

---

# **Didaktische Erschließung von Titandioxid für den Chemieunterricht - Entwicklung und Optimierung von Experimenten, didaktischen Konzepten und Medien**

---

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Bergischen Universität Wuppertal

von Diana Zeller  
geb. in Frankfurt am Main

Wuppertal 2019

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-urn:nbn:de:hbz:468-20200303-115645-0

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20200303-115645-0>]

DOI: 10.25926/422a-av55

[<https://doi.org/10.25926/422a-av55>]

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2016 bis November 2019 im Arbeitskreis Didaktik der Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen und der Bergischen Universität Wuppertal unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde.

1. Gutachterin: Frau Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Michael W. Tausch

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2019



Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig im Arbeitskreis Didaktik der Chemie unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht. Weiterhin erkläre ich, dass die Dissertation weder in der gegenwärtigen noch einer anderen Fassung einem anderen Fachbereich einer wissenschaftlichen Hochschule vorgelegen hat.

Wuppertal, den

---

(Diana Zeller)



“Imagination is more important than knowledge. For knowledge is limited, whereas imagination embraces the entire world, stimulating progress, giving birth to evolution. It is, strictly speaking, a real factor in scientific research.”

- Albert Einstein, On Cosmic Religion and Other Opinions and Aphorisms



---

# Danksagung

---

Mein erster Dank gilt meiner Doktormutter Frau Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde für die herzliche Aufnahme in den kleinen Arbeitskreis in Tübingen und später in den großen Arbeitskreis in Wuppertal. Auch möchte ich mich für die Möglichkeit zur Dissertation sowie für die sehr spannende und vielseitige Themenstellung bedanken, die mir immer auch heute noch viel Freude bereitet. Ebenso danke ich ihr für die stets offene Tür bei Problemen oder Fragen sowie die vielen konstruktiven Vorschläge und Ideen.

Einen weiteren Dank möchte ich an Prof. Dr. Michael W. Tausch für die großartige fachliche Unterstützung richten. Seine schier unendliche Begeisterung für die Photochemie haben mich immer wieder angesteckt und mich zu weiteren Arbeiten an diesem spannenden Thema motiviert.

Ich hatte das Glück an gleich zwei Standorten, mit wundervollen Menschen zusammenarbeiten zu dürfen, mit denen nicht nur eine tolle Atmosphäre möglich war, sondern auch die gemeinsame Arbeitszeit wie im Flug verging. Ich danke den Mitgliedern unserer ehemaligen Arbeitsgruppe Didaktik der Chemie in Tübingen für die vielen schönen gemeinsamen Erinnerungen im kleinen Kreis. Insbesondere möchte ich mich bei Bettina Grau bedanken, die für Unterstützungen jeglicher Art jederzeit zur Verfügung stand.

Auch bedanke ich mich beim aktuellen Arbeitskreis Bohrmann-Linde in Wuppertal für die warmherzige Aufnahme in das bestehende Team. Besonderen Dank gilt meiner Büronachbarin Rebecca Grandrath für die intensive gemeinsame Zeit. Es ist sehr wertvoll, mit jemanden das Büro zu teilen, mit dem man nicht nur arbeitstechnisch, sondern auch persönlich auf einer Wellenlänge ist.

Ebenso möchte ich den vielen Lehrkräften und Schüler\*innen für die Teilnahme an der Evaluation danken. Auch richte ich einen Dank an alle Praktikant\*innen und Abschlusskandidat\*innen, die ich im Rahmen meiner Lehrtätigkeit in Tübingen und Wuppertal begleiten durfte. Auch möchte ich allen Kolleg\*innen danken, die auf unterschiedliche Weise einen Beitrag zu der vorliegenden Arbeit geleistet haben.

Die Standortwechsel während meiner Promotion (Frankfurt – Tübingen – Wuppertal) waren eine wiederkehrende Herausforderung und so bedanke ich mich bei meinen Freunden, die durch ihre Geduld und Tatkraft zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Schwester Leona für ihre Liebe und ihre selbstverständliche Unterstützung als Lebensbegleiter. Letztlich gilt mein herzlichstes Dankeschön meinem Mann Frieder, der meine emotionale Stütze in allen Lebenslagen ist und mich immer wieder bestärkend auf diesem Weg begleitet hat.



# Inhalt

---

1. Einleitung.....	16
1.1 Thema und allgemeine Problemstellung.....	16
1.2 Motivation .....	17
1.3 Fragestellung und Einzelziele .....	18
1.4 Gliederung der vorliegenden Arbeit.....	19
2. Fachwissenschaftliche Grundlagen .....	20
2.1 Von der Lichtenergie zu der elektrischen Energie.....	20
2.1.1 Relevanz von Solarenergie für die Zukunft .....	20
2.1.2 Überblick über die Geschichte der Photovoltaik.....	22
2.1.3 Die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie.....	25
2.1.3.1 Energiestufenmodell zur Lichtabsorption .....	25
2.1.3.2 Das Bändermodell .....	27
2.1.3.3 Teilchenbewegungen in einem Halbleiter.....	29
2.1.4 Photovoltaizellen.....	29
2.1.5 Photogalvanische Zellen.....	31
2.1.6 Photosensibilisierte Zellen .....	35
2.2 Eigenschaften von Titandioxid .....	37
2.2.1 Titandioxid – Allgemeine Informationen.....	37
2.2.2 Die Herstellung von Titandioxid-Partikeln.....	39
2.2.3 Die Remissionskurven von Anatas und Rutil .....	42
2.2.4 Titandioxid-Nanopartikel.....	43
2.2.5 Photokatalytische Eigenschaften .....	45
2.2.5.1 Photomineralisierung im wässrigen Medium .....	47
2.2.5.2 Photomineralisierung an der Luft .....	48
2.2.5.3 Innovative Oberflächen .....	49
2.2.6 Reflexion des sichtbaren Lichtspektrums.....	51
2.2.6.1 Titandioxid als Weißpigment.....	52
2.2.6.2 Titandioxid als Bestandteil von Effektpigmenten.....	53
3. Didaktischer Kommentar.....	56
3.1 Warum curriculare Innovationsforschung?.....	56
3.2 Didaktischer Forschungsstand.....	57

3.2.1 Solarzellen in der Chemiedidaktik.....	57
3.2.2 Titandioxid in der Chemiedidaktik.....	58
3.3 Synopse von Curricula und Schulbüchern .....	59
3.3.1 Solarzellen und Photochemie in den Bildungsplänen .....	59
3.3.2 Thema Solarzellen in Chemie-Schulbüchern .....	61
3.3.3 Vorwissen der Schüler*innen zu Solarzellen.....	62
3.4 Didaktische Konzeption von ALSO-TiO <sub>2</sub> .....	64
3.4.1 Das Modul ALSO-TiO <sub>2</sub> .....	64
3.4.2 ALSO-TiO <sub>2</sub> : Aufbau, Inhalte und Ziele .....	68
3.4.2.1 Baustein 1 - Titandioxid: ein vielseitiger Halbleiter.....	69
3.4.2.2 Baustein 2 - Vom galvanischen Element zur 1-Topfzelle .....	70
3.4.2.3 Baustein 3 - Mit Früchten zum elektrischen Strom.....	73
3.4.3 Herausforderungen und didaktische Reduktionen .....	75
3.5. Didaktische Konzeption von „FACTiO <sub>2</sub> “ .....	77
3.5.1 Das Modul FACTiO <sub>2</sub> .....	77
3.5.2 FACTiO <sub>2</sub> : Aufbau, Inhalte und Ziele .....	78
3.5.2.1 Baustein 1 – Absorption von UV-Licht.....	78
3.5.2.2 Baustein 2 – Die photokatalytischen Eigenschaften .....	81
3.5.2.3 Baustein 3 – Reflexion von sichtbarem Licht.....	83
3.5.3 Herausforderungen und didaktische Reduktion .....	86
3.5.4 Bezüge zu Kontexten und Lehrplan .....	87
3.6 Sicherheitsaspekte der vorgestellten Versuche .....	89
4. Versuchsergebnisse ALSO-TiO <sub>2</sub> .....	91
4.1 Messmethode.....	91
4.2 Verwendete Lichtquellen .....	92
4.3 Weiterentwicklung der Photoelektroden .....	96
4.3.1 Vermessung verschiedener Halbleiter .....	96
4.3.1.1 Vermessung verschiedener Titandioxid-Sorten .....	96
4.3.1.2 Vermessung von Zinkoxid.....	102
4.3.2 Herstellungsverfahren .....	104
4.3.2.1 Das Sintern der Photoelektroden.....	104
4.3.2.2 Auftragstechnik .....	109
4.3.2.2.1 Schichtdicken.....	109
4.3.2.2.2 Rakeln vs. Spincoating .....	110
4.3.3 Oberflächen-Untersuchungen der Titandioxid-Photoelektroden.....	111

4.3.3.1 Lichtmikroskop-Aufnahmen .....	111
4.3.3.2 REM-Aufnahmen .....	113
4.4 Photosensibilisierung .....	115
4.4.1 Photosensibilisatoren für den Einsatz in der Schule .....	115
4.4.2 Eigene Untersuchungen und Ergebnisse .....	120
4.4.2.1 Crocin .....	121
4.4.2.2 Spirulina .....	125
4.4.2.3 Spinat .....	128
4.4.2.4 Messungen im Vergleich .....	134
4.5 Untersuchungen weiterer Zellkomponenten in 1-Topfzelle und Kompaktzelle .....	137
4.5.1 Einsatz verschiedener Küvetten .....	138
4.5.1.1 Kleine Glasküvette .....	138
4.5.1.2 TicTac®-Dose .....	140
4.5.1.3 Plexiglas®-Küvette .....	143
4.5.2 Einsatz von verschiedenen Gegenelektroden .....	144
4.5.2.1 Messungen im Aufbau der Kompaktzelle .....	144
4.5.2.2 Messungen im Aufbau der 1-Topfzelle .....	148
4.6 Lochleiter und Graphen als Zellkomponenten .....	152
4.6.1 Lochleiter PEDOT:PSS .....	152
4.6.1.1 Struktur und Eigenschaften des Lochleiters PEDOT:PSS .....	153
4.6.1.2 PEDOT:PSS als Lochleiter .....	154
4.6.1.3 PEDOT:PSS als Gegenelektrode .....	155
4.6.2 Graphen .....	157
4.6.2.1 Struktur und Eigenschaften von Graphen .....	157
4.6.2.2 Herstellung von Graphen und Untersuchungen des Endprodukts .....	158
4.6.2.3 Graphen als Gegenelektrode .....	162
4.6.2.4 Graphen zur Optimierung der Photoelektrode .....	166
4.7 Transparente Solarzelle .....	167
4.7.1 Versuche zur Optimierung der transparenten Zelle .....	170
4.7.1.1 Optimierung der Photoelektrode .....	170
4.7.1.2 Optimierung der elektronischen Kontakte .....	171
4.7.1.3 Optimierung des Gelelektrolyten .....	173
4.7.1.4 Optimierung des Zellaufbaus .....	175
4.7.2 Aufbau einer mehrfach verwendbaren transparenten Zelle .....	176
5 Versuchsergebnisse FACTiO <sub>2</sub> .....	179

5.1. Baustein: UV-Absorption von Titandioxid .....	179
5.1.1 Umwandlung von UV- in IR-Strahlung betrachtet mit der Wärmebildkamera .....	179
5.1.2 Versuche zu UV-Blockern in Sonnenschutzprodukten .....	182
5.2. Baustein: Photokatalytische Eigenschaften .....	186
5.2.1 Degradation von Photosensibilisatoren .....	187
5.2.1.1 Degradation von Photosensibilisatoren in Gegenwart von Titandioxid .....	188
5.2.1.2 Degradation von Photosensibilisatoren auf Photoelektroden in photogalvanischen Zellen .....	193
5.2.2 Untersuchungen zum Demonstrationsexperiment: Photokatalyse von Methylenblau ....	196
5.2.2.1 Der Versuchsaufbau nach Seesing und Tausch .....	197
5.2.2.2 Eigene Untersuchungen und Ergebnisse .....	199
5.2.3 Degradation von organischen Farbstoffen im wässrigen Medium .....	201
5.3. Baustein: Reflexion von sichtbarem Licht .....	207
6 Gestaltete Medien .....	210
6.1 Medieneinsatz im Chemieunterricht .....	210
6.1.1 Bildungspolitische Diskussionen zum Medieneinsatz .....	210
6.1.2 Aktueller Forschungsstand zum Medieneinsatz im naturwissenschaftlichen Unterricht..	211
6.2 Didaktische Konzeption der Medien für das didaktische Kofferset .....	212
6.2.1 Printmedien .....	213
6.2.1.1 Kriterien zur Gestaltung der Arbeitsmaterialien .....	213
6.2.1.2 Versuchsvorschriften .....	214
6.2.1.3 Informationsmaterialien .....	216
6.2.1.4 Differenzierung .....	216
6.2.1.5 Materialien für Lehrkräfte .....	218
6.2.2 Animation „Die Photogalvanische Zelle“ .....	219
6.2.2.1 Untersuchungen zum Umgang mit Animationen durch das Eye-Tracking-Verfahren	219
6.2.2.2 Allgemeines Layout .....	222
6.2.2.3 Einzelkapitel der Animation .....	223
6.2.2.4 Animation der chemischen Vorgänge .....	227
7. Schülerprojekt ALSO-TiO <sub>2</sub> .....	229
7.1 Ziele des Projekts .....	229
7.2 Projektdesign .....	230
7.3 Ausgewählte Ergebnisse .....	231
7.3.1 Ausgewählte Ergebnisse der Micro-Teaching-Teams: Laufzeit 2016/17 .....	231
7.3.2 Ausgewählte Ergebnisse der Micro-Teaching-Teams: Laufzeit 2017/18 .....	233

7.4 Evaluation des Schülerprojekts .....	234
7.4.1 Fragebogen I: Persönlicher Hintergrund .....	235
7.4.2 Fragebogen II: Ermittlung des Vorwissens zu Energie und Energiequellen .....	237
7.4.3 Fragebogen III: Ermittlung des Vorwissens zu Ladungsträgern .....	239
7.4.4 Fragebogen V: Kompetenzerwerb.....	243
8. Evaluation ausgewählter Inhalte des Koffers .....	245
8.1 Schülerlabortage .....	245
8.1.1 Einsatz im Regelunterricht .....	246
8.1.1.1 Beschreibung der Lerngruppe .....	246
8.1.1.2 Geplanter und tatsächlicher Ablauf des Labortags .....	246
8.1.1.3 Evaluation durch die Lehrkraft und anschließende Optimierungen .....	247
8.1.1.4 Evaluation durch die Schüler*innen und resultierende Optimierungen .....	248
8.1.2 Einsatz als Schülerlabortag .....	249
8.1.2.1 Beschreibung der Lerngruppe .....	249
8.1.2.2 Geplanter und tatsächlicher Ablauf des Labortags .....	250
8.1.2.3 Evaluation durch die Schüler und resultierende Optimierungen.....	250
8.1.3 Gesamtevaluation der Schülerlabortage.....	251
8.2 Lehrerfortbildungen .....	254
8.2.1 Demographischer Hintergrund.....	254
8.2.2 Bewertung der Lehrerfortbildung .....	255
8.2.3 Eindruck von Arbeitsmaterialien und Experimenten .....	256
8.2.4 Einsatz im eigenen Unterricht .....	262
9. Das didaktische Kofferset „ChEM-TiO <sub>2</sub> “ .....	266
10. Zusammenfassung und Fazit .....	269
11. Verzeichnisse .....	274
11.1 Abkürzungsverzeichnis .....	274
11.2 Verzeichnis der Abbildungen.....	275
11.3 Verzeichnis der Tabellen .....	279
11.4 Verzeichnis der Graphiken .....	281
11.5 Verzeichnis der Reaktionsgleichungen.....	284
12. Glossar .....	285
13. Literatur .....	288
Anhang .....	307
A Verwendete Materialien und Chemikalien .....	307
B Versuchsdurchführungen im Experimentalteil .....	309

Versuchsanleitungen Kap. 4.4 Photosensibilisierung.....	309
Versuchsanleitungen Kap. 4.5 Untersuchungen weiterer Zellkomponenten .....	311
Versuchsanleitungen Kap. 4.6 Transparente Solarzelle .....	312
C Verlaufspläne der Schülerlabortage.....	314
D Tabelle der gesichteten Schulbücher.....	316
E Publikationen.....	323
F Curriculum Vitae .....	325

# 1. Einleitung

---

## 1.1 Thema und allgemeine Problemstellung

Sonnencreme, Zahnpasta, Wandfarbe und Kaugummis: Diese Aufzählung aus der Lebenswelt von Schüler\*innen und Lehrkräften sind auf den ersten Blick nur schwer in einen gemeinsamen Zusammenhang zu bringen. Die entscheidende Gemeinsamkeit dieser Alltagsgegenstände ist der Inhaltsstoff Titandioxid, der sowohl in Lebensmitteln als Zusatzstoff E171 zugesetzt wird, als auch in Sonnencreme und Wandfarbe aufgrund seiner Eigenschaften zur Funktionalität der Produkte beiträgt. Die Aufzählung zeigt: Seit Jahren ist Titandioxid ein Stoff unseres Alltags, ein Massenprodukt und trotz seiner Bandbreite an Einsatzmöglichkeiten vielen so gut wie unbekannt.

Für die Forschung ist Titandioxid mehr als nur ein Weißpigment, sondern ein Stoff mit viel gegenwärtigem und zukünftigem Potential. Seit der Entwicklung der „Grätzel“-Zelle rückte er als kostengünstige Alternative zum Silicium in den Fokus der Solartechnologie-Forschung und dient heute in vielen aktuellen Solarzelltypen als Basis.<sup>1</sup> Unter dem Aspekt Nachhaltigkeit<sup>2</sup> von Energie- und Ressourcenversorgung spielt seine Eigenschaft als Halbleiter auch in der Umweltschutztechnik für die Luft- und Abwasserreinigung durch Photokatalyse eine entscheidende Rolle. Aus Sicht der Forschung macht insbesondere die photoaktive Eigenschaft den Stoff zu einer potentiellen Lösung der Probleme im Energie- und Umweltsektor.<sup>3</sup> Somit ist Titandioxid auch ein stark beforschter Stoff in der Naturwissenschaft Chemie und trotz vieler für die Schule spannender Kontexte hat er dennoch bis jetzt keinen Einzug in das Schulfach Chemie gehalten.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist im Sinne der curricularen Innovationsforschung die aktuellen Entwicklungen und Anwendungen Titandioxids in Forschung und Alltag für den Chemieunterricht experimentell, didaktisch konzeptionell und medial zu erschließen. Der inhaltliche Schwerpunkt liegt dabei auf der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie. Als Ergebnis dieser Erschließung soll ein didaktisches Kofferset „**Chemie in Experimente und Medien – ChEM-TiO<sub>2</sub>**“ für den Einsatz im Chemieunterricht der Sekundarstufe II entwickelt werden, in das die didaktische Konzeption mit Experimenten und Medien integriert wird.

Der Experimentierkoffer soll Schüler\*innen eine selbstständige, forschende und motivierende Auseinandersetzung mit Titandioxid als Stoff ihrer Alltagswelt ermöglichen und ihnen aufzeigen, welche Rolle dieser darin spielt. Die ausgewählten fachwissenschaftlichen Inhalte werden hierfür auf das Niveau der Sekundarstufe II didaktisch reduziert und aufbereitet. Grund für die Aufbereitung sind die unterschiedlichen Lernvoraussetzungen, die je nach Bildungsplan von den Schüler\*innen zu den Themen „Halbleiter“ und „Solarzellen“ vorausgesetzt werden können, vgl. Kap. 3.2. Erprobte Versuche und didaktisches Begleitmaterial knüpfen an das Vorwissen aus den regulären Themen des Chemieunterrichts an und vermitteln die innovativen Inhalte mehrschrittig aufeinander aufbauend.

---

<sup>1</sup> Vgl. in Auswahl [1–4].

<sup>2</sup> Eine begriffliche Bestimmung von „Nachhaltigkeit“ sowie eine Beschreibung der für diese Arbeit verwendeten Definition erfolgt in 12. Glossar.

<sup>3</sup> Die Nutzung des Sonnenlichts für technische Systeme spielt schon gegenwärtig in zahlreichen Anwendungsbereichen eine zentrale Rolle und wird zukünftig umso wichtiger werden: Photokatalyse, Photovoltaik, Photo- und Elektrochromie sowie Sensorik. Vgl. [5], S. 45.

Des Weiteren unterstützen digitale Medien den kognitiven Zugang und erleichtern den Transfer zu aktuellen Forschungs- sowie Anwendungsgebieten der Chemie um Titandioxid.

Obwohl die Erschließung mit Blick auf den Chemieunterricht vorgenommen wird, bietet das Thema zahlreiche fächerübergreifende Zusammenhänge, die einen Einsatz des Koffers für den fachübergreifenden Unterricht<sup>4</sup> oder kooperative Projekte mit den anderen naturwissenschaftlichen Unterrichtsfächern möglich machen. Gerade unter dem Aspekt der „Nachhaltigkeit“ und der Leitlinie Bildung für nachhaltige Entwicklung (BNE) steht der Einsatz von Titandioxid in einem hochaktuellen Alltagskontext, der in allen Schulfächern von großer Relevanz ist und für Schüler\*innen weiterhin intrinsisch motivierend wirkt. Da die „klassischen“ Solarzellen aus Silicium in der Schule lediglich als „Blackbox“ einsetzbar sind und nicht selbst gebaut werden können, bieten Solarzellen auf Titandioxid-Basis hingegen für Lernende eine eigenständige experimentelle Erschließung des Themas Photovoltaik im Chemieunterricht.

## 1.2 Motivation

Um mit den schnellen Veränderungen in der Lebenswelt von Schüler\*innen Schritt zu halten, müssen neben den regulären Inhalten auch Innovationen aus Forschung und Anwendung Eingang in den Fachunterricht finden. So ist die „Solarzelle“ keine Innovation im eigentlichen Sinne, denn seit Jahrzehnten ist sie ein Thema der Forschung und hat sich ebenso durch Aufdachanlagen ins Bild vieler deutscher Orte und Städte integriert. Ihre gesellschaftliche Relevanz für die dringliche Frage der zukünftigen Energieversorgung ist unbestritten und gerade deshalb sind Solarzellen ein längst überfälliges Thema für einen modernen Chemieunterricht. Daher überrascht es, dass trotz Überarbeitung der Bildungspläne des Fachs Chemie unter dem Aspekt der Bildung für nachhaltige Entwicklung in den letzten Jahren nur die Brennstoffzelle als Alternative zu den vergänglichen Energieressourcen als obligatorisch integriert wurde. Dabei wird die Nutzung von Sonnenenergie aus der Sicht der Zukunftsforschung als entscheidend für die Lösung des Energieproblems betrachtet [6]. Dass die Bewältigung der Klimakrise die Hauptaufgabe des 21. Jahrhunderts ist, nehmen auch Schüler\*innen sehr ernst. „Fridays for Future“ als globale Bewegung zeigt, dass sie eine intrinsische Motivation haben, sich für das Thema Nachhaltigkeit einzusetzen und auch über mögliche politische Ziele zu diskutieren. Der Chemieunterricht sollte hierfür ein interdisziplinäres fachwissenschaftliches Verständnis zu Themen der Nachhaltigkeit aufbauen, damit kritische reflektierte Diskussionen und fundierte Alltagsentscheidungen für ein nachhaltiges Leben getroffen werden können. Die alternativen Solarzellen mit Titandioxid und die breite Verwendung von Titandioxid in Forschung und Anwendung eröffnen einen hochaktuellen Kontext, der einen innovativen Inhalt für den Aspekt der Bildung für nachhaltige Entwicklung (BNE) bietet. Durch den interdisziplinären Ansatz dieser Themenfelder können beispielsweise die in der Leitlinie BNE des Landes Nordrhein-Westfalen genannten Inhaltsaspekte der Dimensionen von BNE „Klimaschutz“, „Energieversorgung“ oder „Technischer Fortschritt“ multiperspektivisch erschlossen werden [7]. Im besten Fall ist es durch die in der Promotion erarbeiteten Inhalte möglich, den wissenschaftlichen Nachwuchs von morgen zu motivieren, dass sie mit dem eigenen Berufswunsch selbst Antworten auf die drängende Frage der zukünftigen Energieversorgung finden wollen.

---

<sup>4</sup> NwT (Naturwissenschaften und Technik): Ein Profulfach der Gymnasien in Baden-Württemberg und der Mittelschulen in Sachsen.

### 1.3 Fragestellung und Einzelziele

Zur Erreichung des Hauptziels, den Stoff Titandioxid in seinen Forschungs- und Anwendungsfelder für den Chemieunterricht zu erschließen, ist folgende Fragestellung für die Arbeit vorgesehen:

**Wie können die drei wichtigsten Eigenschaften von Titandioxid mit Hilfe des Koffersets didaktisch, experimentell und konzeptionell sowie multimedial erschlossen werden?**

Die drei wichtigsten Eigenschaften von Titandioxid sind:

- die Absorption von UV-Licht
- die photokatalytischen Eigenschaften
- die Reflexion von sichtbarem Licht

Zur Fragestellung hinführend gilt es weitere relevante Fragen zu beantworten:

Inwiefern lassen sich die fachwissenschaftlichen Inhalte um Titandioxid fachlich konsistent, aber didaktisch reduziert vermitteln? Welche Versuche eignen sich für welche Lernziele? Durch welche Medien kann der Lernprozess der Schüler weiterhin unterstützt werden?

Da der Forschungsschwerpunkt der Promotionsarbeit auf der Verwendung von Titandioxid in Solarzellen liegt, stellt sich ebenso die Frage, wie unter dem Aspekt der „Nachhaltigkeit“ eine kritische Reflektion der Schüler zu dem Thema ermöglicht werden kann. In diesem Zusammenhang sollte der Koffer neben den Solarzellen noch zwei weitere Punkte beinhalten: erstens, die Herstellungsverfahren von Titandioxid; zweitens die Verwendung von Titandioxid-Nanopartikel als Photokatalysatoren. Aufgrund der vielseitigen Inhaltsfelder des Koffers stellt sich noch die Frage, inwiefern eine lineare Progression des Themas Titandioxid anhand der drei genannten Eigenschaften möglich und sinnvoll ist.

Insgesamt sind für die Bearbeitung der zentralen Fragestellung dieser Arbeit folgende Einzelziele vorgesehen:

1) Es soll ein didaktisches und experimentelles Konzept für die Erschließung von Forschungs- und Anwendungsgebieten um den Stoff Titandioxid entwickelt werden, das in ein didaktisches Kofferset integriert werden kann. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Umwandlung von Lichtenergie zu elektrischer Energie. Der fachwissenschaftliche Sachinhalt muss somit für das Schulniveau der Sekundarstufe II aufbereitet werden, das heißt fachlich konsistent, aber didaktisch reduziert. Dazu muss bereits im Vorfeld eine Auswahl der Fachinhalte erfolgen, die anschließend wiederum in einzelne Themenbausteine gegliedert werden sollen.

2) Der Kern der Arbeit ist die Entwicklung neuer Versuche sowie die Optimierung bestehender durch umfangreiche Messreihen. Die aus den Ergebnissen der Messreihen konzipierten Versuche sollten mit schulüblichen Mitteln durchführbar, von Schüler\*innen reproduzierbar sein und klare Beobachtungen ermöglichen. Bereits in unserem Arbeitskreis erprobte Experimente werden auf ihre „Koffertauglichkeit“<sup>5</sup> überprüft und anschließend in diesem Sinne weiterentwickelt. Ziele der Optimierungen der verschiedenen Solarzellaufbauten auf Titandioxid-Basis sind eine hohe Zelleistung

---

<sup>5</sup> „Koffertauglichkeit“ bedeutet, dass es sich bei den ausgewählten Experimenten um Schülerversuche handelt, die sich in Bestandteile zerlegt im Koffer aufbewahren lassen und dabei in Klassenmenge zur Verfügung stehen können. Dabei gilt das Baukasten-Prinzip, das heißt, möglichst viele Versuche lassen sich mit möglichst wenig Material durchführen. Insgesamt müssen die Versuche in ihrer Anzahl dennoch eingeschränkt sein, damit für die Lehrkräfte die Verwendungsmöglichkeiten des Koffers im Chemieunterricht übersichtlich bleiben.

sowie die Zellaufbauten durch die Identifikation von kostengünstigeren Zellbestandteilen weiterzuentwickeln. Der Schwerpunkt im Experimentalteil liegt durch die umfangreichen Experimentierreihen deshalb auf den halbleitenden Eigenschaften Titandioxids für Solarzellen.

3) Des Weiteren sollen Medien in Print- und digitalen Formaten erstellt werden, die die Lernprozesse unterstützen und die Implementierung der Inhalte in den regulären Chemieunterricht ermöglichen. Aus diesem Grund sollten sie eine nach oben und unten gerichtete Binnendifferenzierung beinhalten, weiterführende Informationen bieten und Übergänge zwischen den einzelnen Themenfeldern schaffen. Die Gestaltung der Medien erfolgt auf Grundlage der ausgearbeiteten Fachinhalte und optimierten Versuche.

4) Ausgewählte Inhalte des Koffersets sollen durch Lehrkräfte in Rahmen von Lehrerfortbildungen oder durch Schüler\*innen an Schülerlabortagen evaluiert werden. Das Ziel der Evaluation ist es, im Sinne der partizipativen fachdidaktischen Aktionsforschung<sup>6</sup> durch einen iterativen Prozess Optimierungsphasen an den Inhalten des Koffers durchzuführen.

## 1.4 Gliederung der vorliegenden Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in sechs wesentliche Abschnitte, die sich aus der Vorgehensweise beim Beantworten der zentralen Fragestellung ergeben. Zunächst werden die fachwissenschaftlichen Grundlagen ausgeführt, die zur Erschließung des Themas entscheidend sind (Kap. 2). Begonnen wird dabei mit den fachlichen Hintergründen zur Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie mithilfe des Energiewandlers Solarzelle, bevor die drei wichtigsten Eigenschaften von Titandioxid und aktuelle Forschungs- sowie Anwendungsfelder des Stoffs vorgestellt werden. Weitere theoretische Grundlagen werden im Experimentalteil dargestellt, um für die fachliche Auswertung der Messergebnisse einen direkten Bezug herzustellen. Im nächsten Kapitel erfolgt dann der didaktische Kommentar (Kap. 3). Dieses Kapitel ist untergliedert in eine Beschreibung der Aufgaben curricularer Innovationsforschung, einer Standortbestimmung des aktuellen Forschungsstands, einer Synopse von Curricula und Schulbüchern sowie letztlich eine Beschreibung der Konzeption der Kofferinhalte, das didaktische Modul „Alternative Solarzellen mit Titandioxid – ALSO-TiO<sub>2</sub>“ sowie das Modul „Titandioxid in Forschung und Anwendung der Chemie – FACTiO<sub>2</sub>“. Daran schließt sich in Kapitel vier und fünf der Experimentalteil an. In beiden Kapiteln werden die eigenen Versuchsreihen vorgestellt und die Ergebnisse in Hinblick auf eine Verwendung im Kofferset diskutiert. Anschließend werden im nächsten Kapitel die für die Konzepte entwickelten Materialien und Medien unter Berücksichtigung des aktuellen Stands der Bildungspolitik und der Bildungsforschung zum Medieneinsatz erläutert (Kap. 6). In Kapitel sieben und acht werden die Ergebnisse der Evaluationsphasen diskutiert: Erst erfolgt die Evaluation des Schülerprojekts ALSO-TiO<sub>2</sub>, das mit zwei Laufzeiten als Kooperationsprojekt des Arbeitskreis Bohrman-Linde und dem Kepler-Gymnasium in Tübingen durchgeführt wurde. Dann werden die Ergebnisse der Fragebögen aus Schülerlabortagen und Lehrerfortbildungen veranschaulicht und die dadurch ermöglichten Optimierungen der Inhalte des Koffers diskutiert. Im letzten Kapitel (Kap. 9) werden das didaktische Kofferset und dessen Inhalte vorgestellt.

---

<sup>6</sup> Die partizipative fachdidaktische Aktionsforschung beschreibt einen Prozess zur Entwicklung von Unterrichtseinheiten, der auf einer engen Kooperation von Fachdidaktikern mit Lehrkräften aus der Unterrichtspraxis vorsieht [8].

## 2. Fachwissenschaftliche Grundlagen

---

### 2.1 Von der Lichtenergie zu der elektrischen Energie

#### 2.1.1 Relevanz von Solarenergie für die Zukunft

Schon seit der Entdeckung des photoelektrochemischen Effekts durch den französischen Wissenschaftler Alexandre Edmond Bequerel 1839 haben Chemiker den Traum, die frei verfügbare und scheinbar endlose Energie der Sonne in elektrische Energie umzuwandeln [9]. Die Photovoltaik ist ein zukunftssträchtiger Zugang zu diesem Traum, da mit ihr schon seit Jahrzehnten die Umwandlung von Solarenergie in elektrische Energie gelingt. Gerade bei den Kohlenstoffdioxid-Bilanzen von 2017 und 2018 (nach drei Jahren Stagnation stiegen 2017 die Emissionen an Kohlenstoffdioxid wieder an) muss über den Klimawandel und über Alternativen zu fossilen Brennstoffen neu nachgedacht werden [10,11].

Die Energieversorgung ist ein zentrales Problem unserer Zeit. Bis heute stellt die Bereitstellung von kostengünstiger und gleichzeitig umweltfreundlicher Energie eine enorme Herausforderung dar. In der zunehmenden Technisierung der Welt scheinen die Ziele des G20-Gipfels oder die von der Bundesregierung angestrebte Energiewende bis 2050 nur schwer vorstellbar. Das Ziel der Bundesregierung ist es, bis 2050 die Treibhausgasemissionen um 80 bis 95% zu verringern. Hierfür betont das Umweltbundesamt, dass als erstes die Stromversorgung umgestaltet werden muss, denn dabei entstehen über 40% der energiebedingten Kohlenstoffdioxid-Emissionen [12].

Der Umstieg auf alternative oder „erneuerbare“ Energieträger<sup>7</sup> kam in Deutschland mit dem Atomausstieg bis 2022 unter der rot-grünen Bundesregierung ins Rollen und wurde mit der „Vereinbarung zwischen der Bundesregierung und den Energieversorgungsunternehmen vom 14. Juni 2000“ rechtlich abgesichert. Nach der Atomkraftwerkkatastrophe in Fukushima am 21. März 2011 erlangte der Umstieg auf alternative Energieträger einen zusätzlichen gesellschaftlichen Schub. Dieser führte dazu, dass im ersten Halbjahr 2012 der Anteil der alternativen Energiequellen am Strombedarf Deutschlands laut BDEW (Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V.) erstmals über 25 % anstieg [13]. Auch weiterhin wird der Bedarf an alternativen Energien in Deutschland steigen und die Solarenergie gilt schon seit langem als eine vielversprechende Alternative zu fossilen und nuklearen Energieträgern.

Die natürlichen Ressourcen sind begrenzt und gerade in Hinblick auf eine steigende Weltbevölkerung mit einem entsprechenden Anstieg des Weltenergiebedarfs werden alternative Energieträger immer wichtiger. Die Prognosen der International Renewable Energy Agency im Gutachten von 2018 zeigen bis zum Jahr 2050 eine starke Zunahme der Solarenergie am Gesamtenergieverbrauch auf (Abb. 1). Werden die installierten Leistungen alternativer Energien separat aufgeschlüsselt sowie 2015 den Prognosen von 2050 gegenübergestellt, wird deutlich, dass die Photovoltaik den größten Anteil

---

<sup>7</sup> Im Sprachgebrauch hat sich der Begriff „erneuerbare Energien“ durchgesetzt. In Hinblick auf den Energieerhaltungssatz birgt er viel Potential für Fehlvorstellungen, sodass in dieser Arbeit „erneuerbare“ durch „alternative“ Energieträger ersetzt wird.

ausmachen wird. Auch wenn solche langfristigen Prognosen Unsicherheitsfaktoren beinhalten, verdeutlichen sie die Notwendigkeit der bereits eingeleiteten Energiewende in der Gesellschaft.

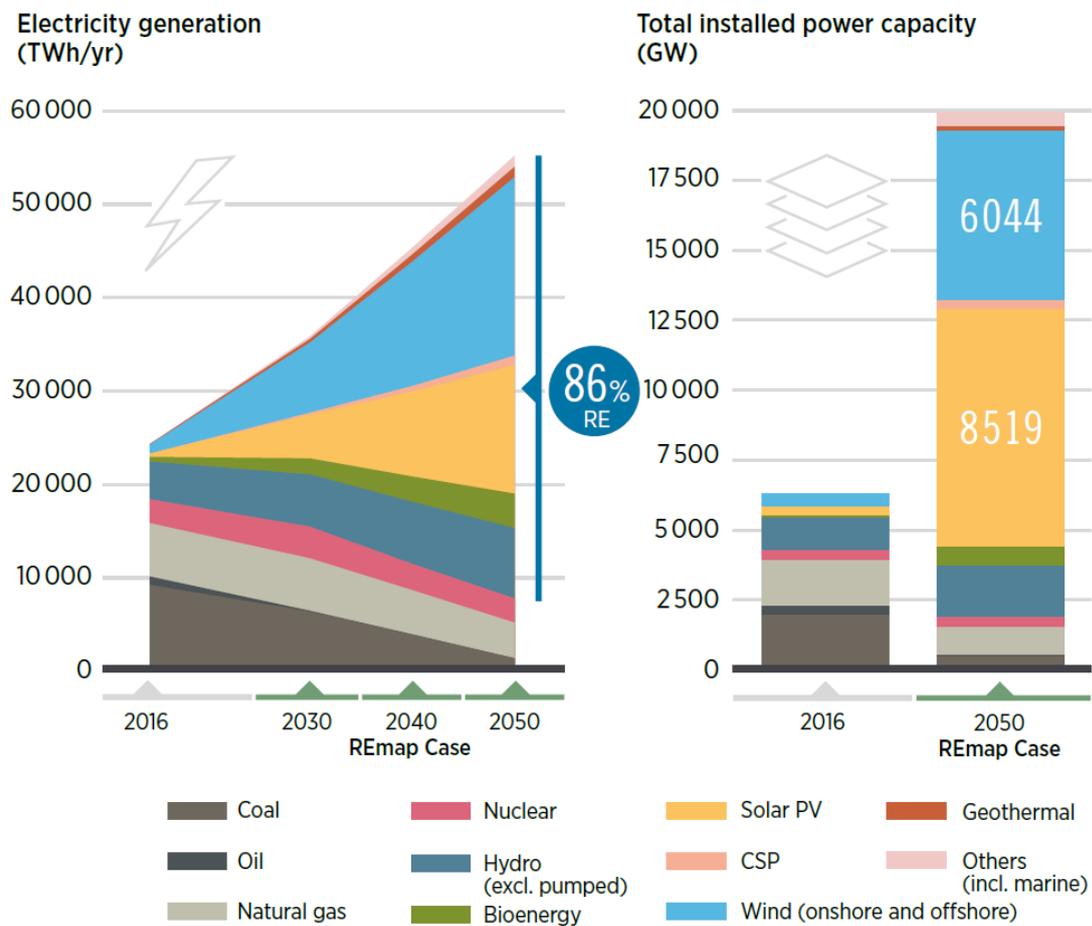


Abbildung 1: Nach Zahlen der IRENA 2019: links, die globale Energienachfrage im exemplarischen Pfad aufgeschlüsselt nach Energieträgern, rechts, die installierte Leistung der alternativen Energiequellen/-wandler [14].

Ebenso korrelieren hier die Prognosen mit den politischen Zielgrößen: In internationaler Zusammenarbeit sollen die Nuklearenergie aus Kernkraftwerken beendet und die alternativen Energieträger weiter ausgebaut werden. Das bedeutet wiederum, dass Forschung und Projekte zu alternativen Energieumwandlern oder -speichern gefördert werden müssen und damit auch für Industrie und Wirtschaft eine Orientierung an der Energiewende interessant zunehmend interessanter wird. Diese Zielgrößen haben unter anderem dazu geführt, dass am 12. Dezember 2015 auf der UN-Klimakonferenz in Paris das Übereinkommen von Paris als eine Vereinbarung der 195 Mitgliedsstaaten der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen (UNFCCC) unterschrieben wurde. Gegenwärtig wird das Übereinkommen und somit der Kampf gegen den Klimawandel von allen Nationen der Erde außer den USA, Syrien und Nicaragua anerkannt [15].

Die Sonne ist eine nahezu unerschöpfliche Energiequelle (23.000 TWy/a), von deren Energie bereits 1% ausreichen würde, um den aktuellen Jahresverbrauch auf der Erde zu decken [16]. Aus dem UV- und sichtbaren Spektralbereich, der für die Nutzung für photochemische Prozesse interessant ist, kommen etwa 50% der emittierten elektromagnetischen Strahlung auf der Erdoberfläche an. Es gibt drei wesentliche Strategien, mit denen die Lichtenergie zur Energie„gewinnung“ nutzbar gemacht werden kann: Die Solarthermie, das heißt die Umwandlung in Wärmeenergie, die Photovoltaik, also die Umwandlung in elektrische Energie und die Photochemie orientiert an dem Prozess der

Photosynthese, das heißt die Umwandlung in chemische Energie. Zwischen 2000 und 2014 ist die Photovoltaikbranche in Deutschland um 50% gewachsen. Nach Zahlen des Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE deckte 2015 die Photovoltaik 7,5% des Netto-Stromverbrauchs in Deutschland ab und so liefern Solarzellen bereits einen relevanten Beitrag zur Stromversorgung.<sup>8</sup>

Eine der Gründe ist für den Erfolg der Photovoltaik ist, dass durch den Entwicklungsfortschritt die Technologie immer günstiger und effizienter wird und somit wirtschaftlich attraktiver. Nach aktuellen Aussagen des Fraunhofer-Instituts ISE mit einer Jahreseinstrahlung von 1055 kWh/m<sup>2</sup> (mittlerer Wert für Deutschland) ist nach ca. zwei Jahren die Energie, die zur Produktion einer Silicium-Solarzelle benötigt wurde, gedeckt [18]. In Abb. 2 ist die

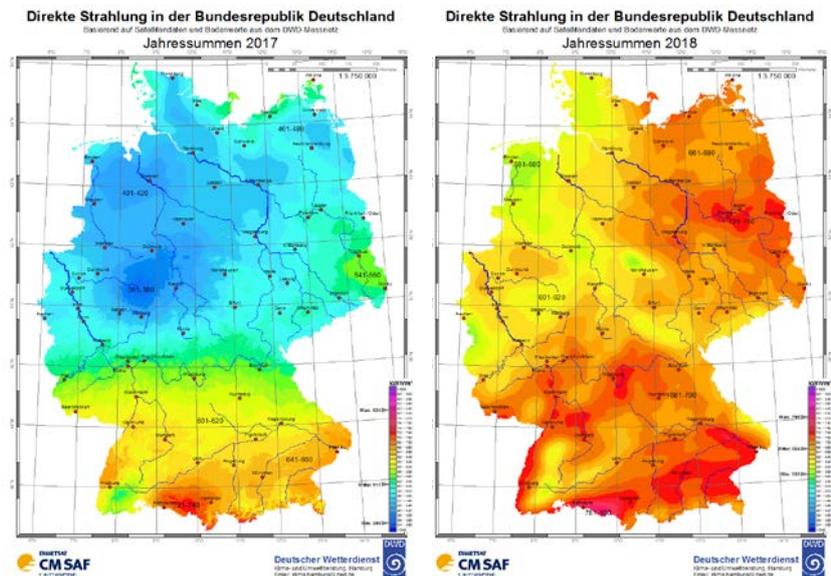


Abbildung 2: Direkte Sonneneinstrahlung in der Bundesrepublik Deutschland (Stand 2017 + 2018) [11].

direkte Sonneneinstrahlung in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2017 und 2018 aufgezeigt [19, S. 5 ff.]. Im Süden Deutschlands werden in beiden Jahren bis zu 824 kWh/m<sup>2</sup> durchschnittliche Sonneneinstrahlung erreicht, wohingegen im Norden wie in Mecklenburg-Vorpommern sie zwischen 460 und 481 kWh/m<sup>2</sup> liegt. Deutlich wird daran, dass die aktuellen Zahlen in allen Regionen Deutschlands deutlich geringer sind als die von dem Fraunhofer-Institut ISE angegeben 1055 kWh/m<sup>2</sup>. Eine positive Energiebilanz ist somit nicht innerhalb von zwei Jahren, sondern erst je nach Region in drei bis fünf Jahren möglich.

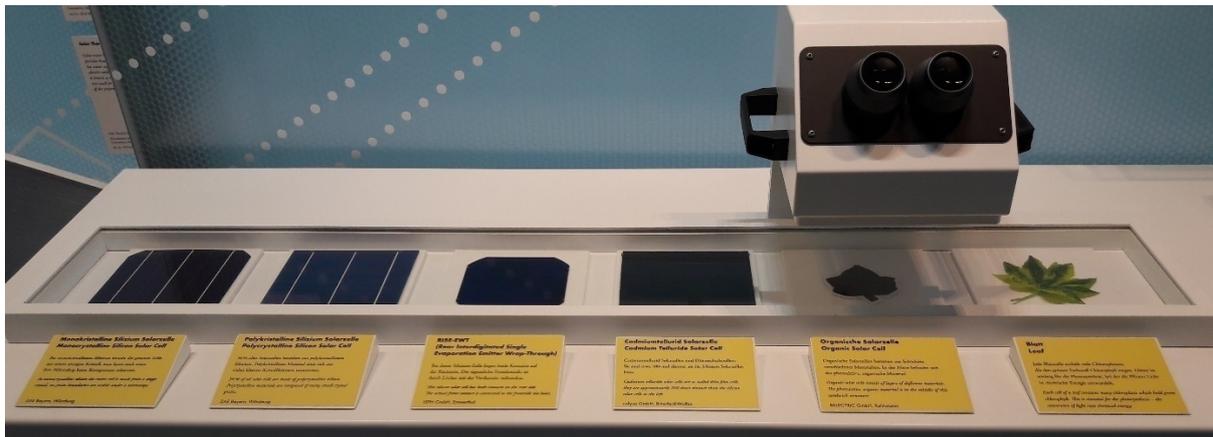
Die Nutzung von Sonnenenergie ist dennoch eine Perspektive, die intensiv gefördert werden muss. Denn das Sonnenlicht war und ist die wichtigste Energiequelle der Erde. Welche Bedeutung das Licht für die Menschen hat, ist jedem aus den eigenen Erfahrungen bekannt und auch die Nutzung von Licht als Stromlieferant ist durch die allgegenwärtige Silicium-Solarzelle im Alltag angekommen. Auch nach über 60 Jahren Solarzellen-Forschung sind Solarzellen ein zukunftssträchtiges Thema für die Gesellschaft.

## 2.1.2 Überblick über die Geschichte der Photovoltaik

Solarzellen auf der Basis von kristallinem Silicium werden auf den Forschungsgebieten der Photovoltaik bereits seit über 60 Jahren erforscht und stetig weiterentwickelt, wie es das Deutsche Museum München in einem Ausstellungsobjekt zur Entwicklung der Solarzelle zeigt (Abb. 3). Mittlerweile erreichen sie hohe Wirkungsgrade (PCEs = power conversion efficiencies) von bis zu 26,7% unter

<sup>8</sup> Bei der Betrachtung der Entwicklung des Anteils an erneuerbaren Energien am Netto-Stromverbrauch lässt sich in den letzten zehn Jahren eine kontinuierliche Steigerung des Anteils an Photovoltaik feststellen. Vgl. [17], S. 5 ff.

Laborbedingungen, was sich in den letzten Jahren dem berechneten maximalen Wirkungsgrad von 29% für die Umwandlung von Lichtenergie zu elektrischer Energie stark angenähert hat [20].



**Abbildung 3: Die Rezeption der Entwicklung von Solarzellen als Ausstellungsobjekt im Deutschen Museum München.**

Aktuelle Zahlen des Fraunhofer-Instituts zeigen, dass noch 90% des Marktanteils bei siliciumbasierten Solarzellen liegt [18]. Dieser Solarzellentyp stellt den Beginn der Photovoltaik-Forschung dar. Zunächst bestand dieser Solarzellentyp aus einem monokristallinen Silicium-Stück, der aber dann durch die Verwendung von polykristallinem Silicium optimiert wurde. Dennoch ist ein großer Nachteil der Silicium-Solarzellen die insgesamt teuren und energieaufwendigen Herstellungsbedingungen [18]. Die aufwendige Herstellung des Solarzellentyps offenbarte die Notwendigkeit Solarzellen einer zweiten Generation zu entwickeln [21]. Die Entwicklung von Dünnschicht-Solarzellen aus amorphem Silicium, die aufgrund ihrer geringen Wirkungsgrade beispielsweise in Taschenrechnern eingesetzt werden, machten Solarzellen für einen kostengünstigen Einsatz in Alltagsprodukten interessant. Dabei sind die Dünnschichtsolarzellen um einen Faktor von 100 dünner als die Solarzellen der ersten Generation und benötigen somit einen deutlich geringeren Materialeinsatz. Auf Basis von Cadmiumtellurid (CdTe) und Kupferindiumgalliumselenid wurden in diesem Zelltyp Wirkungsgrade bis zu 22,1% erreicht [22, S. 69]. Sie haben den Nachteil, dass sie nur schlecht massenproduzierbar sind. Zur zweiten Generation zählen auch die sogenannten Tandem-Solarzellen (Multijunction solar cells), in denen zusätzlich zu Silicium auch III-V-Verbindungshalbleiter verbaut werden. Diese Zellen erreichen die höchsten Wirkungsgrade bisher entwickelter Solarzelltypen und sind gleichzeitig langzeitstabil. Der aktuelle Weltrekord beläuft sich auf einem erreichten Wirkungsgrad von 46% [22, S. 69]. Ihre Nachteile sind zum einen, dass sie in ihrer Produktion aufwendig und teuer sind, und zum zweiten sind die Panels sehr groß und fragil, weshalb sie sich ebenfalls nicht für den Massenmarkt eignen.

Die sogenannten „Grätzel-Zellen“ bilden die dritte Generation und erreichten einen ungeahnten Durchbruch [23]: Dabei handelt es sich um farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSCs = dye-sensitized solar cells), die aus nanostrukturiertem Titandioxid als Elektronenleiter, einem Farbstoff als Lichtabsorber und einem flüssigen Elektrolyten als Redox-Shuttle bestehen. Michael Grätzel und seine Mitarbeiter an der Ecole Polytechnique Federale de Lausanne entwickelten vor über 25 Jahren die farbstoffsensibilisierten Solarzellen, die Wirkungsgrade von bis zu 7% erreichten. Noch heute sind DSSCs wichtiger Forschungsschwerpunkt der Chemie. Die industriell meist genutzten Farbstoffe sind organische Verbindungen oder Koordinationsverbindungen wie Rutheniumkomplexe. Aktuell werden aber die höchsten Wirkungsgrade mit Silyl-Ankergruppen oder Carboxy-Ankergruppen als Farbstoffe erreicht [24]. Grätzel diente eine Lösung des Redoxpaars  $I_3^-/3 I^-$  als Elektrolyt, das sich selbst in der Zelle regeneriert. Auch heute ist der Elektrolyt der Standard für Zellaufbauten (Rtgl. 1).

## REDOXPAAR IN DSSCs



### Reaktionsgleichung 1: Der sich regenerierende Elektrolyt in DSSCs nach Grätzel.

Insgesamt können die DSSCs aktuell Wirkungsgrade von >14% unter Laborbedingungen und etwa 10% als Modul erreichen. Sie sind ein gutes Beispiel dafür, wie mit preiswerten Materialien hohe Wirkungsgrade erzielt werden können. Dabei wurde jede Komponente der DSSCs untersucht, um die Zelleffizienz zu steigern, aber die Kosten dabei möglichst gering zu halten [24, S. 105]. Der Flüssigelektrolyt stellt aber ein entscheidendes Problem für die Stabilität der Solarzellen dar. Der Elektrolyt besteht aus meist leicht flüchtigen Lösemitteln, sodass die Module verkapselt werden müssen. Mit ionischen Flüssigkeiten versuchte man dem Verdampfen vorzubeugen, der Wirkungsgrad der Zelle sank aber etwa um 30% durch den verlangsamten Ionentransport [25]. Des Weiteren führte ein Vergrößern der Zelle zu einem Absinken des Wirkungsgrads, sodass als nächste Generation die mesoskopischen<sup>9</sup> Festkörper-Solarzellen (ss-DSSC) entwickelt wurden.

