Untersuchung war die Entwicklung von effizienten und langzeitstabilen Katalysatoren, die für die technische solare Erzeugung von Wasserstoff einsetzbar sind. Dazu galt es, neue Ansätze für das Design von Katalysatorstrukturen sowie effektive Herstellungsprozesse zu finden. • Durch die Forschungsarbeiten am INP wurde eine innovative Sequenz von plasma-gestützten Syntheseschritten entwickelt. Neuen Katalysatorstrukturen wurden durch die Prozessoptimierung und intensiver analytischer Untersuchungen synthetisiert. • Die neuen effizienteren Katalysatoren zeigen eine signifikant verbesserte Langzeitstabilität. Die neuen Synthesemethoden sind außerdem reproduzierbar und kosteneffizient. • Die entwickelten Katalysatoren und Prozesse sind für den technischen Einsatz von Photokatalyse-Technologien für die solare Wasserstofferzeugung geeignet. Weitere Anwendungsmöglichkeiten existieren in anderen Katalysator-basierenden Technologien, z.B. Solarzellen, Brennstoffzellen, chemische Stoffsynthese oder Wasser- und Luftreinigungstechnologien 	
19. Schlagwörter Wasserstofferzeugung, Photokatalyse, Nanostruktur, PVD, PECVD, Metalloxyd, Plasma-Polymer	
20. Verlag geplant	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN planned	2. type of document Final Report
3. title Research Project: 03IS2071C Verbundprojekt: Spitzenforschung und Innovation in den Neuen Ländern – Light2Hydrogen - 'Energy for the Future – Photocatalytic Generation of Hydrogen through Watersplitting: TP 2; TP 3	
4. authors Kruth, Angela Brüser, Volker Weltmann, Klaus-Dieter	5. end of project 31.10.2014
	6. publication date planned
	7. form of publication
8. performing organisation Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. INP Greifswald, Felix Hausdorff-Str. 2 17489 Greifswald	9. originator's report no. none
	10. reference number 03IS2071C
	11. no. of pages 56
12. sponsoring agency Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 98
	14. no. of tables 0
	15. no. of figures 44
16. supplementary notes	
17. presented at	
18. abstract <ul style="list-style-type: none"> • Solar energy plays a central role in efforts to replace fossil fuels by renewables. Solar hydrogen generation by means of photocatalysis is currently limited by ineffective catalysts that are susceptible to corrosion and synthesis processes that are not suitable for technical use. • Aim of the work was the development of efficient and stable Catalysts, suitable for technical solar production of hydrogen. In order to achieve this, new approaches for catalyst design and cost-effective synthesis methods, suitable for large scale production of electrodes were required. • Research at INP was focussing on the development of an innovative sequence of plasma-based synthesis steps for electrode production. New catalyst structures were developed through a combination of optimisation work on synthesis processes and intensive analytical investigations. • The INP new catalyst structures are more efficient and show a significantly improved long-term stability. The new synthesis methods are also reproducible and cost-efficient. • Developed catalysts and processes are suitable for applications in photocatalytic technologies for solar water splitting. Further applications are other catalyst-based technologies, i.e. solar cells, fuel cells, chemical synthesis or water and air remediation. 	
19. keywords hydrogen generation, photocatalysis, nanostructure, PVD, PECVD, metal oxide, plasma-polymer	
20. publisher planned	21. price