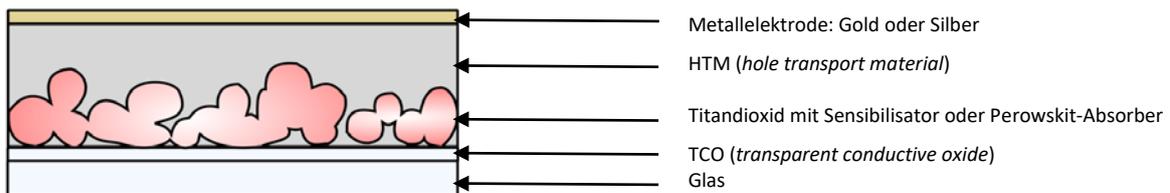


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer ss-DSSC.

Zur Fertigung von ss-DSSCs (Abb. 4) wird eine kompakte Sperrschicht auf ein Glas aus transparentem leitfähigem Oxid (TCO) aufgetragen. Darauf wird eine dünne Schicht mesoporöses Titandioxids abgeschieden, auf das wiederum der Sensibilisator aufgetragen wird. Anschließend werden die Poren des Titandioxids mit einer Lösung des Lochtransportmaterial HTM (= hole transport material) befüllt. Die Sperrschicht soll verhindern, dass zwischen dem TCO und dem HTM ein direkter elektrischer Kontakt besteht, der zu Ladungsrekombinationen führen würde. Wichtig ist ebenso, dass die Befüllung der Poren mit HTM-Lösung möglichst vollständig erfolgt, damit der Lochtransport vom Titandioxid-Film über den Farbstoff zum HTM ermöglicht wird. Als Gegenelektrode wird ein dünner Metallfilm aus Gold oder Silber aufgetragen [3].

Die aktuell vielversprechendsten ss-DSSCs sind die Perowskit-Solarzellen, die als potentielle Nachfolger der Silicium-Solarzelle angesehen werden. Hierfür dienen organische-anorganische Verbindungen in Perowskit-Kristallstruktur als Absorber. Die Module können deutlich dünner als die handelsüblichen Silicium-Zellen gebaut werden und verwerten im Gegensatz zum Halbleiter Silicium auch grünes und blaues Licht. Nicht nur der geringere Kostenfaktor der Materialien spielt eine entscheidende Rolle, sondern auch, dass der Zusammenbau der Zelle an der Luft und ohne aufwendige Vakuumtechnik

<sup>9</sup> Als mesoskopisch wird in der Festkörperphysik oder Chemie der Übergangsbereich zwischen mikroskopisch und makroskopisch bezeichnet.

erfolgen kann. So würden sich nach Schätzungen in der Literatur die Herstellungskosten einer Solarzelle um die Hälfte reduzieren [26]. Von 2009 bis 2013 konnte der Wirkungsgrad der Perowskit-Solarzellen auf etwa 15 % erhöht werden, man stieß dabei aber auf Probleme bei der Langzeitstabilität der Zelle. Als Basis dieser Solarzellen diente ein Titandioxid- und Zirkoniumdioxid-Film, der durch seine poröse Oberfläche Raum zur Einlagerung von Perowskit-Kristallen bietet. 2014 gelang chinesischen Forschern in Kooperation mit dem Arbeitskreis um Michael Grätzel der Durchbruch, als sich der Wirkungsgrad der entwickelten Perowskit-Solarzelle auch nach 1000 Stunden nicht veränderte [27]. Zur weiteren Verbesserung der Langzeitstabilität wird zunehmend auf Titandioxid verzichtet, da seine photokatalytischen Eigenschaften bei Bestrahlung mit UV-Licht chemische Reaktionen auslösen und somit zu einer Instabilität der Solarzelle führen [28]. Ein deutlicher Nachteil ist im Moment auch noch, dass häufig Methylammonium-Bleiodid oder andere organische Blei-Verbindungen als Perowskit-Absorber in der Zelle eingesetzt werden. Aus umweltschädlichen Gründen wird aktuell nach einem adäquaten Ersatz mit gleichem Wirkungsgrad geforscht, zu dem aktuell spannende Ergebnisse publiziert wurden [29]. Eine weitere Problematik birgt der langfristige Schutz vor Feuchtigkeit, da die in der Solarzelle verarbeiteten Perowskite wasserlöslich sind. Der aktuelle Rekord der Wirkungsgrade der Perowskit-Solarzellen liegt bei 22,7% [22]. Der aktuelle Trend geht deshalb dahin, den Solarzellentyp mit Silicium- oder organischen Solarzellen in Tandems zu verbauen [30].

Eine weitere neue Generation, die parallel zu den anorganischen Solarzellen entwickelt wurde und auch weiterhin interessant für die Photovoltaik-Forschung ist, sind organische Solarzellen. Diese basieren auf zwei Arten von Molekülen: Erstens auf Basis von Makromolekülen mit konjugiertem  $\pi$ -Elektronensystem über die gesamte Moleküllänge oder zweitens auf Basis von niedermolekularen Verbindungen („*small molecules*“). Den Weg zu organischen Feststoff-Solarzellen ebnete Tang bereits 1986 mit seiner Grundlagenarbeit über die zweilagige organische Photovoltaizelle [31]. Allerdings wird in der vorliegenden Arbeit der Fokus auf die anorganischen Solarzellen gelegt, sodass die Prozesse in organischen Solarzellen an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden.

## 2.1.3 Die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie

### 2.1.3.1 Energiestufenmodell zur Lichtabsorption

Grundlegend für photochemische Prozesse ist die Bildung eines elektronisch angeregten Zustandes (das Grotthus-Draper-Gesetz) [32]. Die Bildung eines elektronisch angeregten Zustands kann dann erfolgen, wenn eine der an der Reaktion beteiligte chemische Spezies dazu in der Lage ist, elektromagnetische Strahlung zu absorbieren. Dabei wird sie aus dem Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand überführt. Dieser Übergang vollzieht sich hierbei innerhalb von  $10^{-15}$  Sekunden. Das zweite grundlegende Gesetz der Photochemie wurde 1905 von Albert Einstein formuliert. Mit dem photoelektrischen Effekt beschreibt er, dass die Absorption von elektromagnetischer Strahlung ein Ein-Quanten-Prozess ist und diese Absorption wiederum immer einen physikalischen oder chemischen Prozess auslöst [33]. Allgemein wird zwischen dem inneren und äußeren photoelektrischen Effekt unterschieden. Als äußeren photoelektrischen Effekt wird bezeichnet, wenn bei Bestrahlung aus der Oberfläche eines Halbleiters oder Metalls Elektronen herausgelöst werden. Der innere photoelektrische Effekt tritt dagegen nur in Halbleitern auf. Wird dieser bestrahlt, steigt dessen Leitfähigkeit durch die Bildung von Elektron-Loch-Paaren. Auf die Elektron-Loch-Paare wird im Folgenden genauer eingegangen werden.

Zunächst sollen die photochemischen Prozesse anhand einer vereinfachten Darstellung des Jablonski-Diagramms ausgeführt werden (Abb. 5): Unter  $S_0$  sind die Energien der Potenzialminima verschiedener

Elektronenzustände mit den dazugehörigen Schwingungszuständen eingezeichnet. Aus dem  $S_0$  kann bei Absorption einer bestimmten Energiemenge ein Übergang unter Spinerhalt in einen höheren  $S_1$ -Singulett-Zustand erfolgen. Der Übergang in den Triplett-Zustand unter Spinumkehr ist in der Regel  $10^6$ -mal unwahrscheinlicher. Beim Zurückkehren in den stabileren Grundzustand kann die überschüssige Energie auf verschiedene Arten abgegeben werden, wie in Abb. 5 dargestellt.

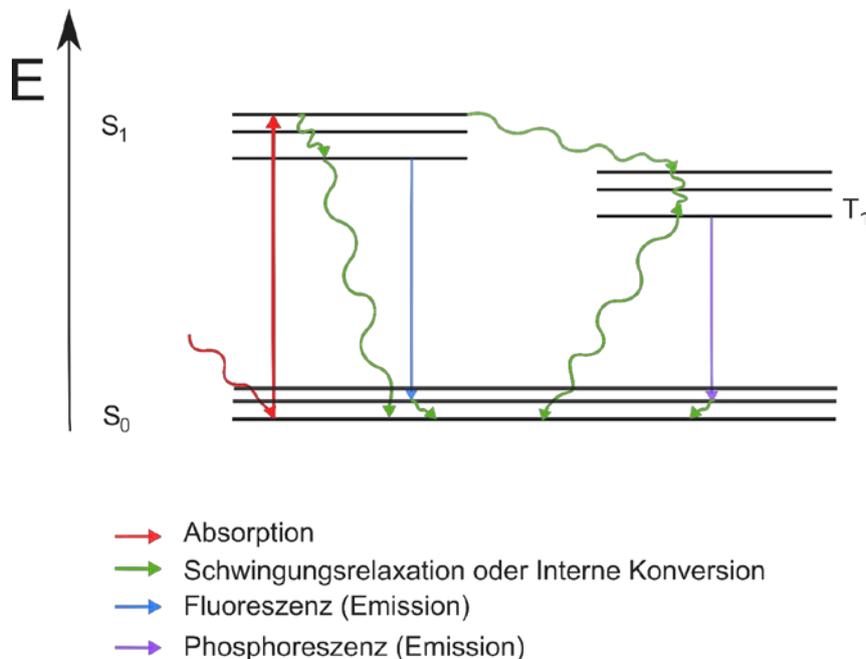


Abbildung 5: Vereinfachte Darstellung des Jablonski-Diagramms.

Der häufigste Weg ist die strahlungslose Desaktivierung durch Schwingungs-, Rotations- oder Translationsenergie, die unter Abgabe von Wärmeenergie erfolgt. Eine weitere Möglichkeit ist die Internal conversion, die in Abb. 5 nicht dargestellt ist. Bei der Internal conversion handelt es sich um einen isoenergetischen intramolekularen Prozess. Dabei findet ohne Aussendung von Strahlung ein Übergang von einem höheren Singulett- zu einem niedrigeren Singulett-Zustand statt, beispielsweise  $S_2 \rightarrow S_1$ . Eine Überlappung der Schwingungsniveaus zweier Singulett-Zustände, also die die gleiche potentielle Energie besitzen, macht die Internal conversion effizient. Eine weitere Möglichkeit ist das Intersystem Crossing, ein isoenergetischer Übergang von  $S_1$  zu  $T_1$  unter Spinumkehr. Neben den beiden strahlungslosen Übergängen kann das angeregte Molekül ebenso an einer chemischen Reaktion teilnehmen.

Eine weitere Möglichkeit ist die strahlende Desaktivierung, bei der elektromagnetische Strahlung emittiert wird. Die Emission von elektromagnetischer Strahlung kann als Fluoreszenz, Phosphoreszenz oder als stimulierte Emission erfolgen [34, S. 63 ff.]. Für diese Übergänge gilt die Kasha-Regel, die auch das „photochemische Dogma“ genannt wird. Sie besagt, dass strahlende Übergänge nur aus dem niedrigsten angeregten Zustand erfolgen können, das heißt aus  $S_1$  oder  $T_1$ . Für diese Arbeit sind vor allem die strahlungslosen Übergänge wie die Abgabe von Wärmeenergie von Interesse. Titandioxid absorbiert ultraviolette Strahlung, die für das menschliche Auge nicht sichtbar ist. Da Titandioxid keine strahlende Desaktivierung aufweist, kommt es zu einem strahlungslosen Übergang unter Abgabe von Wärmeenergie, die ebenfalls für das menschliche Auge unsichtbar ist. Mit Hilfe eines einfachen Schulexperiments unter Einsatz von Wärmebildkameras gelingt es, die entstehende Wärmeenergie sichtbar zu machen. Mehr dazu unter Kapitel 5.1.1.

### 2.1.3.2 Das Bändermodell

Um die energetischen Zustände in einem Festkörper zu beschreiben, wird sich über die Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie) der Beschreibung angenähert. Im Sinne der MO-Theorie entstehen bei einer Bindung zweier Atomorbitale (AOs) äquivalent zwei Molekülorbitale (MOs). Wechselwirken beispielsweise zwei Wasserstoffradikale miteinander, bilden sie ein Wasserstoffmolekül. Die Kombinationsregeln besagen, dass den beiden 1s-Orbitalen der Wasserstoffradikale insgesamt zwei MOs entstehen müssen (Abb. 6). Werden die AOs addiert, entsteht ein bindendes MO ( $\sigma$ ); werden sie subtrahiert, entsteht ein antibindendes MO ( $\sigma^*$ ) [35, S. 736 ff.]. Für die Besetzung der Molekülorbitale mit Elektronen gilt das Pauli-Prinzip, das heißt, jedes Energieniveau darf nur mit zwei Elektronen unterschiedlicher Spins besetzt werden.

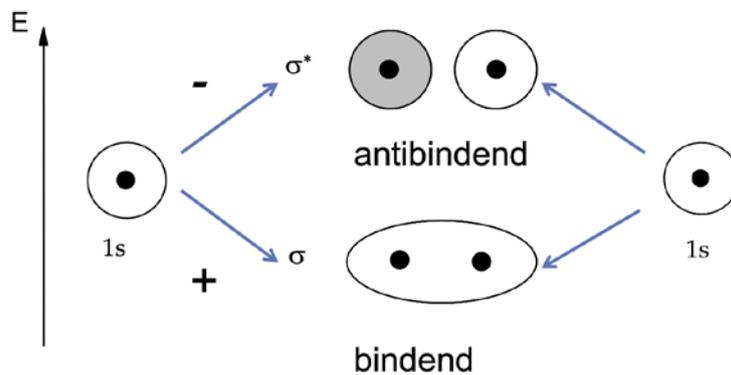


Abbildung 6: Wechselwirkungsdiagramm zweier Wasserstoffradikale:  $H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2$

Im Metallkristall sind aber  $n$  Atome miteinander verbunden, sodass sich die Energiezustände entsprechend  $n$ -fach aufspalten müssen. In 1g Lithium-Metall sind in etwa  $10^{23}$  Atome enthalten, sodass insgesamt  $10^{23}$  Energiezustände unterschiedlicher Energie vorliegen. Um diese Vielzahl an benachbarten Energiezuständen charakterisieren zu können, kann das Bändermodell herangezogen werden. Die aufgefächerten dicht beieinanderliegenden Energiezustände werden als sogenannte Energiebänder zusammengefasst (Abb. 7).

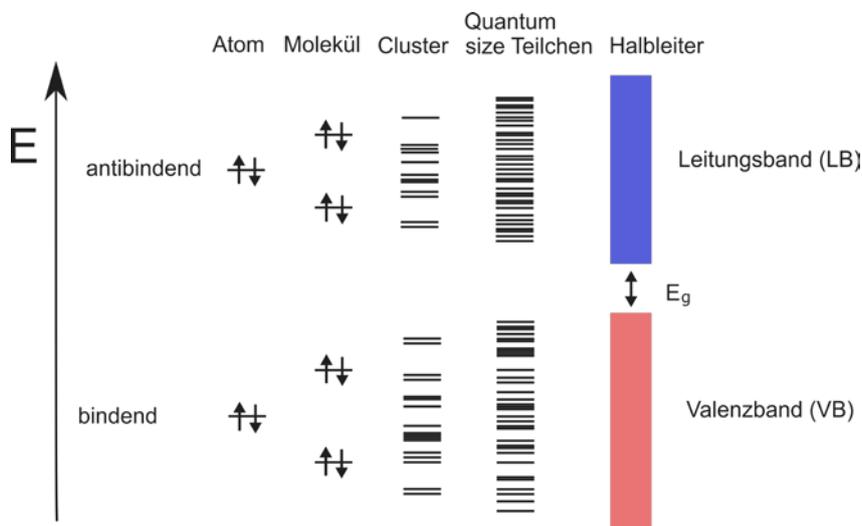


Abbildung 7: Besetzung der Energiebänder eines Halbleiters, für den das Pauli-Prinzip gilt<sup>10</sup>.

Die Energiebänder sind quasi kontinuierliche Energiebereiche mit erlaubten Energiezuständen der Elektronen. In diesen Bändern liegen Elektronen delokalisiert vor. Zur Erläuterung des Bändermodells soll hier Lithium als einfachster Metallkristall herangezogen werden. Die Bänder des halb besetzten 2s-Orbitalen und des unbesetzten 2p-Orbitals sind beim Lithium-Metall so stark aufgespalten, dass sie sich überlappen. Die starke Aufspaltung hängt damit zusammen, dass diese Orbitale beim Lithium-Metallkristall die Valenzelektronen beinhalten, die im Metallkristall nicht fest an die Atomrümpfe gebunden sind, sondern sich als Elektronengas durch den Kristall bewegen können [34].

Durch das Bändermodell lässt sich erklären, welche energetischen Zustände in verschiedenen Festkörpern vorliegen und welche Stoffeigenschaften sich dadurch ergeben, vgl. Abb. 8. Metalle, auch metallische Leiter genannt, besitzen eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur. Im Sinne des Bändermodells überlappen bei Metallen die Valenzbänder energetisch mit dem nächsthöheren Leitungsband. Somit können die Elektronen sich als Elektronengas frei und ungerichtet durch den Metallkristall bewegen, da energetisch genügend unbesetzte Energiezustände zur Verfügung stehen. Die Alkalimetalle, die ein Elektron im Valenzband (s-Schale) vorliegen haben und somit halb besetzt sind, wären auch elektrische Leiter ohne Überlappung des Leitungsbands (p-Schale) leitend. Wohingegen die Erdalkalimetalle ein vollbesetztes Valenzband vorliegen haben, weshalb sie für eine leitende Eigenschaft eine Überlappung des Leitungsbands mit dem Valenzband benötigen.

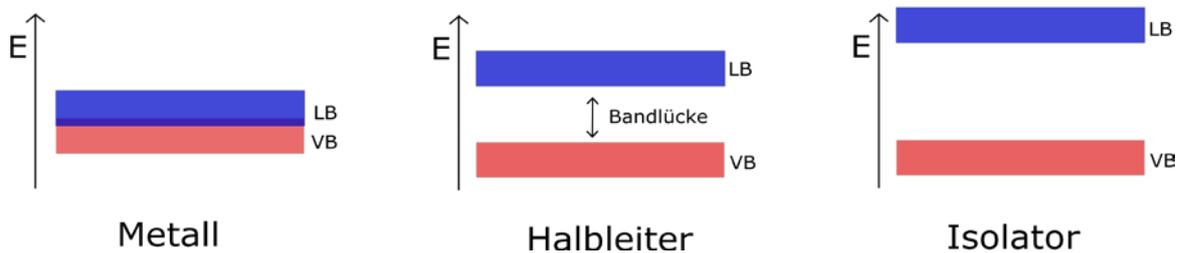


Abbildung 8: Schematische Energiebänderdiagramme, reduziert auf Valenzband (VB) und Leitungsband (LB).

Zur Beschreibung des Elektronengases in einem metallischen Leiter kann nicht wie bei Gasen die temperaturabhängige Boltzmann-Verteilung geltend gemacht werden. Das liegt daran, dass nach dem Pauli-Prinzip beim Abkühlen eines Metalls die Elektronen durch Energieabgabe nicht beliebig in niedrigere Energiezustände sinken können, da diese bereits vollständig besetzt sind. Somit muss es einen höchsten Energiezustand geben, der bei 0K besetzt ist: Die Energie dieses energetischen Zustands bezeichnet man als Fermi-Energie ( $E_F$ ). Fermi-Energie  $E_F$  wird in Halbleitern die analog zu betrachtende Energie der Elektronen genannt. Sie ist kein möglicher Besetzungszustand, sondern ein Energiewert [34, S. 211]. Die Fermi-Energie liegt bei den meisten Metallen zwischen 3 und 7eV [36, S. 135]. Dieser Zusammenhang hat zur Folge, dass bei Zufuhr von Energie nur die Elektronen diese aufnehmen können, wenn sie in einen unbesetzten Energiezustand übergehen können und somit energetisch knapp unter der Fermi-Energie vorliegen. Aus diesem Grund ändert sich die Energie des Elektronengases mit wachsender Temperatur nur wenig [35, S. 3111].

Bei einem Isolator oder Nichtmetall befindet sich nach dem Bändermodell eine große verbotene Zone, die sogenannte Bandlücke ( $E_g$ ), zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband vor. Im Leitungsband

<sup>10</sup> Adaptiert nach [34], S. 209.

liegen keine Elektronen vor und das Valenzband dagegen ist vollbesetzt. Wird eine Spannung an einen Isolator angelegt, haben die Valenzelektronen keine Möglichkeit die zugeführte Energie aufzunehmen, da keine unbesetzten Energiezustände zur Verfügung stehen. Ein klassisches Beispiel für einen Isolator ist der Diamant, bei dem zwischen seinem vollbesetzten Valenzband und Leitungsband eine Bandlücke von  $E_g = 5 \text{ eV}$  vorliegt [35, S. 312].

In der vorliegenden Arbeit sind die energetischen Zustände in einem Halbleiter von grundlegender Wichtigkeit. Als Halbleiter werden die Materialien bezeichnet, deren Leitfähigkeit durch Zugabe von Energie (Wärme, Licht etc.) oder strukturelle Effekte (Dotierung) erhöht werden kann [36, S. 134 ff.]. Diese halbleitenden Eigenschaften können anschaulich mit dem Bändermodell beschrieben werden. Ebenso wie bei einem Isolator liegt eine verbotene Zone zwischen Valenzband und Leitungsband vor, allerdings ist die Bandlücke ( $E_g$ ) schmaler als bei einem Nichtleiter. Wenn die Energie, die dem Halbleiter zugeführt wird, größer als die Energie der Bandlücke  $E > E_g$  ist, können die Valenzelektronen die Bandlücke überwinden und ins Leitungsband gelangen. Im Leitungsband findet somit die Elektronenleitung statt, während im Valenzband Elektronendefizite, sogenannte Löcher, zurückbleiben. Es entstehen somit Elektron-Loch-Paare.

### 2.1.3.3 Teilchenbewegungen in einem Halbleiter

Mit dem sogenannten Hopping-Prozess (Abb. 9 nach [37]) wird der bipolare Leitungsmechanismus eines Halbleiters beschrieben, wenn Spannung angelegt wird. Durch die Wanderung der Elektronen in die eine Richtung des Halbleiters findet gleichzeitig eine Wanderung der Löcher, die Lochleitung, statt. Über das Hopping driften die negativen Ladungen zum Pluspol, die positiven Ladungen zum Minuspol. Mit Erhöhung der Energiezufuhr erhöht sich die Leitfähigkeit durch die zunehmende Anzahl an Ladungsträgern, wobei sie nicht wesentlich von den Gitterschwingungen der Atomrümpfe gestört wird. Elemente mit halbleitenden Eigenschaften sind beispielsweise Bor, Germanium und Tellur, wobei Silicium das bekannteste Halbmetall ist. Halbleiter sind Elemente der 13. bis 15. Hauptgruppe, die in der vom Diamantgitter ableitbaren Zinkblenden-Struktur kristallisieren. Der Halbleiter Titandioxid, der im Zentrum dieser Arbeit steht, gehört zu den sogenannten Verbindungshalbleitern. Das Valenzband des vielversprechenden Halbleiters Titandioxid ist zusammengesetzt aus der Hybridisierung von den 3d-Orbitalen der Titan-Atomen und den 2p-Orbitalen der Sauerstoff-Atomen.

Die Bildung von Elektron-Loch-Paaren durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung ist die Grundlage für die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie. Im Folgenden soll zunächst die Photovoltaizelle mit ihren zellulären Prozessen vorgestellt werden, bevor auf die photogalvanische und die photosensibilisierten Zellen eingegangen wird. Zunächst soll der Fokus auf die Photovoltaizelle gelegt, bevor Solarzellen mit Titandioxid vorgestellt werden.

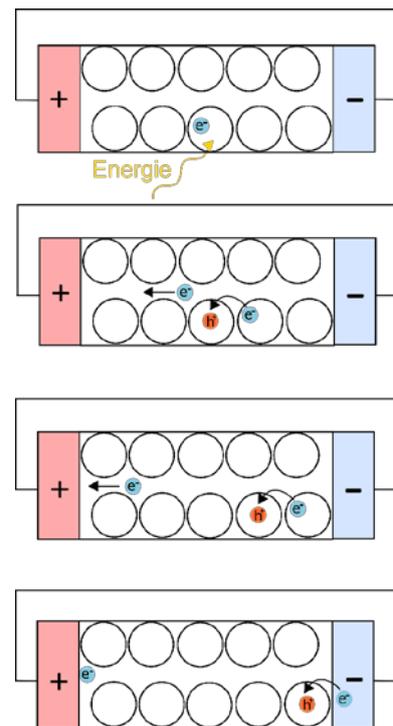


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Hopping-Prozesses in einem Halbleiter nach [37, S. 80].

### 2.1.4 Photovoltaizellen

An dieser Stelle wird der Aufbau einer „klassischen“ Solarzelle aus Silicium erläutert, der homogene p/n-Übergang. Silicium ist ein Eigenhalbleiter, der mit einem Bandabstand von  $E_g = 1,1 \text{ eV}$  ( $\lambda = 1,13 \mu\text{m}$ ) durch den Bereich der nahen Infrarotstrahlung oder des sichtbaren Lichts angeregt werden kann. Die Fermi-Energie liegt in der Mitte zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband. Durch Einstrahlung von Sonnenlicht können Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angehoben werden, sodass sich die elektrische Leitfähigkeit von Silicium erhöht. Allerdings kann aus einem großen Kristall reinen Siliciums keine Solarzelle gebaut werden, sondern dafür muss der Siliciumkristall dotiert werden.

Bei der Dotierung werden kovalent Fremdatome der III. oder V. Hauptgruppe in den Kristall eingebracht, die reguläre Atome im Kristallgitter ersetzen. Ziel ist es, bewusste Fehlstellen im Kristall zu integrieren und somit seine elektrische Leitfähigkeit zu verändern. Das Einbringen elektrisch negativer Ladung wird n-Dotierung genannt. Dabei liegt ein Überschuss an Elektronen im Kristall vor. Erzielt wird dies durch das Einbringen beispielsweise weniger 5-wertiger Phosphoratome in den 4-wertigen Siliciumkristall. Dadurch liegt ein zusätzliches Valenzelektron vor, das sich in dem Kristall frei bewegen kann. Der Kristall besitzt einen Überschuss an Elektronen, was die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Siliciums von  $\sim 10^{-6}$  auf  $\sim 10^{-1} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$  erhöht. Die Fermi-Energie liegt nicht mehr in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband, sondern unterhalb des Leitungsbands [34, S. 211].

Durch das Einbringen weniger 3-wertiger Bor-Atome zum 4-wertigen Silizium wird der Silicium-Kristall p-dotiert, da ein Elektronendefizit vorliegt (Abb. 10). Es gibt einen Überschuss an positiven Löchern, die ebenfalls frei beweglich sind. Über diese wird die elektrische Ladung transportiert. Durch die p-Dotierung sinkt die Fermi-Energie ab und liegt oberhalb des Valenzbands, sodass sich die spezifische Leifähigkeit des Kristalls erhöht.

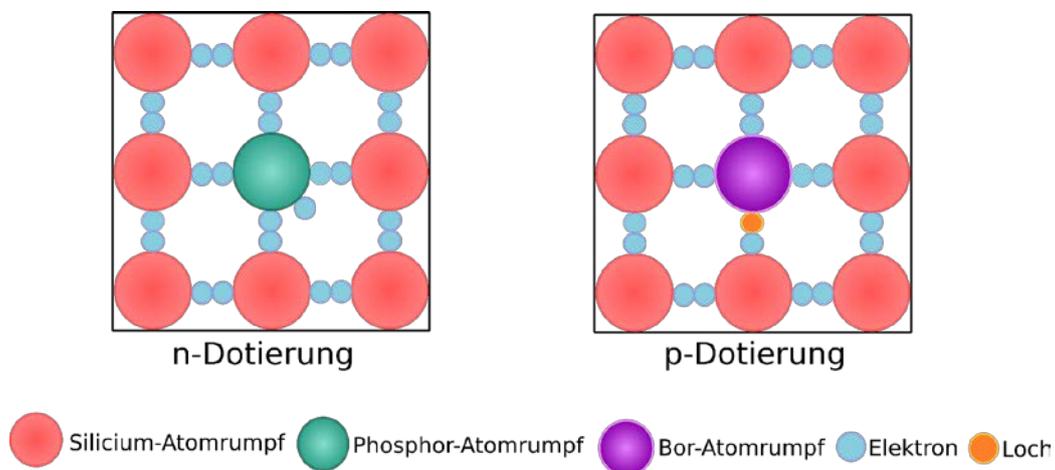


Abbildung 10: Die n- und p-Dotierung eines Siliciumkristalls.

Die monokristalline Silicium-Solarzelle ist aus zwei aufgrund der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von Elektronen und Löchern verschiedendicken Schichten aufgebaut: Auf die ca. 0,6 mm dicke p-dotierte Silicium-Schicht wird eine ca. 0,001 mm dicke Schicht n-dotiertes-Silicium-Substrat aufgebracht. Dabei bildet der Übergang zwischen der n- und der p-dotierten Schicht den p/n-Übergang oder die sogenannte Grenzschicht. Entsprechend des unterschiedlichen elektrochemischen Potentials der beiden Elektroden muss sich bei deren Kontakt ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen. In der Grenzschicht kommt es zu einer Ladungsdiffusion: Es diffundieren formal die positiven Löcher der p-Schicht in die n-Schicht, wohingegen die negativen Elektronen der n-Schicht in die p-Schicht wandern. Folge ist eine Bandverbiegung mit einer verarmten Raumladungszone, wobei das n-dotierte Gebiet eine positive und

das p-dotierte eine negative Überschussladung besitzt. Dadurch baut sich eine Kontaktspannung  $eV_{bi}$  auf, deren Größe von der Differenz der beiden Fermi-Energien abhängt.

Die Raumladung, das heißt das elektrische Feld in der Raumladungszone, ist der „Motor“ der Zelle. Durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge können Elektronen im p/n-Übergang und in der Raumladungszone angeregt werden. Die angeregten Elektronen gehen ins Leitungsband übergehen und hinterlassen ein Elektronendefizit, ein sogenanntes Loch. Es werden somit Elektron-Loch-Paare gebildet. Dadurch steigt die Konzentration der Elektronen im Leitungsband und die der Löcher im Valenzband. Die Bildung von Elektron-Loch-Paaren ist

der sogenannte photoelektrochemische Effekt. Dabei entspricht das elektrochemische Potenzial der Elektronen im Leitungsband der Fermi-Energie für das Leitungsband und das elektrochemische Potenzial der Löcher im Valenzband der negativen Fermi-Energie für das Valenzband. Die Ladungsträger am Rande der Raumladungszone werden durch das elektrische Feld in die Raumladungszone abgezogen, was zu einem Abfall der Konzentration von Elektronen im p-Halbleiter und von Löchern im n-Halbleiter führt (Abb. 11). Die in die Raumladungszone driftenden Elektronen aus dem p-Gebiet und die Löcher aus dem n-Gebiet würden sofort miteinander rekombinieren. Dabei gehen die

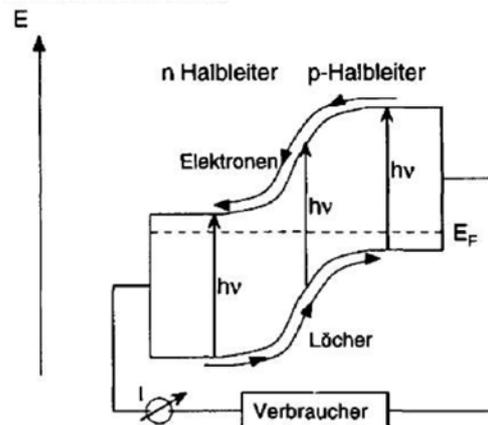


Abbildung 11: Ladungstrennung im belichteten p-/n-Übergang [24, S. 214].

Elektronen ins Valenzband über, wodurch die Elektronendefizite ausgeglichen werden. Damit dies verhindert wird und es zu einer Separation der Ladungsträger kommt, muss eine in der Raumladungszone aufgebaute Feldkraft zwischen positiver Raumladung (n-Gebiet) und negativer (p-Gebiet) existieren. Die Elektronen fließen in diesem Fall in den positiven n-dotierten Bereich und die Löcher in den negativen p-dotierten Bereich ab, was als „Drift“ bezeichnet wird. Ursache für die Ladungsseparation ist der Gradient der elektrochemischen Potenziale von Elektronen und Löcher [38,39]. Insgesamt wandern die Elektronen aus dem p-Gebiet durch die Raumladungszone ins positive n-Gebiet, sodass dieses sich negativ auflädt. Gleichzeitig driften Löcher aus dem n-Gebiet ins negative p-Gebiet, das sich letztlich positiv auflädt [40].

Die Ladungstrennung bewirkt eine Photospannung, denn der n-Leiter wird zur Kathode und der p-Leiter zur Anode. So wandern die Elektronen durch die n-Schicht in den äußeren Stromkreis. Die Löcher bewegen sich in die gegensätzliche Richtung durch die p-Schicht. Sie werden durch die Elektronen, die den äußeren Stromkreis durchflossen haben, kompensiert. Die Spannung zwischen den Kontakten der Solarzelle ist gleich der Differenz der energetischen Lage der Elektron-Loch-Paare, sodass eine nahezu verlustfreie Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie ermöglicht wird. Letztlich gilt für den maximalen Wirkungsgrad einer Silicium-Photovoltaizelle die Shockley-Queisser-Grenze, die sich aus dem Verhältnis zwischen  $E_{\text{Elektronen}}$  sowie  $E_{\text{Strahlung}}$  zusammensetzt. Aufgrund von Verlusten in der Zelle durch z. B. Rekombinationen an defekten Grenzflächen oder Stoßprozesse im Kristallgitter liegt der maximale Wirkungsgrad einer Silicium Photovoltaizelle bei Bestrahlung mit unkonzentriertem Sonnenlicht bei circa 33% (AM 1,5; Öffnungswinkel 0,5°) [41].

## 2.1.5 Photogalvanische Zellen

Die in Abb. 12 gezeigten photogalvanischen Zellen sind Resultate einer didaktischen Entwicklung, mit der letztlich die oben beschriebene Photovoltaizelle oder andere Solarzelltypen wie die DSSC

erschlossen werden können. Als erster Schritt wird in Anlehnung an die bekannte galvanische Zelle eine 2-Topfzelle gebaut, in der im Gegensatz als neue Komponente in einer Halbzelle mit Kaliumbromid-Lösung anstatt eines Metalls ein Halbleiter, eine Photoelektrode mit Titandioxid, eingesetzt wird. In die andere Halbzelle wird als Gegenelektrode eine Platinelektrode in eine Salzsäure-Lösung eingesetzt. Durch die Bestrahlung der Zelle mit UV-Licht kann ein Spannungsanstieg beobachtet werden, wohingegen die Spannung sinkt, sobald die Zelle abgedeckt wird. In einer nächsten Annäherung zu einem kompakteren Aufbau wird die 1-Topfzelle gebaut. In dieser Zelle sind Photoelektrode und Gegenelektrode mit einer Elektrolytlösung umgeben, die sowohl als Elektronendonator, als auch als Elektronenakzeptor agiert. Hierfür wird eine Lösung von Dihydrogenethylendiamintetraacetat Dinatriumsalz (kurz EDTA-Lösung) eingesetzt <sup>11</sup>. Als Gegenelektrode wird in diesem Aufbau eine platiniierte Rasierscherfolie verwendet. Im nächsten Schritt lässt sich analog zur Photovoltazelle eine relativ trockene Kompaktzelle bauen. Wie auch bei der transparenten Solarzelle unterscheiden sich die chemischen Prozesse nicht zu denen der 1-Topfzelle.

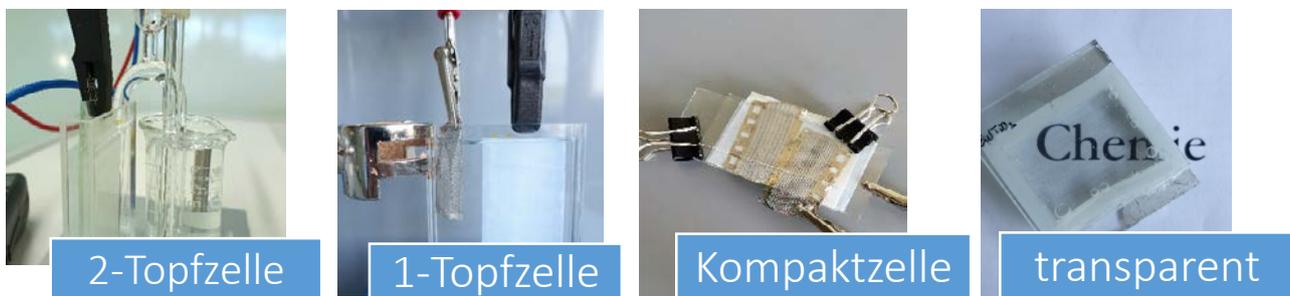


Abbildung 12: Die photogalvanischen Zellen mit Titandioxid als Basis.

Die Bezeichnung photogalvanische Zelle von Bohrmann-Linde in Anlehnung an die galvanische Zelle verweist darauf, dass mit diesen Zellen die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie experimentell erschlossen werden kann. Dementsprechend orientiert sich der Aufbau der photogalvanischen 2-Topfzelle an der galvanischen Zelle. Durch die Verwendung einer Photoelektrode mit Titandioxid wird die Lichtenergie als neuer Aspekt eingeführt. Dabei kann der Begriff „photogalvanisch“ kritisch betrachtet werden. So findet zwischen den beiden Halbzellen ( $\text{Br}_2|\text{Br}^-||\text{H}_2|\text{H}^+$ ) der 2-Topfzelle aufgrund der Redoxpotentiale eine exergonische Reaktion statt. Es liegt eine galvanische Zelle vor. Mit dem Einsatz einer Photoelektrode und ihrer Bestrahlung werden die Prozesse in die umgekehrte Richtung gezwungen. Der Prozess könnte somit, da er die freiwillige Reaktion umkehrt und somit das Gegenteil einer galvanischen Zelle ist, als Elektrolyse bezeichnet werden. Allerdings ist der Begriff für die Zelle und die energetischen Prozesse nicht ausreichend zutreffend. Aus der fachwissenschaftlichen Perspektive wird der Begriff vielmehr für Zellen verwendet, die die Sonnenenergie in elektrischen Strom und gespeicherte chemische Energie umwandeln können [42]. Die lichtabsorbierende Spezies ist in diesen Zelltypen im Elektrolyten gelöst. Die Begrifflichkeit „photogalvanisch“ ist für diese vorgestellten Zelltypen aus didaktischen Überlegungen ausgewählt worden.

Ebenso wie bei der Photovoltazelle sind bei den photogalvanischen Zellen aus Titandioxid zwei zentrale Schritte von Relevanz: Die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren und die anschließende Separation der Ladungen.

<sup>11</sup> Siehe 12. Glossar „EDTA“.

Titandioxid in der Rutil-, aber auch in der Anatas-Modifikation besitzt die Eigenschaften eines n-Halbleiters, das heißt im Sinne des Bändermodells hat es ein vollbesetztes Valenzband und ein leeres Leitungsband. Aufgrund der Größe der Bandlücke im Titandioxid ist für die Bildung von Elektron-Loch-Paaren UV-Licht notwendig (Abb. 13).

MODIFIKATION	BANDABSTAND $\Delta E_g$ [eV]	WELLENLÄNGE $\lambda$ [nm]
Anatas	3,23	385
Brookit	$\approx 3,14$	395
Rutil	3,02	410

Tabelle 1: Modifikationen und die dazugehörige Bandlücke sowie Wellenlänge [43].

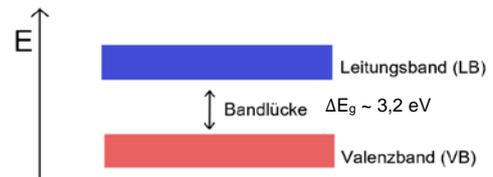


Abbildung 13: Das Bändermodell und die Bandlücke.

Wie Tab. 1 zeigt, ist die Größe der Bandlücke bei Titandioxid in verschiedenen Modifikationen unterschiedlich groß. Damit einher geht, dass Licht unterschiedlicher Wellenlänge von den Modifikationen absorbiert werden kann. Für photochemische Anwendungen wird in der Regel Titandioxid in der Anatas-Modifikation eingesetzt.

Bei Bestrahlung mit UV-Licht werden im Halbleiter Titandioxid durch Absorption von Lichtenergie Elektronen ( $e^-$ ) vom Valenzband in das höher energetische Leitungsband angeregt, vgl. Abb. 14. Es entstehen Elektronen-Loch( $h^+$ )-Paare. Diese beiden Ladungsträger müssen im nächsten Schritt voneinander separiert werden (Abb. 15).

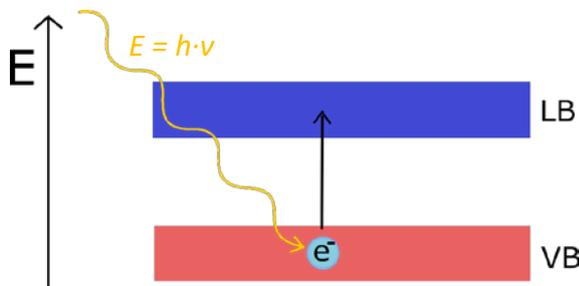


Abbildung 14: Die Absorption von UV-Licht führt zur Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband.

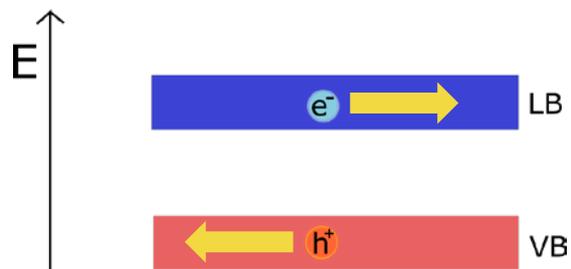


Abbildung 15: Die Ladungsseparation ist der zweite zentrale Schritt zur Erzeugung von Photostrom.

In Abb. 17 ist die Ladungsseparation schematisch dargestellt, die den zweiten zentralen Schritt zur Erzeugung von Photostrom darstellt. Die Separation in der photogalvanischen Zelle wird dadurch unterstützt, dass in der Umgebung des Halbleiters ein Elektronendonator (**D**) eingesetzt wird, der durch die Abgabe eines Elektrons das Loch "stopft", also kompensiert. Das Elektron des Elektron-Loch-Paars, das sich im Leitungsband befindet, muss in den äußeren Stromkreis abfließen. Als Opferdonoren dienen die EDTA-Molekülonen der Elektrolytlösung, die mit ihren Elektronen die Löcher im Valenzband „stopfen“ und dabei oxidiert werden.

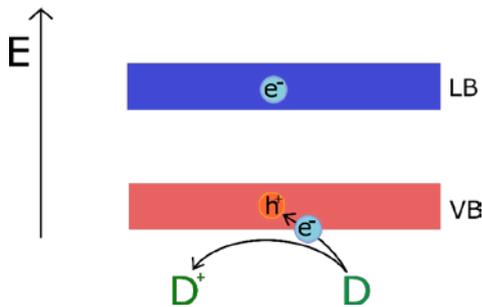


Abbildung 16: Das Elektronendefizit ( $h^+$ ) wird durch die Oxidation eines Donator-Teilchens (D) ausgeglichen.

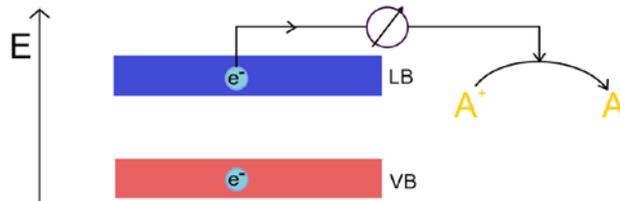
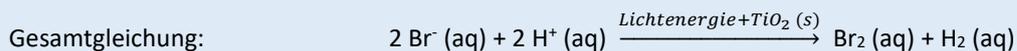
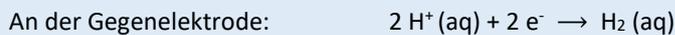
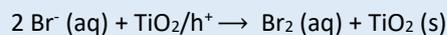
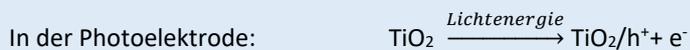


Abbildung 17: Das Abfließen des Elektrons ( $e^-$ ) aus dem Leitungsband in den äußeren Stromkreis und die Reduktion eines Akzeptor-Teilchens (A) an der Gegenelektrode.

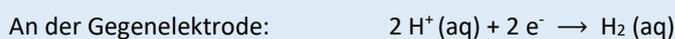
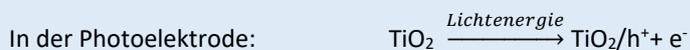
Über den äußeren Stromkreis gelangt das Elektron zu einem Verbraucher und anschließend zur Gegenelektrode. Die entstandene Photospannung und der Photostrom sind durch ein Multimeter messbar. An der Gegenelektrode, der Platinelektrode, dienen die im Elektrolyten befindlichen Protonen als Elektronenakzeptoren (A), vgl. Abb. 17. So werden an der Platinoberfläche die Protonen zu Wasserstoff-Molekülen reduziert.

Insgesamt finden in den photogalvanischen Zellen mit Titandioxid folgende Energiekonversionen statt: Lichtenergie wird durch Beteiligung chemischer Reaktionen in elektrische Energie umgewandelt, die in Rktg. 2 einfach skizziert sind.

#### VEREINFACHTE REAKTIONSGLEICHUNGEN: PHOTOGALVANISCHE 2-TOPFZELLE



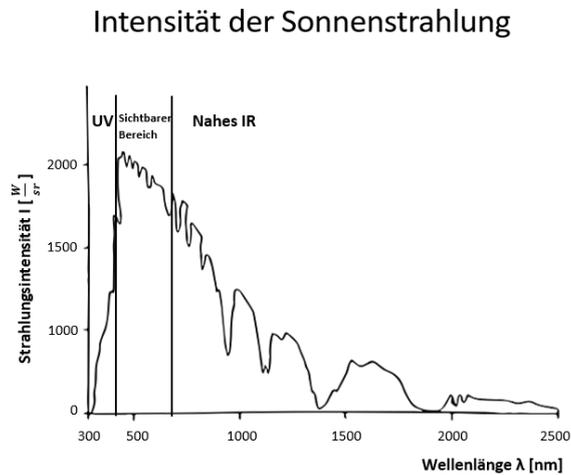
#### VEREINFACHTE REAKTIONSGLEICHUNGEN: PHOTOGALVANISCHE 1-TOPFZELLE



Reaktionsgleichung 2: Reaktionsgleichungen der in der photogalvanischen Zelle ablaufenden Redoxreaktionen.

## 2.1.6 Photosensibilisierte Zellen

Der Halbleiter Titandioxid kann mit einer Bandlücke von  $\Delta E_{g \text{ Titandioxid}} = 3,2 \text{ eV}$  nur durch ultraviolette Strahlung angeregt werden. Betrachtet man aber das Spektrum der Sonne in Abbildung 18 insbesondere die Intensität der Sonneneinstrahlung auf dem Boden, wird deutlich, dass der Anteil an ultravioletter Strahlung nur gering ist.



**Abbildung 18: Standardspektrum des Sonnenlichts, extraterrestrische Strahlung ohne molekulare Absorption.**

Die Abbildung stellt für das Spektrum des Sonnenlichts am Boden einer durchschnittlichen Verteilung dar. Abhängig ist die Strahlung zum einen von der Oberflächentemperatur der Sonne selbst, zum anderen von der Erdatmosphäre (Luftdruck, Bewölkung, Tages- und Nachtzeit etc.). Betrachtet man die Luftmasse AM1.5 global, die sich auf einen Zenitwinkel von  $48,2^\circ$  bezieht und sich in der Photovoltaik etabliert hat, macht die UV-Strahlung einen Anteil von ca. 5%, sichtbares Licht von ca. 60% und IR-Strahlung 35% des Sonnenlichts aus [44].

Um dem Halbleiter auch Licht des sichtbaren Lichtspektrums zugänglich zu machen, können Farbstoffe als Photosensibilisatoren für Titandioxid dienen. Die Funktion von Farbstoffen kommt auch bei der Photosynthese zum tragen, bei der Photosysteme, Komplexe aus Proteinen und Farbstoffen, als Photosensibilisatoren agieren. In der Thylakoid Membran der grünen Blätter wandeln das Photosystem I+II bestehend aus den Farbstoffklassen Carotinoiden und Chlorophyllen das sichtbare Licht des elektromagnetischen Spektrums in chemische Energie um. Während Photosystem II ein Absorptionsmaximum bei 680 nm besitzt, ist das Maximum von Photosystem I bei 700nm. Diese Absorption der Lichtenergie hat zur Folge, dass eine Kaskade an Elektronentransfers und chemischen Reaktionen abläuft und die Umwandlung der Lichtenergie erfolgt [45].

Moleküle von Farbstoffen, die als Photosensibilisatoren geeignet sind, müssen folgende Voraussetzungen erfüllen: Organische Farbstoffe besitzen einen Chromophor, ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem, das sich durch mesomere Grenzstrukturen über das ganze Molekül erstreckt. Des Weiteren sollten die Farbstoff-Moleküle über funktionelle Gruppen verfügen, über die eine Bindung an die Titandioxid-Partikel möglich ist. Dieses können Hydroxy- oder Carboxy-Gruppen sein, über die

z. B. in einer Kondensationsreaktion die Knüpfung einer kovalenten Bindung oder eines Chelatkomplex mit den Titandioxidatomen an der Oberfläche des Kristalls möglich ist [46]. Eine mögliche kovalente Bindung ist in Abb. 19 am Beispiel eines Anthocyan-Moleküls dargestellt [47].

Eine weitere Voraussetzung ist, dass der energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO des Moleküls geringer sein muss als die Bandlücke des Titandioxids. Auch ist es notwendig, dass die Lage des LUMOs energetisch höher ist als das Leitungsband des Titandioxids, damit durch die Anregung des Farbstoffs die angeregten Elektronen in das Leitungsband des Titandioxids injiziert werden können.

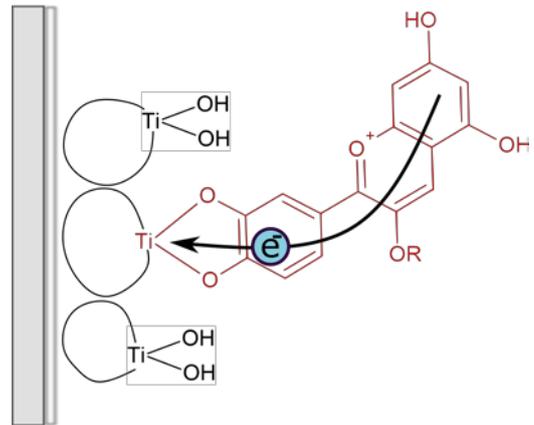


Abbildung 19: Anthocyan-Molekül, das an ein Titandioxidpartikel gebunden ist, nach [47].

Die Absorptionseigenschaft ist für die Wahl des Photosensibilisators entscheidend. Dementsprechend sollte der Farbstoff in einem möglichst großen Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts absorbieren. Für die Promotionsarbeit wurden neben den Anthocyanen folgende Farbstoffe als Photosensibilisatoren untersucht: Crocin, Chlorophyll a sowie Spinat-Extrakt, der aus einem Gemisch aus Carotinoiden, Chlorophyllen und Xanthophyllen besteht.

Drei zentrale Schritte laufen bei der Belichtung einer photosensibilisierten Zelle ab, die in Abb. 20 schematisch dargestellt sind:

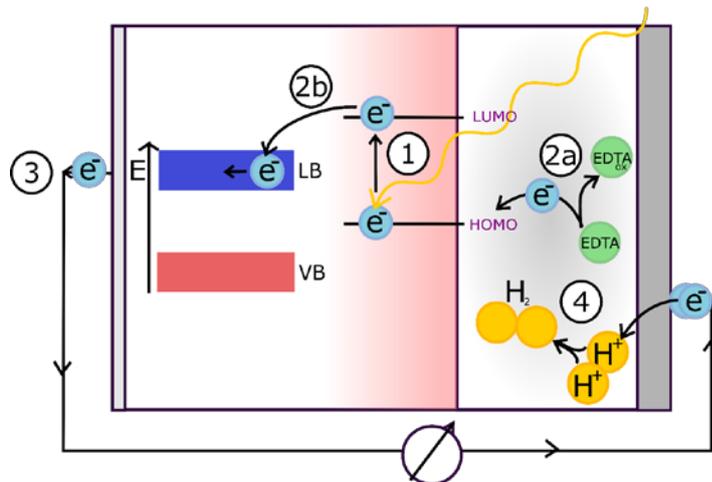


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Prozesse in und an einer photosensibilisierten Zelle.

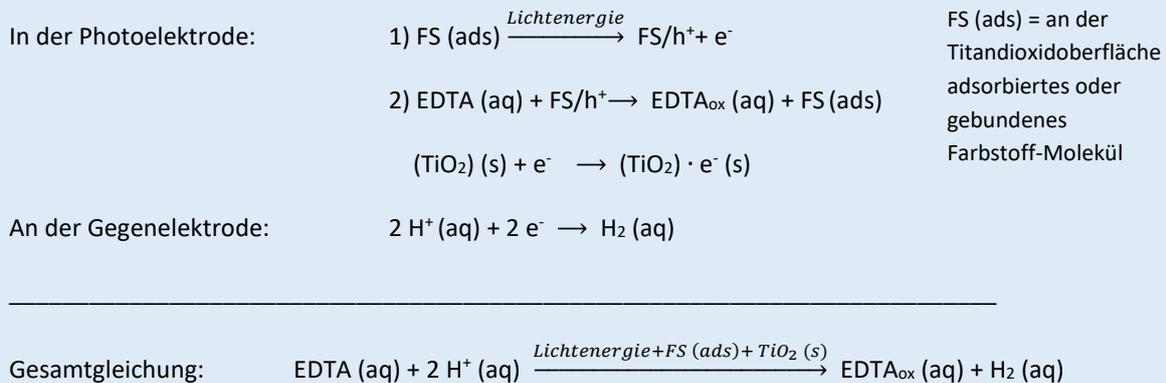
Die Absorption von sichtbarem Licht kann dann erfolgen, wenn die Energie der eintreffenden Lichtquanten höher als die Energiedifferenz  $\Delta E_{g \text{ Sensibilisator}}$  zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Farbstoff-Moleküls ist. Aufgrund der Bandlücke von  $\Delta E_{g \text{ Titandioxid}} = 3,2 \text{ eV}$  werden bei Einstrahlung von sichtbarem Licht nur Elektronen im Farbstoff und nicht im Titandioxid angeregt.

Treffen Lichtquanten entsprechender Energie auf das Farbstoff-Molekül, werden durch Absorption der Lichtenergie Elektronen im HOMO energetisch angeregt und ins LUMO angehoben (Schritt 1). Äquivalent zur photogalvanischen Zelle entstehen durch die Anregung von Elektronen ( $e^-$ ) Elektronendefizite („Löcher“) ( $h^+$ ) im HOMO der Farbstoff-Moleküle. Wie in der photogalvanischen

Zelle agieren die EDTA-Molekülonen als Opferdonoren und geben Elektronen an die Farbstoff-Moleküle ab, damit das Elektronendefizit im HOMO des Farbstoffs ausgeglichen werden kann (Schritt 2a). Gleichzeitig erfolgt der Transfer der angeregten Elektronen in das Leitungsband des Titandioxids (Schritt 2b). Schritt 3 und 4 sind äquivalent zu den Prozessen in der photogalvanischen Zelle, vgl. Rktg. 3.

Dem Elektronentransfer stehen vier konkurrierende Prozesse gegenüberstehen. Erstens kann das angeregte Elektron aus dem LUMO in das HOMO relaxieren. Dieser Prozess wird verhindert, wenn das System einen Opferdonor enthält, der das Elektronendefizit im HOMO schnell und effizient ausgleicht. Zweitens könnte die Abgabe des angeregten Elektrons an einen anderen Akzeptor erfolgen. Als dritter konkurrierender Prozess kann durch die Absorption ein photochemischer Abbau des Sensibilisators initiiert werden. Eine weitere Möglichkeit besteht im Rücktransfer des Elektrons aus dem Leitungsband in das LUMO des Farbstoffs, der aber energetisch nicht begünstigt ist.

#### VEREINFACHTE REAKTIONSGLEICHUNGEN: PHOTOSENSIBILISIERTE KOMPAKTZELLE



#### Reaktionsgleichung 3: Reaktionsgleichungen der in der photosensibilisierten Zelle ablaufenden Redoxreaktionen.

Der entscheidende Unterschied zwischen den sogenannten „Grätzel“-Zellen besteht darin, dass nicht das Redoxpaar  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  als Elektrolyt verwendet wird und somit die Zelle sich nicht selbst regeneriert.

## 2.2 Eigenschaften von Titandioxid

### 2.2.1 Titandioxid – Allgemeine Informationen

Titandioxid (Abb. 21) besitzt drei wichtige Eigenschaften, die für verschiedene Anwendungsfelder in Industrie und Forschung relevant sind: Die Absorption von UV-Strahlung, die photokatalytischen Eigenschaften und die Reflexion von sichtbarem Licht. Bevor diese Eigenschaften näher beschrieben wird, werden erst wichtige Kenndaten und chemische Eigenschaften vorgestellt.

Titandioxid ist die bedeutendste Titanverbindung. Titan ist auf der Erde das neunthäufigste Element und liegt vor allem als



Abbildung 21: Titandioxid,  $\text{TiO}_2$ .

Verbindung mit dem Element Sauerstoff vor. Titandioxid ist ein farbloses, geschmacks- und geruchloses Pulver, das chemisch, mechanisch und thermisch sehr stabil ist (Tab. 2). Es ist unlöslich in Wasser und nur sehr schwer löslich in heißen, konzentrierten Säuren. Nur durch saure oder alkalische Schmelzen ist Titandioxid aufschmelzbar [48]. Ebenso besitzt Titandioxid thermochrome Eigenschaften, denn beim Erhitzen verfärbt es sich gelb, wird aber beim Abkühlen wieder farblos.

In der Natur kommt Titandioxid in drei Modifikationen vor: Rutil (tetragonale Kristalle in hexagonal dichtester Kugelpackung, thermodynamisch stabilste Form), Anatas (tetragonale Kristalle in kubisch

Titan(IV)-oxid, Titandioxid <sup>12</sup>	
<b>Summenformel</b>	TiO <sub>2</sub>
<b>Molare Masse</b>	79,9 g/mol
<b>CAS-Nummer</b>	13463-67-7
<b>Schmelztemperatur</b>	1855°C
<b>Siedetemperatur</b>	2900°C
<b>Aussehen</b>	farbloses, geruchloses Pulver
<b>Löslichkeit in Wasser</b>	Praktisch unlöslich
<b>Sicherheitshinweise</b>	Keine H- und P-Sätze
<b>Brechzahl</b>	2,55-2,75

dichtester Kugelpackung) und Brookit (orthorhombische Kristalle). In allen Modifikationen sind die Titan-Atome von sechs Sauerstoff-Atomen (Koordinationszahl 6) und die Sauerstoff-Atome von drei Titan-Atomen umgeben (Koordinationszahl 3). Die Modifikationen unterscheiden sich lediglich durch die räumliche Verknüpfung der Oktaeder. Im Titandioxid liegen die Titan-Atome in der Oxidationsstufe +4 und somit in der stabilen Edelgaskonfiguration [Ar] 3d<sup>0</sup> vor. Im Feststoffgitter besitzen die Sauerstoff-Atome jeweils zwei überschüssige Elektronen und stellen ihre Valenzelektronen zur Verfügung. Es bilden sich kovalente Bindungen zum Titanatom aus [35, S. 798 ff.].

Tabelle 2: Steckbrief Titan(IV)-oxid.

An der Oberfläche des Feststoffgitters befinden sich Hydroxy-Gruppen. Das hängt mit der dissoziativen Adsorption von Wasser an der Oberfläche des Kristalls zusammen, wie in Abb. 22 dargestellt. Bei der dissoziativen Adsorption bilden den Kristall umgebende Wasser-Moleküle eine kovalente Bindung zu den Titan-Atomen aus. Da dabei eine positive Ladung am Sauerstoff-Atom des Wasserrests entsteht, werden je nach pH-Wert der Umgebung Protonen dissoziiert und Hydroxy-Gruppen gebildet [49].

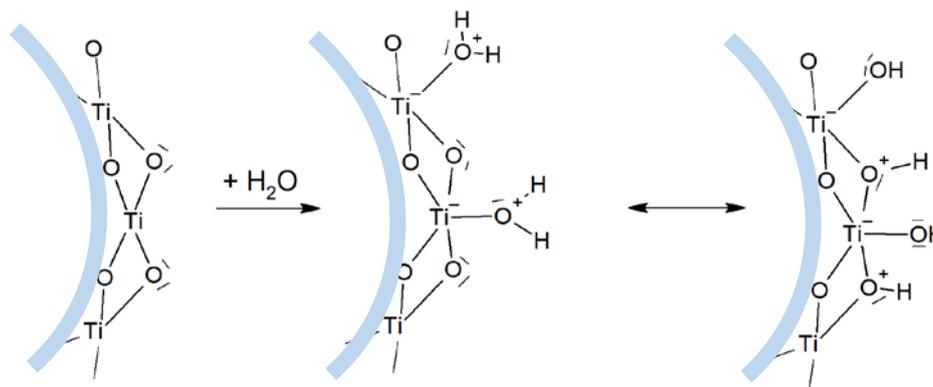


Abbildung 22: Schema der dissoziativen Wasseradsorption an der Oberfläche eines Titandioxid-Partikels. Die Ionen-Bindungen sind hier zur übersichtlicheren Darstellung als Bindungsstriche verdeutlicht, adaptiert nach [50].

Die Modifikation Brookit kommt selten in der Natur vor und nur Rutil und Anatas sind von technischem Interesse, da sie sich leicht und kostengünstig herstellen lassen [51]. Rutil ist die energetisch stabilere

<sup>12</sup>Entnommen aus der Gestis-Stoffdatenbank zu Titandioxid.

Modifikation, so konvertieren Anatas- oder Brookit-Partikel bei einer Temperatur ab 600°C langsam in die Rutil-Modifikation. Allerdings variieren Angaben zu diesen zwischen 400-1200°C, da je nach Literatur unterschiedliche Messmethoden dafür verwendet wurden [52]. Dass Rutil die stabilste Modifikation ist, lässt sich mit den Paulingschen Verknüpfungsregeln erklären. Die dritte Regel besagt, dass mehr gemeinsame Kanten oder gemeinsame Flächen in einem Koordinationspolyeder zu einer instabileren Kristallstruktur führen. Aufgrund der hohen Stabilität wird die Modifikation Rutil vornehmlich als Weißpigment eingesetzt, aber auch Anatas ist insbesondere durch seine niedrige Eigenhärte (5,5 bis 6 Mohs'sche Härte) zum Industrieprodukt avanciert. Aufgrund der geringen Eigenhärte wird die Anatas-Modifikation immer dann als Weißpigment genutzt, wenn Produktionsmaschinen oder deren Teile langfristig vor Verschleiß geschützt werden müssen: Beispiele sind hierfür Druckfarbwalzen bei der Papierherstellung, Messer für Stanzartikel oder Spinn Düsen für Synthesefasern in der Textilindustrie [53].

Aus chemischer Sicht ist der Stoff Titandioxid sehr reaktionsträge und auch wetter- oder hitzebeständig. Jedoch werden an der Oberfläche des Kristalls durch die Bestrahlung mit Sonnenlicht in geringem Maße Sauerstoffionen zu Sauerstoffmolekülen oxidiert, wobei Titan(IV)- zu Titan(III)atomen reduziert werden. Das führt zu einer vorübergehenden violetten Färbung beziehungsweise zu einem Vergrauen des Pigments an der Oberfläche. Diese Verfärbung ist jedoch durch das Aussetzen mit Luftsauerstoff reversibel, sodass das farblose Titan(IV)-oxid wieder nachgebildet wird, vgl. Abb. 23. Dieser reversible Effekt wird Phototropie genannt.

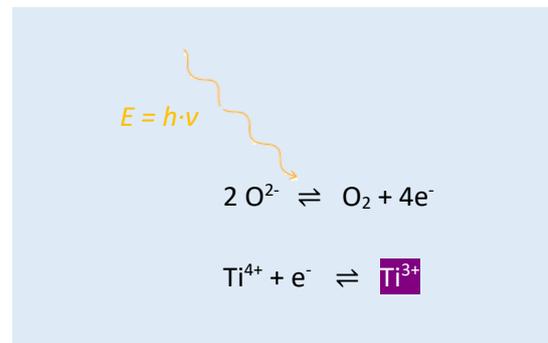
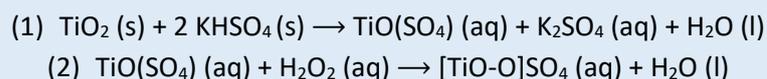


Abbildung 23: Der Effekt der Phototropie bei Titandioxid.

Der direkte Nachweis von Titan(IV)-Ionen im Titandioxid kann nur über Hydroperoxide erfolgen, die bereits bei Raumtemperatur eine Reaktion mit Titandioxid eingehen. Dabei entstehen TiOOH-Einheiten, die die Reaktionsoberfläche charakteristisch gelb einfärben und somit als Nachweis dienen. Aufgrund ihrer hohen Toxizität von Hydroperoxiden wird in dieser Vorschrift der saure Aufschluss mit Kaliumhydrogensulfat und verdünnter Schwefelsäure vorgenommen. Es entsteht eine Titanylsulfat-Lösung, die dann durch Versetzen mit verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung einen Nachweis ermöglicht, vgl. Rktg. 4. Durch die Bildung eines Titan(IV)-peroxo-Komplexes färbt sich die Lösung gelb [54].

#### REAKTIONSGLEICHUNGEN FÜR DEN NACHWEIS VON TITAN-KATIONEN



Reaktionsgleichung 4: Reaktionsgleichungen für den Nachweis von Titan-Kationen nach Waitz [54].

### 2.2.2 Die Herstellung von Titandioxid-Partikeln

In der Industrie werden Titandioxid-Weißpigmente vor allem als submikroskopische Teilchen der mittleren Teilchengröße produziert, d.h. zwischen 0,2 µm und 0,3 µm. Aus den Mineralen Ilmenit,

FeTiO<sub>3</sub>, Naturrutil oder aus Titan-Schlacke können Titandioxid-Pigmente gewonnen werden. Die Erze werden im Tagebau gefördert, aufbereitet und dann über zwei mögliche Verfahren, den Chlorid- und Sulfatprozess, zu Titandioxid weiterverarbeitet. Weltweit wird den Chloridprozess in 65% der Fälle verwendet, wohingegen noch 35% den Sulfatprozess verwenden.

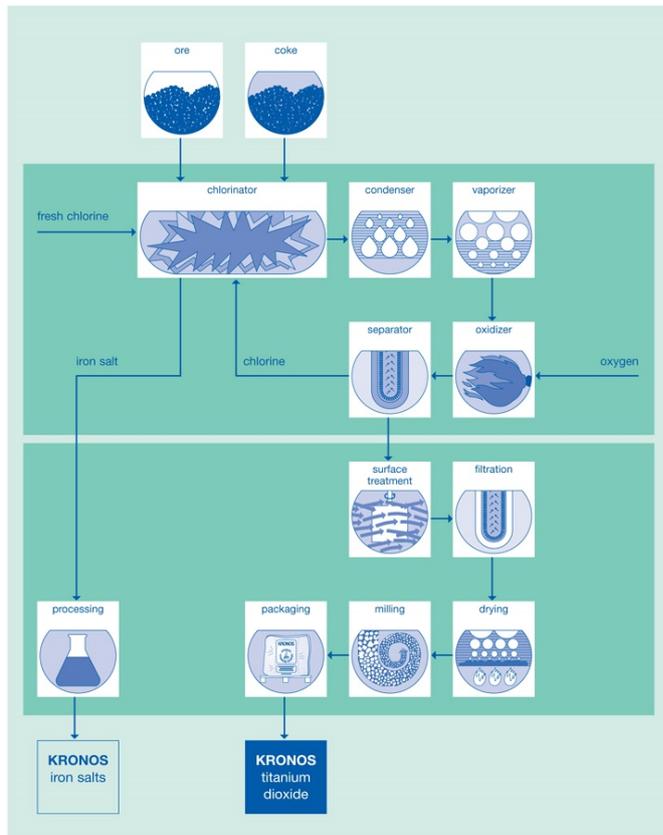
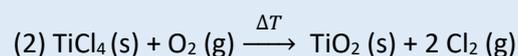
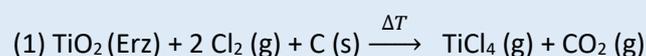


Abbildung 24: Flussdiagramm zur Herstellung von Titandioxid mit dem Chlorid-Prozess der Firma Kronos [45].

Der Chloridprozess (Abb. 24) wurde von Chemikern der Firma DuPont de Nemours maßgeblich entwickelt und in der zweiten Hälfte der 1960er Jahre als großtechnischer Prozess ausgebaut [53]. Bei dem Prozess [55] wird als Katalysator Chlorgas eingesetzt, das zum Aufschluss von Titandioxid reichem Erz verwandt wird. In einem Fließbettreaktor wird zunächst das im Erz enthaltene Titandioxid mit Kohlenstoff und Chlorgas zu Titantetrachlorid, TiCl<sub>4</sub>, und Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Bei diesem Schritt der Chlorierung gehen Metallionen wie im Ilmenit als Eisensalze in Lösung, werden als Feststoff wieder abgetrennt und kommerziell verwendet. Zusätzlich entsteht durch die Restfeuchtigkeit Salzsäure, die ausgewaschen und kommerziell genutzt werden kann. Das Titantetrachlorid, TiCl<sub>4</sub>, wird dann zum Feststoff abgekühlt und anschließend destillativ gereinigt. Es kann dann in der zweiten Verarbeitungsstufe unter

starkem Erhitzen mit Sauerstoff zu Titandioxid und Chlorgas umgesetzt werden. Das Chlorgas wird im Kreis geführt wieder als Katalysator zum Aufschluss verwendet (Rktg. 5). Insgesamt wird über den Chloridprozess nur Titandioxid in der Rutil-Modifikation hergestellt [56,57].

#### REAKTIONSGLEICHUNGEN DES CHLORIDPROZESSES



Reaktionsgleichung 5: Reaktionsgleichungen zur Herstellung von Titandioxid-Pigmenten nach dem Chloridprozess.

Der Sulfatprozess (Abb. 25) ist 1915 von den Norwegern Farup und Jepsen entwickelt worden. Bereits seit 1916 wird es kommerziell angewandt und spielt auch gegenwärtig eine wichtige wirtschaftliche Rolle.

Hier soll der komplexe Sulfatprozess nur in Kürze vorgestellt werden [58]. Der Aufschluss der Titandioxid-Erze, vor allem Ilmenit, erfolgt mit Schwefelsäure und Oleum. Bei der Sulfatierung entsteht ein Aufschlusskuchen, der mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen wird.

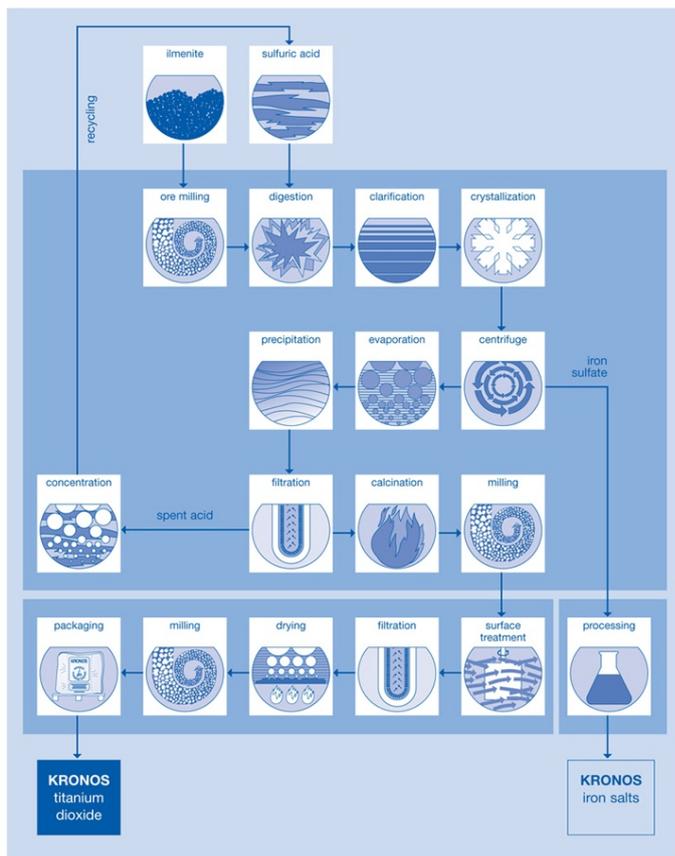
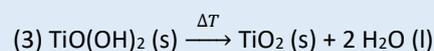
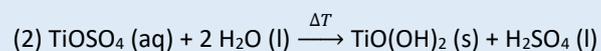
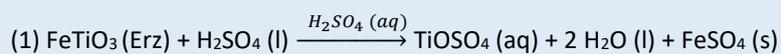


Abbildung 25: Flussdiagramm zur Herstellung von Titandioxid mit dem Sulfat-Prozess der Firma Kronos [48].

Die entstandene Titanysulfatlösung,  $\text{TiOSO}_4$  (aq), wird anschließend durch thermische Hydrolyse in Titanoxidhydrat,  $\text{TiO(OH)}_2$  (s), umgesetzt und fällt als Niederschlag aus. Das Eisensulfat, sogenanntes „Grünsalz“, das beim Abkühlen als Nebenprodukt auskristallisiert, wird abgetrennt. Zu einem gewissen Anteil kann auch Schwefelsäure zurückgewonnen werden. Nach diesem Schritt kann gesteuert werden, ob die Rutil- oder Anatas-Modifikation hergestellt werden soll. Für die Anatas-Modifikation wird das Titandioxid im Drehrohrofen bei  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ , für Rutil bei über  $1000^\circ\text{C}$  getrocknet. Unter dem Einsatz von Rutilkeimen entsteht auch bei  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  feinkörniges Rutil. Die bei dem Prozess anfallende Dünnsäure kann aufkonzentriert und erneut zum Aufschluss verwandt werden (Rktg. 6) [59].

### REAKTIONSGLEICHUNGEN DES SULFATPROZESSES



Reaktionsgleichung 6: Reaktionsgleichungen zur Herstellung von Titandioxid-Pigmenten nach dem Sulfatprozess.

Gerade die Verwendung von Dünnsäure, von der bei der Produktion einer Tonne Titandioxid sechs bis acht Tonnen in einer Schwefelsäurekonzentration von 20 bis 22 Prozent anfallen, macht den Sulfatprozess aus ökonomischer und ökologischer Sicht unrentabel. Durch das Aufschließen des Erzes müssen große Mengen Schwefelsäure eingesetzt werden, deren Rückstände in Form der Dünnsäure zusätzlich mit Schwermetallsalzen wie Chrom- oder Bleisalzen verunreinigt sind. Diese Verunreinigungen und die niedrige Konzentration an Schwefelsäure sorgen dafür, dass die Dünnsäure nicht weiterverarbeitet werden kann. In den 1950er Jahren war es üblich, diese in umgebende Flüsse einzuleiten. In den 60er Jahren wurde in die Nordsee verklappt. Nach den Interventionen von Umweltschutzorganisationen sind die Hersteller von Titandioxidpigmenten seit den 1990er Jahren

gesetzlich dazu verpflichtet, die Dünnsäure aufzubereiten, ein Verfahren, das bereits 1958 von der Firma Bayer AG entwickelt worden war. Dabei wird der Säuregehalt erhöht und die Metallsalze werden auskristallisiert. Die höher konzentrierte Schwefelsäure kann wieder zum Aufschluss des Titandioxid-Erzes verwandt werden [60].

Der Chloridprozess besitzt dagegen den Vorteil, dass der Einsatz von Chlor im Kreislaufprozess erfolgt. Vergleicht man die Energiebilanz sowie die Schadstoffemissionen der beiden Produktionsverfahren miteinander, zeigt sich, dass das Sulfatverfahren die siebenfache Menge an Energie benötigt und auch die fünffache Menge an Schadstoffen wie Schwefeldioxid produziert werden [61]. Ein Nachteil des Chloridverfahrens ist allerdings neben der fehlenden Möglichkeit, Titandioxid in der Anatas-Modifikation herzustellen, dass die Lebensdauer der Reaktionsöfen sich auf maximal ein Jahr beschränkt. Meist werden sie bereits nach drei Monaten erneuert. Aus diesem Grund ist das Chloridverfahren nicht als eine ökonomisch oder ökologisch sinnvollere Alternative zu betrachten, sondern beide Verfahren sind aktuell als gleichberechtigt anzusehen und werden somit auch beiden in der Industrie eingesetzt [62].

Nach der Herstellung der Titandioxid-„Grundkörper“ unternimmt die Industrie zahlreiche Anstrengungen, um die Photoaktivität von Titandioxid-Pigmenten in Farben möglichst zu unterdrücken [53]. Der Effekt der „Kreidung“ ist im Gegensatz zum Einsatz als Photokatalysator unerwünscht.<sup>13</sup> Durch eine nachträgliche Oberflächenbehandlung werden wichtige Eigenschaften, wie die Dispergierbarkeit oder die Wetterbeständigkeit den Rohpigmenten erst hinzugefügt. Diese Oberflächenbehandlung ist eine entweder anorganische oder organische Verfahrenstechnik, die sich zum Ziel setzt, eine möglichst vollständige Umhüllung der Titandioxid-„Grundkörper“ zu erreichen. Da sich nicht nur die Verfahrenstechnik, sondern auch die Beschaffenheit des „Grundkörpers“ auf das hergestellte Pigment auswirken, unterscheiden sich Produkte unterschiedlicher Hersteller in derselben Anwendung [53]. Gebräuchliche Komponenten für die Nachbehandlung sind meist Aluminiumoxid- sowie Siliziumdioxidpartikel.

### 2.2.3 Die Remissionskurven von Anatas und Rutil

Die eingangs genannten drei wichtigsten Eigenschaften können des Remissionsspektrums der Titandioxid-Modifikationen Rutil und Anatas nachvollzogen werden (vgl. Abb. 26) [51].

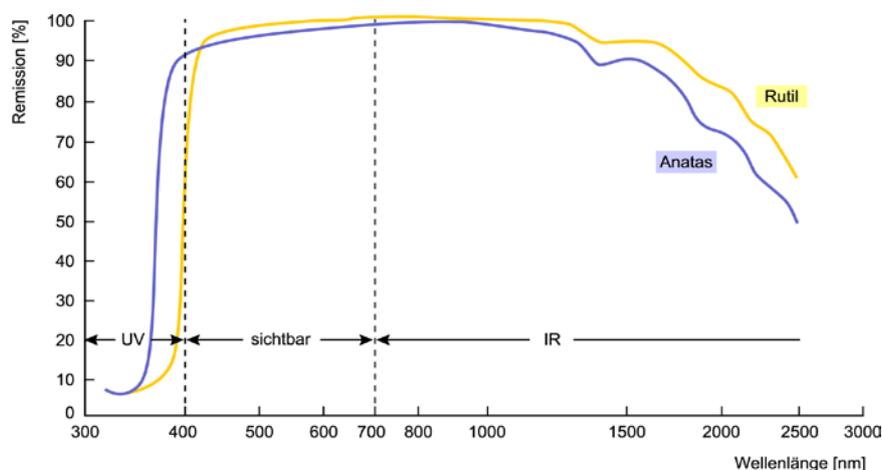


Abbildung 26: UV-VIS/NIR-Spektren von Titandioxid-Presslingen der Modifikationen Rutil und Anatas [63].

<sup>13</sup> Siehe Eigenschaften von Titandioxid, Kapitel 2.2.4.

Das Spektrum zeigt das Remissionsverhalten der beiden Modifikationen in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 3000 nm, das heißt UV-, VIS- und IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Allgemein ist zu erkennen, dass die Titandioxid-Proben im UV-Bereich (300-400 nm) die eingestrahlte Strahlung fast vollständig absorbieren (Absorption: ca. 90%), wohingegen im sichtbaren Bereich nahezu keine Absorption stattfindet, sondern die Strahlung remittiert wird. Im NIR-Bereich (ab circa 1300 nm) kommt es zu einer erneuten Absorption. Gerade für den in dieser Arbeit relevanten Bereich des Spektrums des UV-Lichts und das sichtbare Spektrum, gibt es charakteristische Unterschiede zwischen den beiden Modifikationen.

Der Anstieg der Remissionskurven, die Absorptionskante im UV-Bereich, erfolgt bei unterschiedlichen Wellenlängen: Die Anatas-Modifikation hat ihren Wendepunkt bei Wellenlänge  $\lambda = 377$  nm, Rutil dagegen bei  $\lambda = 397$  nm [53].<sup>14</sup> Licht der Wellenlängen unterhalb des Wendepunkts der Absorptionskante kann von Titandioxid absorbiert werden. Daraus folgt, dass Anatas deutlich niedrigwelligeres Licht als Rutil absorbiert. Des Weiteren wird im sichtbaren Spektrum ersichtlich, dass die Modifikation Rutil das eingestrahlte Licht besser remittiert als Anatas. Ebenso ist die Remission von Rutil im IR-Bereich durchgehend höher als von Anatas. Somit zeigt Abb. 26, dass die beiden Modifikationen mit ihren Spezifika für unterschiedliche Anwendungsgebiete interessant sind: Rutil wird als Weißpigment bevorzugt, aufgrund seines hohem Remissionsgrads bei sichtbarem Licht. Da wird Anatas zum Beispiel als UV-Absorber eingesetzt. Da bereits unter Kapitel 2.1.5 die absorbierenden Eigenschaften von Titandioxid beschrieben wurden, sollen im Folgenden fachwissenschaftlichen Grundlagen zur Eigenschaft der photokatalytischen Eigenschaften und zur Reflexion des sichtbaren Spektrums vorgestellt werden.

## 2.2.4 Titandioxid-Nanopartikel

Zwischen der physikalischen Beschaffenheit wie Partikelgröße und der Verstärkung oder Verminderung bestimmter physikalischer, insbesondere optischer Eigenschaften steht ein direkter Zusammenhang. Aus diesem Grund muss in der Anwendung zwischen dem Stoff Titandioxid als Pigment und als Nanomaterial unterschieden werden. Weiße Pigmentpartikel von Titandioxid besitzen eine Größe zwischen 0,2  $\mu\text{m}$  und 0,3  $\mu\text{m}$ , sodass sie dem Mikrometerbereich zugeordnet werden. Nanopartikel entsprechen nur einem Zehntel dieser Größe. Aus Sicht der Oberflächenchemie sind Nanopartikel deshalb interessant, da durch die geringe Größe des Festkörpers ein hoher Anteil der Teilchen an der Oberfläche vorliegt und mit der Umgebung in Wechselwirkung treten kann. Dementsprechend zeigen Titandioxid-Nanopartikel eine höhere Photoaktivität als Titandioxid-Partikel im Mikrometerbereich [64].

Bei Untersuchungen wurde unter anderem festgestellt, dass Titandioxid die Fähigkeit besitzt, verschiedene Nanoarchitekturen wie eindimensionale Strukturen (Nanotubes, Nanofibers, Nanorods) oder dreidimensionale Strukturen (Hierarchical Spheres etc.) auszubilden [24]. Bahnemann et al. versuchten die Syntheserouten von Titandioxid-Nanopartikeln weiterhin zu vereinfachen. 2010 konnten sie neue Nanomaterialien, Anatas-Nanostrukturen und Brookit-Nanostäbchen, technisch einfach synthetisiert werden. Materialien, die in Tests (Produktion von Wasserstoff bei der Mineralisierung von Abwasserschadstoffen) deutlich höhere photokatalytische Aktivitäten aufwiesen als kommerziell erhältliche Titandioxidnanopartikel [65]. Denn die chemische Oberflächenreaktivität

---

<sup>14</sup> Winkler kommt im Gegensatz zu Grätzel zu anderen absorbierten Wellenlängen der Modifikationen und somit zu anderen Bandabständen, [43].

des Nanokristalls hängt auch von dessen Gestalt ab, denn je nach Oberflächenabschluss entsteht eine andere strukturelle Umgebung für die einzelnen Teilchen und verändert deren Reaktivität.

Eine Kenngröße, die in Zusammenhang mit optischen Eigenschaften von Nanopartikeln steht, ist die Anisotropie. Als Anisotropie wird bezeichnet, wenn die die Eigenschaften eines Feststoffs von seiner Richtung abhängt. Kristalline Festkörper zeigen oftmals in Abhängigkeit der Orientierung der Raumachsen auch unterschiedliche physikalische oder mechanische Eigenschaften. Vor allem die optischen Eigenschaften eines Stoffes, Absorption, Streuung und Emission von Licht, hängen mit der Anisotropie zusammen, sodass gerade im Forschungsgebiet der Nanochemie anisotrope Strukturen an Bedeutung gewinnen [66].

Dementsprechend hat die mittlere Kantenlänge eines kristallinen Partikels einen direkten Einfluss auf das Absorptionsvermögen des Stoffs. Es gilt: Je kleiner die mittlere Kantenlänge, umso größer ist das Verhältnis von Eck- zu Kanten-Ionen und desto ausgeprägter die Absorptionsbanden des Partikels. Gleichzeitig verschiebt sich der Absorptionsbereich zu höheren Wellenlängen, je kleiner die mittlere Kantenlänge ist. Das hängt damit zusammen, dass Nanopartikel pro Volumeneinheit eine größere Oberfläche besitzen und somit einen höheren Anteil an Oberflächenteilchen. Diese besitzen weniger nächste Nachbarn als die Teilchen im Festkörperinneren, das heißt wie im Fall von Titandioxid ist das Titankation an einer Kante anstatt mit sechs Sauerstoffanionen nur von fünf umgeben. An einer Ecke reduziert sich die Koordinationszahl eines Titankations sogar auf drei. So verändert sich mit der Koordinationszahl die elektronische Struktur der Oberflächenelemente und dementsprechend die zur Anregung benötigte Energie. Je niedriger die Koordinationszahl, desto niedriger die zur Anregung notwendige Energie [66].

Auch der Farbeindruck beziehungsweise die Transluzenz hängt mit der Partikelgröße zusammen. Die Partikel, die kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts sind, können kein sichtbares Licht reflektieren und sind für das menschliche Auge transparent. Unter anderem wird nanoskaliges Titandioxid in Sonnencreme verwendet, um eine weiße Filmbildung zu verhindern. Erste Patente für die Nutzung der UV-absorbierenden Eigenschaft von Titandioxid als UV-B-Filter in Sonnencremes stammen bereits aus den 1980er Jahren. Seit 1995 ist Titandioxid als UV-Blocker in Deutschland zugelassen und seit 2002 in der gesamten EU. Seitdem dient Titandioxid nicht nur in Sonnencremes, sondern auch in Textilfasern und Holzschutzmitteln als Filter vor UV-Strahlen [67]. In der Kosmetikindustrie werden die Nanomaterialien beschichtet, damit bessere Dispersionseigenschaften erreicht werden und diese photostabil bleiben. Allerdings kommt bei Nanopartikeln ein weiterer Effekt zu tragen, denn die Partikelgröße der Halbleiterteilchen wirkt sich direkt auf ihre Eigenschaft zur Absorption aus. Mit dem Begriff *size quantization effect* wird beschrieben, dass der Bandlücke mit abnehmender Partikelgröße ein „*blueshift*“ wiederfährt [68]. Je kleiner die Titandioxidpartikel sind, desto mehr rücken Valenz- und Leitungsband auseinander. Das bedeutet, dass Titandioxid als Nanopartikel mehr Energie zur Anregung benötigt als Mikropartikel.

## 2.2.5 Photokatalytische Eigenschaften<sup>15</sup>

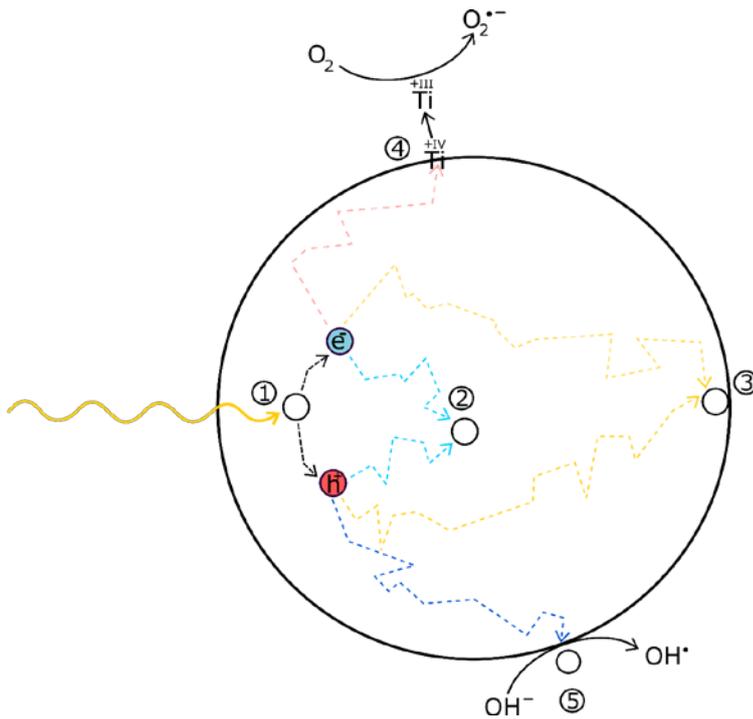


Abbildung 27: Elementarprozesse in einem angeregten Titandioxid-Partikel.

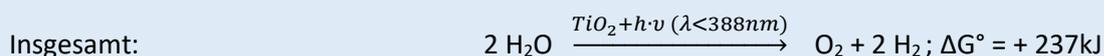
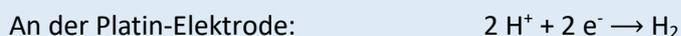
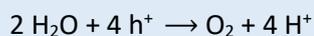
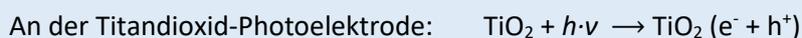
Nach der Bildung eines Elektron-Loch-Paares in einem angeregten Titandioxid-Partikel (1) können verschiedene Elementarprozesse ablaufen, die Grundlage für die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid sind (Abb. 27). Die Ladungsträger diffundieren auseinander, rekombinieren aber an anderer Stelle im Kristall unter Wärmeabgabe (2), das heißt das Elektronenloch wird durch das Elektron wieder ausgeglichen. Auch an der Oberfläche des Kristalls ist eine Rekombination möglich (3). Ein Teil der Elektronen rekombiniert allerdings nicht, sondern kann bis zur Oberfläche diffundieren. Dort kann es mit umgebenden Molekülen interagieren und diese reduzieren (4), während das

Titandioxid-Oberflächenatom oxidiert (5) wird. Dabei können z.B. Sauerstoff-Moleküle zu instabilen Hyperoxid-Anionen reduziert werden. Ebenso können die Elektronenlöcher bis zur Oberfläche diffundieren und dort umgebende Teilchen oxidieren. Dementsprechend werden z. B. in Wasser vorliegende Hydroxid-Ionen zu Hydroxyl-Radikalen oxidiert. Hydroxyl-Radikale haben ein weitaus höheres Oxidationsvermögen als Ozon- oder Chlor-Moleküle [69]. So greifen sie umliegende Moleküle an und leiten die photokatalytische Zersetzung ein. Die Rekombination der Elektron-Loch-Paare im Titandioxid-Partikel steht in direkter Konkurrenz zu den Redoxreaktionen an der Partikeloberfläche.

Die bereits beschriebenen halbleitenden und photokatalytischen Eigenschaften machen Titandioxid nicht nur für die Anwendung in Solarzellen, sondern auch für die Umweltforschung interessant. Die Anfänge der Wasserphotolyse stammen dabei bereits Ende der 1960er Jahre; damals wurde ein Rutil-Wafer als Photoelektrode eingesetzt [70]. Nach der bahnbrechenden Publikation der Photolyse von Wasser durch Fujishima und Honda im Jahr 1972 [71] wurde das Potential der photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid erkannt. Mit ihrer Publikation machten Fujishima und Honda deutlich, dass durch Photokatalyse an Titandioxid Wasser-Moleküle zu Sauerstoff- und Wasserstoff-Molekülen reagieren (Rktg. 7). Dabei findet am Titandioxid die Oxidation und an der Platinelektrode die Reduktion statt. Die photokatalytische Wasserspaltung mit Titandioxid wurde nach ihren Entdeckern Honda-Fujishima-Effekt genannt.

<sup>15</sup> Photokatalyse, siehe 12. Glossar.

### REAKTIONSGLEICHUNGEN DES HONDA-FUJISHIMA-EFFEKTS:

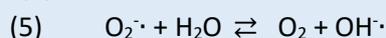
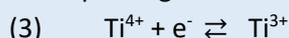
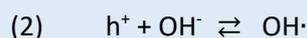
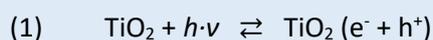


### **Reaktionsgleichung 7: Der Honda-Fujishima-Effekt.**

Titandioxid wird als photoaktives Material bereits seit Beginn des 20. Jahrhunderts in der Literatur diskutiert. Bereits zu diesem Zeitpunkt wurde das Phänomen des „Kreidens“ von Farbe oder das Zersetzen von Textilien, die mit dem Stoff versetzt waren, untersucht [72]. Die Bezeichnung „Kreiden“ lässt sich auf den Effekt zurückführen, dass an einer Farboberfläche, die lange dem Sonnenlicht ausgesetzt ist, die Pigmentteilchen nicht mehr in ihre Matrix eingebunden sind. Stattdessen lassen sie sich leicht abwischen wie Kreide auf einer Tafel. Allerdings war der Effekt eher unerwünscht und hatte zur Folge, dass mit UV-Strahlung ausgesetzte Farben von den Oberflächen bröselten anstatt zu haften. Da in der Industrie meistens Titandioxid als Weißpigment genutzt wird, um andere Farbstoffe aufzuhellen, wirken sich die photoaktiven Eigenschaften des Stoffs auf die umgebende Matrix aus. Wird ein farbiger Gegenstand dem Sonnenlicht ausgesetzt, kann dies zu einer Zerstörung der organischen Farbstoff-Moleküle und Moleküle der Matrix führen.

Bekannt war, dass das „Kreiden“ mit den halbleitenden Eigenschaften von Titandioxid zusammenhängen musste, da die Einstrahlung von UV-Licht auf den Stoff zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren führt. Diese negativen und positiven Ladungsträger können sich unabhängig voneinander im Kristall bewegen und an der Kristalloberfläche Reaktionen mit umgebenden Molekülen eingehen. Im sogenannten Kreidungszyklus von Winkler (Rktg. 8) wird zusammengefasst, wie durch Luftsauerstoff und UV-Licht am Titandioxid Radikale entstehen können [53]. Diese sind chemisch hochreaktiv und greifen ihre Umgebungsmoleküle an. Das bedeutet, dass organische und anorganische Moleküle oxidativ abgebaut werden.

### KREIDUNGSZYKLUS NACH J. WINKLER:



### **Reaktionsgleichung 8: Der Kreidungszyklus nach Winkler [53].**

Die photokatalytische Aktivität von Titandioxid als Nanopartikel ist im Vergleich zum Mikrometerbereich deutlich vergrößert. Dabei weist die Anatas-Modifikation eine höhere Photoaktivität auf als die Rutil-Modifikation gleicher Skalierung, die meist als nur Trägermaterial eingesetzt wird.

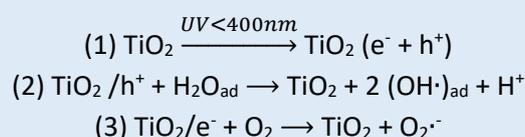
Die auf der Photoaktivität von Titandioxid basierende Vergrauung führt langfristig zu einer aus Hersteller- und Anwendersicht nicht gewünschten optischen Witterung der Farbigekeit. So werden in der Industrie Kurzzeittests durchgeführt, um die Photoaktivität von Pigment-Partikeln bestimmen zu können. Die Schnelltests zur Bestimmung der Photoaktivität von Titandioxid-Pigmenten können in zwei Kategorien unterschieden werden: Unter die erste Kategorie fallen Tests, bei denen die Vergrauungserscheinungen durch die Bildung von Titan(III)-Atomen überprüft werden. In der Industrie wird hierfür in der Regel Glycerin als Opferdonor und Bleibcarbonat als Katalysator verwendet. Unter Sauerstoffausschluss wird die Probe mit UV-Licht bestrahlt und die Vergrauung der Pigmente beobachtet. Wie bereits auf S. 38 beschrieben, wird das Titan(IV)-Ion zu Titan(III)-Ion reduziert, wobei das Glycerin irreversibel oxidiert wird. Die andere Kategorie beschreibt Tests, bei denen ein Medium durch die Photoaktivität chemisch umgesetzt wird, wobei meist ein Isopropanol-Test durchgeführt. Dabei wird Isopropanol an der Oberfläche von Titandioxid unter Bestrahlung mit UV-Licht zu Aceton umgesetzt. Das gebildete Aceton kann mithilfe der Gaschromatographie anschließend quantitativ bestimmt werden. In weiteren Untersuchungen wird oftmals zur Bestimmung der Photoaktivität der „Carbonyl-Index“ angegeben. Der Einfluss von Titandioxid auf die Verwitterung eines organischen Mediums wird durch die Carbonyl-Bande im IR-Spektrum in Bezug auf eine Referenzbande (bspw. die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung) bestimmt, die in ihrer Stärke mit fortschreitender Zerstörung des Bindemittels zunimmt. Mit dieser Methode können bereits frühzeitig Witterungsprozesse im das Titandioxid umgebenden Medium festgestellt werden [53].

Aus den photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid ergeben sich wichtige Anwendungsbereiche: Die Photomineralisierung im wässrigen und gasförmigen Medium, die die photoinduzierte Superhydrophilie und daraus entstehende Photosterilisation an innovativen Oberflächen.

### 2.2.5.1 Photomineralisierung im wässrigen Medium

Die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid kann für die Wasserreinigung genutzt werden. Im wässrigen Medium werden am Titandioxid umgebende Wasser-Moleküle oxidiert, um dann umgebende organische Schadstoffmoleküle zu mineralisieren. Für die Photomineralisierung werden Titandioxid-Nanopartikel in einem offenen System im Wasser suspendiert und anschließend mit UV-Licht bestrahlt. Durch die fein verteilte feste Phase in einer Lösung entsteht ein heterogenes System, in dem die Titandioxid-Partikel als Photokatalysator agieren.

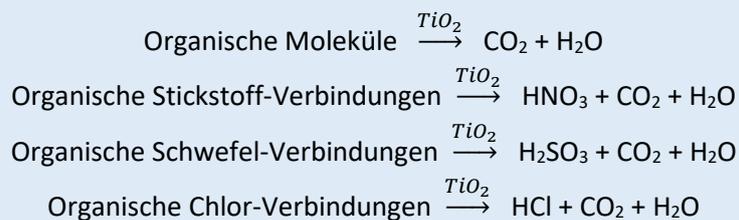
#### REAKTIONSGLEICHUNGEN DER PHOTOMINERALISIERUNG



Reaktionsgleichung 9: Reaktionsgleichungen der Photomineralisierung.

Im Medium Wasser gehen die entstehenden Löcher nach der Wanderung zur Partikeloberfläche mit den adsorbierten Wasser-Molekülen eine Oxidation ein. Die Löcher werden durch das abgegebene Elektron ausgeglichen und als Produkte liegen Protonen und Hydroxyl-Radikale ( $\text{OH}\cdot$ ) vor. Die angeregten Elektronen wiederum reagieren an der Oberfläche des Partikels mit Sauerstoff-Molekülen. Es entstehen Hyperoxid-Anionen ( $\text{O}_2\cdot^-$ ), die genau wie die Hydroxyl-Radikale ein sehr hohes Oxidationsvermögen besitzen und umgebende organische Moleküle oxidativ zersetzen (Rktg. 9). Grundlegend ist für die Photomineralisierung eines organischen Moleküls die radikalische Substitution. Die Hydroxyl-Radikale und Hyperoxid-Anionen lösen eine Kettenfortpflanzung aus. Dabei ist das Ziel der Photomineralisierung in der Regel eine vollständige oxidative Zersetzung der Produkte (Rktg. 10).

#### ZERSETZUNG UMLIEGENDER VERBINDUNGEN



#### Reaktionsgleichung 10: Reaktionsgleichungen der Zersetzung von umgebenden Molekülen am Titandioxid.

Insbesondere bei großen organischen Molekülen entsteht während des Prozesses eine kaum abzuschätzende Zahl an Zwischenprodukten. Die Zwischenprodukte können dazu führen, dass die Zersetzungsrate gehemmt wird, da sie die katalytische Oberfläche von Titandioxid deaktivieren. Die Desaktivierung erfolgt häufig durch Chemisorption der Zwischenprodukte an der Titandioxid-Oberfläche. Ein entscheidender Vorteil des Einsatzes von Titandioxid als Photokatalysator ist, dass die terrestrische Sonneneinstrahlung ausreicht, um den Redoxprozess zu initiieren. Allerdings ist ein Nachteil, dass der Wirkungsgrad deutlich geringer als bei der Oxidation mit UV-Licht [73].

Ein wichtiges Ziel von aktuellen Forschungen ist, diesen Prozess für die Spaltung von Wasser zur Gewinnung von Wasserstoff nur mit natürlichem Sonnenlicht als Energiequelle nutzbar zu machen. Dabei werden mit dem Ziel der Photosensibilisierung z.B. Ruthenium-Komplexe an die Titandioxid-Oberfläche gebunden oder eine partielle Belegung der Titandioxid-Körner mit Platin oder Ruthenium(IV)oxid durchgeführt [72].

### 2.2.5.2 Photomineralisierung an der Luft

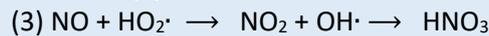
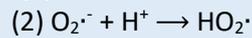
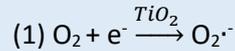
Titandioxid ist seit Jahren im Fokus der bautechnischen Forschung, denn seine photokatalytischen Eigenschaften lassen sich nicht nur für die Wasserreinigung, sondern auch gegen die zunehmende Luftverschmutzung nutzbar machen. Bereits in der Architektur und in der Bauindustrie werden photokatalytische Beschichtungen auf großen Flächen wie Dächer, Fassaden und Außenwände eingesetzt. Ziel ist es, umweltgefährdende und giftige Schadstoffe der Atmosphäre zu verringern. Nicht nur Stickoxide, sondern auch Schwefeldioxid, Kohlenstoffmonoxid und andere die luftbelastenden Stoffe können durch Oxidation in weniger gefährliche Produkte umgewandelt werden.

Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) sind trotz Umweltplaketten, Abgasfiltern und Schadstoffbeschränkungen ein Problem für vielbefahrene Straßen in der Stadt. Gerade im Zuge des VW-Abgasskandals und den manipulierten Abgaswerten von Dieselfahrzeugen flammte die Diskussion über gesundheitsschädliche Abgase erneut auf. Die Belastung mit erhöhten Konzentrationen an Stickoxiden hat Auswirkungen auf die Gesundheit

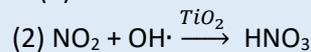
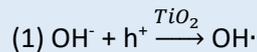
und führt insbesondere im Sommer zur Entstehung von Photosmog [74]. Gleichzeitig sind Stickoxide in der Atmosphäre für die Bildung von Aldehyden, PAN (Peroxyacetylnitrat) sowie Ozon verantwortlich.

#### PHOTOKATALYTISCHE OXIDATION VON STICKOXIDEN NACH KLEFFMANN ET AL.

Photooxidation:



Photoreduktion:



**Reaktionsgleichung 11: Vereinfachte Reaktionsgleichungen der photokatalytischen Oxidation von Stickoxiden nach Kleffmann et al. [75].**

Wie bei der Photomineralisierung im Medium Wasser liegt an der Luft ebenfalls ein offenes System mit einem Austausch von Luft und Wasser vor. Als Reaktionspartner stehen Wasser- und Sauerstoff-Moleküle zur Verfügung, sodass durch Oxidation bzw. Reduktion wie bei der Photomineralisierung Sauerstoff- und Hydroxyl-Radikale gebildet werden (Rktg. 11). Diese greifen die Stickoxide oder andere Luftschadstoffe an, wobei der eigentliche Mechanismus noch unbekannt ist.

Ähnlich zu den Solarzellen wird hierfür vor allem nanoskaliges Titandioxid mit entsprechender Oberfläche eingesetzt. Tests zur Langzeitwirkung werden aktuell durchgeführt.<sup>16</sup> Für die Umweltforschung ist die Photokatalyse mit Titandioxid für die Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu Methan oder Methanol interessant. Allerdings ist bis jetzt noch kein photokatalytischer Prozess entwickelt worden, der den Einsatz im industriellen Maßstab möglich machen würde [77].

### 2.2.5.3 Innovative Oberflächen

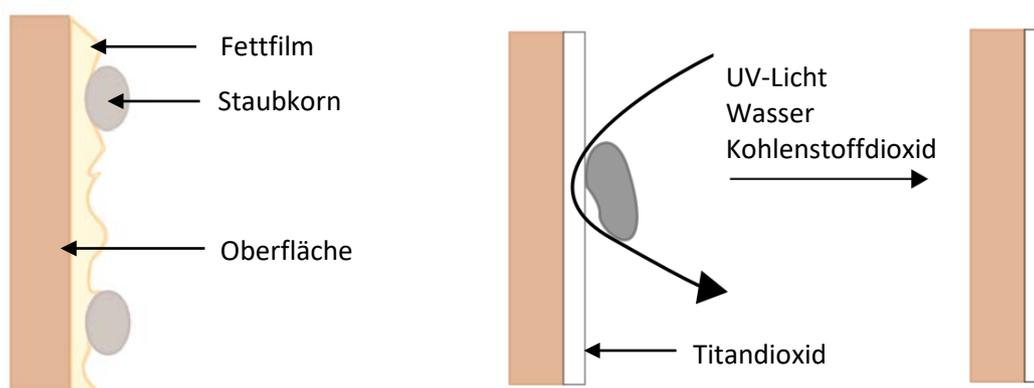
Für selbstreinigende Oberflächen mit Titandioxid werden zwei Eigenschaften des Stoffs genutzt, um eine langfristige Schmutzbildung zu verhindern. Zum einen ist die photokatalytische Aktivität des Stoffs relevant, um an der Oberfläche adsorbierte Verschmutzung direkt oxidativ abzubauen. Zum anderen wird die Superhydrophilie genutzt, damit Schmutzpartikel durch Witterungseinflüsse weggespült werden. Der oxidative Abbau erfolgt wie bereits beschrieben, wobei in der Anwendungsumgebung vorhandenes Licht und Wasser für die Selbstreinigung der Oberflächen ausreicht. Um die Photoaktivität von selbstreinigenden Oberflächen bestimmen beziehungsweise messen zu können, wird der Abbau von Methylenblau im wässrigen Medium mittels UV-VIS-Spektroskopie nach DIN 52980 verfolgt. Auch weitere Tests wie die photokatalytische Mineralisierungsleistung durch den Abbau von Fettsäuren oder die Wirksamkeit durch den Abbau von maßgeschneiderten organischen Lumineszenzfarbstoffen werden vom Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST durchgeführt [78].

<sup>16</sup> Beispielsweise wurde bis 2018 eine Pilotstudie von der Bundesanstalt für Straßenwesen „Photokatalytische Oberflächen zur Minderung von Stickoxidbelastungen an Straßen – TiO<sub>2</sub>“ an einer Lärmschutzwand an der A1 zwischen den Anschlussstellen Osnabrück-Nord und Osnabrück-Hafen [76].

Die Titandioxid-Oberflächen werden in der Regel mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Dabei ist die Struktur der Titandioxid-Oberfläche entscheidend für die Eigenschaft des Materials. Mit Sol-Gel-Verfahren kann die Mikrostruktur von Dünnschichten auf den Anwendungszweck angepasst werden [79]. So benötigt man für optische Anwendungen dichte Titandioxid-Dünnschichten mit einer glatten Oberfläche, wohingegen für photokatalytische Anwendungen raue Titandioxid Dünnschichten mit großer Oberfläche (porosiert, porös, strukturiert) effektiver sind [80]. Die nanoskalige Titandioxidschicht, die auf Produkt wie eine Fliese oder ein Glas abgeschieden wurde, ist transparent und zwischen 10 und 50 nm dick.

1995 publizierte die japanische Arbeitsgruppe, um Wang et. al. die Beobachtung, dass Wassertropfen auf einer Titandioxidschicht je nach Belichtung ein unterschiedliches Benetzungsverhalten aufzeigen. Im Dunkeln kommt es zur Tropfenbildung, wohingegen bei Belichtung mit UV-Licht das Wasser ohne Tropfenbildung sich ausbreitet und die Oberfläche komplett benetzt [81]. Dieser beobachtete Effekt wird Superhydrophilie genannt, was bedeutet, dass eine Oberfläche sehr wasseranziehend ist. Diese Eigenschaft verstärkt den selbstreinigenden Effekt noch zusätzlich. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht bildet sich ein dünner Wasserfilm aus. Das Wasser wandert unter den Schmutz und schwemmt diesen fort [82]. Der Effekt der Superhydrophilie ist reversibel, so geht der Effekt verloren, wenn die Oberflächen ins Dunkle verbracht werden. Dazu müssen sie allerdings über mehrere Wochen in der Dunkelheit verbleiben [81].

Die Superhydrophilie von Titandioxid-Oberflächen liegt in den photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid begründet, je nach Oberflächenbehandlung können aber die photokatalytischen oder superhydrophilen Eigenschaften überwiegen. Durch die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid können die Bindungen von organischen Verbindungen, die sich auf der Oberfläche anlagern, zur Schicht (aktiver Selbstreinigungseffekt) durch die bei der Photokatalyse entstehenden Radikale gekappt werden. Die Bindungen organischer Moleküle zur Oberfläche werden somit stetig gekappt, sodass diese durch Witterungseinflüsse weggeschwemmt werden können [82].



**Abbildung 28: Links ist eine herkömmliche Oberfläche bei Witterungsbedingungen dargestellt, rechts die selbstreinigende Oberfläche mit Titandioxid, die sich durch Photokatalyse bei Witterungsbedingungen selbstreinigt (adaptiert nach [83]).**

Allgemein ist die Superhydrophilie das Gegenteil des bekannten Lotus-Effekts. Bei dem Lotus-Effekt liegt der Effekt der Superhydrophobie vor, das heißt die Oberfläche ist extrem wasserabstoßend. Wassertropfen perlen ab und schließen Verschmutzungen ein, sodass der Schmutz abgespült wird, vgl. Abb. 28. Die Superhydrophilie verhindert unter anderem auch die Bildung von Wassertropfen auf der Oberfläche, das heißt, die Superhydrophilie führt zu einer Anti-Beschlag-Wirkung [84]. Da die

Tropfenbildung verhindert wird, kann das Wasser aus der Raumluft sich nicht als Kondensattropfen auf kalten Oberflächen absetzen, sondern läuft als Film an der Oberfläche ab. Die Superhydrophilie wird mit dem sogenannten Dirt-Test überprüft. Dabei wird auf einem beschichteten Glas eine Bewitterung mit einer Sprühdüse und einer UV-Bestrahlung simuliert, während mit einem Haze-Meter die Menge an Licht gemessen wird, das auf die andere Seite der beschmutzten transparenten Oberfläche gelangen kann. Die Lichtmenge sollte im Laufe des Experiments zunehmen [78].

Für aktuelle Forschungsprojekte ist neben der selbstreinigenden Wirkung auch die Selbststerilisation interessant. Die anti-bakterielle Wirkung von Titandioxid ist auf die photokatalytische Eigenschaft begründet. Wie auch anorganische oder organische Moleküle zerstört werden können, so werden beispielsweise auch *Escherichia coli* (*E. coli*) Bakterien deaktiviert [72]. Diese Eigenschaft von Titandioxid bietet einen innovativen Ansatz für eine anti-mikrobielle Wirkung durch Oberflächen mit photokatalytisch aktiver Beschichtung. Vorteil davon ist, dass auf einen Einsatz von bioziden oder chemischsynthetischen Mitteln verzichtet werden kann und bereits das UV-Licht der Sonne für einen selbstdesinfizierenden Effekt ausreicht. In einem vom BMBF geförderten Projekt wurden im Fraunhofer IGB hochwirksame Beschichtungen auf der Basis von Titandioxid entwickelt, die gegen Mikroorganismen wirksam sind. In den Messungen des Fraunhofer-Instituts IST wurde der UV-Anteil der Sonne mit einer Niederdruckquecksilberdampflampe imitiert und in 12-stündiger Belichtungsdauer an den mit Titandioxid beschichteten Oberflächen getestet. Die eingesetzten *Sarcina lutea* (*S. lutea*) Bakterien konnten auf den eingesetzten Proben bei mindestens 99,999% deaktiviert werden [85].

## 2.2.6 Reflexion des sichtbaren Lichtspektrums

Nicht alle anorganischen oder organischen Pigmente<sup>17</sup> besitzen eine hohe Brechzahl und haben somit die Fähigkeit, Licht zu streuen: Sie erscheinen in der Durchsicht farbig, aber in der Aufsicht dunkel. Titandioxid wird in solchen Fällen genutzt, um als Weißpigment die Deckkraft eines solchen Pigments zu erhöhen. Denn neben der Eigenschaft einfallendes Licht stark zu streuen, reflektiert Titandioxid sichtbares Licht beinahe vollständig, vgl. Abb. 29. Seine hohe Brechzahl von 2,55 für Anatas und 2,75 für Rutil [63] ist ebenso für die Fähigkeit der Lichtstreuung relevant: Je größer der Quotient aus Brechzahl des Stoffs und der Brechzahl des den Stoff umgebenden Mediums, desto besser ist die Fähigkeit Licht zu streuen [51].

---

<sup>17</sup> Definition eines Pigments: Pigmente (lat. *pigmentum* = Farbe) sind Farbstoffe, die im Gegensatz zu Farbstoffen im Anwendungsmedium wie Wasser unlöslich sind und somit über ein Bindemittel wie Öl gebunden werden müssen.

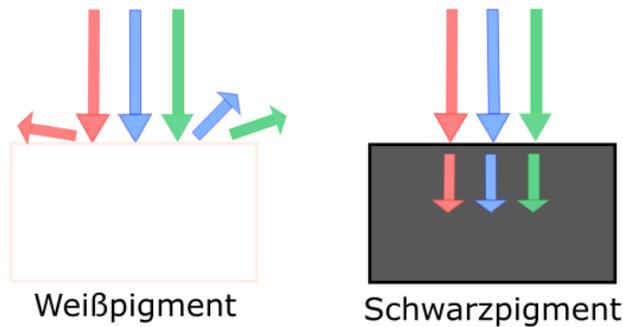


Abbildung 29: Die Reflexion von farbigem Licht durch ein Weißpigment sowie die Absorption durch ein Schwarzpigment.

Ebenso gilt, dass die Lichtstreuung mit abnehmendem Durchmesser des Partikels größer wird. Durch seine hohe Brechzahl besitzt Titandioxid das höchste Deckvermögen aller Weißpigmente<sup>18</sup> und wird industriell insbesondere für Dispersionsfarben als Aufheller eingesetzt. Es kann dazu gemischt die Lichtstreuung übernehmen, sodass die eigentliche Farbe auch in der Aufsicht sichtbar wird [86,87]. Des Weiteren ist in Verbindung mit Lösemitteln die Brechzahl hoch genug, dass die unbunte Farbe des Titandioxids nicht ermattet. Ein weiterer Faktor für eine bessere Reflexion des farbigen Lichts ist zum einen neben der Teilchengröße die Teilchenverteilung. Je mehr Feinstkornanteil in der Verteilung vorliegt, umso besser wird blaues Licht gestreut, im Vergleich zu grünen oder roten Lichtwellen. Zum anderen hängt das Streuvermögen auch von der Pigmentvolumenkonzentration (PVK) ab [88].

### 2.2.6.1 Titandioxid als Weißpigment

„Kaum ein weiß gefärbter oder hell getönter Gegenstand unserer Umwelt enthält keine Titandioxid-Pigmente.“ - Holleman-Wiberg<sup>19</sup>

Titandioxid hat sich in den letzten 20 Jahren zu einem Massenprodukt entwickelt, dessen Nachfrage im Jahr 2017 weltweit bei etwa 15 Mio. T lag [90]. Es ersetzte das bis dahin eingesetzte Weißpigment Zink(II)oxid, das heute als umweltgefährdend eingestuft kaum noch Verwendung findet. Unter dem Namen Titanweiß wurde es zunächst auch aus wirtschaftlichen und anstrichtechnischen Gründen mit Zinkoxid oder mit Salzen wie Erdalkalimetallcarbonaten und -sulfaten versetzt. Heute hat das reine Titandioxid-Pigment das Titanweiß verdrängt [63]. Für den Einsatz Titandioxids als Weißpigment wird in der Regel die Modifikation Rutil sowie eine Partikelgröße im Mikrometerbereich verwendet: Rutil wird bevorzugt, da es zum einen die höhere Brechzahl und eine geringere Photoaktivität als Anatas besitzt. Zum anderen remittiert Anatas, wie in Abb. 26 gezeigt, im kompletten sichtbaren Spektralbereich und erscheint so im menschlichen Auge bläulich. Die Pigmentgröße im Mikrometerbereich resultiert daraus, dass der Effekt der Lichtstreuung im Gegensatz zum Nanometerbereich noch auftritt.

Die Eigenschaft der Reflexion des sichtbaren Lichtspektrums wird sich nicht nur für Farben zu Nutze gemacht, sondern auch zur Weißfärbung von Lacken, Kunststoffen, Papier und Textilien sowie zum Aufhellen oder Verstärken der Leuchtkraft eines weiteren Farbstoffs eingesetzt. Als

<sup>18</sup> Ein Weißpigment ist nach DIN 55944:2011-12 (D) ein Pigment, das Licht im sichtbaren Spektralbereich nicht absorbiert oder in Wärme überführt, sondern vollständig reflektiert.

<sup>19</sup> Vgl. für einen Überblick über die enorme Vielzahl an Anwendungsfeldern, [89], S. 1528.

Lebensmittelzusatzstoff E171 oder als Farbstoff unter dem Colour-Index CI 77819 ist Titandioxid in Zahncreme, Medizin und Kosmetika als Inhaltsstoff zu finden, dient aber auch zur Verpackung oder Umhüllung von Lebensmitteln z.B. Salamis, Kaugummis oder Tabakwaren. Nach ZZuIV ist der Lebensmittelzusatzstoff E171 ohne allgemeine Höchstmengenbeschränkung (*quantum satis*) zugelassen [91]. Die Titandioxid-Partikel werden in mikro-, aber auch aktuell in nanoskaliger Größe aufgrund ihrer Unschädlichkeit eingesetzt. In Kosmetika ist Titandioxid nach europäischer Kosmetikverordnung für färberische Zwecke zugelassen [92]. Für die Verwendung in Kosmetika müssen die Titandioxid-Partikel im Vorfeld behandelt werden, da die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid zur Bildung von freien Radikalen auf der Haut führen. Diese können Allergien und auch längerfristige Schäden für die Haut bedeuten. Aus diesem Grund werden die Partikel mit einer Schicht von Aluminium- oder Siliciumverbindungen ummantelt. Die Ummantelung führt auch zu einer besseren Dispergierbarkeit der Partikel in einem kosmetischen Medium. Ummantelte Titandioxid-Partikel gilt als sehr hautfreundlich und auch in Studien des Bundesinstituts für Risikobewertung konnte in den letzten Jahren festgestellt werden, dass nanoskaliges Titandioxid die Hautbarriere nicht durchdringt und somit kein Risiko darstellt. Auch bei durch Sonnenbrand geschädigter Haut zeigten sich keine Risiken für den Verbraucher [67].

### 2.2.6.2 Titandioxid als Bestandteil von Effektpigmenten

Wie bereits beschrieben reflektiert Titandioxid in beiden Modifikationen Rutil und Anatas beinahe im kompletten sichtbaren Spektralbereich und weist eine Absorptionskante erst im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Lichts beziehungsweise im UV-Bereich auf. Ebenso besitzt das Weißpigment eine hohe Brechzahl (2,5 bis 2,7). Diese Eigenschaften werden in der Industrie genutzt, um sogenannte Effekt-/Glanzpigmente herzustellen. Dabei werden Plättchen eines niedrigbrechenden Substrats wie Glimmer ( $\text{Muskovit}$ ,  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ), mit dem hochbrechenden nanopartikulären Titandioxid beschichtet. Die Farbeffekte beruhen auf Interferenzeffekten zwischen Substrat und umgebender Metalloxidschicht (Abb. 30). Die gewollte Farbe kann durch Substrat, Schichtdicke und Schichtgeometrie beeinflusst werden.



Abbildung 30: Effektpigmente mit Titandioxid.

Wie in Abb. 31 gezeigt, treten vier Phasengrenzen (P1-P4) zwischen den Schichten aus. Die Interferenzvorgänge an dem Plättchen kommen durch alle sechs Kombinationsmöglichkeiten zustande.

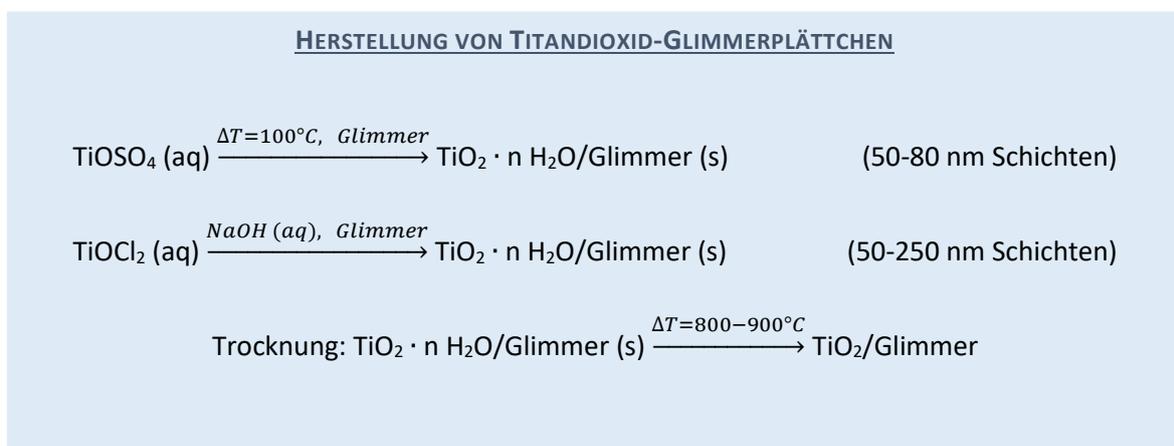


Abbildung 31: Aufbau eines Metalloxid-Substratpigments (adaptiert nach [93], S. 45).

Da die Interferenzeffekte zwischen Substrat und Metalloxid (P2 und P3) sich addieren, führen diese zur weißen Hintergrundreflexion. Maßgeblich für die Interferenzfarbe ist somit meist die Dicke der unteren und oberen Metalloxidschicht. Für die Metalloxid-Beschichtungen werden neben Titandioxid

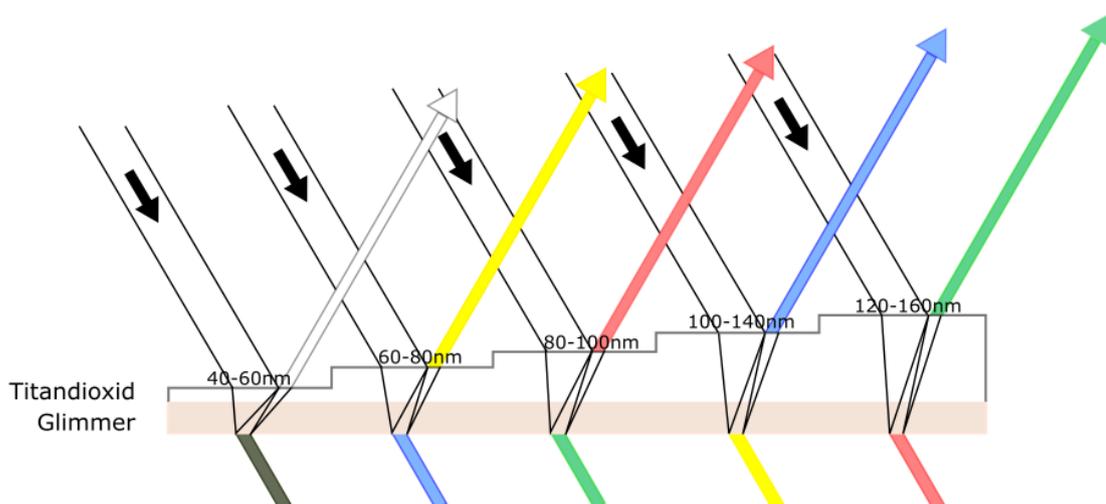
auch Eisen(III)oxid, Eisen(II,III)oxid oder Chrom(III)oxid verwendet. Die Schichtdicke dieser Metalloxide variiert dabei zwischen 40-250 nm, je nachdem welche Farbe gewünscht ist. Als häufigstes Substrat wird das natürlich vorkommende Mineral Glimmer (Muskovit) genutzt. Ebenso werden Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Glas als Substratmaterial verwendet [93].

Für die Herstellung von Titandioxid-Glimmer-Partikel werden zwei verschiedene Verfahren verwendet, bei denen die Glimmerplättchen in einem wässrigen Medium mit Titandioxid beschichtet werden. In der homogenen Hydrolyse, Sulfatprozess, wird als Titansalz Titanylsulfat verwendet, wohingegen für die Titration, Chloridprozess, Titanylchlorid eingesetzt wird (Rktg. 12). Aufgrund der besseren Kontrollierbarkeit wird in der Industrie der Chloridprozess bevorzugt. Auf den Glimmerplättchen bildet sich Titandioxid in der Anatas-Modifikation. Die Rutil-Modifikation kann über einen Zwischenschritt mit Zinndioxid erzwungen werden. Der Vorteil von Rutil ist die höhere Brechzahl für eine bessere Brillanz der Partikel.



**Reaktionsgleichung 12: Herstellung von Titandioxid-Glimmerplättchen, Sulfat- und Chloridprozess.**

Die Zugabe des Titansalzes zu den Glimmerplättchen führt zunächst zu einem intensiven Silberglanz. Bei weiterer Zugabe werden die Pigmentteilchen goldgelb, dann rot, violett, blau und schließlich über türkis zu grün (Abb. 32). Bei weiterer Belegung beginnt der Farbwechsel von Neuem [94].



**Abbildung 32: Schichtdicke des Titandioxids bestimmt die Interferenzfarbe (adaptiert nach [94]).**

Für den Einsatz als Effektpigment ist nicht nur die Farbvarianz ein großer Vorteil, sondern auch der ausgeprägte Farbflop-Effekt. Dieser beschreibt, dass die Interferenzfarbe nur in einem bestimmten Winkel, dem Glanzwinkel, beobachtet werden kann. Aus anderen Blickrichtungen erscheint die Interferenzfarbe diffus, durch die transmittierte Komplementärfarbe. Vom Farbflop-Effekt hängt auch die Wahl des Untergrunds ab. Die Transparenz der Pigmente lässt die Untergrundfarbe leicht durchscheinen und nur im Glanzwinkel wird sie von der Interferenzfarbe überdeckt. Industriell muss sich deshalb bei der Herstellung von Effekt-Pigmenten für ein Verhältnis zwischen Glanz und Deckvermögen entschieden werden, da sehr gutes Deckvermögen und sehr guter Glanz gleichzeitig nicht umsetzbar sind. Allgemein gilt, viele Kanten bedeuten viele Streuzentren und somit gutes Deckvermögen. Wohingegen große ebene Flächen viel Reflexion und dann guten Glanz ermöglichen [95].

# 3. Didaktischer Kommentar

---

Im ersten Abschnitt des dritten Kapitels wird zunächst beschrieben, welche bildungspolitische Aufgaben die curriculare Innovationsforschung in der experimentell-konzeptionellen Ausrichtung der Chemiedidaktik erfüllt. Anschließend wird ein Überblick über den didaktischen Forschungsstand gegeben, zuerst über das Thema Solarzellen und anschließend zum Stoff Titandioxid (Kap. 3.2). Anschließend erfolgt eine ausführliche Synopse der Curricula und Lehrpläne zum Thema Solarzellen (Kap. 3.3), bevor die didaktische Konzeption ausgeführt wird. Aufgrund der vielseitigen Inhaltsfelder des Koffers wurde sich dagegen entschieden, eine lineare Progression des Themas Titandioxid anhand der alternativen Solarzellen und der drei wichtigsten Stoffeigenschaften zu gestalten. Stattdessen wurden zwei voneinander unabhängige Module entwickelt: Die Solarzellen auf Titandioxidbasis wurden ins mehrschrittige didaktische Modul „Alternative Solarzellen mit Titandioxid – ALSO-TiO<sub>2</sub>“ eingebettet (Kap. 3.4). Die drei wichtigsten Eigenschaften von Titandioxid können durch das Modul „Titandioxid in Forschung und Anwendungen der Chemie – FACTiO<sub>2</sub>“ erarbeitet werden (Kap. 3.5).

## 3.1 Warum curriculare Innovationsforschung?

Die Lebenswelt von Schüler\*innen befindet sich in einem stetigen Wandel und dementsprechend müssen sich die Schulhalte an diese Veränderungen anpassen. Dabei spielen wissenschaftliche Innovationen eine entscheidende Rolle, denn in einer multimedialen Welt gelangen sie schnell in den Fokus der Öffentlichkeit und somit in die Aufmerksamkeit von Schüler\*innen. In Hinblick auf die Bildungsziele des deutschen Schulsystems sollen Schüler\*innen sich selbst eine Meinung zu in der Öffentlichkeit stehenden Sachverhalten machen und kritisch mediale Diskussionen reflektieren. Doch dies kann nicht gelingen, wenn das fachliche Hintergrundwissen fehlt. In den Bildungsstandards für das Fach Chemie ist 2004 von der Kultusministerkonferenz der Beitrag des Fachs zur Bildung ausformuliert worden [96]. In Orientierung an die Bildungsstandards lassen sich drei wesentliche Bildungsziele für das Fach Chemie formulieren, die die Wichtigkeit der curricularen Innovationsforschung unterstreichen.

1. Schüler\*innen sollen die Chemie als Naturwissenschaft kennenlernen und verstehen, denn sie ist als Disziplin ein „Innovationsmotor für die Technik“ [97]. Dazu gehört auch, dass die Schüler\*innen die Chemie im Alltag wahrnehmen und somit die gesellschaftliche Notwendigkeit von Chemie begreifen.
2. Ebenso sollen die Schüler\*innen auf den öffentlichen Diskurs von naturwissenschaftlichen Themen vorbereitet werden, damit sie an ihm aktiv teilhaben können und in der Lage sind, eine fachlich richtige, aber auch an der Gesellschaft orientierte Meinung zu bilden.
3. Des Weiteren werden an der Schule die Wissenschaftler\*innen von morgen ausgebildet. So muss das Fach Chemie auf aktuelle Themen aufmerksam machen und Schüler\*innen für das Verstehen und die Weiterentwicklung dieser motivieren.

Diese Bildungsziele hält sich die curriculare Innovationsforschung vor Augen, die die „inhaltliche[ ] sowie methodische[ ] Erneuerung und Anpassung der Lehre an den aktuellen Stand wissenschaftlicher Erkenntnisse, zukunftsrelevanter Lebensformen in unserer technischen Zivilisation“ ist [98]. Im Sinne

der curricularen Innovationsforschung werden zukunftssträchtige Themen aus dem Alltag oder der Forschung aufgegriffen und für den Einsatz im Chemieunterricht aufbereitet. Wichtig für die Wahl eines Themas ist seine Zukunftsfähigkeit und die Möglichkeit zur didaktischen Reduktion des Themas auf das Niveau der Schulchemie. Für die Erschließung eines innovativen Themas wird in der curricularen Innovationsforschung in einem Dreischritt vorgegangen: Zunächst werden schultaugliche Experimente entwickelt und anschließend in ein didaktisches Konzept eingebettet. Dann werden begleitende Medien und Materialien für den schulischen Einsatz des Konzepts gestaltet. Entsprechend der Leitlinie „Vom Etablierten zum Innovativen“ knüpfen die didaktischen Konzepte an Pflichtthemen des regulären Chemieunterrichts an und ermöglichen es, auf deren fachliche Grundlage die neuen Sachverhalte zu integrieren. Aus diesem Grund spielt in der curricularen Innovationsforschung die Entwicklung von begleitenden Medien in Print- oder digitalen Formaten eine wichtige Rolle. Erst sie ermöglichen eine Erschließung und Vertiefung der innovativen Inhalte.

## 3.2 Didaktischer Forschungsstand

### 3.2.1 Solarzellen in der Chemiedidaktik

Im Gegensatz zur Physikdidaktik hat sich die chemiedidaktische Forschung des Themas Solarzellen nur vereinzelt angenommen. Zwar wird seit über zwanzig Jahren die Photovoltaik in Themenheften chemiedidaktischer Zeitschriften aufgegriffen, aber die meisten Veröffentlichungen zu dem Thema stammen aus dem letzten Jahrzehnt. Das Thema erfuhr erst einen erheblichen Boom mit den Veränderungen in der deutschen Bildungspolitik: Die Energiewende und eine alternative Energieversorgung wurden mittlerweile in die Bildungspläne aller Fächer aufgenommen. Ebenso gelang es mit dem „Aktionsplan Bildung für nachhaltige Entwicklung“, dass der Aspekt der Nachhaltigkeit sich seit 2015 in der Bildungspolitik der einzelnen Bundesländer etablierte.<sup>20</sup> Jedoch ist die Mehrzahl der Publikationen in chemiedidaktischen Zeitschriften eine fachwissenschaftliche Grundlage zur Photovoltaik, ohne auf einen konkreten Einsatz oder Anknüpfungsmöglichkeiten für das Thema am regulären Chemieunterricht einzugehen [21,38]. Nur in wenigen Ausnahmen werden Solarzellen unter dem Aspekt einer nachhaltigen Lösung der Energieversorgung mit anderen alternativen Energien in didaktische Konzepte oder Unterrichtsentwürfe für den Chemieunterricht eingebunden. Wenn Experimente Bestandteil dieser Konzepte sind, werden vor allem Silicium-Solarzellen verwendet, mit denen dann von Schüler\*innen die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie beobachtet werden soll [99,100]. Einen experimentellen und alltagsnahen Zugang zur Silicium-Solarzelle entwickelte Hoßfeldt in ihrer Dissertation, wobei vor allem der Stoff Silicium in seiner Anwendungsvielfalt im Mittelpunkt des Unterrichtskonzepts steht [101,102]. Neben der „klassischen Solarzelle“ sind in der Chemiedidaktik auch andere Solarzellentypen experimentell erschlossen worden. Die organische Photovoltaik (OPV) wurde von Zepp in ihrer Dissertation aufbereitet und kann von Schulen als didaktisches Kofferset zusammen mit Versuchen zu organischen LEDs von Banerji im regulären Chemieunterricht eingesetzt werden [103]. Die „Grätzel“-Zelle auf Basis von Titandioxid als weiterer Solarzellentyp wird im nächsten Kapitel ausführlich betrachtet.

---

<sup>20</sup> Beispielsweise wurde 2019 in Nordrhein-Westfalen die Leitlinie Bildung für nachhaltige Entwicklung veröffentlicht, [7].

### 3.2.2 Titandioxid in der Chemiedidaktik

Mit dem Siegeszug Titandioxids in der Forschung mit Bezug auf die Anwendungsfelder Photokatalyse und DSSCs begann auch die Chemiedidaktik, die Chemikalie für den Chemieunterricht zu erschließen. Seit Ende der Achtziger/Beginn der Neunziger des 20. Jahrhunderts ist somit eine Vielzahl von Literatur entstanden, in der einerseits bestimmte Zusammenhänge des Stoffs Titandioxid (Synthese, Eigenschaften, Alltagsgegenstände etc.) in den Fokus gerückt oder andererseits Versuche entwickelt wurden, in denen der Stoff mit seinen vielfältigen Eigenschaften eine entscheidende Rolle spielt. Für einen Überblick lässt sich die chemiedidaktische Forschungsliteratur zu Titandioxid in zwei große Kategorien einteilen: Die erste Kategorie beschäftigt sich mit Titandioxid als Inhaltsstoff von Alltagsprodukten und/oder als Weißpigment; die zweite Kategorie macht sich die photoaktiven Eigenschaften zum Thema.

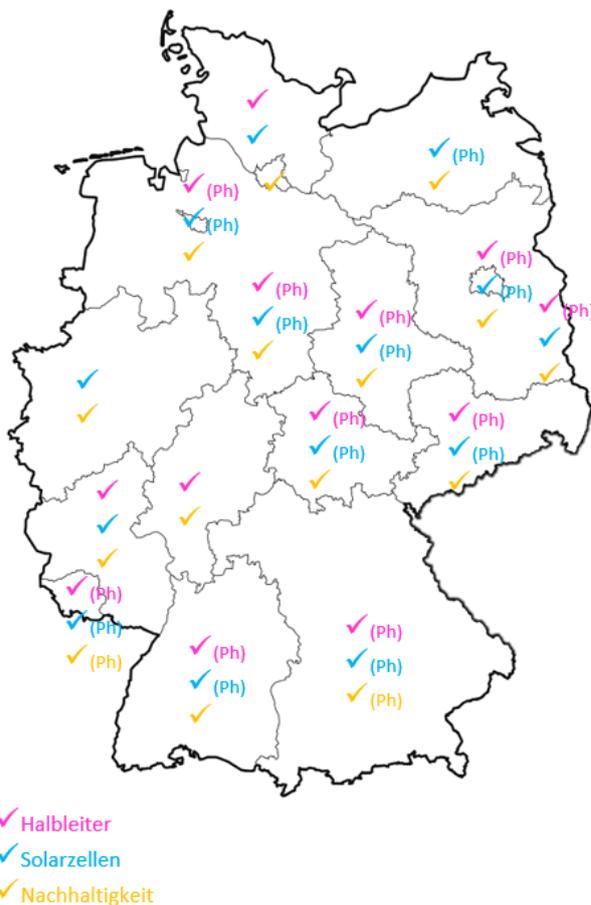
1. Kategorie: Da Titandioxid ein Inhaltsstoff vieler Alltagsprodukte ist, lassen sich in diesem Zusammenhang zahlreiche Einzelveröffentlichungen finden, von denen hier nur eine Auswahl vorgestellt werden soll. Das Thema Sonnencreme und der UV-Filter Titandioxid wurden von Jähnel et al. betrachtet. Der Fokus lag jedoch auf der Gesundheitsaufklärung und weniger auf der Absorption von UV-Strahlung durch Titandioxid [104]. Die Arbeitsgruppe Waitz [54,105] wiederum nahm die in dem Produkt Sonnencreme enthaltenen Titandioxid-Nanopartikel in den Blick und konzipierten eine Unterrichtseinheit zum Thema Nanotechnologie sowie deren Vorteile sowie Nachteile. Hierfür sind Experimente erstellt und ist in der Fortbildungsinitiative „NanoBiNE“ von der Universität Hildesheim in Kooperation mit den Universitäten Göttingen und Oldenburg sowie dem IPN Kiel erprobt worden. Titandioxid als Weißpigment ist ein Thema, das von zahlreichen Autoren experimentell und konzeptionell erschlossen wurde [106]. Eine Stationsarbeit zum Stoff Titandioxid und seinen Eigenschaften wurde aus bekannten Experimenten von Strukmeier et al. umgesetzt, wobei die Autoren einen deduktiven Ansatz zur Erschließung von Titandioxid als Pigment und Photokatalysator wählten [107]. Ebenso wurden von Boymans et al. für eine Chemie-AG zum Thema Farbe und Farbigekeit an der RWTH Aachen Experimente zum Thema Titandioxid als Weißpigment entwickelt [108].

2. Kategorie: Bereits Grätzel selbst veröffentlichte 1998 einen Artikel, indem er den Bau einer photosensibilisierten Solarzelle für den Schulkontext vorstellte [46]. An dieser Vorlage angelehnt wurden in der Chemiedidaktik verschiedene Versuchsanleitungen veröffentlicht, mit denen „Grätzel“-Zellen im Unterrichtsmaßstab gebaut werden können [109]. Für diese Promotionsarbeit von größter Relevanz sind die Vorarbeiten von Bohrmann-Linde, die eine mehrschrittige experimentelle und didaktisch-konzeptionelle Basis zur Einführung der „Grätzel“-Zelle anfertigte. So sind bereits schulaugliche Experimente zu photogalvanischen und -sensibilisierten Zellen mit Titandioxid sowie dazugehörige didaktische Konzepte entwickelt und erprobt. Der bereits vorgestellte mehrschrittige Zugang zum Thema Solarzellen bildet eine didaktische Brückenfunktion zwischen der galvanischen Zelle und der Photovoltaizelle [47,110–116]. Weitere Veröffentlichungen wurden zu den photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid gemacht, wobei die Fachgruppe Tausch die Erste war, die Schulexperimente zur Photokatalyse von in Wasser gelösten Schadstoffen entwickelte [117–123]. Auch wird Titandioxid als Photokatalysator im bekannten Photo-Blue-Bottle-Experiment eingesetzt, woran auch in aktuellen Forschungsarbeiten des Wuppertaler Arbeitskreises geforscht wird [124,125]. Zu nennen sind ebenfalls Artelt et al. und Adelhelm/Höhn [126,127], die Unterrichtskonzepte rund um den Schadstoffabbau im wässrigen Medium entwickelten. Zur Photokatalyse von Schadstoffen in der Luft durch Titandioxid entwickelten Behle/Lühken eine Reihe

von Demonstrationsversuchen, die nachweisen, dass luftbelastende Stoffe durch Oxidation an Titandioxid in weniger gefährliche Produkte umgewandelt werden können [128].

### 3.3 Synopse von Curricula und Schulbüchern

#### 3.3.1 Solarzellen und Photochemie in den Bildungsplänen



**Abbildung 33: Halbleiter, Solarzellen und Nachhaltigkeit in den Bildungsplänen Chemie & Physik des Gymnasiums der Sekundarstufen I und II.**

(Ph): Thema nur im Bildungsplan Physik

genannten Themen die Schülerinnen und Schüler bereits aus dem Chemie- oder Physikunterricht der Sekundarstufe II mitbringen sollten. Auf diesen Vorkenntnissen, die vor allem den physikalischen Hintergrund beleuchten, wäre es möglich aufzubauen und anhand der zugänglichen Titandioxid-Solarzellen die chemischen Hintergründe zu beleuchten.

Als Ergebnis dieses Vergleichs lässt sich festhalten, dass Solarzellen oder Halbleitertechnologien durchaus als obligatorische oder fakultative Themen des Chemieunterrichts zu finden sind. Ein Drittel der Bundesländer nennt Solarzellen und/oder Halbleitertechnologien explizit als Inhalte des Chemieunterrichts oder unter dem Kontext „Werkstoffe“. In der Regel wird in den Bildungsplänen die Lichtenergie unter dem Aspekt der „energetischen Betrachtung einer Reaktion“ in der Sekundarstufe I als eine Energieform eingeführt. Dagegen wird in der Oberstufe nur in wenigen Bundesländern das

Obwohl die Zahlen und Prognosen aus Kapitel 2.1 verdeutlichen, dass die Photovoltaik für die heutige Schülergeneration ein Teil der Lebenswelt ist und in Zukunft noch von stärkerer Relevanz sein wird, ist die Solarzelle noch nicht in allen Bildungsplänen in Deutschland angekommen. Für diese Promotionsarbeit wurde ein Analyseraster [129] aller Bildungs-/Rahmen- und Lehrpläne der deutschen Bundesländer für die Fächer Chemie und Physik für die Sekundarstufe I und II des Gymnasialzweigs angefertigt; hier übersichtlich in Abb. 33 veranschaulicht. Schwerpunkte des Vergleichs waren dabei die Themen Solarzellen, Halbleitertechnologie und Licht im Chemieunterricht sowie Energieversorgung unter den Aspekten Nachhaltigkeit und alternative Energiequellen. Der Gymnasialzweig wurde ausgewählt, da das in dieser Arbeit vorgestellte didaktische Kofferset vor allem für die Sekundarstufe II konzipiert worden ist. Aus diesem Grund war es für die Konzeption entscheidend zu erkunden, welches Vorwissen zu den

Konzept vom Grundzustand zum elektronisch angeregten Zustand als Thema vorausgesetzt und meist nur unter dem Aspekt der Beteiligung von Licht an chemischen Reaktionen bei dem Thema „Farbstoffe“. Dieses Thema ist für den Chemieunterricht der Oberstufe in sieben Bundesländern verbindlich oder fakultativ vorgesehen. Um den Zusammenhang von Licht und Farbe sowie die Farbigkeit von organischen Molekülen zu erklären, werden in den Bildungsplänen einiger Länder die „Absorption“ oder der „Zusammenhang Licht und Farbe“ als obligatorische Teilaspekte genannt. Der Aspekt der Bildung für nachhaltige Entwicklung wird von in allen Bundesländern für das Fach Chemie vorausgesetzt. Dabei sind in jedem Bundesland durch die Lehrkraft unterschiedliche Schwerpunkte zu legen, die an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden sollen.

Für das Fach Physik hingegen verdeutlicht der Vergleich, dass Solarzellen in der Regel obligatorische Inhalte der Sekundarstufe I darstellen, wenn sie nicht im Chemieunterricht thematisiert werden. Die Ausnahmen sind Hamburg und Mecklenburg-Vorpommern, in denen Halbleitertechnologien keine verbindlichen Themen der naturwissenschaftlichen Fächer sind. In Hamburg müssen weder im Chemie-, noch im Physikunterricht des Gymnasiums Solarzellen oder Halbleiter thematisiert werden. In Mecklenburg-Vorpommern ist, auch wenn Halbleiter weder im Chemie-, noch Physikunterricht angesprochen werden, der Inhalt „Farben in Natur und Technik“ somit das Konzept vom Grundzustand und damit zum elektronisch angeregten Zustand obligatorisch. Allgemein werden die Solarzellen mit der einer nachhaltigen Nutzung von Energie in Verbindung gebracht. Sie sind Teilthema der Halbleiterphysik, die in den meisten Bundesländern ebenso Anwendungsgebiete wie zum Beispiel halbleitende Bauelemente, LEDs oder Computerchips in den Blick nimmt. Auffällig ist, dass in drei Bundesländern (Bayern, Rheinland-Pfalz und Saarland) die Themen „Solarzellen“ und „Halbleiter und Halbleiterbauelemente“ voneinander getrennt für verschiedene Jahrgangsstufe vorgesehen sind und somit keine Verknüpfung zwischen diesen erfolgen muss. In diesen Fällen werden Solarzellen bereits in Klasse 6-8 unter dem Kontext alternative Energien, Solartechnik oder Alltagsenergien inhaltlich behandelt, wohingegen Halbleiter als Bauelemente oder unter dem Aspekt Dotierung oder Elektromagnetismus erst in der 9. oder 10. Klasse eingeführt werden.

Allgemein lässt sich festhalten, dass in den Bildungsplänen für den Chemie- und Physikunterricht die Aufforderung zur Diskussion über alternative/nachhaltige Energiequellen und Energiekonzepte als obligatorischer Aspekt enthalten ist. Die Nachhaltigkeit von Energie und chemischen Ressourcen soll kritisch betrachtet und die Problematik zukünftiger Energieversorgung in Blick genommen werden. Die Schüler\*innen sollen letztlich für eine naturverträgliche und an der Zukunft orientierte Nutzung von Energie sensibilisiert werden. Allerdings lässt sich auch festhalten, dass die Solarzelle trotz ihrer immensen Relevanz für eine nachhaltige Energieversorgung in Hessen und in Bremen weder für den Chemie-, noch für den Physikunterricht verbindlich ist. Dass zu dem Verständnis der ablaufenden Prozesse in der Solarzelle die Betrachtung von interdisziplinären Zusammenhängen der Physik und Chemie notwendig ist, zeigt sich in den Bundesländern, die die Solarzelle bereits für beide Fächer vorsehen. Jedoch wurde der interdisziplinäre Ansatz dieser Technologie nicht in den Lehrplänen verankert.

Insgesamt müssen Solarzellen und Halbleiter in den naturwissenschaftlichen Unterrichtsfächern prominenter in den Vordergrund rücken. Der Aspekt der Bildung für nachhaltige Entwicklung setzt die Solarzelle als wichtige zukunftsorientierte Energiequelle voraus. Dass Halbleiter nur ein Thema der Physik sind, geht auch an der Realität in Forschung und Industrie vorbei. Obwohl das Feld interdisziplinär bearbeitet wird, suggerieren Lehrpläne aus Physik und Chemie, dass sich Chemiker nicht mit dem Feld der Halbleitertechnologie auseinandersetzen.

### 3.3.2 Thema Solarzellen in Chemie-Schulbüchern

Obwohl die Themen Nachhaltigkeit, Solarzellen und Halbleiter deutschlandweit in vielen Schulcurricula der Bundesländer verankert sind (vgl. Abb. 33), existieren für den Chemieunterricht bisher nur sehr wenige didaktische Materialien und Schulexperimente. Da sich die Themen im Physikunterricht etabliert haben, lassen sich Solarzellen vor allem in Physikschulbüchern finden und wurden nur in wenigen Ausnahmefällen in Chemieschulbüchern integriert. Um einen Überblick über das Vorwissen von Schüler\*innen zu dem Thema Solarzellen und Halbleiter zu erhalten, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Schulbuchanalyse mit Analyseraster [130] durchgeführt und über fünfzig Schulbücher für das Fach Chemie gesichtet. An dieser Stelle soll anhand einer Auswahl an Schulbüchern ein Überblick über den vergangenen und aktuellen Stand von Chemie-Schulbüchern zum Kontext Halbleiter gegeben werden. Das Analyseraster der Schulbuchanalyse wird dem Anhang (S. 315) beigelegt.

Auffällig ist die Entwicklung, die sich hinsichtlich der Thematik Halbleiter und Solarzellen in dem Schulbuch *Elemente Chemie* des Klett-Verlags für die Sekundarstufe II vollzieht. Während in älteren Auflagen (1998) der Halbleiter in Abgrenzung zur Stoffgruppe der Metalle und Isolatoren eingeführt wurde [131], wird in der aktuellen Auflage (NRW, 2014) die Solarzelle nur genannt ohne die Einführung der Stoffgruppe Halbleiter. Bedenklich ist insbesondere, dass die Solarzelle in dem Exkurs 4.12 als „erneuerbare Energiequelle“ bezeichnet wird, ohne den Begriff „erneuerbar“ oder „Energiequelle“ zu reflektieren [132]. Diese fachlich falsche Bezeichnung schürt geradezu Fehlvorstellungen und -konzepte zur Energie. Für den Band der Einführungsphase in NRW 2018 wird die Bezeichnung „erneuerbare Energiequelle“ für die Solarzelle erneut verwendet [133]. Das Chemie-Schulbuch *Chemie heute SII* des Schroedel-Verlags ist ein Beispiel für eine positive Entwicklung: Im Gegensatz zu der Auflage von 1998 [134] wird in dem aktuellen Schulbuch die Stoffgruppe Halbleiter ausführlich eingeführt: Die Ladungsträger des Halbleiters und das Bändermodell werden vorgestellt sowie die Dotierung von Halbleitern thematisiert. Allerdings sind die Anwendungsgebiete von Halbleitern unter dem Aspekt „Neue Werkstoffe“ nur mit drei Sätzen integriert [135]. Die Schulbuchreihe *Chemie 2000+* beinhaltet am ausführlichsten die Thematiken Halbleiter und Solarzellen. Da in der Reihe viele Forschungsergebnisse der Arbeitsgruppe von Tausch untergebracht wurden, finden sich in ihnen die Versuche zu den photogalvanischen und photosensibilisierten Zellen wieder [37,136]. Trotz der umfangreichen Einbettung des Themas werden die Verknüpfungen zwischen den fachlichen Hintergründen zu den Halbleitern und den innovativen Experimenten in den Büchern nicht schrittweise aufgebaut. Im Gesamtband für die Sekundarstufe II [137] beispielsweise werden die Versuche zu den photogalvanischen Zellen bereits auf S. 153 mit Bezug auf das Bändermodell in Abbildung B4 ausgewertet, wobei dieses erst auf S. 333 eingeführt wird. Im Gesamtband der Sekundarstufe I ist das Bändermodell nicht integriert, sodass bestehendes Vorwissen nicht vorausgesetzt werden kann [138].

Insgesamt zeigt die Synopse der Chemie-Schulbücher, dass in den meisten Reihen Halbleiter, Solarzellen und andere Halbleitertechnologien keine oder nur eine kleine Rolle spielen. Viele Schulbücher stellen Halbleiter nicht einmal als eigene Stoffgruppe vor, sodass keine Abgrenzung zu Metallen oder Isolatoren stattfinden kann.<sup>21</sup> Es erscheint zusätzlich verwunderlich, dass bei einer zunehmenden Aktualität von Halbleitern wie Silicium die Stoffgruppe aus den Chemie-Schulbüchern teilweise herausgenommen wurde.

---

<sup>21</sup> Folgende Reihen wurden ebenfalls betrachtet: Fokus Chemie, Chemie etc., vgl. Anhang S. 315.

### 3.3.3 Vorwissen der Schüler\*innen zu Solarzellen

Bestimmte Lerngegenstände sind schwieriger zu erlernen als andere und dabei hat das Vorwissen von Lernenden einen entscheidenden Einfluss darauf, wie aufwändig sich das Lernen gestaltet [139]. Mit der Synopse von den Lehrplänen des Fachs Chemie aller Bundesländer und von einer Auswahl an Chemie-Schulbüchern gelingt ein guter Überblick über das theoretisch verfügbare durchschnittliche Vorwissen der Lernenden. Das Vorwissen der Lerngruppe muss zur Organisation des Lernprozesses herangezogen werden und bildet die Grundlage für die Erschließung des Themas und anschließenden Gestaltung der im Anschluss vorgestellten Konzepte (Kap 3.4.1 und 3.4.2). Verallgemeinernd lässt sich sagen, dass mit dem Vorwissen der Schüler\*innen aus dem regulären Chemieunterricht die Erschließung der alternativen Solarzellen mit Titandioxid nicht möglich ist. Für die Auswertung der Versuche auf fachlicher Ebene fehlt das Verständnis über Halbleiter als eigenständige Stoffgruppe, das heißt, die Unterschiede in den Eigenschaften zu Metallen/Isolatoren und deren Ladungsträger. In den Lehrplänen des Fachs Physik ist zwar in vielen Bundesländern die Stoffgruppe Halbleiter integriert, wobei das Thema im Wesentlichen in der Sekundarstufe I eingeführt wird. Das Wissen über Halbleiter darf somit nicht zwangsläufig für die Schüler\*innen der Sekundarstufe II als verfügbar betrachtet werden. Die Halbleiter müssen somit vor den alternativen Solarzellen eingeführt und als Stoffgruppe von Leitern und Isolatoren abgegrenzt werden. Ergänzend dazu ist auch das Bändermodell eine wichtige Voraussetzung, um zu verstehen, warum Titandioxid nur UV-Licht und kein sichtbares Licht wie durch Silicium absorbiert. Wie oben bereits geschildert, ist das Bändermodell nur in wenigen Chemie-Schulbüchern integriert, sodass auch dieses im Vorfeld erarbeitet werden muss. Aufgrund des erwartbar fehlenden Vorwissens von Schüler\*innen wird in dem Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> ein Baustein zur Erarbeitung der fachlichen Grundlage von Halbleitern vorangestellt.

Im Rahmen des Schülerprojekts „ALSO-TiO<sub>2</sub> (Alternative Solarzellen mit Titandioxid)“, das in Kooperation zwischen der Didaktik der Chemie der Universität Tübingen und dem Kepler-Gymnasium Tübingen in zwei Laufzeiten durchgeführt wurde, sind Präkonzepte der Schüler\*innen zum Thema Solarzellen ermittelt worden. In Fragebogen I hatten die teilnehmenden Schüler\*innen die Aufgabe, eine Mindmap mit dem Überbegriff „Solarzellen“ mit dazu passenden Begriffen zu ergänzen. In beiden Laufzeiten zeigt sich in den genannten Items, dass ein eher globales Grundwissen mit nur geringen Kenntnissen über Materialien und Funktionsweise vorliegt. Der Vergleich mit Mindmaps, die am Ende der Laufzeit erstellt wurden, wird ausführlich in Kap. 7.2 erfolgen. Letztlich bestätigen die Ergebnisse des Fragebogens, dass ein fachliches Wissen über Halbleiter und damit inbegriffen Solarzellen nicht vorausgesetzt werden darf.





Tabelle 3: Word Clouds der Antworten von Studierenden- und Schülergruppen 2017.

Auch wurde mit zwei Items ermittelt, inwiefern bei Schüler\*innen oder Studierenden ein Vorwissen zum Stoff Titandioxid vorliegt. Befragt wurden 12 Schüler\*innen im Rahmen des Schülerprojekts 2017 sowie 37 Studierende des Fachs Chemie für das Gymnasiallehramt im fünften bis zum zwölften Semester. Die Antworten der beiden Gruppen von Befragten wurden in Word Clouds gegenübergestellt (Tab. 3): Je größer das Wort in der Word Cloud dargestellt ist, desto häufiger wurde es von den Befragten genannt. Die Teilnehmer\*innen des Fragebogens konnten beliebig viele Begriffe als Antworten eintragen.

Auf die Antworten und die dadurch entstehenden Konsequenzen für die Gestaltung der Materialien soll an dieser Stelle nur kurz eingegangen werden. Wie erwartet, haben die Chemie-Studierenden ein sehr breites Wissen zu Titandioxid aufgebaut, was sich an der Anzahl an genannten Begriffen zeigt. Bei beiden Items werden von ihnen vor allem Antworten gegeben, die das wichtigste Anwendungsfeld des Stoffs in den Fokus nehmen: „Weiß“ sowie „Pigment“ bei Frage 1 und „Farbindustrie“ bei Frage 2. Sehr häufig wird ebenso die Summenformel von Titandioxid als bestehendes Vorwissen genannt sowie, dass es sich bei Titandioxid um einen stabilen Feststoff handelt. Auch die Schüler\*innen geben beim Vorwissen die Summenformel an, was hier die am häufigste genannte Kategorie ist. Zusätzlich wird Titandioxid als Feststoff und Metalloxid klassifiziert. Im Gegensatz zu den Studierenden ist Titandioxid als Weißpigment nicht unter Frage 1 präsent, sodass der Begriff Pigment gar nicht fällt und „weiß“ als Farbe des Feststoffs nur einmal genannt wird. Genau wie bei den Studierenden wird bei der zweiten Frage, in welchen Alltagsprodukten Titandioxid zu finden ist, Zahnpasta sehr häufig genannt. Dass Solarzellen als Anwendungsgebiet von der Schülergruppe deutlich häufiger genannt wird, als von den Studierenden, hängt damit zusammen, dass die Befragung innerhalb der Projekts ALSO-TiO<sub>2</sub> stattfand, das in der Schule mit Hinweis auf Solarzellen beworben worden war. Das zeigt sich daran, dass beim Vorwissen keine Nennung der halbleitenden Eigenschaften von Titandioxid erfolgt. So wird von den Schüler\*innen das Anwendungsgebiet noch keiner Stoffeigenschaft zugeordnet. Diese Gegenüberstellung zeigt, dass die halbleitenden Eigenschaften von Titandioxid intensiv eingeführt werden müssen, bevor die Solarzellenaufbauten fachlich erschlossen werden können. Positiv ist, dass beiden Befragten Gruppen einige Anwendungsgebiete von Titandioxid bereits bekannt sind. So können die Materialien an dieses Vorwissen anknüpfend die Eigenschaften von Titandioxid in den Blick nehmen, die anhand von ausgewählten Versuchen erarbeitet werden. Dass Schüler\*innen im Gegensatz zu Studierenden auch keine Photokatalyse als Antwort angeben, ist in Hinblick auf die Bildungscurricula nicht überraschend, in denen das Thema nicht integriert ist. Für die Erarbeitung dieser Eigenschaft müssen deshalb Grundlagen wie die Bildung von Elektron-Loch-Paaren erst einmal erarbeitet werden. Mit den Ergebnissen aus den Befragungen wurde eine Konzeption der didaktischen

Module sowie daran anschließend die Gestaltung der Medien mit Blick auf das fehlende Vorwissen vorgenommen.

## 3.4 Didaktische Konzeption von ALSO-TiO<sub>2</sub>

### 3.4.1 Das Modul ALSO-TiO<sub>2</sub>

Das didaktische Modul „Alternative Solarzellen mit Titandioxid – ALSO-TiO<sub>2</sub>“ ist für die Sekundarstufe II konzipiert worden. Es kann sowohl im regulären Chemieunterricht, als auch in Projekten oder Arbeitsgemeinschaften (AGs) eingesetzt werden. Der didaktische Gang wurde von Bohrmann-Linde entwickelt und bietet eine Brückenfunktion zwischen dem Vorwissen zu obligatorischen Inhalten der Elektrochemie sowie zum innovativen Inhalt „Solarzelle“. Nach dem Prinzip „Vom Bekannten zum Unbekannten“ werden durch eine mehrschrittige Annäherung mithilfe der alternativen Solarzellen die neuen fachlichen Inhalte experimentell und konzeptionell aufeinander aufbauend erschlossen. Als Anknüpfungspunkt des Mehrschritts wurde die galvanische Zelle gewählt, da sie als verpflichtender Inhalt der Elektrochemie in den Curricula aller Bundesländer enthalten ist. Die Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie aufgrund von Redoxprozessen ist die Grundlage, anhand derer die Experimente von den Schüler\*innen selbst ausgewertet werden können. Die galvanische Zelle, ihre Bestandteile und die ablaufenden Redoxprozesse sollten somit bekannt sein.

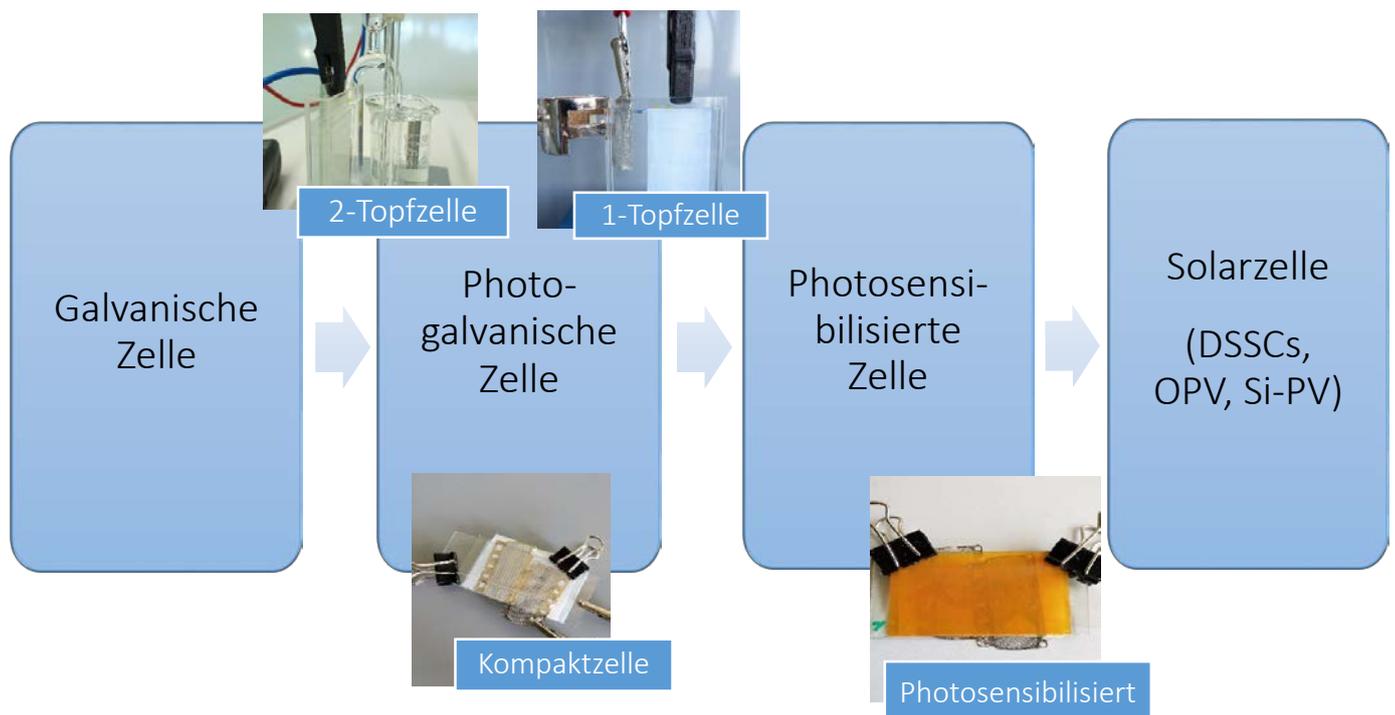


Abbildung 34: Der didaktische Mehrschritt im Modul „Alternative Solarzellen mit Titandioxid (ALSO-TiO<sub>2</sub>)“.

Die Abb. 34 zeigt die Experimente des mehrschrittigen didaktischen Moduls, die im Rahmen der Promotionsarbeit optimiert und erweitert wurden. Beginnend mit den Grundlagen zu Halbleitern und Bändermodell werden die photogalvanischen Zellen eingeführt. Als erster Schritt wird die photogalvanische 2-Topfzelle gebaut, in der im Gegensatz zur galvanischen Zelle als neue Komponente anstatt eines Metalls ein Halbleiter, eine Photoelektrode mit Titandioxid, eingesetzt wird. Die anderen Komponenten der Zelle wie die Platinelektrode oder die Salzbrücke kennen die Schüler\*innen bereits

aus der Unterrichtseinheit Elektrochemie. Neu ist die Beobachtung, dass eine Spannung erst dann gemessen werden kann, wenn die Titandioxid-Photoelektrode mit UV-Licht bestrahlt wird. Die eingestrahlte Lichtenergie wird über Redoxprozesse zu elektrischer Energie umgewandelt. Sind den Schüler\*innen die Elektron-Loch-Paare als Ladungsträger bekannt, können die Redoxreaktionen in der Zelle selbstständig ausgewertet werden. Der nächste Schritt, die 1-Topfzelle, nähert sich bereits einem kompakten Zellaufbau an. Dass die Moleküle aus der Elektrolyt-Lösung EDTA-Lösung sowohl als Elektronendonator, als auch als Elektronenakzeptor agieren können, ist neu für die Schüler\*innen, die nun das Donator-Akzeptor-Prinzip auf einen einzelnen Stoff anwenden müssten. Da das EDTA-Molekülion in wässriger Lösung deprotoniert vorliegt, sind die Prozesse an der Gegenelektrode, die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff-Molekülen, mit der 2-Topfzelle äquivalent. Auch die grundlegenden Schritte der ablaufenden Prozesse an Photo- und Gegenelektrode bleiben zu denen in der 2-Topfzelle identisch. Angenähert an die Silicium-Solarzelle wird als dritter Schritt eine relativ trockene Kompaktzelle im „Sandwich-Aufbau“ gebaut. Für die fachliche Auswertung der Zelle kann das erworbene Wissen zu der 1-Topfzelle wiederholt werden.

Die transparenten photogalvanischen Solarzellen wurden nicht in das Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> integriert. Die transparenten Solarzellen eignen sich ausgezeichnet als Exkurs zu einem spannenden Anwendungs- und Forschungsgebiet der gebäudeintegrierten Photovoltaik. Ihr Einsatz ist in dem vorliegenden Modul nur als fakultativer Inhalt vorgesehen. Der Grund dafür ist, dass auf inhaltlicher Ebene der aufwendige Bau der transparenten Solarzellen keinen Mehrwert darstellt. Die in der Zelle ablaufenden Prozesse entsprechen denen der 1-Topf- und Kompaktzelle, sodass in der Auswertung lediglich eine Wiederholung der fachlichen Inhalte an einem neuen Aufbau erfolgt. Mehr zu der transparenten Solarzelle wird im Kapitel 4.7 beschrieben. Als letzter Schritt wird sich durch die Photosensibilisierung der Photoelektrode den Funktionen einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle angenähert, die auch für das sichtbare Licht empfänglich ist. Die Photosensibilisierung ermöglicht somit einen wichtigen Bezug zu den Anwendungsgebieten der Grätzel-Zelle und anderen DSSCs sowie bietet die Option, auch auf weitere Solarzellentypen wie die Photovoltazelle auf Siliciumbasis einzugehen.



Abbildung 35: Die drei Bausteine des didaktischen Moduls ALSO-TiO<sub>2</sub>.

Im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit wurde das didaktische Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> für den Einsatz als eine Kofferhälfte entwickelt (Abb. 35). Dabei orientiert sich die Gestaltung des Moduls A an der konstruktivistischen Lernschleife für einen didaktisch integrativen Chemieunterricht, der in diesem Fall den alltäglichen Kontext Solarzellen mit den fachlichen Inhalten der Elektrochemie vernetzt. Dabei bedeutet eine didaktische Integration nach Tausch „die kohärente Vernetzung von Lehr-/Lerninhalten, Methoden und Medien zu zeitgemäßen und effizienten Curricula für den Chemieunterricht“ [140]. Mit Hilfe von Kontexten aus dem Alltag oder der Lebenswelt der Schüler\*innen soll im Chemieunterricht die chemische Fachsystematik vermittelt werden. Die konstruktivistische Lernschleife konzentriert sich zunächst auf bekannte Alltagskontexte und in aufeinander aufbauenden Lernschritten können dann neue fachinhaltliche und prozessbezogene Kompetenzen (oder auch fachbezogene Methodenkompetenz) gestärkt werden.<sup>22</sup> Der konstruktivistische Lernzyklus geht auf Stork zurück [143]. Tausch passte dieses Konzept zu einer aufwärts gerichteten offenen Schleife an, anhand der deutlich wird, dass die einzelnen Schritte den Erwerb höherer Erkenntnis- oder Abstraktionsstufen ermöglichen [140]. Die konstruktivistische Lernschleife setzt sich aus vier Stufen zusammen: 1. Explorieren: Erkundung des Vorwissens und Anknüpfung an den Alltag der Schüler, 2. Erforschen: Experimentieren, 3. Akkomodieren: konzeptuelle Anpassung und 4. Applizieren: Anwendung des neuen Wissens, vgl. Abb. 36.

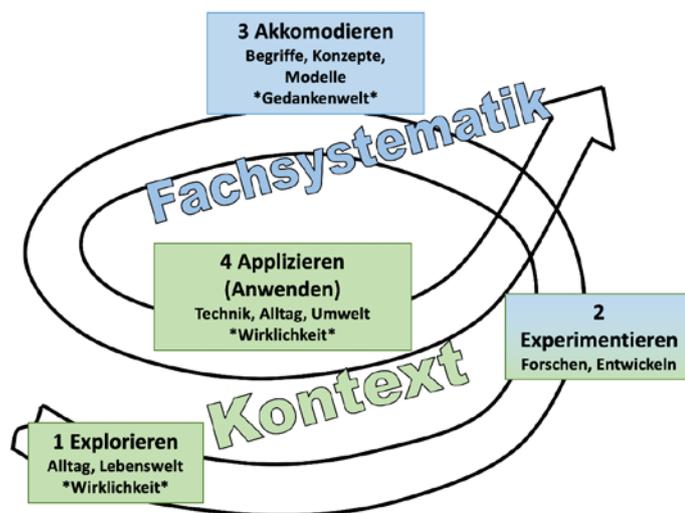


Abbildung 36: Der konstruktivistische Lernschleife nach [51].

Alle drei Bausteine des didaktischen Moduls bilden als Unterrichtseinheit eine Lernschleife, die sich an den genannten vier Schritten orientiert.

1. Explorieren: Solarzellen als Objekte unseres Alltags und als Lösung in der Energiefrage
2. Erforschen: Schülerversuche mit wahrnehmungsaktiven Beobachtungen
3. Akkomodieren: Übertragung des bekannten Donator-Akzeptor-Prinzips auf Prozesse in der Zelle, die Erschließung der notwendigen Schritte für die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie in einer Zelle (die Bildung von Elektron-Loch-Paaren und die anschließende Separierung dieser), die Erweiterung der chemischen Prozesse durch die Einführung der Photosensibilisierung
4. Applizieren: Anwendung auf industrielle Zelltypen, das heißt, die „Grätzel“-Zelle und die Photovoltaizelle auf Siliciumbasis

Angeknüpft wird die Unterrichtseinheit an Solarzellen als Objekte der Lebenswelt von Schüler\*innen. Nicht nur die Photovoltaik auf Hausdächern, sondern auch schulübliche Taschenrechner mit Dünnschichtsolarzellen umgeben die Schüler\*innen in ihrem Schulalltag. Wie bereits in Kapitel 1 erläutert, führt zusätzlich die mediale Diskussion über Lösungen der Energiefrage für zukünftige

<sup>22</sup> Bspw. Prozessbezogene Kompetenzen lassen sich finden in [141,142].

Generationen zu einer wiederholten Konfrontation der Schüler\*innen mit dem Thema. Die Photovoltaik wird in den Medien häufig als vielversprechende Lösung betrachtet und dementsprechend dargestellt. Dadurch ist den Schüler\*innen auch ohne Vorwissen aus der Schule bekannt, dass in Solarzellen Sonnenenergie (Lichtenergie) in elektrische Energie umgewandelt wird. Anhand des alltäglichen Anknüpfungspunkts werden dann die Experimente eingeführt, die diese Umwandlung mehrschrittig erschließbar machen.

Mit den Bausteinen des Solarzellen-Moduls sollten neben inhaltsbezogenen Kompetenzen auch prozessbezogene Kompetenzen (oder fachbezogene Methodenkompetenzen) gefördert werden. Das Experiment steht im Fokus des Chemieunterrichts, denn es stellt in den Naturwissenschaften eine Form des Problemlösens dar. Das Experiment ist somit auch Grundlage für das vorliegende didaktische Modul, das das selbstständige Arbeiten der Lernenden als Lernziel und den eigenständigen Erwerb von prozessbezogenen Kompetenzen in den Vordergrund stellt. Aus diesem Grund setzt es bei Nutzung nur minimale Führung der Lehrkräfte voraus und soll eine gleichzeitig maximale Selbstständigkeit der Lernenden ermöglichen. Da dieser *modus operandi* selten Teil des alltäglichen Chemieunterrichts ist, bieten die Bausteine eine langsame Steigerung des Selbstständigkeitsgrads [144]. Beginnend mit halboffenen Lernsettings werden die Sequenzen immer offener und die Schüler\*innen müssen letztlich ihr Experimentieren selbst planen und durchführen [145]. In den offenen Lernsettings bleibt das Experimentieren an den Schritten des naturwissenschaftlichen Experimentierprozesses orientiert, die von Schmidkunz und Lindemann als „forschend-entwickelndes“ Unterrichtsverfahren formuliert wurden [146]. Das Unterrichtsverfahren orientiert sich an dem Prinzip, dass nur selbst konstruiertes Wissen lernförderlich ist. So eröffnet die induktive Konzeption der Solarzellen-Bausteine, dass sich die Schüler\*innen möglichst selbstständig an die Lösung der Problemstellungen machen. Der induktive Ansatz stellt das Experiment in den Mittelpunkt, denn anhand der Beobachtungen werden fachliche Inhalte erschlossen und allgemeine Schlussfolgerungen zu chemischen Konzepten gezogen. Mit dem offenen Lernsetting sollen gezielt die Experimentierkompetenzen der Lerngruppe gefördert werden sowie durch die gemeinsame Planung in Gruppenarbeiten die Kommunikationskompetenz.

Gleichzeitig erfolgt im Laufe der Bausteine auch auf fachinhaltlicher Ebene eine konsistente Steigerung des Schwierigkeitsgrads. Im ersten Baustein werden für eine gemeinsame fachliche Grundlage der Lerngruppe die Stoffgruppe Halbleiter und das Bändermodell eingeführt. Grund dafür ist, dass das Thema Solarzellen durchaus anspruchsvoll ist und das Vorwissen darüber sehr heterogen sein kann, vgl. Kap. 3.3.3. In allen Bausteinen kann über die Auswertungsfragen zu den Experimenten ein selbstständiges Erschließen der Inhalte erfolgen. Der Steigerung des Schwierigkeitsgrads entsprechend müssen in den Bausteinen Auswertungsaufgaben aus dem Anforderungsbereich I bis III bearbeitet werden.

Um der Heterogenität der Lerngruppe gerecht zu werden, wurde eine Differenzierung für die Unterrichtsmaterialien entwickelt. Dabei sind nicht nur individuelle Hilfsangebote für leistungsschwache Schüler\*innen entscheidend, sondern auch leistungsstärkere Schüler\*innen müssen von den Lernmaterialien profitieren [147]. Um im Unterricht eine Differenzierung für mehrere Leistungsniveaus zu gewährleisten und damit deren Nutzung von der Lerngruppe selbst gesteuert verwendet werden kann, wurden die Hilfekarten und Zusatzaufgaben in die Arbeitsmaterialien integriert. Die Differenzierung wird im Kapitel 6.2.1.4 ausführlicher thematisiert werden. Zu allen Arbeitsmaterialien wurden auch Versionen für Lehrkräfte angefertigt. Sie enthalten ausführliche Lösungen zu den Auswertungsaufgaben. Des Weiteren werden Tipps und Tricks für eine gelungene Umsetzung und Hinweise für den Unterrichtsverlauf gegeben. Für die Lehrkräfte wurden für das Modul auch Informationstexte zu den photogalvanischen und photosensibilisierten Zellen angefertigt, über die sich diese vor der Durchführung der Unterrichtseinheit die Inhalte aneignen können. Sie sind

fachlich auf einem hohen Niveau verfasst und geben die in den Zellen ablaufenden Prozesse sehr ausführlich wieder. Die Lehrkräfte können sich mit den Informationstexten umfangreich vorbereiten und eigene Herangehensweisen an die Thematik entwickeln. Inwiefern weitere didaktische Reduktionen durch die Lehrkraft zu erfolgen sind, kann mit dem fachlichen Hintergrundwissen der Lerngruppe begründet werden.

### 3.4.2 ALSO-TiO<sub>2</sub>: Aufbau, Inhalte und Ziele

Bausteine	Inhalte	Inhaltl. Ebene	Praktische Ebene
1. <b>Titandioxid: ein vielseitiger Halbleiter</b>	Grundlagenwissen für die Unterrichtseinheit <ul style="list-style-type: none"> <li>Halbleiter und ihre Eigenschaften im Vergleich zu Leitern und Nichtleitern</li> <li>Einführung des Bändermodells, VB und LB</li> </ul>	1. elektrische Leitfähigkeit verschiedener Materialien <ul style="list-style-type: none"> <li>Einteilung von Stoffen in Leiter, Halbleiter, Nichtleiter</li> <li>Elektron-Loch-Paare als Ladungsträger im Halbleiter</li> <li>Vergleich der Bedingungen für eine elektrische Leitfähigkeit im Gegensatz zu Salzlösungen und Metallen</li> </ul>	1. Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Materialien <ul style="list-style-type: none"> <li>Durchführung anspruchsvoller Aufbauten anhand von Realbildern</li> </ul>
	2. <b>Vom galvanischen Element zur 1-Topfzelle</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>2-Topf-Zelle - Bezug zum galvanischen Element: Einführung der Photoelektrode</li> <li>1-Topf-Zelle: Donator-Akzeptor-Prinzip</li> <li>Kompaktzelle: Wiederholung der Inhalte aus 1-TZ</li> </ul>	2. Bändermodell <ul style="list-style-type: none"> <li>Unterschiede Leiter, Halbleiter, Nichtleiter</li> <li>Hinführung Solarzelle</li> </ul>
		3. 2-Topfzelle <ul style="list-style-type: none"> <li>Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie</li> <li>Vergleich mit galvanischem Element</li> <li>Anknüpfung an Vorwissen aus Elektrochemie und Baustein 1</li> </ul>	2. 2-Topfzelle <ul style="list-style-type: none"> <li>Anleitung zu Versuchsaufbauten und zum Umgang mit der Photoelektrode</li> </ul>
		4. 1-Topfzelle <ul style="list-style-type: none"> <li>Titandioxid als Halbleiter</li> <li>EDTA als Elektronendonator und -akzeptor</li> </ul>	3. 1-Topfzelle <ul style="list-style-type: none"> <li>Unbekannter Aufbau mit weniger Elementen</li> <li>Umfangreiche Durchführung</li> </ul>
3. <b>Mit Früchten zum elektrischen Strom</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sensibilisierung</li> <li>Erweiterung durch HOMO-LUMO (HBE-NUE) des Farbstoffs</li> </ul>	5. Kompaktzelle <ul style="list-style-type: none"> <li>Wiederholung</li> <li>Fokus auf Praxis</li> </ul>	4. Kompaktzelle <ul style="list-style-type: none"> <li>Eigene Versuchsplanung und Durchführung</li> </ul>
		6. sensibilisierte Zelle <ul style="list-style-type: none"> <li>Elementarprozesse</li> <li>HOMO-LUMO (HBE-NUE)</li> <li>Struktur-Eigenschafts-Beziehung: Photosensibilisator</li> </ul>	5. sensibilisierte Zelle <ul style="list-style-type: none"> <li>Eigene Versuchsplanung und Durchführung</li> </ul>

Tabelle 4: Die Inhalte des didaktischen Moduls ALSO-TiO<sub>2</sub> auf inhaltlicher und praktischer Ebene.

Eine Übersicht über die Aufteilung der Bausteine und die Inhalte auf der fachlichen und praktischen Ebene wird in Tab. 4 gegeben. Das Modul  $\text{ALSO-TiO}_2$  besteht aus drei Bausteinen, die im Einzelnen detailliert vorgestellt werden sollen. Zunächst werden die Ziele und die daraus entwickelten Inhalte der Bausteine vorgestellt. Die Ziele der Bausteine sind nicht mit Lernzielen gleichzusetzen: Sie beziehen sich lediglich auf die konkreten Fachinhalte der Module, während die Lernziele von der Lehrkraft in der Planungsphase für die jeweiligen Stunden selbst festgelegt werden sollten. Je nach Vorwissen müssen die Lernziele an die Lerngruppe oder in Hinblick auf die zur Verfügung stehenden Zeit in ihrem Umfang angepasst werden. Außerdem sollten die Lernziele neben den Inhalten auch den Methoden, Medien, Experimente etc. entsprechen [148]. Im Anschluss an die Ziele wird der vorgeschlagene Unterrichtsgang anhand der entwickelten Materialien und Medien erläutert. Auf die inhaltlichen Herausforderungen und die vorgenommenen didaktischen Reduktionen wird im nächsten Kapitel eingegangen werden (Kap. 3.4.3). Insgesamt sind für das didaktische Modul 5 Doppelstunden vorgesehen (oder 10 Einzelstunden), die je nach Vorwissen der Schüler\*innen variiert werden können.

### 3.4.2.1 Baustein 1 - Titandioxid: ein vielseitiger Halbleiter

In Baustein 1 „Titandioxid: ein Halbleiter mit Potential“ erschließen sich die Schüler\*innen das Grundlagenwissen zur Erarbeitung der Unterrichtseinheit. Für diesen Baustein sind 2 Schulstunden vorgesehen, wobei er je nach Vorwissen schneller abgeschlossen werden kann. Folgende Erkenntnisse sind auf der inhaltlichen Ebene zu erreichen:

1. Halbleiter sind eine eigene Stoffgruppe.
2. Um elektrisch leitfähig zu sein, muss bei Halbleitern Energie zugeführt werden.
3. Erklärung mit dem Bändermodell: Durch die zugeführte Energie muss die Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband überwunden werden.
4. Bei Zuführung von Energie zum Halbleiter entstehen Elektron-Loch-Paare. Elektronen und Löcher (Elektronendefizite) sind die Ladungsträger in einem Halbleiter.

Die genannten Erkenntnisse sind durchaus umfangreich für eine reguläre Doppelstunde, wobei für die Gestaltung des didaktischen Moduls angenommen wird, dass Schüler\*innen der Sekundarstufe II bereits Vorwissen zu Halbleitern und deren Ladungsträger aus dem Physikunterricht mitbringen. Aus diesem Grund sollten die ersten beiden Bausteinziele nicht im Vordergrund der Unterrichtsstunde stehen. Entscheidend ist für die Doppelstunde die Einführung des Bändermodells: Dieses wird in einigen Physikbüchern nicht mehr thematisiert und sollte im Vorfeld erarbeitet werden, damit eine selbstständige Auswertung der Versuche zu den alternativen Solarzellen möglich ist. Der inhaltliche Fokus liegt deshalb auf den Halbleitern am Beispiel von Titandioxid sowie dem Bändermodell.

Für den Unterrichtsverlauf ist vorgesehen, dass zunächst mithilfe des Informationsmaterials „*Titandioxid,  $\text{TiO}_2$* “ der Stoff mit seinen Eigenschaften vorgestellt wird. Der vielfältige Einsatz von Titandioxid in Alltagsprodukten aufgrund verschiedener Stoffeigenschaften wird thematisiert und unter zwei Schwerpunkten vertieft. Auf der einen Seite werden Pigmentpartikel Nanopartikeln gegenübergestellt und es wird ein Ausblick auf den Halbleiter Titandioxid als mögliche Alternative zum Silicium in der Photovoltaik gegeben. Insbesondere der Ausblick dient schon als Einleitung in das Thema, den die Lehrkraft für die Einleitung in das Thema aufgreifen kann. Anschließend sollte die Lehrkraft das Vorwissen der Lerngruppe zu Halbleitern, Absorption und Bändermodell erfragen, wenn das nicht bereits erfolgt ist. Besitzen die Schüler\*innen kein Vorwissen zu dem Thema, sollten mit dem Informationsmaterial „*Absorption und Reflexion*“ die beiden Begriffe erarbeitet werden. Danach bietet

sich eine Fragestellung an, die zum Experiment „*Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen, Halbleitern und Salzlösungen*“ überleitet.

Die Versuchsdurchführung mit Auswertungsfragen gibt ein induktives Vorgehen vor. Der Versuch ist aus dem Schulbuch Chemie 2000+ entnommen und wurde in der Schüler-Labotheke der Chemiedidaktik Wuppertal an Schülerlabortagen vielfach erprobt [137]. Der Versuch ist eine Verknüpfung von drei einzelnen Versuchen, deren Beobachtungen im direkten Vergleich zueinanderstehen sollen: Die elektrische Leitfähigkeit eines Metalldrahts, einer Siliciumscheibe und eine Salzlösung werden miteinander bei Raumtemperatur und beim Erwärmen verglichen. Anhand der Beobachtungen und Auswertungsfragen kann der Halbleiter als eigene Stoffgruppe in Abgrenzung zu Leitern und Nichtleitern erarbeitet werden. Hierfür ist das Arbeitsblatt „*Halbleiter*“ als Ergänzung vorgesehen. In der Version für Lehrkräfte wird explizit darauf hingewiesen, dass für die Veranschaulichung der Teilchenbewegung in Metallen, Halbleitern oder Salzlösungen die Animation „*Stromleitung in Metallen, Halbleitern und Salzlösungen*“ von Schmitz/Tausch genutzt werden kann [149]. Die Animation stellt den im Arbeitsblatt beschriebenen Hopping-Prozess mit bewegten Teilchen dar, was die Erschließung der wiederholt ablaufenden Prozesse vereinfacht. Die Aufgaben zu dem Informationstext auf dem Arbeitsblatt sollen eine vertiefte Auseinandersetzung mit den fachlichen Inhalten ermöglichen und setzen Bezüge zu dem Versuch. Im Anschluss wird mit dem Arbeitsblatt „*Bändermodell*“ das Bändermodell eingeführt. Auch hier soll die Verbindung zwischen Text und Aufgaben dazu dienen, dass die Schüler\*innen die fachlichen Inhalte auf ihre Beobachtungen zum Versuch beziehen und das erworbenen Wissen anwenden. Bezogen werden die Inhalte dann auf den Halbleiter Titandioxid, sodass der erste Baustein bereits mit dem zweiten verknüpft wird. In Tab. 5 sind die erwähnten Schritte noch einmal dargestellt.

Baustein	Inhalte	Inhaltl. Herausforderungen	Versuche und Materialien	Unterrichtsverlauf
<b>Titandioxid: ein vielseitiger Halbleiter</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Halbleiter</li> <li>Bändermodell</li> </ul>	Vorwissen erfragen → Wiederholung	Hintergrundinfo: Titandioxid	1. Hintergrundinfo Titandioxid: Informationen zum Stoff
		Halbleiter mit Versuch → Einführung Bändermodell	Hintergrundinfo: Absorption und Reflexion	<ul style="list-style-type: none"> <li>Vorwissen erfragen</li> <li>Alltagsanwendung von Solarzellen und Alternativen zur Silicium-Photovoltaizelle</li> </ul>
			Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit	2. Hintergrundinfo Absorption und Reflexion
			<ul style="list-style-type: none"> <li>AB: Versuchsanleitung</li> <li>AB: Halbleiter</li> <li>Animation (AK Tausch)</li> <li>AB: Bändermodell</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Bezug zu Halbleiter</li> </ul>
				3. Experimente zur Leitfähigkeit
				<ul style="list-style-type: none"> <li>AB Halbleiter</li> <li>Kurzanimation: Halbleiter (Wuppertal AK Tausch)</li> </ul>
				4. AB Bändermodell

Tabelle 5: Der Baustein 1, Titandioxid: ein vielseitiger Halbleiter.

### 3.4.2.2 Baustein 2 - Vom galvanischen Element zur 1-Topfzelle

Mit dem zweiten Baustein „Vom galvanischen Element zur 1-Topfzelle“ werden die Versuche zu den photogalvanischen Zellen (2-Topf-, 1-Topf- und Kompaktzelle) in den Mittelpunkt gerückt. Für diesen

Baustein sind insgesamt 6 Schulstunden vorgesehen. Die Anzahl der vorgesehenen Stunden kann reduziert werden, wenn das selbstständige Erarbeiten der Versuchsplanung der photogalvanischen Kompaktzelle eingeschränkt wird. Eine Möglichkeit dafür ist beispielweise, dass die für den Versuch benötigten Materialien und Chemikalien bereitgelegt werden. Folgende Erkenntnisse sind auf der inhaltlichen Ebene vorgesehen:

1. Lichtenergie wird erst in chemische Energie und dann in elektrische Energie umgewandelt.
2. Titandioxid ist ein Halbleiter und kann durch UV-Licht angeregt werden.
3. Zwei wichtige Schritte sind für die Energieumwandlung notwendig: Bildung von Elektron-Loch-Paaren und Separation der Ladungsträger.

Die Erkenntnisschritte gelten für alle Versuche und sollten somit bereits mit dem ersten Versuch umgesetzt werden. Die ablaufenden Prozesse können mit dem Donator-Akzeptor-Prinzip ausgewertet werden, wobei die Funktion des Halbleiters im ersten Schritt neu eingeführt werden muss. Anknüpfend an die Inhalte aus dem ersten Baustein wird das Vorwissen zu den Elektron-Loch-Paaren und der galvanischen Zelle genutzt, um anhand der vorgegebenen Fragen den Versuch möglichst eigenständig auszuwerten. Für den 1-Topf-Aufbau werden die Zusammenhänge aus dem ersten Versuch auf die neuen Stoffe übertragen und anhand der Kompaktzelle wiederholt.

Für den Unterrichtsverlauf ist vorgesehen, dass zunächst einmal an den Baustein 1 angeknüpft werden sollte. Das kann zum Beispiel durch die Fragestellung gelingen, warum nicht Titandioxid als Halbleiter für Solarzellen anstatt Silicium eingesetzt wird. Der Versuch „*Photogalvanische 2-Topfzelle*“ dient als Einführung in die Zellaufbauten mit dem Halbleiter Titandioxids. Anhand des Versuchs werden auf inhaltlicher Ebene aufgrund der Beobachtungen die ablaufenden Prozesse mithilfe von Auswertungsfragen schrittweise erarbeitet. Dafür wird zunächst eine Verknüpfung zu bekannten Inhalten der Elektrochemie hergestellt, indem die Schüler\*innen die photogalvanische 2-Topfzelle mit der galvanischen Zelle vergleichen. Ohne die Funktion des Halbleiters zu vertiefen, werden zunächst nur Redoxreaktionen mit dem Vorwissen aus der Elektrochemie aufgestellt. Der Fokus liegt vor allem auf der Umwandlung der einen Energieform in die andere. Nur in der Zusatzfrage sollen die Schüler\*innen eine Hypothese zu der Funktion des Titandioxids anstellen. Eine weitere Zusatzfrage beschäftigt sich mit dem Iod-Stärke-Nachweis als indirekten Nachweis für die entstehenden Brom-Moleküle. Der indirekte Nachweis ist durchaus anspruchsvoll, sodass er hier für eine Differenzierung nach oben genutzt wird. Auf praktischer Ebene sollen der Aufbau und die Versuchsdurchführung kennengelernt werden. Die Durchführung sieht nur die Verwendung der UV-Taschenlampe vor, damit die Schüler\*innen sich auf die beobachteten Messwerte konzentrieren. Eine Tabelle zum Eintragen ist vorgegeben und ebenso die Zeitabstände für die Messung.

Die Hinführung zur 1-Topfzelle sollte möglichst induktiv gestaltet werden. Mögliche Überleitungsfragestellungen sind „Wie kann die Geometrie verkleinert werden?“ oder „Wie kann die Zelleistung erhöht werden?“. Die Lerngruppe sollte an dieser Stelle hinterfragen, warum in einem galvanischen Element die beiden Halbzellen voneinander abgetrennt werden müssen, um chemische Energie in elektrische Energie umzuwandeln. Als Ergebnis der Überlegungen sollte stehen, dass es einen Stoff geben muss, der sowohl als Elektronendonator, als auch als -akzeptor agiert. Der geeignete Stoff wird dann aber letztendlich von der Lehrkraft vorgegeben. Im Anschluss daran wird der Versuch „*Photogalvanische 1-Topfzelle*“ durchgeführt. Auf inhaltlicher Ebene erfolgt die vollständige Betrachtung der ablaufenden Prozesse, jetzt auch mit dem Halbleiter Titandioxid und seinen Ladungsträgern. Für die Reaktionsgleichung wird die Entstehung von Elektron-Loch-Paaren vorgegeben und durch einen Text erläutert. Die Prozesse aus der 2-Topfzelle müssen dann auf die

EDTA-Lösung übertragen werden. Weitere Aufgaben fokussieren die Unterschiede zwischen 2-Topfzelle und 1-Topfzelle sowie die Gründe für die Erhöhung der gemessenen Spannung. Als Zusatzaufgabe soll der nächste Versuch bereits vorbereitet werden: In Anknüpfung an die vorherigen Aufgaben soll ein Versuch geplant werden, mit dem noch höhere Leistungen möglich sind. Auf praktischer Ebene wiederum wird die Versuchsdurchführung zwar noch ausführlich gehalten, aber die Beobachtung muss selbstständiger erfolgen. Für das Ausfüllen der Tabellen und die Zeichnung eines Graphs werden keine Vorgaben gemacht (Abb. 37).

**BERGISCHE UNIVERSITÄT WUPPERTAL**

Photogalvanische Zellen im Chemieunterricht  
Versuch 1: Photogalvanische 2-Topfzelle

**Durchführung:**

- Bestrahlen Sie die Photoelektrode mit der Taschenlampe mit UV-Licht aus einem Abstand von 15 cm und messen Sie die Spannung  $U$  (mV).
  - Bestrahlen Sie die Elektrode solange, bis sich ein Spannungsmaximum einstellt.
  - Messen Sie die Spannung bei Intervallbestrahlung (30 Sekunden belichten, 30 Sekunden abdecken).  
Notieren Sie Ihre Beobachtungen!
- Messen Sie anschließend die Stromstärke  $I$  (mA) der Zelle auf gleiche Weise und notieren Sie die Messergebnisse.
- Testen Sie an der Kompaktzelle anschließend Taschenlampen mit verschiedenen Lichtfarben. Messen Sie dabei die Spannung  $U$ .



Abb. 2

**Beobachtung:**

1a)  $U_{\max}: \underline{\hspace{2cm}} \text{ mV}$

1b) Notieren Sie Ihre Messergebnisse in die Tabelle. Ergänzen Sie, ob es sich um eine Belichtung (B) oder Abdunklung (A) handelt.

Zeit (t) in s	30	60	90	120	150	180	210	240
	( )	( )	( )	( )	( )	( )	( )	( )
Spannung (U) in mV								

2a)  $I_{\max}: \underline{\hspace{2cm}} \text{ mA}$

2b) Notieren Sie Ihre Messergebnisse in die Tabelle. Ergänzen Sie über der entsprechenden Spalte, ob es sich um eine Belichtung (B) oder Abdunklung (A) handelt.

Zeit (t) in s	30	60	90	120	150	180	210	240
	( )	( )	( )	( )	( )	( )	( )	( )
Stromstärke (I) in mA								

Didaktik der Chemie – AK Bohrmann-Linde 2 Diana Zeller/Prof. Dr. Bohrmann-Linde

**BERGISCHE UNIVERSITÄT WUPPERTAL**

Photogalvanische Zellen im Chemieunterricht  
Versuch 3: Photogalvanische Kompaktzelle

**Durchführung – Messungen mit der Kompaktzelle:**

Planen Sie gemeinsam die Durchführung so, dass Sie überprüfen können, ob die Kompaktzelle photosensibel für verschiedene Lichtsorten (UV-Licht, verschiedenfarbiges sichtbares Licht) ist. Halten Sie Ihre Messergebnisse in geeigneter Form fest.

Notizen zur Durchführung des Versuchs

**Beobachtung:**

Entsorgung: Die wässrigen EDTA-Lösungen können in den Ausguss gegeben werden. Die Filterpapiere werden getrocknet und in den Feststoffabfall gegeben. Die Photoelektrode und Gegenelektrode können mit dest. Wasser abgespült und erneut verwendet werden.

Didaktik der Chemie – AK Bohrmann-Linde 37 Diana Zeller/Prof. Dr. Bohrmann-Linde

**Abbildung 37: Beispiele für die zunehmend selbstständige Durchführung der Experimente im didaktischen Modul ALSO-TiO<sub>2</sub>, links: Ausschnitt aus der Vorschrift zur 2-Topfzelle, rechts: Ausschnitt aus der Vorschrift zur Kompaktzelle.**

Im Anschluss an die beiden Versuche wird das Arbeitsblatt „*Animation: Die photogalvanische Zelle*“ bearbeitet. Mithilfe einer interaktiven Animation und anleitenden Aufgaben können die Prozesse in der Solarzelle auf der Teilchenebene erschlossen werden. Nachdem die Teilchenebene aus Versuch 1 und 2 vertieft wurden, kann zu einer kompakteren Geometrie übergeleitet werden. Hierfür sollte die Fragestellung oder Arbeitsanweisung möglichst offengehalten werden, um die Entwicklung einer eigenen Hypothese innerhalb der Schülergruppen intrinsisch zu motivieren. Die offene Gestaltung des Lernsettings sieht auf praktischer Ebene nun vor, dass die Schüler\*innen die Versuchsdurchführung und -beobachtung selbst planen und umsetzen. Für die Umsetzung sollte die Lehrkraft den Schülergruppen möglichst viel zeitlichen Spielraum zur Verfügung stellen. Um die eigenständige Planung des Versuchs zu unterstützen, kann der Leitfaden „*Wie plane ich einen Versuch?*“ den Schüler\*innen ausgeteilt werden. Für die Durchführung sollen zum ersten Mal auch farbige Taschenlampen eingesetzt werden, um auf die Vorteile der photosensibilisierten Zelle hinzuweisen. Des Weiteren wird zum ersten Mal der sensible Motor angeschlossen. In der Version für Lehrkräfte ist für diesen Versuch auch die praktische Ebene ausführlich beschrieben und mit Tipps und Tricks versehen, die die Lehrkraft zur Unterstützung der Schülergruppen anwenden kann. Auf inhaltlicher Ebene findet vor allem eine Wiederholung der Inhalte aus der 1-Topfzelle statt. Da die Prozesse und

chemischen Reaktionen in der Kompaktzelle denen aus der 1-Topfzelle gleichen, kann der Fokus bei diesem Versuch auf die praktische Ebene gelegt werden. Die dritte Aufgabe leitet schließlich zum nächsten Baustein über, denn mithilfe des Sonnenspektrums soll die Einsatzbarkeit der Titandioxid-Solarzelle mit der herkömmlichen aus Silicium verglichen werden. Die schnellen Schüler\*innen können sich mit der letzten Aufgabe bereits auf den kommenden Baustein vorbereiten, indem sie über die „Grätzel“-Zelle recherchieren und erklären, welche Funktion der Farbstoff in diesem Zelltyp übernimmt. In Tab. 6 sind die beschriebenen Schritte des zweiten Bausteins noch einmal dargestellt.

Baustein	Inhalte	Inhaltl. Herausforderungen	Versuche und Materialien	Unterrichtsverlauf
<b>Vom galvanischen Element zur 1-Topfzelle</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2-Topf-Zelle - Bezug zum galvanischen Element: 1. 2-Topf-System 2. Bekannte Chemikalien mit bekannten Redoxpotentialen</li> <li>• Einführung der Titandioxid-Photoelektrode</li> <li>• 1-Topf-Zelle: Donator-Akzeptor-Prinzip</li> <li>• Annäherung an Kompaktzelle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wiederholung: Halbleiter und Bändermodell, Hinführung zur Funktion im Zellaufbau</li> <li>• Bildung von Elektron-Loch-Paaren und Separation</li> <li>• Photochemische Prozesse in der Zelle</li> <li>• Spektrum der elektromagnetischen Strahlung</li> </ul>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 2-Topfzelle AB: Versuchsanleitung</li> <li>2. 1-Topfzelle • AB: Versuchsanleitung • Animation: Photogalvanische Zelle</li> <li>3. Kompaktzelle • AB: Leitfaden: Wie plane ich einen Versuch? • AB: Versuchsanleitung</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Einführung Solarzellen: Titandioxid als mögliche Alternative zu Silicium?</li> <li>2. Versuch 2-Topfzelle • Auswertung anhand Auswertungsfragen ohne die Funktion von Titandioxid</li> <li>3. Wie kann die Zelleleistung erhöht werden?</li> <li>4. Versuch 1-Topfzelle • AB: Animation Photogalvanische Zelle • Animation: Photogalvanische Zelle</li> <li>5. Wie kann die Geometrie kompakter werden? • Vergleich 1-Topfzelle mit Solarzelle: Vor- und Nachteile eines solchen Aufbaus</li> <li>6. Versuch Kompaktzelle • Wiederholung anhand der Kompaktzelle</li> </ol>

Tabelle 6: Der Baustein 2, Vom galvanischen Element zur 1-Topfzelle.

### 3.4.2.3 Baustein 3 - Mit Früchten zum elektrischen Strom

Der dritte Baustein „Mit Früchten zum elektrischen Strom“ beinhaltet die photosensibilisierte Kompaktzelle. Es sind 2 Schulstunden und folgende Erkenntnisse auf der inhaltlichen Ebene vorgesehen:

1. Titandioxid ist ein Halbleiter und kann nur durch UV-Licht angeregt werden.
2. Organische Farbstoff-Moleküle können als Photosensibilisatoren, wie „Lichtantennen“, für das Titandioxid agieren.
3. Im Gegensatz zu den photogalvanischen Zellen wird nicht das Titandioxid, sondern der Farbstoff angeregt. Durch den Übergang vom HBE ins NUE bilden sich ebenfalls Elektron-Loch-Paare im Farbstoff aus. Elektronen werden dann vom NUE des Farbstoffs ins Leitungsband des Titandioxids transferiert.

3. Eine Anregung kann nun auch mit dem sichtbaren Bereich des Sonnenlichts erfolgen. So nähert sich der Zellaufbau einer kommerziellen Nutzung an.

Die Erkenntnisschritte verdeutlichen die photosensibilisierte Zelle als sinnvolle Weiterentwicklung zur photogalvanischen Zelle. Im Vordergrund steht dabei, dass die Photosensibilisierung die Anregung eines Farbstoffs anstatt des Titandioxids umfasst. Dieser besitzt einen anderen Absorptionsbereich als der Halbleiter und wird deswegen bei Bestrahlung mit sichtbaren Lichtfarben angeregt. Im Gegensatz zu den photogalvanischen Zellen findet die Bildung von Elektron-Loch-Paaren im Farbstoff-Molekül statt. Abgesehen vom anschließenden Elektronentransfer vom LUMO des Farbstoff-Moleküls ins Leitungsband des Titandioxids, sind alle restlichen Prozesse analog zur photogalvanischen Zelle.

An den Beginn des dritten Bausteins könnte die Fragestellung gestellt werden: „Wie könnte mit Titandioxid-Solarzellen das sichtbare Licht nutzbar gemacht werden?“. Zur Beantwortung der Frage ist eher ein deduktives Vorgehen empfehlenswert. Zunächst sollten von den Schüler\*innen die Farbstofflösungen selbst angesetzt werden. Für einen schnelleren Unterrichtsgang kann das Ansetzen anhand der Anleitung „*Ansetzen der Farbstofflösungen*“ wie die Himbeersaftlösung durchgeführt werden. Hierfür könnten die Schüler\*innen eine Recherche zu den verwendeten Farbstoffen für die Zelle durchführen und sie ein passendes Lösemittel bestimmen lassen. Ebenso ist es möglich, dass die Vorbereitung der Lösungen zu einem Teil der für den Versuch „*Photosensibilisierte Kompaktzelle*“ vorgesehene Versuchsplanung durch die Schüler\*innen wird. Wie bei der „*Photogalvanischen Kompaktzelle*“ wird auf praktischer Ebene die Versuchsdurchführung und -beobachtung in Gruppen geplant, wobei die Durchführung der Sensibilisierung vorgegeben ist. Des Weiteren sollen von den Schüler\*innen bei der Durchführung verschiedene Lichtquellen getestet werden. Auf inhaltlicher Ebene werden die in der Zelle ablaufenden Prozesse in den Auswertungsfragen nicht angesprochen. Zunächst wird die Funktion der Farbstoffe als Lichtantenne mithilfe des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung ausgewertet. In einer Zusatzaufgabe sollen die Schüler\*innen anschließend diskutieren, welche Vor- und Nachteile der kommerzielle Einsatz der photosensibilisierten Zelle hätte.

Mit dem Arbeitsblatt „*Farbstoffe als Photosensibilisatoren*“ werden im Anschluss an den Versuch weitere Hintergrundinformationen zu den Molekülstrukturen der verwendeten Photosensibilisatoren gegeben. In dem Informationstext wird erläutert, welche strukturellen Voraussetzungen den Farbstoff-Molekülen eine Bindung an die Titandioxid-Oberfläche ermöglichen. In den Aufgaben werden die Inhalte des Texts wiederholt und vertieft. Zunächst sollen die Schüler\*innen beschreiben, mit welchen Strukturmerkmalen eine Löslichkeit des Farbstoff-Moleküls möglich ist. Anschließend erläutern sie anhand von Absorptionsspektren, in welchen Wellenlängenbereichen die Absorption von Lichtenergie am erfolgreichsten sein müsste. Als Zusatzaufgabe sollen die schnellen Schüler\*innen weitere Farbstoffe recherchieren, die sich als Photosensibilisatoren eignen würden. Anhand eines ausgewählten Beispiels werden dann die strukturellen Voraussetzungen beschrieben. Nach diesem fachlichen Hintergrund wird das Arbeitsblatt „*Die Photosensibilisierung*“ bearbeitet. Anhand einer schematischen Zeichnung zu den ablaufenden Prozessen in einer photosensibilisierten Zelle werden diese über Aufgaben erschlossen. Mit einer Benennung der einzelnen Bestandteile der Abbildung und der an der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie beteiligten Teilchen sollen sich die Schüler\*innen den Inhalten des Schemas annähern. Anschließend werden die einzelnen Prozessschritte benannt und beschrieben, wobei eine Übertragung des Wissens aus dem zweiten Baustein auf diese Zelle erfolgen muss. Daran anknüpfend sollen die Prozesse in der photogalvanischen Zelle mit denen in der photosensibilisierten Zelle verglichen werden. Als Zusatzaufgabe ist vorgesehen,

dass anhand der Abbildung die energetischen Bedingungen für eine erfolgreiche Photosensibilisierung diskutiert werden. Mit dieser Aufgabe schließt das Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> ab.

Der Lehrkraft ist es im Anschluss daran möglich die industriellen Solarzellentypen einzuführen. Naheliegender ist die Thematisierung und gegebenenfalls auch der Bau einer „Grätzel“-Zelle nach der Versuchsanleitung von Grätzel, deren elektrochemischen Prozesse der bereits bekannten photosensibilisierten Kompaktzelle gleichen [46]. Ebenso ist es möglich die Photovoltaizelle als den „Klassiker“ einzuführen und die Unterschiede beziehungsweise Gemeinsamkeiten zu den Zellen aus dem Modul zu erläutern. Die Bestandteile des Bausteins „Mit Früchten zum elektrischen Strom“ sind in Tab. 7 zusammengefasst.

Baustein	Inhalte	Inhaltl. Herausforderungen	Versuche und Materialien	Unterrichtsverlauf
<b>3. Mit Früchten zum elektrischen Strom</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Donator-Akzeptor-Prinzip</li> <li>• Photosensibilisierung HBE-NUE</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elementarprozesse</li> <li>• HBE-NUE (HOMO-LUMO)</li> </ul>	4. photosensibilisierte Zelle <ul style="list-style-type: none"> <li>• AB: Versuchsanleitung</li> <li>• AB: Farbstoffe</li> <li>• AB: Die Photosensibilisierung</li> </ul>	1. Vergleich einer Silicium-Solarzelle mit den alternativen Solarzellen mit Titandioxid: Wie kann auch der sichtbare Bereich des Sonnenlichts genutzt werden? 2. Versuch photosensibilisierte Kompaktzelle <ul style="list-style-type: none"> <li>• AB: Farbstoffe</li> <li>• AB: Die Photosensibilisierung</li> </ul> 3. Überleitung: Photovoltaizelle oder „Grätzel“-Zelle

Tabelle 7: Der Baustein 3, Mit Früchten zum elektrischen Strom.

### 3.4.3 Herausforderungen und didaktische Reduktionen

In Kapitel 3.3.3 wurde aufgezeigt, dass die Schüler\*innen aufgrund der obligatorischen Inhalte der Curricula in der Regel nur wenig Vorwissen zu dem Thema Solarzellen mitbringen. Die Herausforderungen, die durch die fachlichen Inhalte der Module entstehen, sind in den Tabellen 5 bis 7 zusammengefasst worden. Aufgrund der Erprobung in Lehrerfortbildungen und Schülertagen sowie durch die Befragung der Teilnehmer\*innen zu den Experimenten und Materialien sind diese in mehreren Phasen überarbeitet worden. Die didaktische Reduktion wurde somit in einem iterativen Prozess evaluiert. Da die Überlegungen hierzu sehr umfangreich sind, sollen sie an dieser Stelle nur an ausgewählten Beispielen vorgestellt werden. Insgesamt wurden die fachwissenschaftlichen Sachinhalte für das Schulniveau der Sekundarstufe II fachlich konsistent, aber didaktisch reduziert aufbereitet. Dazu musste bereits im Vorfeld eine Auswahl der Fachinhalte erfolgen, die anschließend wiederum in einzelne Themenbausteine gliedert wurde.

Um die photochemischen Prozesse, an denen Halbleiter beteiligt sind, erschließen zu können, ist die Herausforderung, diese als eigene Stoffgruppe einzuführen. Auf der Stoffebene bedeutet das, dass im

Vergleich zu Leitern oder Isolatoren andere Eigenschaften vorliegen. Auf der Teilchenebene wiederum müssen die Ladungsträger, die Elektron-Loch-Paare, eingeführt werden. Eine große Herausforderung stellt dabei die Einführung des Bändermodells dar, das zur Erklärung der halbleitenden Eigenschaften Titandioxid herangezogen werden muss. Aus diesem Grund wurde der Baustein 1 in  $\text{ALSO-TiO}_2$  zur Einführung gestaltet. Die Informationstexte zu Halbleitern und Bändermodell reduzieren die Komplexität eines Lerninhalts, der anhand der Beobachtungen aus dem Versuch induktiv erschlossen werden kann. Zur Unterstützung der gelernten Inhalte wird die Animation „*Stromleitung in Metallen, Halbleitern und Salzlösungen*“ aus dem Arbeitskreis Tausch empfohlen. Auch deshalb, weil in den Arbeitsmaterialien die Darstellung von Ladungsträgern immer am Beispiel eines einzelnen Elektron-Loch-Paars erfolgt, obwohl bei Einstrahlung von Lichtenergie mehrere Elektron-Loch-Paare gleichzeitig gebildet werden.

Für den zweiten Baustein müssen die fachlichen Inhalte aus dem ersten Baustein auf die photogalvanische Zelle übertragen werden: Welche Funktion hat der Halbleiter in der alternativen Solarzelle? Dabei ist die Herausforderung, dass allein mit Redoxreaktionen die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie nicht erklärt werden kann. Deshalb wurden die Bausteine als aufeinander aufbauend gestaltet, sodass die didaktische Reduktion durch Partikularisierung des Lerninhalts erfolgt. So wird bei der 2-Topfzelle in den Auswertungsfragen die Funktion des Titandioxids noch nicht thematisiert [150]. Der fehlende Lerninhalt wird bereits im nächsten Versuch ergänzt und somit die Komplexität der fachlichen Auswertung schrittweise gesteigert. Weitere Elementarisierungsmaßnahmen sind beispielsweise die vereinfachten Formulierungen von Reaktionsgleichungen: So wurde das Oxidationsprodukt der EDTA-Molekülonen vereinfacht mit der Abkürzung  $\text{EDTA}_{\text{ox}}$  benannt. Auch andere konventionsuntypische Summenformeln wie  $(\text{TiO}_2)^+$  dienen einer Vereinfachung der Reaktionsschritte, vgl. Abb. 38.

-  2. Im Versuch verändert sich Titandioxid-Photoelektrode nicht. Sie ist aber für die ablaufenden Reaktionen essentiell. Bei Bestrahlung werden im Halbleiter Titandioxid Elektron-Loch-Paare gebildet. Die Elektronen können in den äußeren Stromkreis abfließen, wenn die Löcher ( $h^+$ ) durch einen Elektronendonator „gestopft“ werden. Damit liegt Titandioxid wieder wie vor der Bestrahlung vor. Formulieren Sie nun die Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Prozesse in der 1-Topfzelle. Verwenden Sie für die EDTA-Lösung die Abkürzung „EDTA“ und „EDTA<sub>ox</sub>“ für die oxidierte Form.



An der Gegenelektrode:

---

Gesamtgleichung:

3. Nennen Sie die Unterschiede im Aufbau zwischen der 2-Topfzelle und 1-Topfzelle.

**Abbildung 38: Ausschnitt aus der fachlichen Auswertung der 1-Topfzelle.**

Für den dritten Baustein liegt die inhaltliche Herausforderung darin, dass die Bildung des Elektron-Loch-Paares in einem organischen Molekül in Abgrenzung zur Anregung eines Halbleiters thematisiert werden muss. Die Gemeinsamkeiten der beiden Modelle, Energiestufen- und Bändermodell, werden genutzt, um die Elementarprozesse in der Zelle auf die Bildung von Elektron-Loch-Paaren didaktisch zu reduzieren. Gleichzeitig sollen auch die Unterschiede zwischen dem Bändermodell und dem Energiestufenmodell verdeutlicht werden, die mithilfe des einführenden Arbeitsblatts „*Absorption und Reflexion*“ thematisiert wurden und anhand daran vertieft werden können. Das Energiestufenmodell

wurde auf die Vorgänge zwischen HOMO und LUMO reduziert, wobei die englischen Begriffe für einen einfacheren Sprachgebrauch durch die deutschen Abkürzungen HBE (höchste besetzte Energiestufe) und NUE (niedrigste unbesetzte Energiestufe) ersetzt wurden.

## 3.5. Didaktische Konzeption von „FACTiO<sub>2</sub>“

### 3.5.1 Das Modul FACTiO<sub>2</sub>

Das didaktische Modul „Titandioxid in Forschung und Anwendung für den Chemieunterricht – FACTiO<sub>2</sub>“ nimmt die drei wichtigsten Stoffeigenschaften Titandioxids in Forschung und Anwendung in den Fokus (Abb. 39). Dementsprechend ist das Konzept in drei Bausteine unterteilt, in denen mithilfe von Experimenten, Medien und Materialien jeweils eine Eigenschaft von Titandioxid erarbeitet wird. Der erste Baustein behandelt die Absorption von UV-Licht durch Titandioxid, der zweite die photokatalytischen Eigenschaften und der dritte Baustein die Reflexion von sichtbarem Licht. Wie bei einem Werkzeug-Koffer („Tool-Box“) können Lehrkräfte einzelne Experimente oder Bausteine auswählen und sie unabhängig voneinander in die obligatorischen Themen des Chemieunterrichts integrieren. Aus diesem Grund sind die Bausteine mit jeweils vier Schulstunden Umfang kompakt gestaltet und bieten neben den Anknüpfungsmöglichkeiten an bekannte Inhalte auch die Option, das Thema fachlich zu vertiefen.

Als Gesamtpaket können auch alle drei Bausteine als Unterrichtseinheit für Projektarbeiten, AGs oder, wie in einigen Bundesländern möglich, für den fakultativen Abschnitt nach dem schriftlichen Abitur eingesetzt werden. Die Inhalte innerhalb der Bausteine bauen aufeinander auf, jedoch können von Lehrkräften Veränderungen an den Inhalten vorgenommen werden, indem sie Experimente weggelassen. Wie auch im didaktischen Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> werden die Schüler\*innen induktiv an die Lerninhalte herangeführt, sodass in den Bausteinen die fachliche Komplexität mehrschrittig experimentell erschlossen wird.



Abbildung 39: Die drei Bausteine des didaktischen Moduls FACTiO<sub>2</sub>.

Konzipiert wurden auch die Materialien für die Sekundarstufe II. Bei einem Einsatz im regulären Chemieunterricht ist es mit den Inhalten der Bausteine möglich, einen Ausblick in Anwendungs- oder Forschungsfelder der Naturwissenschaft Chemie zu geben, die sonst in den regulären Inhalten des

Kerncurriculums keinen Platz finden. Insbesondere für den Leistungskurs (oder 5-stündigen Kurs) kann mit den Kontexten eine Berufsorientierung für die zukünftigen Forscher\*innen gelingen, denn alle Kontexte sind aus Anwendung oder Forschung entnommen.

Als Vorwissen der Schüler\*innen zur inhaltlichen Erarbeitung der Eigenschaften von Titandioxid müssen einerseits Kenntnisse über Halbleiter und deren Ladungsträger, die Elektron-Loch-Paare, vorliegen. Andererseits ist auch hier eine Einführung in das Bändermodell notwendig, damit die Experimente eigenständig ausgewertet und die neuen Inhalte an Bekannte angeknüpft werden können. Das selbstständige Erschließen der Inhalte wird zusätzlich dadurch unterstützt, dass ein induktives Vorgehen in den Bausteinen vorausgesetzt wird. Dafür wurden halboffenen Lernsettings für das Experimentieren im Chemieunterricht gestaltet. Wie auch im didaktischen Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> erfolgt die Auswertung der Versuche über Auswertungsfragen: Sie unterstützen das Anknüpfen an bekannte Zusammenhänge und das eigenständige Erschließen der neuen Inhalte.

### 3.5.2 FACTiO<sub>2</sub>: Aufbau, Inhalte und Ziele

Für die Vorbereitung auf die Bausteine werden die Arbeitsmaterialien genutzt, die für Baustein 1 im Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> vorgestellt wurden. Sie sind die Grundlage, um das Wissen zu Halbleitern und Bändermodell zu erarbeiten. Insbesondere für die Bausteine 1 und 2 wird diese fachliche Basis benötigt. Auf der anderen Seite ist für alle Bausteine das Hintergrundinformationsmaterial „Titandioxid, TiO<sub>2</sub>“ und „Absorption, Reflexion“ unerlässlich. Erst dann kann die Lerngruppe nach der Durchführung der Versuche die dazugehörigen Auswertungsfragen beantworten.

#### 3.5.2.1 Baustein 1 – Absorption von UV-Licht

Mit dem ersten Baustein „Absorption von UV-Licht“ kann die Eigenschaft Titandioxid, die Absorption von UV-Licht, mit Fokus auf die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie erschlossen werden. Insgesamt sind 4 Schulstunden für den Baustein vorgesehen, wobei folgenden Erkenntnisschritte vollzogen werden:

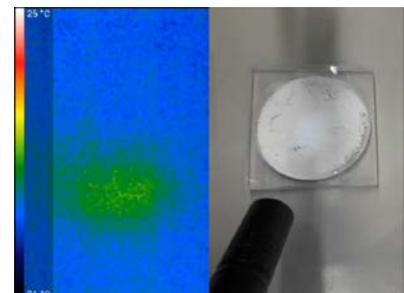
1. Titandioxid ist ein Halbleiter und kann durch UV-Licht angeregt werden. Dies erfolgt durch Absorption von Energie bestimmter Lichtwellenlängen.
2. Zwei wichtige Schritte erfolgen in der Solarzelle: Bildung von Elektron-Loch-Paaren und Separation der Ladungen. Dadurch kann Lichtenergie in elektrische Energie umgewandelt werden.
3. Organische Moleküle können unter bestimmten Voraussetzungen als „Antennen“ für das Titandioxid agieren. So kann durch die Zelle auch sichtbares Licht absorbieren.
4. Die Eigenschaft der Absorption von UV-Licht kann in Sonnencreme genutzt werden, weshalb Titandioxid als UV-Blocker eingesetzt wird. Die Energie des UV-Lichts durch den Halbleiter wird in Wärmeenergie umgewandelt.

Für die Erarbeitung der Stoffeigenschaft Absorption von UV-Licht wurden zwei Experimente aus dem didaktischen Mehrschritt ALSO-TiO<sub>2</sub> ausgewählt, die sich schnell durchführen lassen und eindruckliche Beobachtungen liefern: Die photogalvanische Kompaktzelle und die photosensibilisierte Kompaktzelle.

Das Wissen um Halbleiter und Bändermodell wird an dieser Stelle vorausgesetzt, sodass als erster Schritt mit den Hintergrundinformationsmaterialien „Titandioxid,  $TiO_2$ “ und „Absorption, Reflexion“ die Thematik eingeführt wird. Nach einer Einführung in das Thema Solarzellen und Erfragung des Vorwissens kann der Versuch zur photogalvanischen Kompaktzelle durchgeführt werden. In nacheinander durchzuführenden Abschnitten wird die photogalvanische Kompaktzelle mit verschiedenen Lichtfarben bestrahlt und dann eine Intervallmessung mit UV-Licht angefertigt. Anschließend soll der empfindliche Motor angeschlossen werden. Im Gegensatz zu den Einzelschritten im Modul ALSO- $TiO_2$  wird die Durchführung an dieser Stelle sehr kompakt gestaltet. Die vielen fachlichen Zusammenhänge, die bereits mit den drei Versuchsschritten eingeführt werden, greifen die Auswertungsaufgaben didaktisch reduziert auf. Nach der Benennung der Energiekonversionen sowie der Redoxchemie der Zelle wird in die Funktion des Halbleiters Titandioxid eingeleitet. Für die Bearbeitung der Aufgabe soll mithilfe eines Reaktionsschemas eine Hypothese dafür aufgestellt werden. Die nächsten Aufgaben gleichen den Aufgaben zur photogalvanischen Kompaktzelle im Modul ALSO- $TiO_2$  und dienen als Überleitung zum nächsten Versuch. Der nächste Schritt sieht demnach vor, dass die Elementarprozesse in der Zelle mit der Animation erarbeitet werden. Neben der Animation wird hierfür das Arbeitsblatt „Animation photogalvanische Zelle“ verwendet und, wie bereits in Kap. 3.4.2 beschrieben, eingesetzt.

Als nächster Versuch wird die photosensibilisierte Kompaktzelle gebaut. Die Durchführung der Photosensibilisierung wird vorgegeben, aber der eigentliche Bau der Zelle wird nicht beschrieben und soll von den Schülergruppen selbstständig wiederholt werden. Die Vorgaben in der Durchführung sind halboffen gestaltet, da sich mit dem Aufbau der photogalvanischen Zelle bereits angenähert wurde.

Die Auswertungsfragen gleichen den Aufgaben aus dem Modul ALSO- $TiO_2$ . Ebenso erfolgt eine Vertiefung der fachlichen Inhalte über die Arbeitsblätter „Die Photosensibilisierung“ und „Farbstoffe als Photosensibilisatoren“. Im Anschluss an die Erarbeitung der Photosensibilisierung können zwar als Kontext die „Grätzel“-Zellen oder die Photovoltazellen mit Silicium angesprochen werden, aber in Baustein 1 ist vorgesehen, dass sich inhaltlich weiterhin dem Alltagsbezug Titandioxid als UV-Blocker in Sonnenschutzprodukten genähert wird. Die Fragestellung, die sich als Brücke zum nächsten Versuch eignet, ist, was mit der Lichtenergie passiert, die durch das Titandioxid absorbiert, also aufgenommen, wurde. So schließt sich optimal der Versuch „Absorption von UV-Licht durch Titandioxid und Umwandlung in Wärmestrahlung“ an, bei dem mithilfe der Wärmebildkamera die Umwandlung der absorbierten UV-Strahlung sichtbar gemacht werden kann. Bei dem Versuch wird eine gleichmäßig verteilte Schicht nanoskaligen Titandioxids mit einer UV-Taschenlampe bestrahlt. Gleichzeitig wird mit der Wärmebildkamera die Titandioxid-Schicht beobachtet. Wie in Abb. 40 zu erkennen ist, kann die entstehende IR-Strahlung (Wärmeenergie) an der belichteten Stelle mit der Wärmekamera detektiert werden. Zum Vergleich soll der Versuch mit farbigem und weißem Licht wiederholt werden. Mit der Beobachtung soll deutlich werden, dass nur UV-Licht zu der Abgabe von Wärmeenergie führt und eine Umwandlung von UV- in IR-Strahlung erfolgt. Die Auswertungsfragen zu diesem Versuch greifen diese Beobachtungen direkt auf. Nachdem mit der ersten Aufgabe die Art des Lichts näher betrachtet wird, soll mit der zweiten begründet werden, warum Titandioxid ein Inhaltsstoff von einigen Sonnenschutzprodukten ist. Anschließend wird auf die energetischen Voraussetzungen für die Absorption eingegangen: Die Schüler\*innen sollen anhand eines Modells erklären, warum Titandioxid



**Abbildung 40: Die Bestrahlung einer Titandioxid-Schicht mit UV-Licht, links: Ausschnitt der Wärmebildkamera-Aufnahme, rechts: Versuchsaufbau im Realbild.**

nur UV-Licht, nicht aber farbiges Licht absorbiert. In der vierten Aufgabe erfolgt die Beschreibung der im Versuch beobachtbaren Energiekonversion, um anschließend auf den Unterschied in der Sichtbarkeit des elektromagnetischen Spektrums zwischen dem menschlichen Auge und der Wärmebildkamera einzugehen. In der letzten Aufgabe wird der Bogen zu den organischen UV-Blockern gespannt, die neben dem Titandioxid als Absorber für die UV-Strahlung eingesetzt werden. Mithilfe eines Informationstexts wird die Abgabe von Wärmestrahlung verdeutlicht, wobei die Schüler\*innen die Fachbegriffe dem Energiestufenmodell zuordnen müssen. Mit diesem Versuch endet der Baustein 1, wobei weitere Versuche mit Sonnenschutzprodukten daran angeschlossen werden könnten.

Baustein	Inhalte	Inhaltl. Herausforderungen	Versuche und Materialien	Ablauf
1. Absorption von UV-Licht	<p>1.1. Photogalvanische und photosensibilisierte Zelle</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elementarprozesse mit Bändermodell</li> <li>• Donator-Akzeptor-Prinzip</li> <li>• HOMO-LUMO (HBE-NUE)</li> </ul> <p>1.2. UV-Blocker in Sonnenschutzprodukten</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Energiestufenmodell</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elementarprozesse mit Bändermodell (VB/LB)</li> <li>• HBE-NUE (HOMO-LUMO)</li> <li>• Umwandlung von Lichtenergie in Wärmeenergie</li> </ul>	<p>Hintergrundinfo: Titandioxid</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Fakultativ: AB Halbleiter/Bändermodell</li> </ul> <p>Hintergrundinfo: Absorption, Reflexion</p> <p>1. photogalvanische Kompaktzelle</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• AB: Versuchsanleitung</li> <li>• AB: Animation Photogalvanische Zelle</li> <li>• Animation Photogalvanische Zelle</li> </ul> <p>2. photosensibilisierte Zelle</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• AB: Versuchsanleitung</li> <li>• AB: Farbstoffe</li> <li>• AB: Die Photosensibilisierung</li> </ul> <p>3. Absorption von UV-Licht durch Titandioxid und Umwandlung in Wärmestrahlung</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• AB: Versuchsanleitung</li> </ul>	<p>1. Einführung Solarzellen: Hintergrundinfo: Titandioxid</p> <p>2. Vorwissen erfragen Hintergrundinfo: Absorption, Reflexion</p> <p>3. Versuch photogalvanische Kompaktzelle</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• AB: Animation Photogalvanische Zelle</li> <li>• Animation: Photogalvanische Zelle</li> </ul> <p>4. Vergleich Si-Zelle/TiO<sub>2</sub>-Zelle – kein sichtbares Licht wird in elektrische Energie umgewandelt</p> <p>5. Versuch photosensibilisierte Kompaktzelle</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• AB: Farbstoffe</li> <li>• AB: Die Photosensibilisierung</li> </ul> <p>6. Sonnencreme als Alltagsbezug Frage: Was passiert mit der absorbierten Energie im Titandioxid?</p> <p>7. Versuch Absorption von UV-Licht durch Titandioxid und Umwandlung in Wärmestrahlung</p>

Tabelle 8: Der Baustein 1, Absorption von UV-Licht.

Die optionalen Versuche, die in Kap. 5 beschrieben sind, vertiefen die fachlichen Inhalte anhand eines Anwendungskontexts und wurden bereits als Ergänzung zur zweiten Kofferhälfte veröffentlicht [151]. In Tab. 8 sind die Inhalte für Baustein 1 zur besseren Übersicht zusammengefasst.

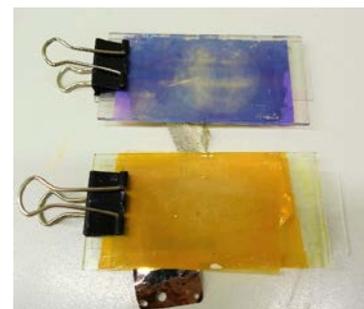
### 3.5.2.2 Baustein 2 – Die photokatalytischen Eigenschaften

Der Baustein 2 „Die photokatalytischen Eigenschaften“ thematisiert durch ausgewählte Versuche die photokatalytischen Eigenschaften Titandioxids im Anwendungsgebiet der Wasserreinigung. Für diesen Baustein sind ebenso 3 bis 4 Schulstunden vorgesehen: Die Versuche sind zwar sehr schnell durchzuführen, doch ist die fachliche Komplexität für die Erschließung der Photokatalyse vergleichsweise hoch. Das zeigt sich auch in folgenden Erkenntnissen auf der inhaltlichen Ebene:

1. Titandioxid besitzt photokatalytische Eigenschaften. Das heißt, in der Gegenwart von Titandioxid werden, z. B. Farbstoffe, oxidativ zersetzt.
2. Die bei Bestrahlung mit UV-Licht entstehenden Elektronen und Löcher können an der Oberfläche des Titandioxid-Korns Reaktionen mit umliegenden Molekülen eingehen.
3. An der Oberfläche des Titandioxid-Korns entstehen Radikale, die die umliegenden Moleküle angreifen und somit zersetzen.
4. Die heterogene Photokatalyse kann genutzt werden, um beispielsweise Abwasser nur durch den Einsatz von Sonnenlicht zu reinigen.

Die Photokatalyse an Titandioxid wurde auf das Anwendungsgebiet Abwasserreinigung reduziert, um den Baustein nicht zu umfangreich zu gestalten. Des Weiteren wurden nur zwei schnell durchführbare Handversuche integriert, die sich von Schüler\*innen innerhalb von einer Viertelstunde im regulären Chemieunterricht durchführen lassen und somit an obligatorische Themen des Lehrplans als innovativer Ausblick angeknüpft werden können.

Für den Einstieg in das Thema Photokatalyse könnte die „Kreidung“ thematisiert werden: Das Ausbleichen von Farben ist den Schüler\*innen aus dem Alltag bekannt oder das Ausbleichen von sensibilisierten Photoelektroden beim Bestrahlen kennen sie, wenn sie Baustein 1 bereits durchgeführt haben. Mithilfe der Informationsmaterialien, die schon im ersten Modul zum Einstieg genutzt wurden, werden anschließend die fachlichen Grundlagen gelegt. Im Anschluss daran kann der erste Versuch „UV-Licht auf der sensibilisierten Photoelektrode“ durchgeführt werden. Bei diesem Versuch werden die photosensibilisierten Photoelektroden aus Baustein 1 benötigt, wobei alternativ auch mit Titandioxid-Suspension bestrichenes Filterpapier mit Photosensibilisator-Lösung eingefärbt werden kann. Auf die eingefärbte Photoelektrode oder das Filterpapier wird eine UV-Taschenlampe gestellt und in 30 Sekunden-Abständen eine Veränderung beobachtet. Bereits nach wenigen Minuten lässt sich eine deutliche Entfärbung an der belichteten Stelle beobachten. Der Versuch wird mit weißem Licht (oder auch anderen Lichtfarben) wiederholt. Werden unterschiedliche Farbstofflösungen wie Himbeersaft und Crocin-Lösung (der Farbstoff des Safrans) zum Einfärben verwendet, wird deutlich, dass sich die mit Crocin eingefärbte Photoelektrode langsamer entfärbt als die mit Himbeersaft (Abb. 41). Diese Beobachtung und der



**Abbildung 41:** Photosensibilisierte Titandioxid-Photoelektroden nach 1-minütiger Bestrahlung mit UV-Taschenlampen, oben: Himbeersaft, unten: Crocin-Lösung.

fachliche Hintergrund wird im Experimentalteil (Kap. 5) ausführlicher vorgestellt werden. Mithilfe der Auswertungsfragen wird nun die Photokatalyse mit Titandioxid Schritt für Schritt eingeführt.

In der ersten Aufgabe müssen die Schüler\*innen eine Hypothese aufstellen, warum sich die Photoelektrode mit UV-Licht schneller entfärbt. Durch den einleitenden Satz wird die Entfärbung bereits als irreversible Zersetzung der Farbstoff-Moleküle benannt. In der nächsten Aufgabe soll der Begriff „Photokatalyse“ recherchiert werden und die Ergebnisse werden anschließend anhand des Photokatalysators Titandioxid zusammengefasst. In der nächsten Aufgabe wird ein Informationstext zur Entstehung von Radikalen vorangestellt und die zwei wichtigsten an den Prozessen beteiligten Radikale genannt. Die Aufgabe besteht darin, dass die Ursprungsmoleküle, aus denen die Radikale gebildet werden, ermittelt werden. Mit der Zusatzaufgabe soll ein Experiment geplant werden, das die photokatalytische Zersetzung von Farbstoffen in einem wässrigen Medium in den Blick nimmt. Auch diesmal ist die Aufgabe als Überleitung zum nächsten Versuch gedacht.



**Abbildung 42: Versuch 2 nach Belichtung, von links nach rechts: 1) DCIP mit Titandioxid, 2) DCIP ohne Titandioxid, 3) MB mit Titandioxid, 4) MB ohne Titandioxid.**

Daran anknüpfend kann der nächste Versuch durchgeführt werden; die Photokatalyse von organischen Farbstoffen. Bei dem Versuch werden zwei verschiedene organische Farbstoffe verwendet: Methylenblau (MB) und 2,6-Dichlorphenolindophenol Dinatriumsalz (DCIP). Die Farbstoff-Lösungen werden in je zwei Reagenzgläser gefüllt und in eins davon Titandioxid-Pulver hinzugegeben. Während eine Vergleichsprobe im Dunkeln steht, werden die vier Reagenzgläser mit einer UV-Taschenlampe bestrahlt. Nach 10 Minuten Bestrahlung ist eine deutliche Entfärbung der Farbstoff-Lösung mit Titandioxid-Pulver zu beobachten. Deutlich wird das Ausbleichen, wenn die Probe mit der Kontrollgruppe verglichen

wird, vgl. Abb. 42. Anhand dieser Beobachtung wird in den Auswertungsfragen zunächst an das vorherige Experiment angeknüpft. Demnach müssen in Aufgabe 1 die Einzelergebnisse der Gruppen zusammengefasst werden.

In der nächsten Aufgabe erfolgt dann der Vergleich mit dem ersten Versuch, indem die Schüler\*innen erklären müssen, warum es zu einer Entfärbung der Lösungen kommt. Die dritte Aufgabe beginnt erneut mit einem Informationstext, der Elektron-Loch-Paare als Ladungsträger im Titandioxid einführt. Anschließend sollen die genannten Schritte der Abbildung zugeordnet und beschrieben werden. Um einen Bogen zum Anwendungsgebiet der Wasserreinigung zu schlagen, werden in der nächsten Aufgabe die Vor- und Nachteile der Verwendung von Titandioxid für die Wasserreinigung diskutiert. Als Zusatzaufgabe soll von den schnelleren Schüler\*innen diskutiert werden, welche Auswirkungen unbehandeltes Titandioxid als Inhaltsstoff in Kosmetika für die Haut haben könnte. Im Anschluss an die beiden Versuche ist der Hintergrundinformationstext zur Photokatalyse vorgesehen. In diesem sind wesentliche Fakten zur Photokatalyse mit Titandioxid zusammengefasst und kann als Überleitung in eine ausführlichere Unterrichtseinheit genutzt werden. Zum Thema Photokatalyse bieten sich die Versuche an, die in Kapitel 5.2 beschrieben sind, aber nicht in das Modul FACTiO<sub>2</sub> integriert wurden. Alle Inhalte des Bausteins sind in Tab. 9 zusammengefasst.

Baustein	Inhalte	Inhaltl. Herausforderungen	Versuche und Materialien	Ablauf
<b>2. Die photokatalytischen Eigenschaften</b>	2.1. Photokatalysator 2.1.1. Wasserreinigung	<ul style="list-style-type: none"> <li>Halbleiter als Vorwissen</li> <li>Entstehung von Radikalen an der Oberfläche</li> <li>Oxidative Zersetzung von Farbstoffen</li> </ul>	Hintergrundinfo: Titandioxid <ul style="list-style-type: none"> <li>Fakultativ: AB Halbleiter/ Bändermodell</li> </ul> Hintergrundinfo: Absorption, Reflexion 1. UV-Licht auf der photosensibilisierten Photoelektrode <ul style="list-style-type: none"> <li>AB: Versuchsanleitung</li> </ul> 2. Photokatalyse von organischen Farbstoffen <ul style="list-style-type: none"> <li>AB: Versuchsanleitung</li> </ul> AB: Photokatalyse	1. Probleme in der Anwendung „Kreidung“ → Bekannt von sensibilisierter Zelle → Bekannt von Ausbleichen von Materialien Hintergrundinfo: Titandioxid Hintergrundinfo: Absorption, Reflexion 2. Versuch: UV-Licht auf der photosensibilisierten Photoelektrode 3. Verhalten von Farbstoffen in wässriger Lösung? 4. Versuch: Photokatalyse von org. Farbstoffen 5. Anwendungsfeld Wasserreinigung Hintergrundinfo: Photokatalyse

Tabelle 9: Der Baustein 2, Die photokatalytischen Eigenschaften.

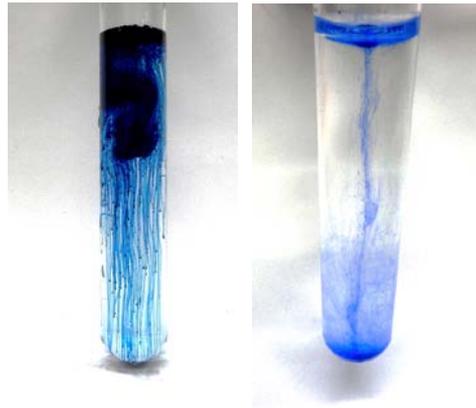
### 3.5.2.3 Baustein 3 – Reflexion von sichtbarem Licht

Im dritten Baustein des Moduls „Reflexion von sichtbarem Licht“ steht Titandioxid mit seiner Anwendung als Weißpigment im Mittelpunkt. Für diesen Baustein sind insgesamt 4 Schulstunden vorgesehen, wobei der Nachweis der Titankationen 30-40 Minuten benötigt. Als Ziele wurden festgelegt:

1. Titandioxid reflektiert das ganze sichtbare Lichtspektrum und erscheint dadurch weiß.
2. Als Weißpigment hellt es andere Farben aufgrund seiner hohen Brechzahl auf und verstärkt deren Deckkraft.
3. Titandioxid ist in zahlreichen Produkten als Weißpigment enthalten und kann nach einem sauren Aufschluss mithilfe von Wasserstoffperoxid nachgewiesen werden.

Für den Baustein wurden vier Experimente in Anknüpfung an das Thema „Farbstoffe“ ausgewählt. Begonnen wird der Baustein mit einem Versuch zu dem Unterschied zwischen Pigmenten und Farbstoffen. Als Ausgangspunkt für die Unterrichtseinheit könnte die Fragestellung stehen: Was ist der

Unterschied zwischen einem Pigment und einem Farbstoff?  
 Beim Versuch „Titandioxid – ein Weißpigment“ wird eine Spatelspitze von verschiedenen Pigmenten, wie Titandioxid, Ultramarinblau etc., sowie Farbstoffen, wie Methylenblau, Indigocarmin etc., in jeweils ein Reagenzglas mit Wasser gegeben und beobachtet. In Abb. 43 ist deutlich zu erkennen, dass sich das Pigment nicht im Wasser löst, sondern absinkt und auch nach Schütteln wieder zum Reagenzglasboden sinkt. Dagegen beginnt der Farbstoff sich beim Auftreffen auf die Oberfläche augenblicklich im Wasser zu lösen. Nach dem Schütteln ist eine homogene Farbstoff-Lösung entstanden. In der ersten Auswertungsaufgabe sollen die Schüler\*innen aufgrund ihrer Beobachtung erklären, warum Farbstoffe und Pigmente sich voneinander unterscheiden werden. In der nächsten Aufgabe werden die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in den Vordergrund gestellt: Anhand von zwei Strukturformeln, ein organisches Pigment (Brilliantgelb) und ein organischer Farbstoff (Indigocarmin), soll mit Bezug auf die funktionellen Gruppen beschrieben werden, warum das eine Molekül wasserlöslich und das andere nicht ist. Anschließend soll in der nächsten Aufgabe von der Lerngruppe recherchiert werden, wie Pigmente zu Farben angerührt werden können, wenn sie sich eben nicht in Wasser lösen. Diese Aufgabe dient zur Vorbereitung auf den letzten Versuch des Bausteins und schult die Recherchekompetenzen der Schüler\*innen. In der Zusatzaufgabe soll zur Schulung des Basiskonzepts Struktur-Eigenschafts-Beziehung anhand vorgegebener Strukturformeln erklärt werden, warum sich Indigo nicht in Wasser löst, sondern erst in die Leuko-Indigo-Form überführt werden muss.



**Abbildung 43: Versuch 1, links: das Pigment nach Zugabe in Wasser, rechts: der Farbstoff nach Zugabe in Wasser.**



**Abbildung 44: Versuch 2, der Nachweis der Titan-Kationen anhand des nanoskaligen P25 und einer Auswahl an Titandioxid enthaltenen Sonnenschutz-Produkten.**

Im Anschluss an den Versuch könnte im Plenum gesammelt werden, in welchen Stoffen die Schüler\*innen Pigmente erwarten würden. Zahnpasta, Sonnencreme oder Kaugummi werden möglicherweise nicht als erstes genannt werden. Dass in vielen weißgefärbten Industrieprodukten Titandioxid eingesetzt wird, kann mit dem nächsten Versuch untersucht werden. Die Vorschrift „Nachweis von Titan-Kationen“ ist vom Arbeitskreis Waitz entwickelt worden und macht den Aufschluss von Titandioxid als Schülerexperiment möglich. Die Vorschrift wurde für den Einsatz im dritten Baustein modifiziert und durch andere Auswertungsfragen ergänzt. Der Nachweis erfolgt über mehrere Schritte: Erst werden die mineralischen Anteile extrahiert, indem die Probe solange erhitzt wird, bis die organischen Anteile zersetzt wurden und ein Pulver entstanden ist. Nachdem das Pulver in Wasser gegeben wird, können dann die Aschereste dekantiert werden. Das weiße Pulver, das am Boden des Becherglases zurückbleibt, wird für den nächsten Durchführungsschritt weiterverwendet. Dann erfolgt der saure Aufschluss der Titandioxid- und Zinkoxidreste mit verdünnter Schwefelsäure, sodass der eigentliche Nachweis erfolgen kann (Reaktionsgleichung S. 4). Ein Tropfen verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung wird auf die Probe gegeben und es entsteht bei einem positiven Nachweis ein gelb-orangefarbene Titanperoxokomplex, vgl. Abb. 44. In der ersten Auswertungsaufgabe sollen die Schüler\*innen eine Hypothese aufstellen, welche weiteren Stoffe beim Erhitzen der Probe entstehen. Für die nächste Aufgabe werden in einem einleitenden Informationstext

der saure Aufschluss und der Nachweis näher beschrieben. Danach sollen die Schüler\*innen beschreiben, an welchen Stellen der Durchführung diese beiden Schritte erfolgen. Die letzte Aufgabe besteht darin, dass recherchiert werden soll, in welchen Alltagsprodukten aufgrund welcher Eigenschaften Titandioxid enthalten ist. An dieser Stelle ist das Informationsmaterial „*Titandioxid, TiO<sub>2</sub>*“ vorgesehen, das den entsprechenden fachlichen Hintergrund zu der Recherche liefert. Ebenso sollte an dieser Stelle das Informationsmaterial „*Absorption, Reflexion*“ bearbeitet werden, damit der folgende Versuch selbstständig ausgewertet werden kann.

Als mögliche Überleitung kann die Fragestellung, was Titandioxid zu einem erfolgreichen Massenprodukt macht, dienen. Der nächste Versuchsteil „*Aufhell- und Deckvermögen*“ besteht aus zwei einzelnen Experimenten, die direkt miteinander verknüpft sind. Im ersten Versuch wird das Deckvermögen von Titandioxid mit anderen weißen Pigmenten verglichen. Die mit Leinöl versetzten Proben werden auf einen schwarzen Karton ausgestrichen und so in ihrem Deckvermögen beobachtet. Im zweiten Versuch werden die angerührten Farben weitergenutzt, um ihr Aufhellvermögen experimentell zu ermitteln. Es wird ein organisches Farbpigment eingerührt und anschließend die angerührte Farbe auf einem weißen Karton ausgestrichen. Daneben wird als Referenzprobe das Pigment nur mit Leinöl platziert und die Proben miteinander verglichen. Zur Auswertung der Versuche wird mit der ersten Aufgabe die Brechzahl als neue Größe eingeführt, mit der die Beobachtungen aus den beiden Versuchen erklärt werden sollen. In einer Tabelle sind die Brechzahlen der verwendeten Pigmente vorgegeben. In der nächsten Aufgabe wird erarbeitet, weshalb die in den Versuchen verwendeten Pigmente vom menschlichen Auge als weiß wahrgenommen werden. Im Anschluss daran wird in der dritten Aufgabe von der Lerngruppe aufgrund der Versuchsbeobachtungen erklärt, warum Titandioxid den größten Anteil am Weißpigmentmarkt weltweit hat. Die Zusatzaufgabe sieht eine Recherche zu Informationen über Herstellungsverfahren von Titandioxid-Pigmenten vor. Anschließend soll zur Stärkung der Bewertungskompetenz unter Abwägen der Vor- und Nachteile eine begründete Auswahl getroffen werden. Als letzter Versuch des Bausteins wird die Herstellung von Deckweiß durchgeführt. In der Vorschrift wird Titandioxid mit einer Gummi arabicum-Lösung angerührt und auf schwarzen Karton aufgetragen. Nachdem der Auftrag bei verschiedenen Lichtverhältnissen betrachtet wurde, wird im nächsten Schritt versucht, die Farbe mit Bleistift oder Kugelschreiber zu überdecken. Die Versuchsdurchführung kann fakultativ durch die Lehrkraft erweitert werden, wenn sie auch auf das Themenfeld Nanomaterialien oder Nanopartikel eingehen möchte. Dafür wird die Vorschrift mit nanoskaligem Titandioxid (P25) wiederholt und die beiden Deckweiß-Farben auf schwarzem Karton miteinander verglichen. Da die Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Primärpartikelgröße von unter 21 nm kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts sind und kein sichtbares Licht reflektieren können, sind sie für das menschliche Auge transparent.

Zur Vertiefung und Auswertung dieser Beobachtung wurde das Informationsmaterial „*Die Größe macht's*“ gestaltet. Letztlich muss aber für diesen Versuch keine weitere Auswertung über geleitete Fragen erfolgen, da die fachlichen Grundlagen mit den vorherigen Experimenten gelegt wurden. Dieser Versuch ist vor allem als Abschluss gedacht mit der eigenen Herstellung eines Alltagsprodukts, in dem Titandioxid eingesetzt wird. Alle Details zum dritten Baustein „*Reflexion von sichtbarem Licht*“ sind in der Tab. 10 zusammengefasst.

Baustein	Inhalte	Inhaltl. Herausforderungen	Versuche und Materialien	Ablauf
3. Reflexion von sichtbarem Licht	3.1. Weißpigment 3.1.1. Farbe, Lacke & andere Verwendungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reflexion und Absorption von Lichtenergie</li> </ul>	<ol style="list-style-type: none"> <li>Titandioxid – ein Weißpigment <ul style="list-style-type: none"> <li>AB: Versuchsanleitung</li> </ul> </li> <li>Nachweis von Titan-Kationen <ul style="list-style-type: none"> <li>AB: Versuchsanleitung</li> <li>Hintergrundinfo: Titandioxid</li> <li>Hintergrundinfo: Absorption, Reflexion</li> </ul> </li> <li>Aufhell- und Deckvermögen <ul style="list-style-type: none"> <li>AB: Versuchsanleitung</li> </ul> </li> <li>Herstellung von Deckweiß <ul style="list-style-type: none"> <li>AB: Versuchsanleitung</li> <li>fakultativ: Hintergrundinfo: Die Größe macht's</li> </ul> </li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>Erkundung des Unterschieds zwischen Pigmenten und Farbstoffen</li> <li>Versuch: Titandioxid ein Weißpigment</li> <li>Pigmente in Alltagsgegenständen</li> <li>Versuch: Nachweis von Titan-Kationen</li> <li>Hintergrundinfo: Titandioxid; Absorption, Reflexion → Überleitung zum nächsten Versuch: Was macht Titandioxid zu einem erfolgreichen Massenprodukt?</li> <li>Versuch: Aufhell- und Deckvermögen</li> <li>Versuch: Herstellung von Deckweiß → Erweiterung um Nanopartikel</li> </ol>

Tabelle 10: Der Baustein 3, Die Reflexion von sichtbarem Licht.

### 3.5.3 Herausforderungen und didaktische Reduktion

In Hinblick auf den ersten Baustein ergeben sich für das Modul FACTiO<sub>2</sub> erst einmal die gleichen Herausforderungen wie für ALSO-TiO<sub>2</sub>. Allerdings führt das Fehlen einer mehrschrittigen Erschließung des Themas zu einer höheren Dichte und gleichzeitig stärkeren didaktischen Reduktion der fachlichen Inhalte. Dennoch sind die Auswertungsfragen zu den Versuchen innerhalb eines Bausteins aufeinander aufbauend, sodass das fachliche Wissen sukzessive erweitert wird. Im ersten Baustein werden Vorgänge in den Zellen zwar mit den gleichen Materialien erarbeitet, um die Prozesse auf der Teilchenebene zu verstehen, aber die Bezüge sind viel enger gesetzt. Sollte sich eine Lehrkraft dafür entscheiden, das Bändermodell nicht thematisieren zu wollen, bietet die Animation „Die photogalvanische Zelle“ eine zweite Option. Anstatt die Teilchenbewegungen am Bändermodell nachzuvollziehen, ist auch eine Animation des Hopping-Prozesses im Halbleiter als Option anwählbar. Die Frage, warum Titandioxid nur UV-Licht absorbiert, muss dann aber auf der Phänomenebene belassen werden.

Damit die fachliche Komplexität der Bausteininhalte erarbeitet werden kann, sind die Versuche umfassend angeleitet: Die Konzentration liegt auf den fachlichen Inhalten und weniger auf eine

zunehmende Selbstständigkeit auf der experimentellen Ebene. Jedoch gestaltete sich der Versuch „*Absorption von UV-Licht durch Titandioxid und Umwandlung in Wärmestrahlung*“ in der didaktischen Reduktion als schwierig. Die Umwandlung der absorbierten UV-Strahlung in IR-Strahlung wird zwar am Titandioxid-Pulver beobachtet, aber in der Auswertung wird an das Energiestufenmodell angeknüpft. So wird ein inhaltlicher Bogen zum Informationsmaterial „*Absorption, Reflexion*“ gespannt, indem der Prozess der Absorption anhand des Energiestufenmodells erläutert wird. Durch den Bezug zu den organischen UV-Blockern wird der fachliche Zugang hinreichend erleichtert.

Da die Photokatalyse ein sehr komplexes Thema ist, wurden für den Baustein 2 die fachlichen Inhalte aufeinander aufgebaut. Nach der didaktischen Reduktion durch Partikularisierung wurden zunächst die bei der Photokatalyse entstehenden Radikale eingeführt. Dass Radikale für die Degradation des Farbstoffs verantwortlich sind, wird durch einen Informationstext vorgegeben. Die Reaktionsgleichungen, die zur Entstehung der Radikale führen, wurden in den Hintergrund gestellt. In den Vordergrund rückte aber die selbstständige Herleitung der beteiligten Moleküle, aus denen die Radikale gebildet werden. Auch mit dem nächsten Versuch werden keine Reaktionsgleichungen eingeführt, sondern der Prozess der Photokatalyse anhand von Elektronen und Löcher als Ladungsträger im Halbleiter erläutert. Anknüpfend an der Redoxchemie müssen die Oxidations- beziehungsweise die Reduktionsprozesse schrittweise erarbeitet werden.

Für den dritten Baustein mussten kaum didaktische Reduktionen vorgenommen werden, da die Reflexion sowohl ein bekanntes Alltagsphänomen ist, als auch im Physikunterricht beim Thema Optik eingeführt wird. Mithilfe des Informationsmaterials „*Absorption, Reflexion*“ wird der fachliche Hintergrund zu Weiß- und Schwarzpigmenten aufs Wesentliche zusammengefasst. Die ausgewählten Versuche machen die hohe Reflexionsfähigkeit von Titandioxid im Vergleich zu anderen Weißpigmenten sichtbar. Wie auch in Modul 2 werden beim zweiten Versuch „*Nachweis von Titan-Kationen*“ keine Reaktionsgleichungen zur Auswertung des Versuchs erfragt. Diese sind für die Sekundarstufe II zu komplex. Sie könnten zwar als Elementarisierungsmaßnahme mit vereinfachten Formulierungen erarbeitet werden, aber in Hinblick auf den inhaltlichen Schwerpunkt des Moduls würden diese Reaktionsgleichungen zu weit führen.

### 3.5.4 Bezüge zu Kontexten und Lehrplan

In Tab. 11 sind die drei Bausteine mit ihren Kontexten, Lernplanbezügen (vor allem Sekundarstufe II) und die Basiskonzepte der Sekundarstufe II zusammengefasst. Um Bezüge zu allen Lehrplänen bundesweit zu kennzeichnen, wurde versucht, möglichst einheitliche Begrifflichkeiten oder Themenzusammenhänge zu nennen. Die Einteilung erfolgt dabei in die großen Themenbereiche des Chemieunterrichts. Da die didaktischen Konzepte, Experimente und Materialien primär für die Sekundarstufe II geplant sind, sollen an dieser Stelle die Lehrplanbezüge für die Qualifikationsphase ausführlicher vorgestellt werden. Die Inhalte aller Bausteine können aber durchaus auf phänomenologischer Ebene in die Sekundarstufe I integriert und die Auswertungsfragen müssten entsprechend didaktisch reduziert werden. Damit aber ein tiefergehendes Verständnis für die Experimente überhaupt möglich ist, sollten die Schüler\*innen mit den Basiskonzepten der Sekundarstufe II bereits vertraut sein, weshalb für den Einsatz die Q-Phase empfohlen wird. An dieser Stelle sollen ausschließlich die Anknüpfungspunkte an Themen des regulären Chemieunterrichts konkreter ausformuliert werden.

Baustein	Kontext in Forschung oder Anwendung	Fachliche Inhalte/Lehrplanbezug	Basiskonzepte				
			Stoff-Teilchen	Struktur-Eigenschaft	Gleichgewicht	Donator-Akzeptor	Energie
<b>1. Absorption von UV-Licht</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Solar- und Grätzelzelle</li> <li>UV-Blocker in Sonnencremes</li> </ul>	<p><b>Sek. I</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Stoffe und ihre Eigenschaften</li> <li>Energetische Aspekte chemischer Reaktionen</li> </ul> <p><b>Sek. II</b></p> <p><b>Elektrochemie</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Redoxreaktionen</li> <li>aktuelle Entwicklungen zu elektrochemischen Stromquellen</li> <li>Aspekt der Nachhaltigkeit von Energieressourcen</li> </ul> <p><b>Energetik</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie</li> </ul> <p><b>Werkstoffe/Technik</b></p> <p><b>Nanomaterialien</b></p> <p><b>Farbstoffe</b></p>	X	X		X	X
<b>2. Photokatalytische Eigenschaften</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Photokatalysator <ul style="list-style-type: none"> <li>Luftreinigung</li> <li>Wasserreinigung</li> </ul> </li> <li>Selbstreinigende Oberflächen und Antibeschlag-Wirkung</li> <li>Antimikrobieller Effekt</li> </ul>	<p><b>Sek. I</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Energetische Aspekte chemischer Reaktionen</li> </ul> <p><b>Sek. II</b></p> <p><b>Elektrochemie</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Redoxreaktionen</li> <li>Aspekt der Nachhaltigkeit von Energieressourcen</li> </ul> <p><b>anwendungsorientierte Forschung und Entwicklung</b></p> <p><b>Nanomaterialien</b></p> <p><b>Werkstoffe/Technik</b></p>	X			X	X
<b>3. Reflexion von sichtbarem Licht</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Weißpigment <ul style="list-style-type: none"> <li>Farbe &amp; Lacke</li> <li>Lebensmittelzusatzstoff</li> </ul> </li> <li>Effektpigmente</li> </ul>	<p><b>Sek. II</b></p> <p><b>anwendungsorientierte Forschung und Entwicklung</b></p> <p><b>Farbstoffe</b></p>		X			X

Tabelle 11: Die Bausteine des didaktischen Moduls FACTiO<sub>2</sub> mit den Kontexten aus Forschung und Anwendung sowie ihren Lehrplanbezügen.

Für den ersten Baustein können Anknüpfungspunkte an einigen Themen des Lehrplans gefunden werden. Wie bereits für das didaktische Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> genannt, ist das Themenfeld Elektrochemie für einen Einsatz im regulären Chemieunterricht am sinnvollsten. Die Donator-Akzeptor-Prozesse in den Zellen können mithilfe von Vorwissen über Redoxreaktionen erschlossen werden. Des Weiteren ermöglichen die innovativen Schulexperimente einen Bezug zu aktuellen Entwicklungen in

elektrochemischen Stromquellen. Aber auch der Aspekt der Nachhaltigkeit von Energieressourcen kann am Beispiel von verschiedenen Solarzellentypen angesprochen und von der Lerngruppe kritisch reflektiert werden. Baustein 1 bietet sich ebenso für das Themenfeld Energetik an. In allen drei Experimenten werden Energiekonversionen beobachtet und durch gezielte Auswertungsfragen erschlossen. Der Schwerpunkt des Bausteins liegt aber auf der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie. Weitere Möglichkeiten mit dem Baustein an reguläre Inhalte des Chemieunterrichts anzuknüpfen, bieten die Werkstoffe/Technik und Farbstoffe, wie bereits in Kapitel 3.4.4 erläutert. In Nordrhein-Westfalen ist für die Q-Phase das obligatorische Thema „Organische Produkte – Werkstoffe und Farbstoffe“ vorgesehen, in dem Energiestufenmodell zur Lichtabsorption als Lerninhalt verpflichtend ist. An diesem Themenaspekt lässt sich der Baustein optimal anknüpfen und bietet einen spannenden Bezug zu aktuellen Forschungs- und Anwendungsgebieten.

Zur Integration des zweiten Bausteins, die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid, in den regulären Chemieunterricht eignet sich analog zum ersten Baustein die Elektrochemie aufgrund der bei dem Prozess ablaufenden Redoxreaktionen. Da die photokatalytischen Eigenschaften nicht zur Umwandlung einer Energieform in elektrische Energie genutzt werden können, bietet sich als Anknüpfungspunkt der fakultative Themenbereich nach dem schriftlichen Abitur an. In vielen Bundesländern besteht nach Lehrplan in der Q-Phase die Zeit für ein Wahlthema, in dem innovative Inhalte aus Forschung und Anwendung einen Platz finden. Da es in Nordrhein-Westfalen kein Wahlthema gibt, soll hier auf die Bildungscurricula von Hessen und Baden-Württemberg genauer eingegangen werden. In Hessen werden für Grund- und Leistungskurs Wahlthemen vorgegeben, aus denen sich die Lehrkraft ein Passendes auswählt. Als Anknüpfungspunkt eignet sich das Thema Q4.6 „Katalyse in Natur und Technik“, in dem homogene und heterogene Katalysatoren thematisiert werden sollten. An dieser Stelle lohnt sich mithilfe von Baustein 2 deshalb auch ein Blick in die Forschung, für die die Photokatalyse ein seit Jahrzehnten viel bearbeiteter Gegenstand ist [152]. In Baden-Württemberg wird für den 5-stündigen Kurs nach dem schriftlichen Abitur das Thema „Chemie in Wissenschaft, Forschung und Anwendung“ angeschlossen. Einerseits soll unter diesem Aspekt das Orbitalmodell ausführlich behandelt werden und andererseits können durch die Lehrkraft anwendungsorientierte Beispiele aus Forschung und Entwicklung am Beispiel einer ausgewählten Stoffgruppe integriert werden. Die ausgewählten Beispiele sollen aus wissenschaftshistorischer, aktueller und zukunftsorientierter Perspektive erläutert werden. Da keine Themen vorgeschrieben sind, besteht hier die Möglichkeit die Experimente in Verbindung mit Nanomaterialien, Halbleitertechniken oder chemische Innovation zum Aspekt der Nachhaltigkeit integriert werden [141]. In einigen Bundesländern lässt sich der zweite Baustein aber auch unter dem Thema Werkstoffe/Technik einbetten.

Eine Integration in den regulären Chemieunterricht bietet vor allem das Thema Farbstoffe, das in vielen Bundesländern obligatorisch oder fakultativ in den Lehrplänen integriert ist. Dabei ist das Überthema „Farbstoffe“ häufig als Wahlthema nach dem Abitur vorgesehen. In Nordrhein-Westfalen ist beispielsweise in der Q-Phase das obligatorische Thema „Organische Produkte – Werkstoffe und Farbstoffe“ ein Anknüpfungspunkt [153].

## 3.6 Sicherheitsaspekte der vorgestellten Versuche

Titandioxid besitzt aufgrund seiner Schwerlöslichkeit im Allgemeinen keine toxikologischen Eigenschaften. Deshalb wird es auch als Lebensmittelzusatzstoff zum Einfärben und für die antimikrobielle Wirkung in Lebensmitteln oder Kosmetika eingesetzt. Welche Wirkung die zunehmend

eingesetzten Nanopartikel haben, wird aktuell in Instituten der Nanotoxikologie untersucht [154]. Sicher ist, dass Nanopartikelstäube lungengängig sind und somit bei deren Handhabung Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden müssen. Die Europäische Chemikalienagentur ECHA verkündete am 9. Juni 2017, dass Titandioxid als Gefahrstoff mit kanzerogenen Eigenschaften bei Inhalation der Kategorie 2b einzustufen sei. Diese Entscheidung ist noch nicht endgültig und muss erst durch weitere Ausschüsse bestätigt werden. Als gefährlich wird die Inhalation von Titandioxid-Stäuben eingestuft, sodass aktuell der allgemeine Staubgrenzwert wie für die meisten anderen feinverteilten Feststoffe gilt. Für die vorgestellten Experimente müssen die Schüler\*innen nicht zwangsläufig mit dem Pulver in Kontakt kommen. Wenn die Lehrkraft bereits im Vorfeld eine Titandioxid-Suspension anrührt, sind die Nanopartikel in der Suspension gebunden. Diese Suspension kann von Schüler\*innen auf das leitfähige Glas aufgetragen werden. In einem Folgeschritt werden die so erhaltenen Photoelektroden gesintert, das heißt, erhitzt. Dabei teilverschmelzen die Titandioxid-Partikel miteinander und es können keine weiteren Stäube entstehen. Für die zweite Kofferhälfte FACTIO<sub>2</sub> ist für die Durchführung der Versuche „Absorption von UV-Licht durch Titandioxid und Umwandlung in Wärmestrahlung“ die Verwendung von Titandioxid in Pulverform notwendig. Sobald eine Tätigkeitseinschränkung für Schüler\*innen vorliegen sollte, kann dieser Versuch als Demonstrationsexperiment durchgeführt werden. Auch ist es bei den Versuchen aus dem dritten Baustein möglich, dass die Farben von der Lehrkraft angerührt werden und durch die Schüler\*innen nur das Auftragen vorgenommen wird.

Aufgrund von Sicherheitsaspekten wurde nicht nur das Ansetzen der Titandioxid-Suspension als Demonstrationsversuch vorgesehen, sondern auch die Vorbereitung der EDTA-Lösungen. Das Dihydrogenethylendiamintetraacetat Dinatriumsalz Dihydrat ist aktuell als Gefahrstoff mit dem Signalwort „Achtung“ eingestuft. Dabei gilt die Kategorie einer akuten Toxizität der Kategorie 4 beim Einatmen sowie eine spezifische Zielorgan-Toxizität der Kategorie 2 bei wiederholter Exposition für die Atemwege. Auch wenn durch die Einstufung keine Tätigkeitseinschränkung für die Schüler\*innen mit EDTA besteht, ist vorgesehen, dass die Lösungen von der Lehrkraft angesetzt werden. Neben den gesundheitlichen Aspekten ist der Vorteil, dass durch eine Vorbereitung im Vorfeld des Unterrichts der lange Lösungsprozess nicht überbrückt werden muss.

# 4. Versuchsergebnisse ALSO-TiO<sub>2</sub>

---

Im Fokus der Untersuchungen für das didaktische Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> stand die Optimierung bestehender Experimente von Bohrmann-Linde [47,110,113,114]. Ziele der Optimierungen waren es, einerseits eine möglichst hohe Zelleistung zu erreichen und andererseits die Versuche für den Einsatz in einem didaktischen Kofferset weiterzuentwickeln. Für das didaktische Modul gab es drei Optimierungsbereiche: Die Aufbauten der photogalvanischen Zellen (2-Topfzelle, 1-Topfzelle und Kompaktzelle) (Kapitel 4.3; 4.5; 4.6), der transparenten photogalvanischen Zelle (Kapitel 4.7) und die Photosensibilisierung (photosensibilisierte Kompaktzelle) (Kapitel 4.4). Davor wird zunächst die Messmethode vorgestellt. Sollten Messreihen von den genannten Parametern abweichen, wird darauf explizit hingewiesen.

## 4.1 Messmethode

Für die Untersuchungen wurden immer Titandioxid-Photoelektroden verwendet, die nach derselben Herstellungsmethode angefertigt wurden. Als Titandioxid-Sorte wurde, wenn nicht anders vermerkt, das Aeroxide P25 der Firma Evonik verwendet, das als Suspension mit dem Rakelverfahren (Kap. 4.1.2.1.1) auf FTO-Glas aufgetragen wurde. Die Größe der Photoelektroden beträgt in der Regel 3,5 x 7 cm. Ausnahmen sind an den entsprechenden Stellen vermerkt. Die Photoelektroden wurden in einem Muffelofen bei 400°C für 60 Min. gesintert und anschließend vor Staub und Licht geschützt gelagert.

Die Photospannungen und Stromstärken wurden in der Regel mit Intervallbestrahlungen im Aufbau der 1-Topfzelle vermessen. Messreihen, die anders durchgeführt wurden, sind explizit gekennzeichnet. Mit den Intervallmessungen lassen sich Aussagen über die Unterschiede in Maxima und Response-Geschwindigkeiten bei der Veränderung von Parametern treffen. Die Messreihen in der 1-Topfzelle wurden in der Regel mit folgenden Parametern vermessen, um die Reliabilität, d. h. die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, zu gewährleisten:

- Dunkelraum oder Dunkel“box“ zur Durchführung der Messreihen
- Elektrolyt: EDTA-Lösung,  $c = 0,2 \text{ mol/L}$ , Füllhöhe für eine 40mL Glasgroßküvette: 36mL
- Aufwärmzeit der Ultra-Vitalux-Lampe der Firma Osram: 20 Min.
- Abstand zwischen Lichtquellen und Photoelektrode: 15cm
- Messgerät: Cassy Lab 2 von der Firma LD Didactic

Eine Messung besteht immer aus der Erfassung von Spannungs- und Stromstärkewerten eines Zellaufbaus. Nachdem die Photoelektroden in die Zellen integriert worden waren, wurde gewartet, bis sich im Dunkelraum ein Minimalwert einstellte. Dieser galt als Nullpunkt der Messung. Beim Bestrahlen der Photoelektrode wurde dann auf das Einstellen eines maximalen Spannungswerts gewartet. Dann konnte die Intervallmessung in 30 Sekunden-Abständen durchgeführt werden. Bei der daran anschließenden Stromstärkemessung wurde, ohne auf einen Maximalwert zu warten, gleich mit der Intervallbestrahlung begonnen. Für eine neue Messung wurde dann die Elektrolytlösung ausgetauscht sowie die Gegenelektrode abgewaschen.

In der Arbeit erfolgen die Darstellungen der Messungen zumeist anhand der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen. Anschließend werden die durchschnittlichen Maxima der Spannung,

Stromstärke und Zelleistung dargestellt. Die Differenz der Spannung bei Intervallbestrahlung wird ebenso als Durchschnitt aller Intervalle (i. d. R.: 5x Belichten, 5x Abdunkeln) angegeben. Die durchschnittliche Differenz der Stromstärke wird nicht angegeben, da der Stromstärkewert auf die Nulllinie absinkt.

## 4.2 Verwendete Lichtquellen

Mit der Ultra-Vitalux-Lampe der Firma Osram können aufgrund der Leistung von 300 W sehr hohe Zelleistungen in photogalvanischen Zellen erzielt werden. Bereits im Vorfeld zu dieser Arbeit war im Arbeitskreis Tausch die Ultra-Vitalux-Glühbirne mithilfe eines Spektrometers vermessen worden. Auf diese Spektren konnte für die vorliegende Arbeit zurückgegriffen werden und sie werden in Graph. 2 mit der besten UV-Taschenlampe verglichen. Für einen einfacheren Einsatz in der Schule galt es einen handhabbaren Ersatz zu finden, der auch kostengünstig im Klassensatz erworben werden kann und sich gut für den Koffereinsatz eignet. Die Nachteile der Ultra-Vitalux-Lampe sind vor allem, dass es sich um eine Quecksilberdampf Lampe handelt, die bei Verwendung eine große Hitze entwickelt und mit ihrer hohen Wattzahl in hoher Intensität UV-Licht ausstrahlt. Experimentierende müssen deshalb darauf achten, die Lampe nicht zu berühren, und sind dazu verpflichtet, eine UV-Schutzbrille zu tragen.

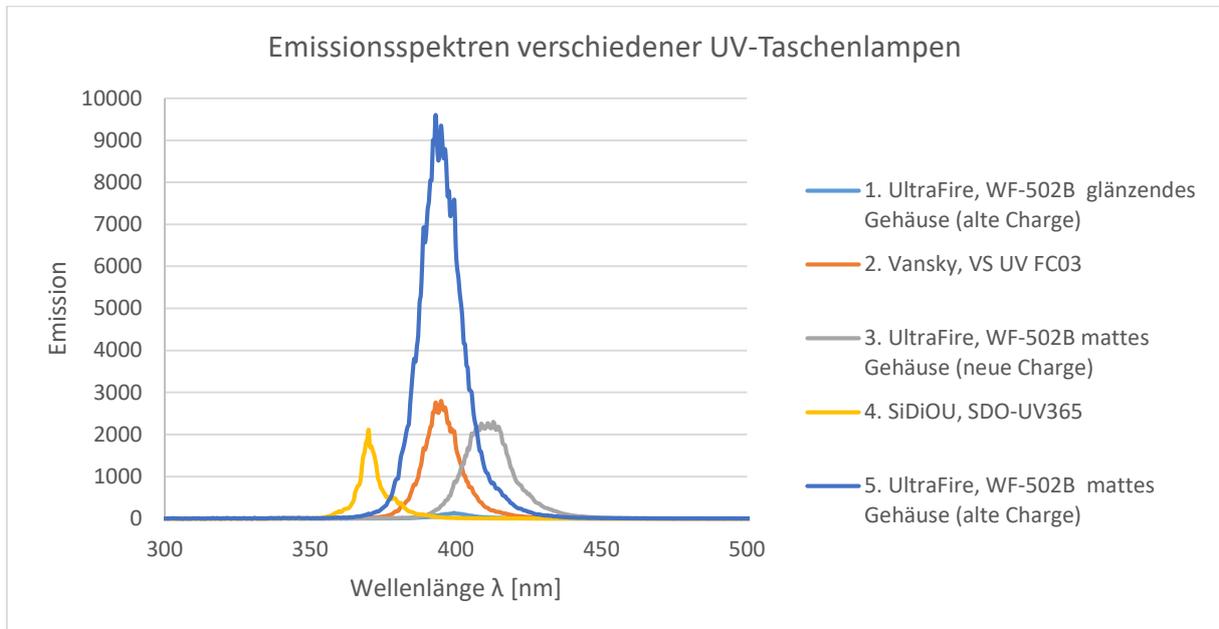
Die Auswahl an UV-Taschenlampen in unterschiedlichen Preissegmenten ist sehr groß. Nicht alle Produkte sind mit Herstellerangaben zu technischen Kennzahlen versehen. Die Intensität der Taschenlampe und auch die emittierten Wellenlängenbereiche können in manchen Fällen sogar deutlich von den Angaben abweichen. Allerdings kann das menschliche Auge nicht als Indikator für UV-Strahlung eingesetzt werden. Inwiefern sich der optische Eindruck in den Spektren widerspiegelt, konnte somit nur mit dem Spektrometer ermittelt werden. Um Aussagen über die Emissionsbereiche von UV-Taschenlampen treffen zu können, wurden Spektrometeraufnahmen durchgeführt.<sup>23</sup> Mit diesen ist ein Abgleich der Herstellerangaben möglich. Sie liefern auch eine Basis für die Suche nach Alternativen zur Ultra-Vitalux-Lampe. In der ersten Untersuchung wurden Emissionsspektren von fünf UV-Taschenlampen aus dem Abstand von 5, 10 und 20 cm zum Sensor des Spektrometers aufgenommen. Neben den Taschenlampen von Vansky und SiDiOU wurden drei UltraFire-Taschenlampen vermessen, die aus unterschiedlichen Chargen stammten. Bei den UltraFire-Taschenlampen waren mit bloßem Auge in der Intensität der Lichtkegel große Unterschiede erkennbar.

Wie in Graph. 1 verdeutlicht, hat die Strahlung der Taschenlampe Nr. 5 (UltraFire) zwar die stärkste Intensität. Allerdings ist das Emissions-Maximum nicht im gewünschten Wellenlängenbereich von unter 385 nm, sondern liegt bei 395 nm. Bei dem getesteten Exemplar handelt es sich um eine Taschenlampe einer älteren Charge mit einem matten Gehäuse. Ebenso aus dieser Charge stammt vom gleichen Taschenlampentyp eine Lampe mit glänzendem Gehäuse. Ihr Maximum liegt bei 399 nm. Die Taschenlampe Nr. 3 einer neuen Charge mit mattem Gehäuse hat ein Emissionsmaximum bei 410 nm und emittiert somit kein UV-Licht, sondern Licht aus dem violetten Bereich des sichtbaren Lichtspektrums. Bei Betrachtung der drei Emissionskurven fällt auf, dass die Lampen vom selben Typ in ihren Strahlungsintensitäten zusätzlich große Unterschiede aufweisen. Des Weiteren ist die

---

<sup>23</sup> Die Aufnahmen wurden durch eine Schülergruppe unter Anleitung der Promovierenden im Rahmen des Schülerprojekts in Kooperation mit dem wissenschaftlichen Mitarbeiter Andreas Früh aus dem AK Chassé an der Universität Tübingen durchgeführt.

Taschenlampe der Firma Vansky (Nr. 2) mit einem Emissionsmaximum bei 395 nm nicht geeignet. Da nur die UV-Taschenlampe von SiDiOU (Nr. 4) ein Emissionsmaximum um 370 nm besitzt, kann sie zur Anregung von Titandioxid eingesetzt werden. Aus diesem Grund wurde sie für Messreihen bei Zellaufbauten mit der unsensibilisierten Titandioxid-Photoelektrode eingesetzt. Ihre Vorteile sind, dass es sich um eine LED-Taschenlampe handelt, die auch bei längeren Messreihen nicht heiß wird, und sie über wieder aufladbare Akkus betrieben wird, mit denen sie geliefert wurde.



**Graphik 1: Emissionsspektren von UV-Taschenlampen aus einem Abstand von 20 cm zum Spektrometer (Ocean Optics, Maya2000 Pro).**

Allerdings bedeutet die Verwendung von Akkus auch, dass ihr Ladezustand einen Einfluss auf die Zelleistung haben könnte. Für den Schulkontext ist dieser Punkt allerdings ein vernachlässigbarer Fehler. Deshalb eignet sich die Taschenlampe für einen Einsatz im Koffer ausgezeichnet. Auch konnten weitere Spektrometeraufnahmen aus einem Abstand von 15 cm mit anderen Taschenlampen der gleichen Charge bestätigen, dass das Emissionsmaximum immer bei 370 nm liegt.

Nummer	Hersteller	Seriennummer	Auffälligkeiten an der Lampe	Wellenlänge des Emissionsmaximums [nm]
1	HWA WYS UltraFire	WF-502B	UV, Gehäuse matt	399
2	Vansky	51 Ultraviolet LED Flashlight	UV-LEDs	395,33
3	HWA WYS UltraFire	WF-502B	UV, Gehäuse glänzend	410,48
4	SiDiOU Group	SDO-UV365	UV	370,48
5	HWA WYS UltraFire	WF-502B	UV, Gehäuse matt	395,33

**Tabelle 12: Getestete UV-Taschenlampen und ihre Emissionsmaxima.**

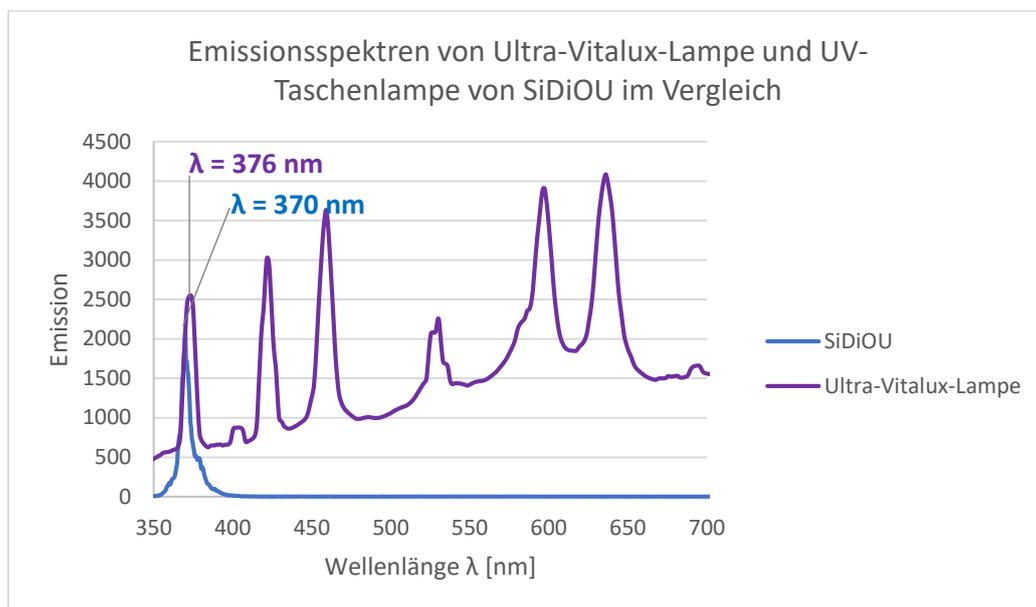
Weitere Messungen der Spannung und Stromstärke in der 1-Topfzelle wurden mit dem Ziel durchgeführt, den optimalen Abstand zwischen Lichtquelle oder Photoelektrode zu ermitteln. Für die Vergleichsmessungen wurden zwei Titandioxid-Photoelektroden verwendet, die mit der Titandioxid-

Sorte Hombikat UV100 hergestellt wurden. Als einziger Parameter ist nur der Abstand zwischen Küvettenwand und Lichtquelle zu 10, 15 oder 20 cm verändert worden. Für den Vergleich wurden die Ultra-Vitalux-Lampe und die SiDiOU eingesetzt. In Tab. 12 sind die durchschnittlichen Werte der Spannungs- oder Stromstärkemaxima zusammengefasst. In Kap. 4.3 werden die Kurvenverläufe der Messungen ausführlich diskutiert und da sich diese zwischen den beiden Lichtquellen nicht unterscheiden, werden an dieser Stelle nur die Maxima ausgewertet.

Durchschnittl. Maxima	Ultra-Vitalux Spannung U/ $\Delta$ U [mV]	Ultra-Vitalux Stromstärke I [mA]	Ultra-Vitalux Leistung P [mW]	UV-Taschenlampe Spannung U/ $\Delta$ U [mV]	UV-Taschenlampe Stromstärke I [mA]	UV-Taschenlampe Leistung P [mW]
10 cm	575/53	0,4	230	667/30	0,4	266,8
15 cm	606/42	0,9	545,4	693/31	0,7	485,1
20 cm	624/41	2,3	1435,2	558/58	0,4	223,2

Tabelle 13: Die durchschnittlichen Maximalwerte bei der Vermessung in der 1-Topfzelle mit verschiedenen Abständen zwischen Lichtquelle und Photoelektrode.

Für die Verwendung der Ultra-Vitalux-Lampe wird deutlich, dass der Abstand unter 20 cm zu gering ist. Im Gegensatz dazu ist die UV-Taschenlampe eine Punktlichtquelle, was für eine möglichst vollständige Bestrahlung der Oberfläche einen geringeren Abstand erforderlich macht. Hier erwies sich ein Abstand 15 cm als optimal (vgl. Tab. 13). Allerdings zeigt der Vergleich der Werte, dass die erzielten Zelleistungen erheblich niedriger als beim Einsatz der Ultra-Vitalux-Lampe waren.

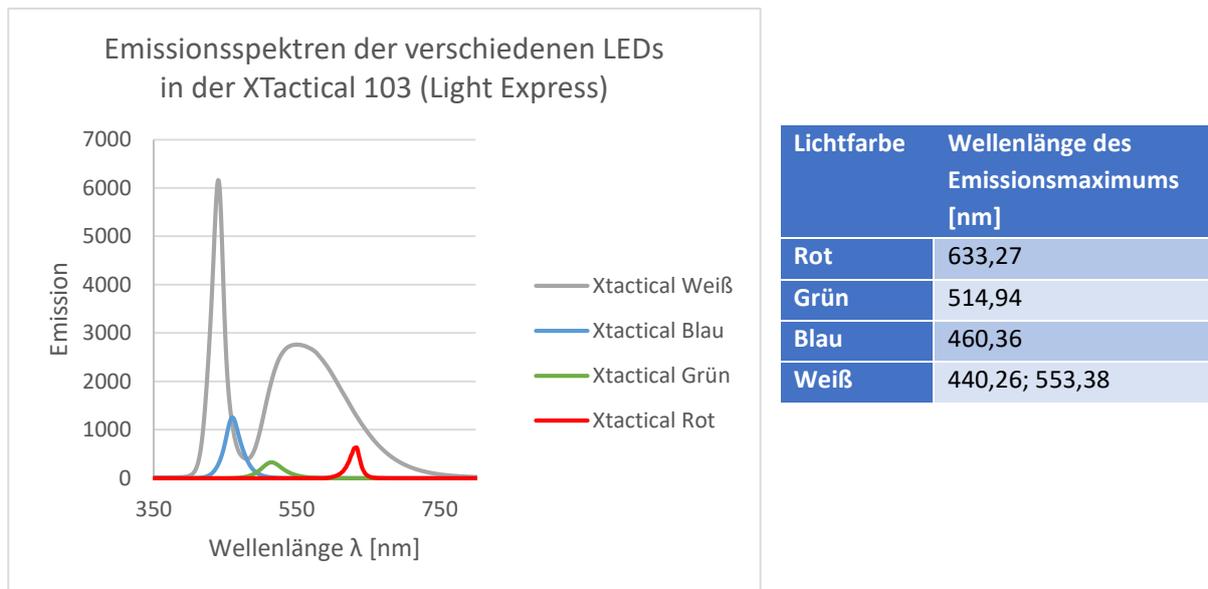


Graphik 2: Emissionsspektren einer Ultra-Vitalux-Lampe im Vergleich zur UV-Taschenlampe von SiDiOU mit einem Abstand von 20 cm und einer Aufwärmzeit von 20 Minuten.

Werden die beiden Spektrogramme der Lichtquellen miteinander verglichen (vgl. Graph. 2), wird deutlich, warum die Bestrahlung mit der UV-Taschenlampe geringere Zelleistungen als mit der Ultra-Vitalux-Lampe erreicht. Bei der Ultra-Vitalux-Lampe handelt es sich um eine Quecksilberdampf Lampe mit Halogenstrahler, die ein kontinuierliches Spektrum emittiert. Eines der Emissionsmaxima liegt bei 376 nm. Dagegen liegt ein Linienspektrum bei der UV-Taschenlampe durch die annähernd monochrome LED vor. Ihr Emissionsmaximum bei 370 nm reicht zwar für die Überwindung der Bandlücke des Titandioxids aus, doch mit der Bandbreite an emittierten Wellenlängen und ihrer hohen

Intensität im UV-Bereich wird durch die Ultra-Vitalux-Lampe die Titandioxidschicht stärker angeregt als die UV-Taschenlampe.

Für die photosensibilisierten Zellen wurde nach einer Lichtquelle gesucht, die im besten Fall mehrere farbige LEDs und weißes Licht in sich vereint. Entscheidend war auch, dass durch die Taschenlampe keine Wärmeentwicklung erfolgt und sie als kompakte Lösung für den Schuleinsatz genutzt werden kann. Daher wurde die Taschenlampe des Typs XTactical 103 von Light Express in den folgenden Messreihen verwendet, mit der sich zwischen rotem, grünem, blauem und weißem Licht wechseln lässt. Die einzelnen LEDs der Taschenlampe wurden in Hinblick auf ihren emittierten Spektralbereich untersucht. Besonders interessant ist das Emissionsspektrum von der weißen LED. Sollte sie eine hohe Intensität im violetten Bereich des sichtbaren Lichts oder im nahen UV-Bereich aufweisen, wird bei Bestrahlung nicht nur der Photosensibilisator angeregt, sondern auch der Halbleiter Titandioxid. Äquivalent zu der Vermessung der UV-Taschenlampen wurden im Rahmen der Promotion Spektrometernaufnahmen von den einzelnen LEDs in Kooperation mit Arbeitskreis Chassé an der Universität Tübingen durchgeführt. Zwischen Lichtquelle und Sensor wurde ein Abstand von 15 cm eingestellt.



**Graphik 3: Emissionsspektren der LEDs von XTactical 103 (Light Express) mit einem Abstand von 15 cm zum Spektrometer (Ocean Optics, Maya2000 Pro) sowie die Wellenlänge des Emissionsmaximums in der Tabelle.**

Graph. 3 verdeutlicht, dass alle vermessenen farbigen LEDs den erwarteten Wellenlängenbereichen emittieren. Außer der weißen LED weisen die farbigen LEDs jeweils nur einen Peak auf. Das Emissionsmaximum der roten LED liegt bei 633,27 nm und somit eher im orangefarbenen Bereich des sichtbaren Lichts. Abgeleitet aus der ermittelten Wellenlänge lässt sich eine Photonenenergie von ca. 1,94 eV berechnen. Das Licht der grünen LED besitzt das Maximum bei 514 nm, was wiederum eine Photonenenergie von 2,41 eV bedeutet. Das emittierte Licht der grünen LED ist in seiner Intensität niedriger als die Intensität der roten LED, wohingegen die blaue LED die höchste von den dreien besitzt. Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, dass bei der Bestrahlung mit grünem Licht mit der photosensibilisierten Zelle die niedrigsten Spannungswerten erzielt werden. Das Emissionsmaximum der blauen LED liegt bei 460,36 nm, was entsprechend eine Energie von 2,7 eV abdeckt. Das Emissionsspektrum der weißen LED hat zwei Peaks, deckt jedoch den ganzen Bereich des sichtbaren Lichts von 400 bis 750 nm ab. Der höhere Peak liegt im blauen Bereich bei 440,26 nm, was einer Energie

von 2,82 eV entspricht. Der andere Peak mit einer deutlich geringeren Intensität weist ein Maximum im grünen Bereich des sichtbaren Lichts bei 553,38 nm auf. Insgesamt lässt sich somit feststellen, dass keine der LEDs Strahlung im UV-Bereich emittiert und somit nicht in der Lage ist, den Halbleiter Titandioxid anzuregen. Für die Überprüfung der Wirksamkeit der photosensibilisierten Photoelektroden eignet sich die XTactical 103 somit ideal.

## 4.3 Weiterentwicklung der Photoelektroden

### 4.3.1 Vermessung verschiedener Halbleiter

Im Vorfeld zur Vermessung von Titandioxid-Proben verschiedener Hersteller wurde der Fragestellung nachgegangen, ob auch das leitfähige FTO-Glas eine Photosensibilität gegenüber UV-Licht oder farbigem Licht aufweist. Die sich durch eine mögliche Photosensibilität der FTO-Gläser gegebenenfalls einstellenden Werte für die Photospannung oder den Photostrom müssten im entsprechenden Fall von den Messergebnissen beschichteter Photoelektroden abgezogen werden, um die tatsächliche Photoaktivität des Halbleiters feststellen zu können. Für die Vermessung wurde in eine 1-Topfzelle das leitfähige Glas anstatt einer Photoelektrode eingesetzt und als Gegenelektrode eine Rasierscherfolie verwendet. In Tab. 14 sind die gemessenen Spannungsmaxima bei Bestrahlung mit den einzelnen Lichtfarben und UV-Licht dargestellt. Bei allen Intervallstrahlungen mit farbigem Licht wurden die Messreihen nach einer gewissen Zeit abgebrochen, da das leitfähige Glas keine Photosensibilität zeigte. Nur bei der Bestrahlung mit UV-Licht war ein Kurvenverlauf mit minimalen Anstiegen mit einem Maximum von 7 mV zu erkennen, der sich bei weiterer Intervallbestrahlung auch der Nulllinie annäherte. Somit lässt sich zusammenfassen, dass das FTO-Glas für farbiges Licht nicht photosensibel ist und bei Bestrahlung mit UV-Licht die maximalen Spannungswerte vernachlässigbar groß sind. Bei den weiteren Betrachtungen wird das FTO-Glas demnach nicht als photosensibel definiert und von den Messwerten nicht abgezogen.

	Rotes Licht	Grünes Licht	Blaues Licht	Weißes Licht	UV-Licht
Maximaler Spannungswert	3 mV	0 mV	10 mV	0 mV	7 mV

Tabelle 14: Zusammenfassung der Spannungsmaxima der Vermessung des FTO-Glases mit unterschiedlichen Lichtfarben.

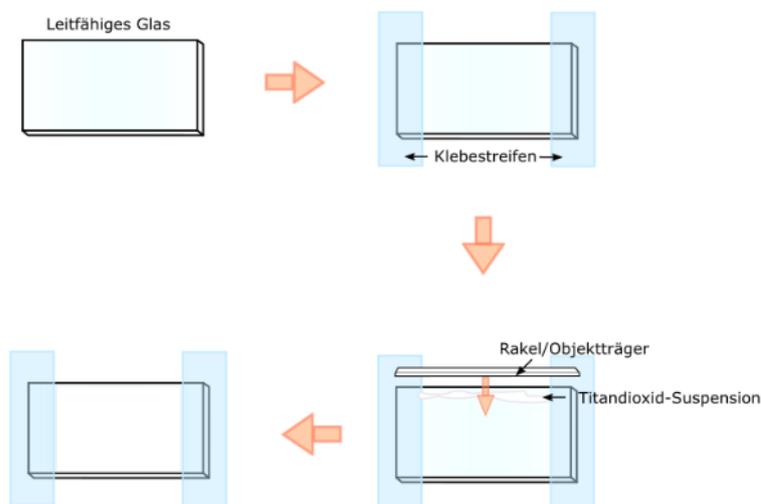
#### 4.3.1.1 Vermessung verschiedener Titandioxid-Sorten

Für das didaktische Kofferset wurde zunächst eine Titandioxid-Sorte gesucht, die besonders kratzfeste und stabile Schichten auf dem FTO-Glas bildet. Die weiteren Versuchsreihen sollten dann mit der entsprechend optimalen Photoelektrode fortgesetzt werden. Eine hohe Stabilität der Titandioxidschicht der Photoelektrode wird benötigt, damit direkt einsetzbare Titandioxid-Photoelektroden im Klassensatz in den Experimentierkoffer integriert werden können, womit die Vorbereitungszeit von Lehrkräften bei der Durchführung des didaktischen Moduls „ALSO-TiO<sub>2</sub>“ möglichst gering gehalten werden soll. Es wurden die folgenden vier verschiedenen Titandioxid-Sorten untersucht:

- Venator Hombikat XXS 100
- Venator Hombikat UV 100
- Evonik Aeroxide P90
- Evonik Aeroxide P25

Das bislang eingesetzte Hombikat UV100 von Venator hat den Nachteil, dass es instabile Schichten bildet, die bereits mit einer leichten Berührung abgetragen werden. Dies erschwert nicht nur die Handhabung und mehrfache Verwendung der Photoelektroden im Unterrichtsgeschehen, sondern macht eine Integration in den Koffer nahezu unmöglich.

Zunächst wurden die vier Titandioxid-Proben in ihrer Verarbeitbarkeit zu einer Suspension, in ihrer Haftung auf den leitfähigen FTO-Gläsern sowie Stabilität verglichen. Dazu wurden jeweils 12 g der Titandioxid-Sorte mit 30 mL verdünnter Salpetersäure (pH 3-4) in Suspension gebracht. Das Hombikat XXS 100 wird bereits vom Hersteller in einer Suspension geliefert. Die Beschichtung der FTO-Gläser mit der Titandioxid-Suspension erfolgte anschließend über das Rakeln (engl. „doctor blade method“), siehe Abb. 45.



**Abbildung 45: Das Rakelverfahren zur Herstellung von Titandioxid-Photoelektroden.**

Beim Rakelverfahren wird zuerst das leitfähige Glas an den beiden kurzen Seiten mit zwei glatt gestrichenen Klebestreifen auf der Arbeitsfläche befestigt. Die Dicke des Klebestreifens bestimmt die Dicke der Titandioxid-Schicht auf dem FTO-Glas. Auf die Längsseite wird ein Streifen der Titandioxid-Suspension gleichmäßig aufgetragen.

Anschließend wird mit einer Rakel, zum Beispiel einem Objektträger, die Titandioxid-Suspension mit gleich-

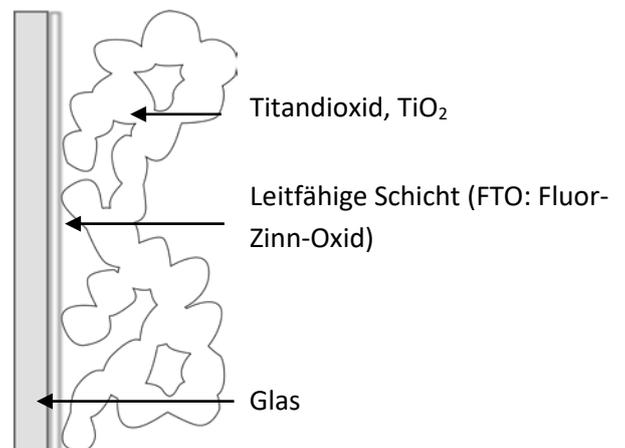
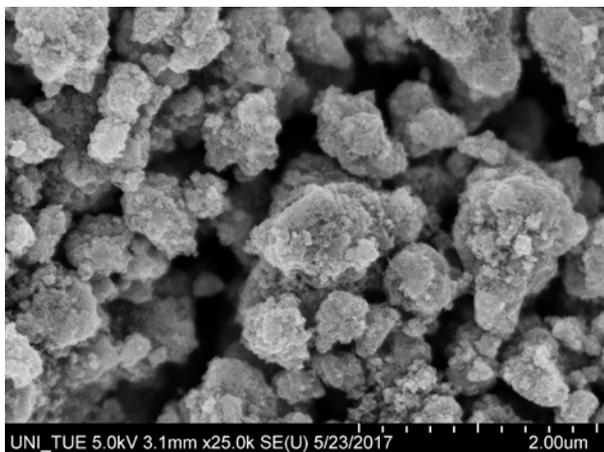
mäßigem Druck über das leitfähige Glas gezogen. Das Glas ist dann mit einer gleichmäßigen Schicht Titandioxid bedeckt. Nach kurzem Antrocknen werden die Klebestreifen rückstandslos entfernt. Das Sintern erfolgt dann den analogen Vorarbeiten von Bohrmann-Linde folgend bei 400°C für eine Stunde in einem Muffelofen [110].

Die mittlere Primärpartikelgröße aller untersuchten Sorten liegt unter 21 nm. Die einzelnen Nanopartikel bilden allerdings sofort Agglomerate, die über mehrere Hundert Nanometer groß sind. Der Grund liegt in der hohen Oberflächenenergie von Nanopartikeln, die sofort zu einer Aggregation über Van-der-Waals-Kräfte führt [155]. Auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen spielen bei der Aggregation eine Rolle, da die Sauerstoffatome (EN = 3,44) eine deutlich höhere Elektronegativität im Vergleich zu den Titanatomen (EN = 1,54) besitzen.



**Abbildung 46: Photoelektroden verschiedener Titandioxid-Sorten und ihre Transparenz. Von links nach rechts: Venator Hombikat XXS 100 = <7 nm, Evonik P90 = 14 nm, Evonik P25 = 21 nm, Venator Hombikat UV 100 = <10 nm.**

Während des Sinterprozesses teilverschmelzen die Aggregate zu einem mesoporösen Netzwerk, welches dadurch eine große zusammenhängende Oberfläche aufweist. Die Agglomerate sind in den REM-Aufnahmen gut zu erkennen, vgl. Abb. 47. Die durch das Sintern entstehenden mesoporösen Filme bieten mehr Oberfläche für photochemische Reaktionen, Kontaktfläche zu anderen Phasen und auch Adsorptionsfläche für Farbstoffmoleküle für die Photosensibilisierung von Titandioxid-Photoelektroden. In Kapitel 4.3.3.2 wird in den Aufnahmen mit Lichtmikroskop und Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) deutlich, wie sich die verschiedenen Titandioxid-Sorten, wiederum in der Größe der sich bildenden Agglomerate unterscheiden (vgl. Abb. 46). Ein umfangreicher Vergleich der Sorten ist dort beschrieben.



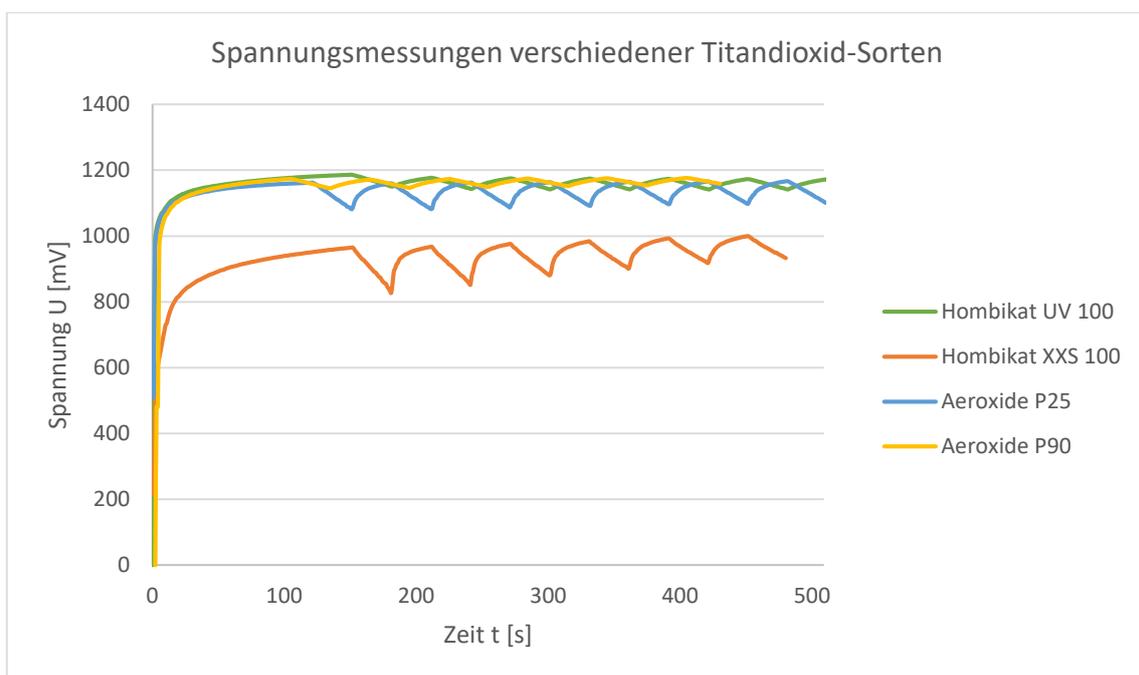
**Abbildung 47: Links: REM-Aufnahme einer gesinterten Titandioxid-Photoelektrode mit der Titandioxid-Sorte Hombikat UV100 bei 25.000x Vergrößerung. Rechts: Darstellung des mesoporösen Netzwerks von Titandioxid adaptiert nach [111].**

In Tab. 15 sind die Untersuchungen zu den vier Titandioxid-Sorten zusammengefasst. In Hinblick auf eine Verwendbarkeit im didaktischen Kofferset erscheint das P25 vielversprechend. Der Auftrag einer gleichmäßigen Schicht der Suspension auf das FTO-Glas gestaltete sich als gut durchführbar und auch die Haftung auf dem FTO-Glas war bereits vor dem Sinterprozess sehr gut. Nach dem Sintern konnte die Titandioxid-Schicht auch nach mehrfachen Darüberstreichen nicht abgetragen werden.

Titandioxid-Sorte	Durchschnittliche Primärpartikelgröße	Auftrag	Haftung auf dem FTO-Glas	Aussehen	Kratzfestigkeit nach Sintern
Hombikat UV 100 (Venator)	<10 nm	Mittel	Gut	Weiß	Berühren reicht zum Entfernen
Hombikat XXS 100 (Venator)	<7 nm	Leicht, Gleichmäßigkeit des Auftrags ist erst nach dem Trocknen erkennbar	Gut	Kristallin, transparent	bröckelnd
Aeroxide P25 (Evonik)	21 nm	Leicht	Sehr gut	Leichte Transparenz	Mehrfaches Darüberstreichen möglich
Aeroxide P90 (Evonik)	14 nm	Schwer	Sehr gut	Fast transparent	Mehrfaches Darüberstreichen möglich

Tabelle 15: Haptische und optische Untersuchung der verschiedenen Titandioxid-Sorten.

In weiteren Untersuchungen wurden die vier Titandioxid-Sorten in der 1-Topfzelle vermessen.<sup>24</sup> Dazu wurde als Lichtquelle, abweichend von nachfolgenden Messungen, die Ultra-Vitalux-Lampe in einem Abstand von 20 cm eingesetzt. Als Messgerät für die Spannung und Stromstärke wurde der sogenannte ALL-CHEM-MISST-2 (Arbeitskreis Kappenberg) verwendet. Von den vier verschiedenen Titandioxid-Photoelektroden wurden dann jeweils vier Spannungs- und Stromstärke durchgeführt. Zur besseren Übersicht sind die Spannungsmessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen in Graph. 4 zusammengefasst.

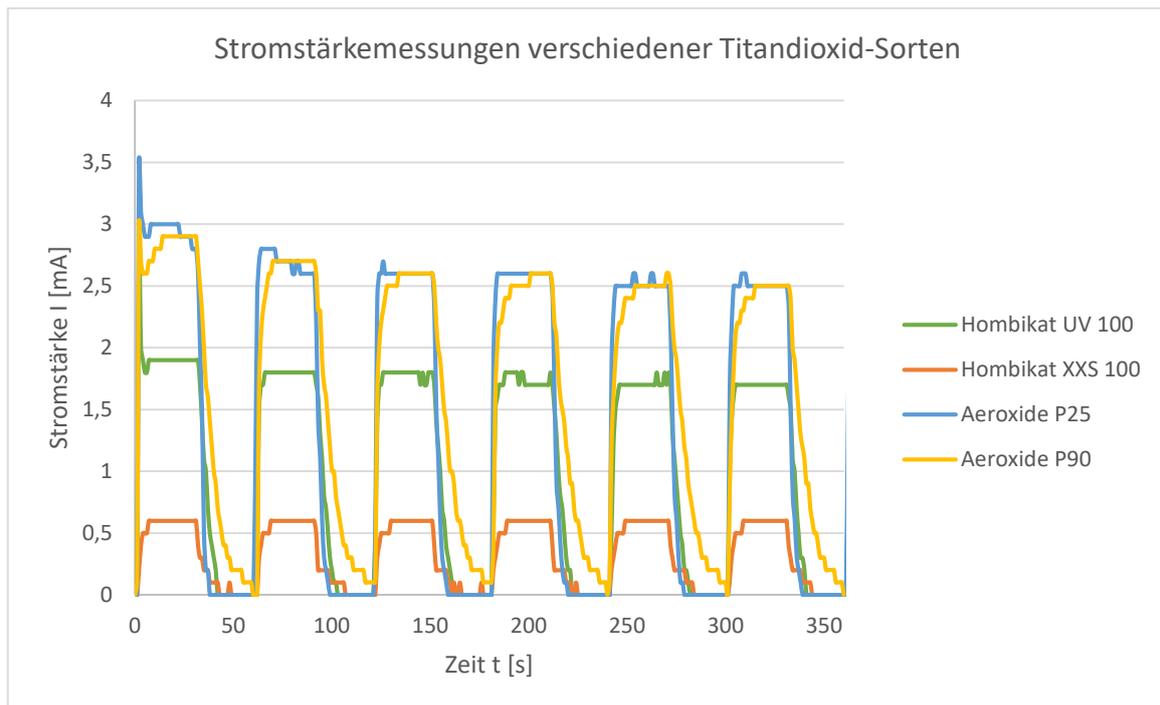


Graphik 4: Spannungsmessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen verschiedener Titandioxid-Sorten in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe.

Es zeigt sich bei allen Photoelektroden der gleiche Kurvenverlauf, der während der Messung leicht ansteigt: Bei einsetzender Bestrahlung kommt es zu einem rapiden Anstieg der Stromspannung, die fortlaufend zunehmend abflacht und sich dann als ein Maximum einstellt. Sobald die Zelle abgedunkelt wird, fällt die Spannung ab und steigt wieder an, wenn die Zelle erneut belichtet wird. Alle vier

<sup>24</sup> In einer im Rahmen dieser Promotionsarbeit betreuten Staatsexamensarbeit von Anne Selbherr fertigte sie Messungen an, die für die Dissertation wiederholt und als reproduzierbare Ergebnisse verifiziert werden konnten [156].

Titandioxid-Sorten sind photosensibel. Dennoch lassen sich Unterschiede feststellen: Zum einen unterscheiden sich die Photoelektroden der vier Titandioxid-Sorten in ihren Maxima. Die mit dem **Hombikat XXS 100** erreichten Spannungswerte liegen um circa 200 mV niedriger als die drei anderen Sorten, deren Maxima sich im Bereich von 1115-1120 mV befinden. Zum anderen lässt sich ein Unterschied in den Response-Geschwindigkeiten feststellen: Der Kurvenverlauf von **Hombikat UV100** und **Aeroxide P90** ist eher flach, was auf schlechtere Response-Geschwindigkeiten im Vergleich zum **P25** hinweist. Die Response-Geschwindigkeit ist deshalb interessant, weil deutliche Kurvenverläufe für die Schüler\*innen klare Beobachtungen liefern und sie dadurch schlussfolgern können, dass die Photoelektrode photosensibel ist.



**Graphik 5: Stromstärkemessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen verschiedener Titandioxid-Sorten in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe.**

Die Intervallmessungen der Stromstärke verdeutlichen die Photosensibilität der Photoelektroden (Graph. 5). Der Kurvenverlauf sinkt bei allen Messungen leicht ab und hat mit Ausnahme von Aeroxide P90 sein Maximum bei erster Bestrahlung der Zelle. Deutlich wird die Differenz, die zwischen den Venator- und den Evonik-Produkten vorliegt. Die Aeroxide liefern während der ganzen Messperiode deutlich höhere Stromstärkewerte als die Hombikat-Produkte.

Durchschnittl. Maxima der besten Messung	Hombikat UV 100	Hombikat XXS 100	Aeroxide P25	Aeroxide P90
Spannungsmaximum U [mV]	1186	1000,2	1166,6	1176,6
Durchschnitt $\Delta U$ [mV]	32	140,7	77,7	27
Stromstärkemaximum I [mA]	2,7	0,6	3,5	3
Zelleistung P [mW]	3202,2	600,12	4083,1	3529,8

**Tabelle 16: Maximalwerte der besten Messungen verschiedener Titandioxid-Sorten in der 1-Topfzelle.**

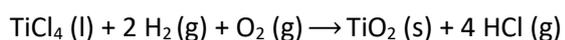
In Tab. 16 sind die Spannungs- und Stromstärkemaxima der besten Messreihen dargestellt. Das Aeroxide P25, das sich in den Untersuchungen zur Stabilität auf dem leitfähigen Glas als vielversprechend erwiesen hat, besitzt zwar ein Spannungsmaximum, das um 40 mV niedriger ist als beim Hombikat UV100. Dagegen liegt die maximal erreichte Stromstärke beim P25 um 0,8 mA höher.

Als Fazit der Untersuchungen lässt sich ziehen, dass das P25 in der besten Messung eine um über 800 mW höhere Zelleistung erzielte als das Hombikat UV100. Die gleiche Tendenz lässt sich auch in den Durchschnittswerten der Messreihen erkennen (Tab. 17). Im Durchschnitt ist die Leistung der Zellen mit einer P90-Photoelektrode zwar höher als mit P25, jedoch können mit P25 deutlich stabilere Schichten als mit P90 hergestellt werden. Bei der Durchführung des Rakelverfahrens gestaltete sich das Auftragen der Titandioxid-Suspension aufgrund der Benetzbarkeit der FTO-Schicht mit P25 erheblich einfacher, sodass in weiteren Messreihen auf diese Titandioxid-Sorte umgestellt wurde.

Durchschnittl. Maxima aller durchgeführten Messungen	Hombikat UV 100	Hombikat XXS 100	Aeroxide P25	Aeroxide P90
Spannungsmaximum U [mV]	1055,2	870,3	1141,4	1161,6
Durchschnitt $\Delta U$ [mV]	42,4	137,2	63,2	32,2
Stromstärkemaximum I [mA]	2,56	0,45	3,08	3,05
Zelleistung P [mW]	2701,3	391,6	3515,5	3542,88

Tabelle 17: Durchschnittswerte der Maxima der Messungen verschiedener Titandioxid-Sorten in der 1-Topfzelle.

Die Titandioxid-Sorte P25 von Evonik, ehemals Degussa, ist in der Literatur ein Standard für photokatalytische Reaktionen. Auch Michael Grätzel empfiehlt die Verwendung von P25 in der Schule [46]. P25 wird im Aerosil®-Verfahren hergestellt, bei dem Titan-tetrachlorid als Rohmaterial dient. Die Flüssigkeit Titan-tetrachlorid wird vaporisiert und dadurch mit Luftsauerstoff und Wasserstoff vermischt. Bei Temperaturen zwischen 1000°C und 2400°C werden je nach Verfahren Titandioxid-Nanopartikel verschiedener durchschnittlicher Partikelgrößen hergestellt [157].

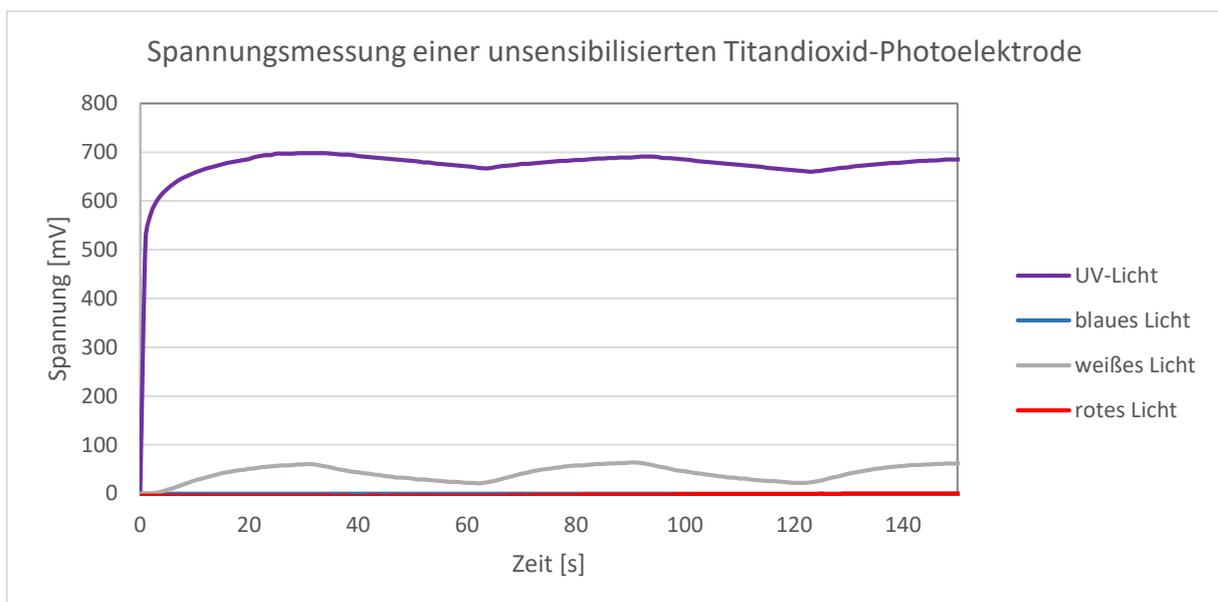


Bei diesem Herstellungsprozess entsteht Titandioxid in der Anatas- und Rutil-Modifikation. Im P25 liegen somit nach Analysen von Ohno et al. Partikel im Verhältnis von 3:1 Anatas:Rutil vor. Sie stellten ebenso fest, dass dieses Mischungsverhältnis photokatalytische Reaktionen besonders effizient macht, da dafür beide Modifikationen benötigt werden [157,158]. Der Hersteller dagegen gibt ein Massenverhältnis von 80:20 Anatas:Rutil in P25 an. P25 ist ein feines weißes Pulver, dessen durchschnittliche Primärpartikelgröße unter 21 nm liegt. Auch die Sorte P90 wird im Aerosil®-Verfahren hergestellt, wobei das Herstellungsverfahren so angepasst wird, dass die Sorte eine durchschnittliche Primärpartikelgröße von unter 14 nm hat [159].

In weiteren Messreihen wurde untersucht, inwiefern sich eine P25-beschichtete Photoelektrode bei Bestrahlung mit farbigem Licht photosensibel verhält. Eine wichtige Beobachtung für die experimentelle Umsetzung mit Schüler\*innen im Chemieunterricht sollte die Feststellung sein, dass die Photoelektroden bei Bestrahlung mit weißem oder farbigem Licht nicht photosensibel reagieren. Wohingegen eine Bestrahlung mit UV-Licht zu einem schnellen und deutlichen Spannungs- und Stromstärkeaufbau führen sollte. Insbesondere für die Einführung der photosensibilisierten Solarzelle ist diese Beobachtung grundlegend, da die Photoelektroden erst durch die Photosensibilisierung auf

sichtbares Licht reagieren sollten. Für diese Untersuchung wurde nicht die Ultra-Vitalux-Lampe verwendet, sondern eine UV-Taschenlampe der SiDiOU-Group sowie eine LED-Taschenlampe X-Tactical für die sichtbaren Lichtfarben. Der Aufbau wurde analog zu den vorherigen Messungen bei 20cm-Abstand zwischen Lichtquelle und Küvette gehalten, mit dem Unterschied, dass als Messgerät CASSY-Lab 2 verwendet wurde. Wie Graph. 6 zeigt, weisen auch die Messergebnisse mit der Photoelektrode mit P25 die erwarteten Beobachtungen auf: Bei Bestrahlung mit rotem oder blauem Licht reagiert die Photoelektrode zwar photosensibel, jedoch sind die Messwerte so gering, dass sie in dieser Darstellung kaum sichtbar und insgesamt vernachlässigbar sind.

Die Bestrahlung mit weißem Licht führt dagegen zu einem Kurvenverlauf, der darauf hindeutet, dass P25 schwach photosensibel für weißes Licht ist. In P25 ist zu einem Viertel Rutil enthalten, welches bereits violettes Licht absorbiert (Kap. 2.1). Da in weißem Licht auch der violette Wellenlängenbereich enthalten ist, führt die Bestrahlung mit weißem Licht zu einer geringen gut messbaren Spannung. Dagegen reagieren Titandioxid-Photoelektroden erwartungsgemäß am besten auf Bestrahlung mit UV-Licht. Eine Einschränkung bei der Interpretation der Messdaten ist allerdings, dass für eine Vergleichbarkeit der Auswirkung verschiedener Wellenlängenbereiche auf die Photoelektrode die verschiedenfarbigen LEDs die gleiche Intensität haben müssten.<sup>25</sup> Dennoch kann mit der Messung gezeigt werden, dass Titandioxid gewissermaßen „blind“ für sichtbares Licht ist und nur UV-Licht absorbiert. Aus diesem Grund eignet sich die Titandioxid-Sorte P25 für einen Einsatz in der Schule ausgezeichnet.



**Graphik 6: Spannungsmessungen bei Bestrahlung einer Photoelektrode mit P25 mit verschiedenen Lichtfarben in der 1-Topfzelle.**

#### 4.3.1.2 Vermessung von Zinkoxid

Da Titandioxid möglicherweise als kanzerogen eingestuft werden könnte (siehe Kap. 3.5) und somit als Gefahrstoff gelten würde, der nicht mehr in Schülerexperimenten eingesetzt werden darf, wurde nach einer Alternative zum Halbleiter Titandioxid gesucht. Zinkoxid ist ebenso wie Titandioxid ein Weißpigment, das halbleitende Eigenschaften besitzt. Es ist ein II-VI-Halbleiter mit großer Bandlücke

<sup>25</sup> Die Emissionsspektren der Lampen sind in Kap. 4.2 integriert.

( $E_g \approx 3,3$  eV bei Raumtemperatur), der in der hexagonalen Wurtzitstruktur kristallisiert und einen stark salzartigen Charakter hat. Wie bei Titandioxid besitzt nur UV-Strahlung die ausreichende Energie, um im Zinkoxid Elektronen aus dem Leitungsband ins Valenzband anzuheben. Bei einer Bandlücke von 3,3 eV muss die Wellenlänge der einstrahlenden Energie unter 375 nm liegen [160].

Äquivalent zur Herstellung einer Titandioxid-Photoelektrode wurde eine Suspension aus 12 g Zinkoxid-Nanopartikel und 30 mL Salpetersäure angesetzt. Die Zinkoxid-Suspension konnte dann analog zur Titandioxid-Suspension auf das leitfähige Glas gerakelt werden. Anschließend wurden die Photoelektroden bei 400°C im Muffelofen für eine Stunde gesintert und danach in die photogalvanische 1-Topfzelle eingesetzt. Für die Messungen wurde eine UV-Taschenlampe der Firma SiDiOU verwendet. Aufgrund ihres Emissionsmaximums bei 370 nm besitzt sie die nötige Energie zur Anregung von Zinkoxid. Zunächst wurden Spannungs- und drei Stromstärkeintervallmessungen mit den gleichen Parametern wie in der Titandioxid-1-Topfzelle durchgeführt. Im Gegensatz zur Titandioxid-Photoelektrode, die nach Einsatz und Bestrahlung im Zellaufbau unverändert vorliegt, beginnt die Zinkoxid-Photoelektrode während des Bestrahlungsvorgangs zu verblassen (vgl. Abb. 48). Nach bereits fünf Minuten Bestrahlungszeit hat sich die Zinkoxid-Schicht auf der Photoelektrode optisch aufgelöst. Da die im Elektrolyten vorliegende EDTA-Moleküle Komplexbildner sind, bilden diese möglicherweise mit den Zinkionen in der Photoelektrode wasserlösliche Zink-EDTA-Komplexe aus [161].

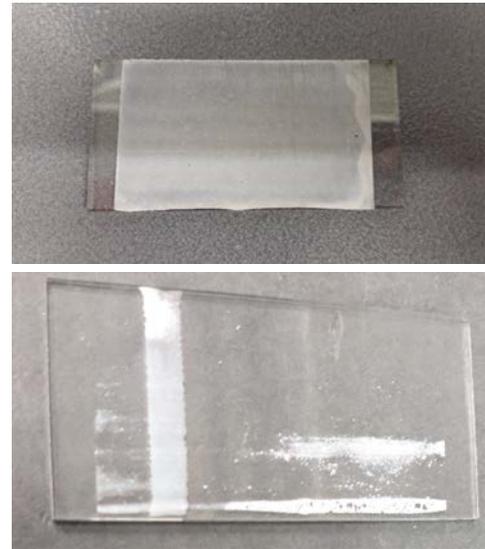
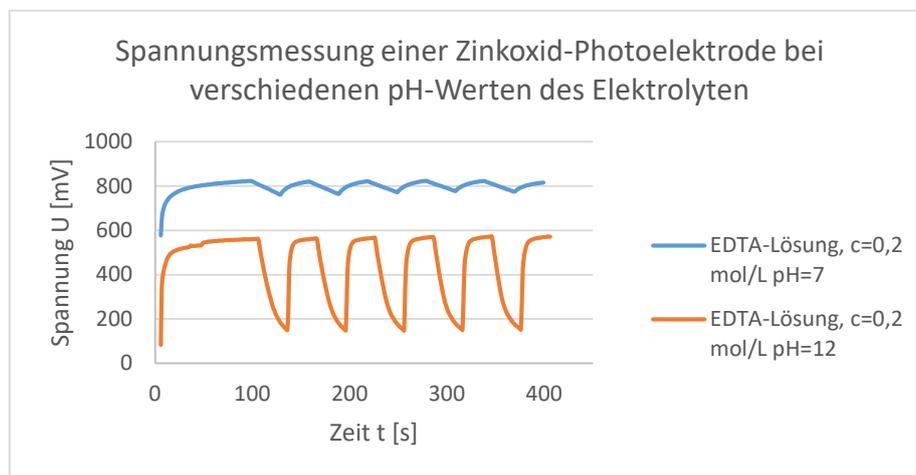


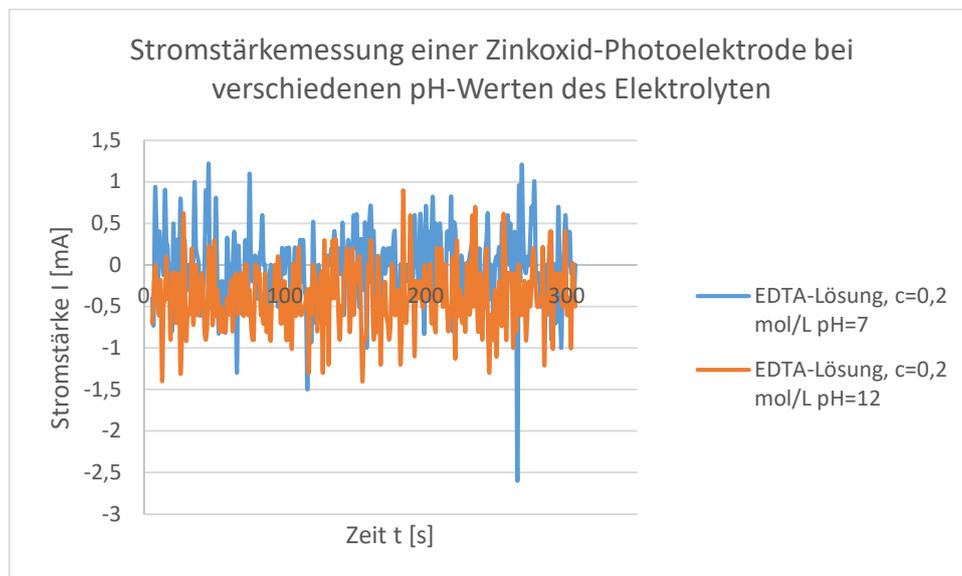
Abbildung 48: Photoelektrode mit Zinkoxid, oben: vor der Messung, unten: nach der Messung.



Graphik 7: Spannungsmessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen von Zinkoxid-Photoelektroden bei verschiedenen pH-Werten des Elektrolyten in der 1-Topfzelle.

Die Komplexierung im Allgemeinen ist pH-Wert abhängig, entsprechend ist auch die Dissoziationsrate von Zink-EDTA-Komplexen bei pH-Werten im alkalischen Bereich höher [162]. Aus diesem Grund wurde die Bestrahlung der Photoelektrode mit Lösungen verschiedener pH-Werte vorgenommen, wobei die Zersetzung in einer EDTA-Lösung mit dem pH-Wert 12 am langsamsten (innerhalb von 15 Minuten) erfolgte. In Graph. 7 sind die Spannungswerte der Zellen mit Elektrolytlösungen mit den pH-Werten von pH 7 und pH 12 im Vergleich aufgetragen. Die gemessenen Spannungswerte im höheren pH-Wertbereich (pH 12) fallen zwar niedriger aus, aber es ergeben sich aufgrund der höheren

Response-Geschwindigkeiten klare Kurvenverläufe. Allerdings sind bei den Messungen der Stromstärke (Graph. 8) keine verwertbaren Messkurven möglich. Alle anderen Messungen zeigen einen vergleichbaren Kurvenverlauf. Im Vergleich zu den Solarzellen auf Titandioxidbasis können diese Kurvenverläufe kaum gemessen werden und auch nicht in Hinblick auf die fachlichen Hintergründe sinnvoll ausgewertet werden. Insgesamt hat sich Zinkoxid aufgrund seiner Instabilität in der Elektrolytlösung und der schlechten Messergebnisse als Alternative zum Halbleiter Titandioxid verworfen.



Graphik 8: Stromstärkemessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen von Zinkoxid-Photoelektroden bei verschiedenen pH-Werten des Elektrolyten in der 1-Topfzelle.

## 4.3.2 Herstellungsverfahren

### 4.3.2.1 Das Sintern der Photoelektroden

Für eine höhere Stabilität der Titandioxid-Photoelektroden wurde ermittelt, inwiefern die Dauer des Sinterns einen Einfluss auf die Oberflächenstabilität hat. Es wurden die in Kap. 4.3.1.1 beschriebenen vier Titandioxid-Sorten untersucht. Die Photoelektroden wurden bei 400°C für 60 Min., 120 Min. und 240 Min. gesintert und die Kratzfestigkeit überprüft, vgl. Tab. 18.

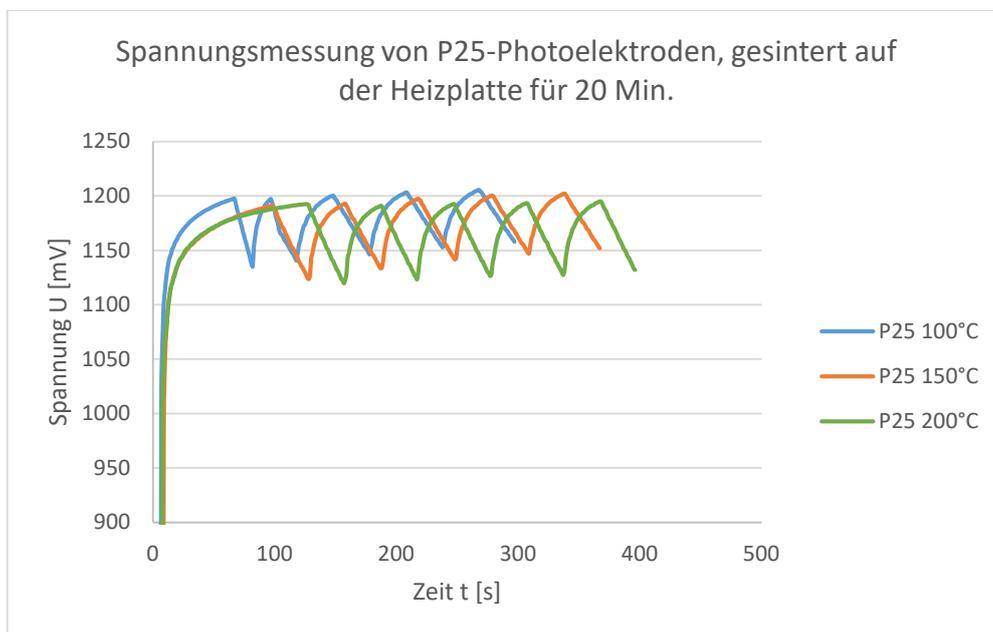
Kratzfestigkeit	Hombikat UV 100 (Venator)	Hombikat XXS 100 (Venator)	Aeroxide TiO2 P25 (Evonik)	Aeroxide TiO2 P90 (Evonik)
nach 60 Min. Sintern	Berühren reicht für ein Entfernen	Berühren reicht für Entfernen	fest mit leitf. Glas verbunden: nur mit Fingernagel zerkratzbar	fest mit leitf. Glas verbunden: nur mit Fingernagel zerkratzbar
nach 120 Min. Sintern	Gleicht vorherigem Eindruck	Gleicht vorherigem Eindruck	Gleicht vorherigem Eindruck	Gleicht vorherigem Eindruck
nach 180 Min. Sintern	Gleicht vorherigem Eindruck	Gleicht vorherigem Eindruck	Gleicht vorherigem Eindruck	Gleicht vorherigem Eindruck
nach 240 Min. Sintern	Gleicht vorherigem Eindruck	Gleicht vorherigem Eindruck	Gleicht vorherigem Eindruck	Gleicht vorherigem Eindruck

Tabelle 18: Zusammenfassung der Sinterzeiten von Photoelektroden mit verschiedenen Titandioxid-Sorten.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine längere Sinterzeit keine höhere Stabilität der Titandioxid-Schicht auf dem leitfähigen Glas bedeutet. Die Titandioxid-Schichten mit P25 und P90 sind bereits nach 60 Minuten Sinterzeit fest mit der leitfähigen Schicht verbunden, wobei sich auch nach vier Stunden Sintern keine Veränderung abzeichnet. Für die beiden Hombikat-Sorten ist ebenso keine Veränderung durch die verlängerte Zeitdauer zu erkennen. Die Titandioxid-Schicht lässt sich in beiden Fällen sehr einfach durch leichtes Berühren mit dem Finger abtragen.

Es wurden weitere Vergleichsmessungen mit P25 durchgeführt mit dem Ziel, das Sinterverfahren für den Einsatz in der Schule weiterhin zu optimieren. Im besten Fall sollte die Herstellung von Photoelektroden als Schülerexperiment mit schulüblichen Mitteln und innerhalb einer Schulstunde erfolgen können. In der 1-Topfzelle wurde als Lichtquelle die Ultra-Vitalux-Lampe in einem Abstand von 20 cm eingesetzt. Ebenso wurde wieder der ALL-CHEM-MISST-2 zur Spannungs- und Stromstärkemessung verwendet.

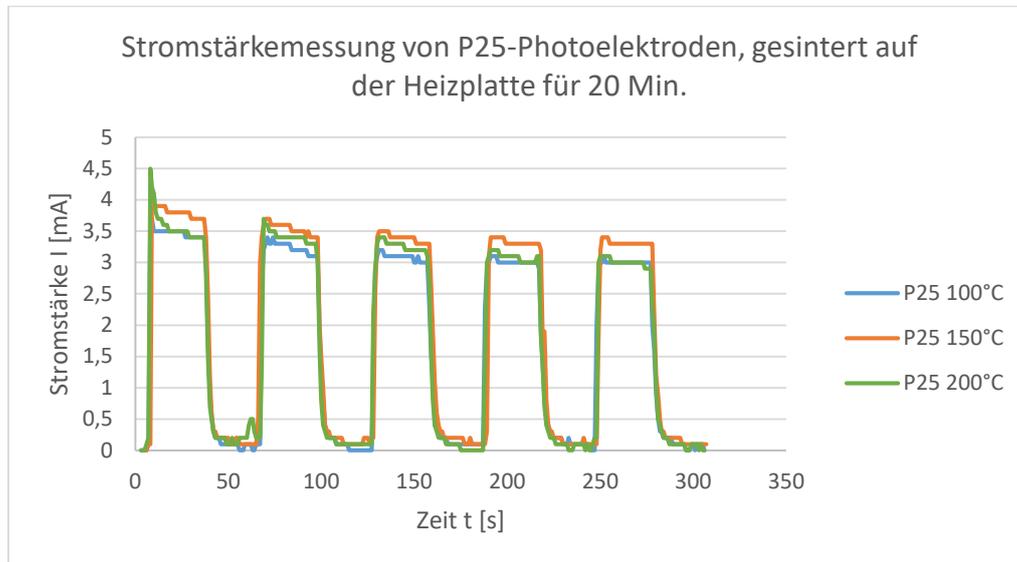
Da nicht jede Schule einen Muffelofen besitzt, wäre eine optimale Alternative eine (Rühr-)Heizplatte, die in nahezu allen Chemie-Sammlungen vorhanden ist, und mit deren Umgang auch Schüler\*innen vertraut sind. Die maximal einstellbare Temperatur dieser Platten beträgt allerdings je nach Modell nur um 350°C. Aus diesem Grund wurde untersucht, inwiefern ein Sinterprozess der Photoelektrode auf einer Heizplatte bei niedrigeren Temperaturen als 400°C sich auf die Leistung der Zelle auswirkt. Es wurden Photoelektroden mit P25 bei 100°C, 150°C oder 200°C für 20 Minuten auf der Heizplatte gesintert und jeweils vier Spannungs- und Stromstärkemessungen vorgenommen.



**Graphik 9: Spannungsmessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen mit Photoelektroden verschiedener Sintertemperaturen in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe (die y-Achse beginnt für eine bessere Übersicht bei 900 mV).**

In Graph. 9 und 10 sind die Messreihen mit den höchsten Spannungs- und Stromstärkewerten exemplarisch für die Gesamtmessungen aufgetragen. Die Intervallmessungen der Spannung zeigen, dass zwischen den drei Sintertemperaturen keine wesentlichen Unterschiede in den Messwerten festzustellen ist. Die Kurvenverläufe sind nahezu identisch, so gleichen sich auch die Response-Geschwindigkeiten. Ebenso bewegen sich die höchsten Werte aller drei Messkurven um 1200 mV und die niedrigsten um 1150 mV. Allerdings fällt bei der Betrachtung der Stromstärkewerte ein Unterschied

zwischen den drei Sintertemperaturen auf: Auch wenn die Stromstärkewerte der Photoelektrode, die bei 200°C gesintert wurde, den höchsten Startwert hat, fällt sie bei weiterer Belichtung zunehmend ab. Ebenso gleichen sich die Kurven der Messungen der bei 100°C und bei 200°C gesinterten Photoelektrode an. Die Photoelektrode mit einer Sintertemperatur 150°C weist den Kurvenverlauf mit den höchsten Stromstärkewerten auf. Insgesamt veranschaulichen die Messreihen, dass eine Temperatur von 150°C ausreicht und sich eine Heizplatte für den Sinterprozess in der Schule eignet.



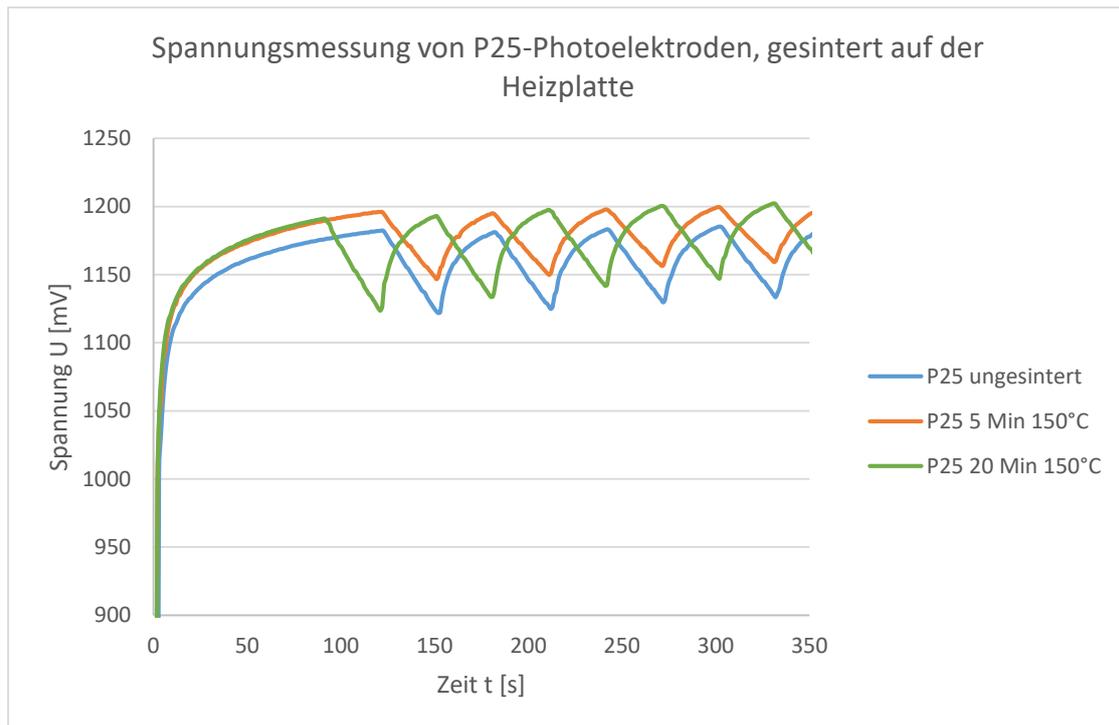
**Graphik 10: Stromstärkemessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen mit Photoelektroden verschiedener Sintertemperaturen in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe.**

Die Durchschnittswerte aller Messungen bestätigen diese Aussage deutlich. Bei 150°C ist das durchschnittliche Spannungs- und Stromstärkemaximum höher als bei den anderen Temperaturen. Überraschenderweise fällt bei einem Vergleich der durchschnittlichen Spannungs- und Stromstärkewerte der Sintervariante mit der Heizplatte und der Messwerte der Sintervariante mit dem Ofen eine große Differenz auf. Im Gegensatz zu der durchschnittlichen Zelleistung  $P$  von 3515,5 mW für die P25 Photoelektroden, die bei 400°C im Muffelofen gesintert wurden, ist die Zelleistung mit der Sinterung auf den Heizplatten deutlich höher. Allerdings lässt sich bei dieser Herstellungsmethode bei der Messung ein Nachteil beobachten: Die niedrig getemperte Photoelektrode bröckelt stärker und gerade am Rand löst sich die Titandioxid-Schicht bereits beim ersten Einsatz in der Elektrolytlösung ab. Für den Einsatz in umfangreichen Messreihen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wird deswegen weiterhin die Sintervariante im Muffelofen bei 400°C empfohlen. Allerdings zeigen die Ergebnisse, dass für die Schule zur Herstellung eigener Photoelektroden eine Sintertemperatur von 150°C und eine Sinterdauer von 20 Minuten ausreichen, um sehr gute Messkurven in den Solarzellen zu erzielen. Außerdem ist die erzielte Zelleistung bei 150°C noch höher als die beste Messung mit den Photoelektroden, die im Muffelofen (400°C, 1h) gesintert wurden (Tab. 19).

Durchschnittl. Maxima aller Einzelmessungen	P25 bei 100°C	P25 bei 150°C	P25 bei 200°C	P25 – Muffelofen
Spannungsmaximum $U$ [mV]	1153,6	1202,1	1186,5	1176,6
Durchschnitt $\Delta U$ [mV]	80,2	78,2	82,2	27
Stromstärkemaximum $I$ [mA]	3,45	3,9	3,85	3
Zelleistung $P$ [mW]	3979,92	4688,19	4568,03	3529,8

**Tabelle 19: Durchschnittswerte der Maxima der Messungen verschiedener Sintertemperaturen in der 1-Topfzelle, im Vergleich zu einer Photoelektrode, die im Muffelofen gesintert wurde.**

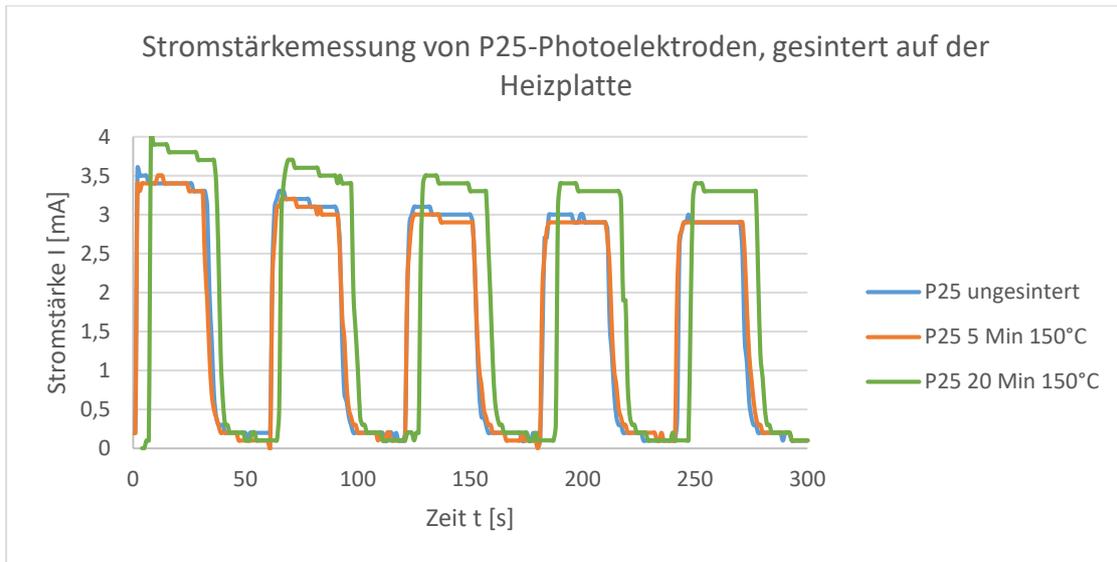
Da die Sintertemperatur und die Sinterzeit für einen schulischen Einsatz reduziert werden konnte, stellte sich die Frage, inwiefern nicht auch die Zeitdauer weiter verkürzt werden könnte. Erneut wurden jeweils vier Messungen pro Photoelektrode mit veränderter Sinterzeit durchgeführt. Die Sintertemperatur wurde auf 150°C festgelegt. Als Sinterdauer wurden **5 Minuten**, **20 Minuten** und eine Photoelektrode **ohne Sinterverfahren** verglichen. Bei Betrachtung der Spannungswerte der Messungen mit den höchsten Zelleistungen (Graph. 11) fällt auf, dass die Maxima der gesinterten Photoelektroden geringfügig höher sind als die der ungesinterten Photoelektrode.



**Graphik 11: Spannungsmessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen mit Photoelektroden verschiedener Sinterdauern in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe (die y-Achse beginnt für eine bessere Übersicht bei 900 mV).**

Eine ähnliche Tendenz lässt sich auch bei der Vermessung der Stromstärke feststellen, vgl. Graph. 12. Allerdings sind hier die Stromstärken der ungesinterten und der für fünf Minuten gesinterten Photoelektroden vergleichbar groß. Es besteht ein optischer Unterschied zwischen den Photoelektroden nach den Messungen. Je länger gesintert wurde, desto stabiler ist die Titandioxid-Schicht auf dem leitfähigen Glas bei der Messung. Bei der ungesinterten Photoelektrode bröckelte die Schicht bei Kontakt mit Wasser sofort ab, was zu den geringeren Spannungswerten geführt haben könnte. Das Ablösen der Titandioxid-Schicht führt zu fehlenden Kontaktstellen vom Halbleiter zum leitfähigen Glas, sodass weniger angeregte Elektronen in den äußeren Stromkreis übergehen können. Aus diesem Grund wird in der optimierten Versuchsvorschrift für die Schule weiterhin ein Sintern empfohlen. Für die Sinterzeit von 5 Minuten wurde aus zeitökonomischen Gründen entschieden, da sich die Herstellung der Photoelektrode zusammen mit einer ersten Messung in eine Unterrichtsstunde integrieren lässt. Ebenso eignet sich die geringe Sinterzeit zu Vorbereitung der Materialien durch die Lehrkraft im Klassensatz vor einer Unterrichtsstunde, wenn die Herstellung der Photoelektroden nicht mit den Schüler\*innen erfolgen soll.<sup>26</sup>

<sup>26</sup> Inhaltliche Teilaspekte dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht [163].



**Graphik 12: Stromstärkemessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen mit Photoelektroden verschiedener Sinterdauern in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe.**

Für die beschriebenen Messungen wurde in der Regel eine Ultra-Vitalux-Lampe verwendet, sodass in weiteren Messreihen überprüft wurde, ob sich das alternativ entwickelte Sinterverfahren auch für die Bestrahlung mit der UV-Taschenlampe eignet. Aus diesem Grund wurden weitere Messungen im 1-Topfzellen-Aufbau von ungesinterten und bei 150°C gesinterten Photoelektroden durchgeführt. Die Durchschnittsmesswerte verdeutlichen, dass die Zelleistung der gesinterten Photoelektrode trotz geringerer Spannungswerte um ca. 33% höher ist als mit der ungesinterten Photoelektrode (vgl. Tab. 20). Das Sinterverfahren ist somit notwendig, um höhere Zelleistungen zu erreichen. Erst beim Sintern kann das Wasser der Suspension verdampfen und es findet ein Teilverschmelzen der einzelnen Titandioxid-Körner. So entsteht eine stabile mesoporöse, aber durchgängige Halbleiterschicht. Dahingegen führt der Trocknungsprozess ohne ein Teilverschmelzen dazu, dass sich Trocknungsrisse in der Schicht bilden und sich diese von der leitfähigen Schicht des Glases abhebt. Neben dem physikalischen Prozess des Trocknens ermöglicht aber auch das Sintern die Ausbildung von Sauerstoff-Brücken zwischen den Titandioxid-Atomen. Die Energiezufuhr begünstigt die Abspaltung von Hydroxy-Gruppen oder Wasserstoffatomen, sodass unter Bildung von Wasser-Molekülen neue Bindungen geknüpft werden.

Durchschnittl. Maxima aller Einzelmessungen	P25 ungesintert	P25 bei 150°C für 5 Min.
Spannungsmaximum U [mV]	1000	887,5
Durchschnitt $\Delta U$ [mV]	58,4	44,1
Stromstärkemaximum I [mA]	1,5	2,15
Zelleistung P [mW]	1500	2218,75

**Tabelle 20: Durchschnittswerte der Maxima der Messungen verschiedener Sinterverfahren (1-TZ, UV-Taschenlampe).**

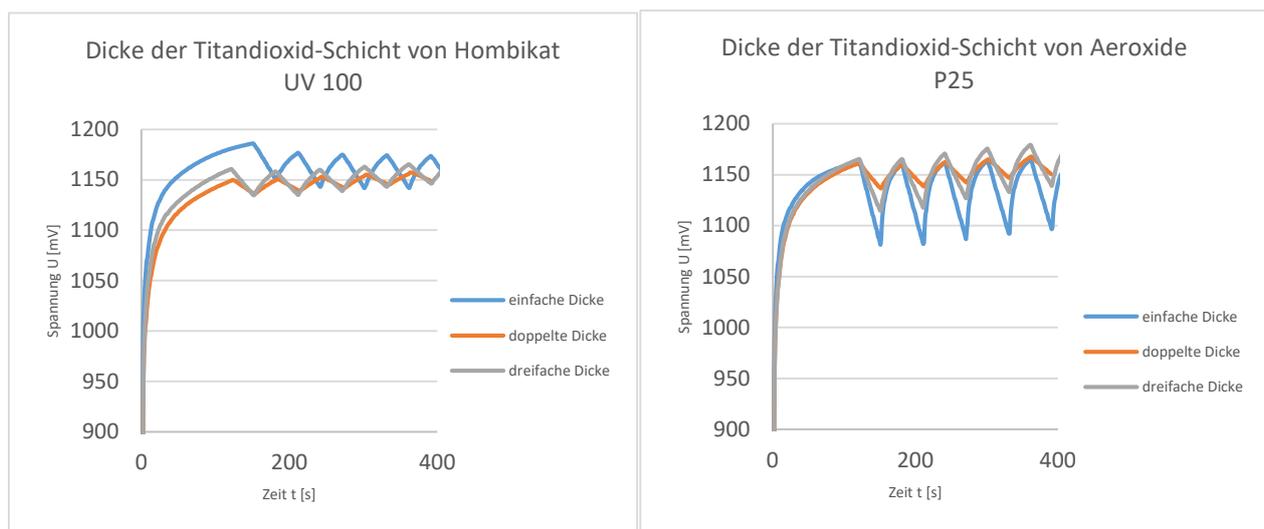
Insgesamt konnte das Ziel der Optimierung des Sinterprozesses erreicht werden. Die Sinterzeit konnte auf 5 Min. und auf eine Temperatur von 150°C reduziert werden, was optimal für den Einsatz in der Schule ist. Die Zelleistung mit der so gesinterten Photoelektrode reicht aus, um bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe einen empfindlichen Motor zu bewegen. Der „Wundermotor“ der Firma LEMO-Solar hat eine Anlaufspannung von 80 mV bei einem Leerlaufstrom vom 1,5 mA. Bei der ungesinterten Photoelektrode lief der Motor lediglich eine Viertelumdrehung, wohingegen der Motor

bei Einsatz einer gesinterten Photoelektrode mit der höheren Zelleistung der Motor bis zu 20 s betrieben werden konnte.

### 4.3.2.2 Auftragstechnik

#### 4.3.2.2.1 Schichtdicken

Für eine weitere Optimierung der Titandioxid-Photoelektrode wurde das Ziel gesetzt, zu untersuchen, inwiefern alternative Auftragstechniken zu besseren Messergebnissen führen könnten. Das Rakelverfahren gibt durch die beiden Klebefilmstreifen eine definierte Dicke der Titandioxid-Schicht vor. Eine höhere Schichtdicke könnte durch den höheren Stoffanteil dazu führen, dass bei Belichtung auch mehr Elektron-Loch-Paare entstehen. Andererseits wird durch die größere Dicke nicht zwangsläufig die Oberfläche vergrößert, sodass nicht mehr Belichtungsfläche vorliegt. Auch steigt mit zunehmender Dicke die Wahrscheinlichkeit der Rekombination [164]. Zur Untersuchung dieses Aspekts wurden je vier Messreihen mit der verschiedenen Dicken aller vier Titandioxid-Sorten durchgeführt. Hierfür wurde die einfache, doppelte und dreifache tesa®-Schicht als Abstandshalter verwendet, um bei Rakelverfahren verschiedene Schichtdicken zu erreichen.



**Graphik 13: Spannungsmessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen mit Photoelektroden verschiedener Sinterdauern in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe (die y-Achse beginnt für eine bessere Übersicht bei 900 mV).**

In Graph. 13 sind die Spannungsmessungen der besten Messreihen mit Hombikat UV100 und Aeroxide P25 gegenübergestellt. Die Messergebnisse mit Hombikat-Photoelektroden zeigen deutlich, dass bei einer einfachen Schichtdicke höhere Maxima erzielt werden können. Wohingegen beim P25 die höchsten Maxima mit Photoelektroden mit dreifacher Schichtdicke erreicht werden. Allerdings sind die Response-Geschwindigkeiten bei den Photoelektroden mit der einfachen Dicke besser, sodass bei dieser die Intervallmessung den klarer erkennbaren Kurvenverlauf ergibt. In Hinblick auf die Kurvenverläufe ist die mehrfache Beschichtung der Photoelektroden somit unnötig, da die ermittelten Werte für Spannung und Stromstärke nahelegen, dass durch die vergrößerte Schichtdicke keine Verbesserung möglich ist.

#### 4.3.2.2 Rakeln vs. Spincoating

Zur weiteren Optimierung der photogalvanischen Aufbauten wurden Vergleichsmessungen mit gerakelten und gspincoaten Photoelektroden durchgeführt. Zum Spincoaten wurde leitfähiges Glas mit quadratischen Grundmaßen verwendet, damit die Platten bei der schnellen Rotation nicht durch Eigenwucht von der sich drehenden Basis fliegen. Auch die gerakelten Vergleichsproben wurden mit der quadratischen Glasgrundfläche hergestellt. Als Spincoater wurde ein Winkelschleifer verwendet. An dieser Stelle soll die Methode des Spincoating-Verfahrens ausführlich vorgestellt werden.

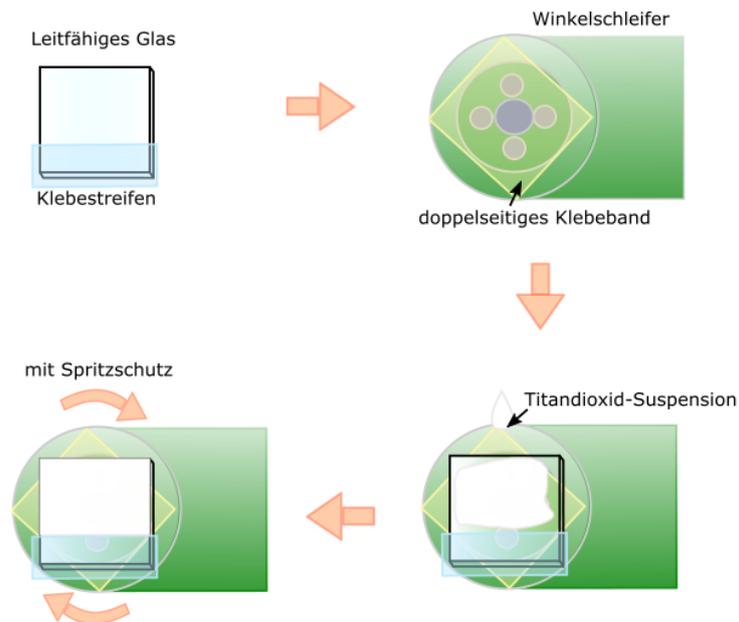


Abbildung 49: Das Spincoating-Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-Photoelektroden.

Für das Spincoating-Verfahren (Abb. 49) wird eine Seite eines leitfähigen Glases mit quadratischer Grundfläche (3,5 x 3,5 cm) durch einen Klebefilmstreifen abgeklebt. Wie auch beim Rakelverfahren schützt der Klebefilm die Kontaktstelle, an der im Zellaufbau die Krokodilklemme angeklemt werden kann. Als Spincoater wird ein Winkelschleifer präpariert, in dem der Drehkopf mit einem doppelseitigen Klebeband beklebt wird. Auf dieses wird im nächsten Schritt das leitfähige Glas mit der leitfähigen Seite nach oben fest angedrückt. Anschließend wird die Titandioxid-Suspension mit einer Pipette großflächig auf das Glas verteilt, sodass dieses komplett bedeckt ist. Als Spritzschutz wird der abgeschnittene Boden einer PET-Flasche verwendet und über den Drehkopf gestülpt. Der Winkelschleifer wird dann für 10 s auf niedrigster Stufe (3000 U/min) angeschaltet. Danach kann der Spritzschutz entfernt und die Titandioxid-Photoelektrode zum Trocknen abgenommen werden. Das Sinterverfahren erfolgt im Anschluss wie bereits beschrieben.

Maxima der Einzelmessungen	Spannungsmaximum U [mV] Rakeln	Stromstärkemaximum I [mA] Rakeln	Spannungsmaximum U [mV] Spincoating	Stromstärkemaximum I [mA] Spincoating
E1	713	0,5	702	0,4
E2	618	0,3	528	0,2
E3	648	0,4	300	0,4
E4	652	0,3	623	0,2
E5	770	0,3	656	0,1
<b>Durchschnittswert</b>	<b>680,2</b>	<b>0,36</b>	<b>561,8</b>	<b>0,26</b>

Tabelle 21: Spannungsmaxima und Stromstärkemaxima der Vermessung von gerakelten und gspincoateten Photoelektroden (1-TZ, UV-Taschenlampe).

In beiden Fällen wurde eine P25-Suspension zum Beschichten verwendet. Die gesinterten Photoelektroden wurden anschließend in der 1-Topfzelle vermessen, vgl. Tab. 21. Die Messergebnisse verdeutlichen, dass das Spincoating nicht als alternatives Herstellungsverfahren zum Rakeln in Frage kommt. Die Spannungswerte der gespincoateten Titandioxid-Photoelektrode sind im Durchschnitt ca. 100 mV niedriger als bei der gerakelten Photoelektrode. Auch die Stromstärkewerte fallen beim Spincoating durchschnittlich um 0,1 mA niedriger aus. Aufgrund der Resultate ist das Spincoating keine Alternative zum Rakelverfahren. Zur besseren Vergleichbarkeit hätte jedoch für die Photoelektroden die Masse des aufgetragenen Titandioxids ermittelt werden, was in dieser Arbeit aber nicht weiterverfolgt wurde.

### 4.3.3 Oberflächen-Untersuchungen der Titandioxid-Photoelektroden

Mithilfe eines Lichtmikroskops und eines Rasterelektronenmikroskops (REM) wurden die Photoelektroden der vier verschiedenen Titandioxid-Sorten in Hinblick auf die Oberflächenbeschaffenheit untersucht. Das Ziel der Untersuchung war es, die Oberflächenbeschaffenheit der vier Sorten miteinander zu vergleichen, um in Folge Rückschlüsse auf mögliche Interaktionen der Titandioxid-Oberfläche mit Farbstoffen im Photosensibilisierungsprozess treffen zu können. Für beide Untersuchungsmethoden wurden dieselben Photoelektroden verwendet, die in gleicher Weise (30 g Titandioxid in 12 mL verdünnte Salpetersäure) durch das Rakel-Verfahren hergestellt wurden. Anschließend wurden die Photoelektroden bei 400°C für eine Stunde im Muffelofen gesintert. Die Lichtmikroskop-Aufnahmen wurden im Arbeitskreis Chassé an der Universität Tübingen an einem BH2-Mikroskop von Olympus Deutschland (mit digitaler Kamera nachgerüstet) gemacht. Die REM-Aufnahmen erfolgten im selbigen Arbeitskreis mit dem HITACHI SU8030 sowie einem Bruker Nano EDX.

#### 4.3.3.1 Lichtmikroskop-Aufnahmen

Vor den REM-Aufnahmen wurden die Photoelektroden unter dem Lichtmikroskop untersucht, wobei die Mitte der Titandioxid-Schicht auf dem leitfähigen Glas als Ausschnitt gewählt wurde. Von allen Vergrößerungsstufen (50x, 100x und 500x Vergrößerung) wurden Hell- und Dunkelfeld-Aufnahmen gemacht, die in Tab. 22 zusammengefasst sind.

Name [nm]	Aeroxide P25 <21nm	Aeroxide P90 <14nm	Hombikat UV 100 <10nm	Hombikat XXS100 <7nm
50x Mitte Hellfeld				
50x Mitte Dunkelfeld				
100x Mitte Hellfeld				

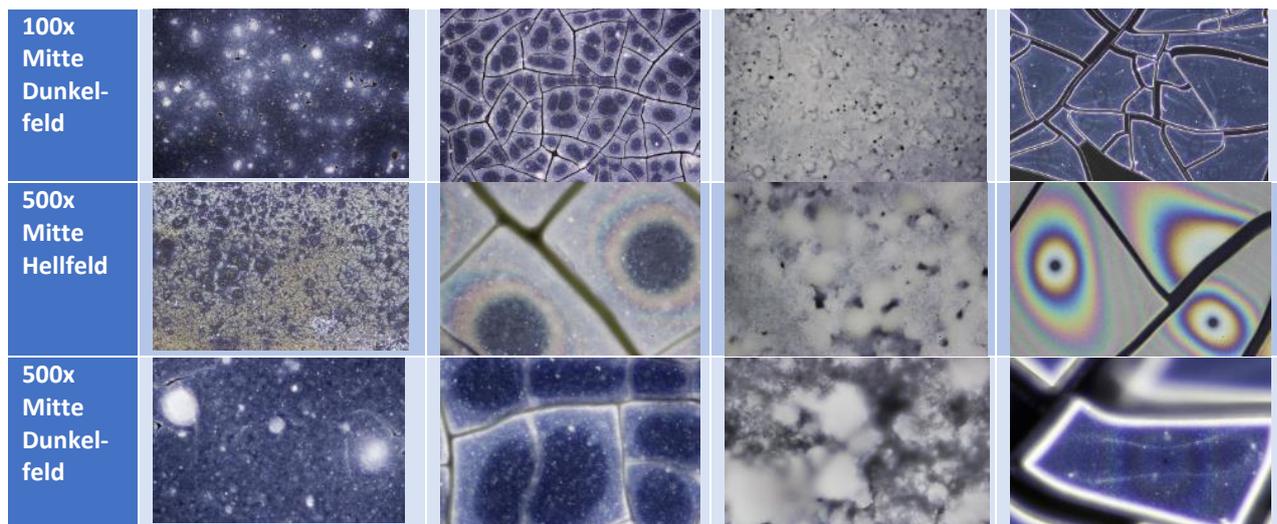


Tabelle 22: Zusammenfassung der Lichtmikroskop-Aufnahmen in 50x, 100x und 500x Vergrößerung.

Beim Vergleich der Aufnahmen fällt auf, dass das Hombikat UV100 mit der zweitkleinsten durchschnittlichen Primärpartikelgröße große Agglomerate bildet, die sich wiederum zu einer mesoporösen schwammartigen Struktur verbinden. Dabei lassen sich die Agglomerate in den Aufnahmen mit einer 500x Vergrößerung sehr gut erkennen. Die Oberfläche von P25 ist dagegen

homogen und nur vereinzelt lassen sich Risse erkennen. Dennoch sind einzelne „Körner“ beobachtbar, die sich von der glatten Oberfläche abzuheben scheinen. Mit dem Lichtmikroskop der Didaktik der Chemie an der Bergischen Universität Wuppertal (Keyence VHD-1000X) wurde bei 1000x Vergrößerung ein Höhenprofil angelegt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass sich das anvisierte „Korn“ wie ein Berg von der restlichen Fläche abhebt (Abb. 50). Inwiefern es sich dabei um Titandioxid-Nanopartikel-Cluster oder um andere Teilchen handeln könnte, sollte dann durch ein EDX-Spektrum (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) untersucht werden. Überraschend ist der große Unterschied zwischen den Lichtmikroskop-Aufnahmen der Photoelektroden P25 und P90. Die Oberfläche von P90 ist durch zahlreiche Spannungsrisse gebrochen. Hier ist es möglich, dass die einzelnen Fragmente keinen Kontakt zueinander haben, sondern nur über das leitfähige Glas elektronisch verbunden sind. Dass die Oberfläche komplett gerissen ist, hängt mit der hohen Packungsdichte und Ordnung des Titandioxids zusammen. Noch deutlicher sind die Risse im Hombikat XXS100. Die Titandioxid-Schicht vom XXS100 haftet nicht auf der leitfähigen Oberfläche, sodass einzelne Fragmente leicht abheben. Auch hier hängen die Spannungsrisse mit der hohen Packungsdichte und Ordnung zusammen: Die glatten Bruchränder belegen das. Dass nur in der Mitte der Fragmente Kontakt zum leitfähigen Glas besteht, lässt sich an der schillernden Reflektion im Hellfeld erkennen.

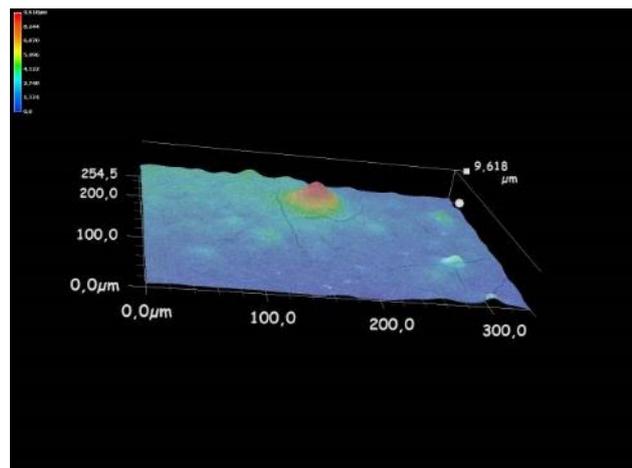


Abbildung 50: Höhenprofil einer Photoelektrode mit P25.

Die Oberfläche von P90 ist durch zahlreiche Spannungsrisse gebrochen. Hier ist es möglich, dass die einzelnen Fragmente keinen Kontakt zueinander haben, sondern nur über das leitfähige Glas elektronisch verbunden sind. Dass die Oberfläche komplett gerissen ist, hängt mit der hohen Packungsdichte und Ordnung des Titandioxids zusammen. Noch deutlicher sind die Risse im Hombikat XXS100. Die Titandioxid-Schicht vom XXS100 haftet nicht auf der leitfähigen Oberfläche, sodass einzelne Fragmente leicht abheben. Auch hier hängen die Spannungsrisse mit der hohen Packungsdichte und Ordnung zusammen: Die glatten Bruchränder belegen das. Dass nur in der Mitte der Fragmente Kontakt zum leitfähigen Glas besteht, lässt sich an der schillernden Reflektion im Hellfeld erkennen.

Allgemein lässt sich durch die Lichtmikroskop-Aufnahmen feststellen: Je kleiner die durchschnittliche Primärpartikelgröße ist, desto dichter ist die Packung. Abweichend von diesem Verhalten zeigt sich das Hombikat UV 100, das trotz geringer Primärpartikelgröße große Agglomerate bildet.

### 4.3.3.2 REM-Aufnahmen

Die REM-Aufnahmen aller Titandioxid-Sorten zeigen die Porosität der Titandioxid-Schicht, die durch das Zusammenballen der Nanopartikel zu Agglomeraten und das Teilverschmelzen beim Sintern entsteht. Zwischen den Sorten bestehen aber große Unterschiede, hinsichtlich der Größe der Poren.

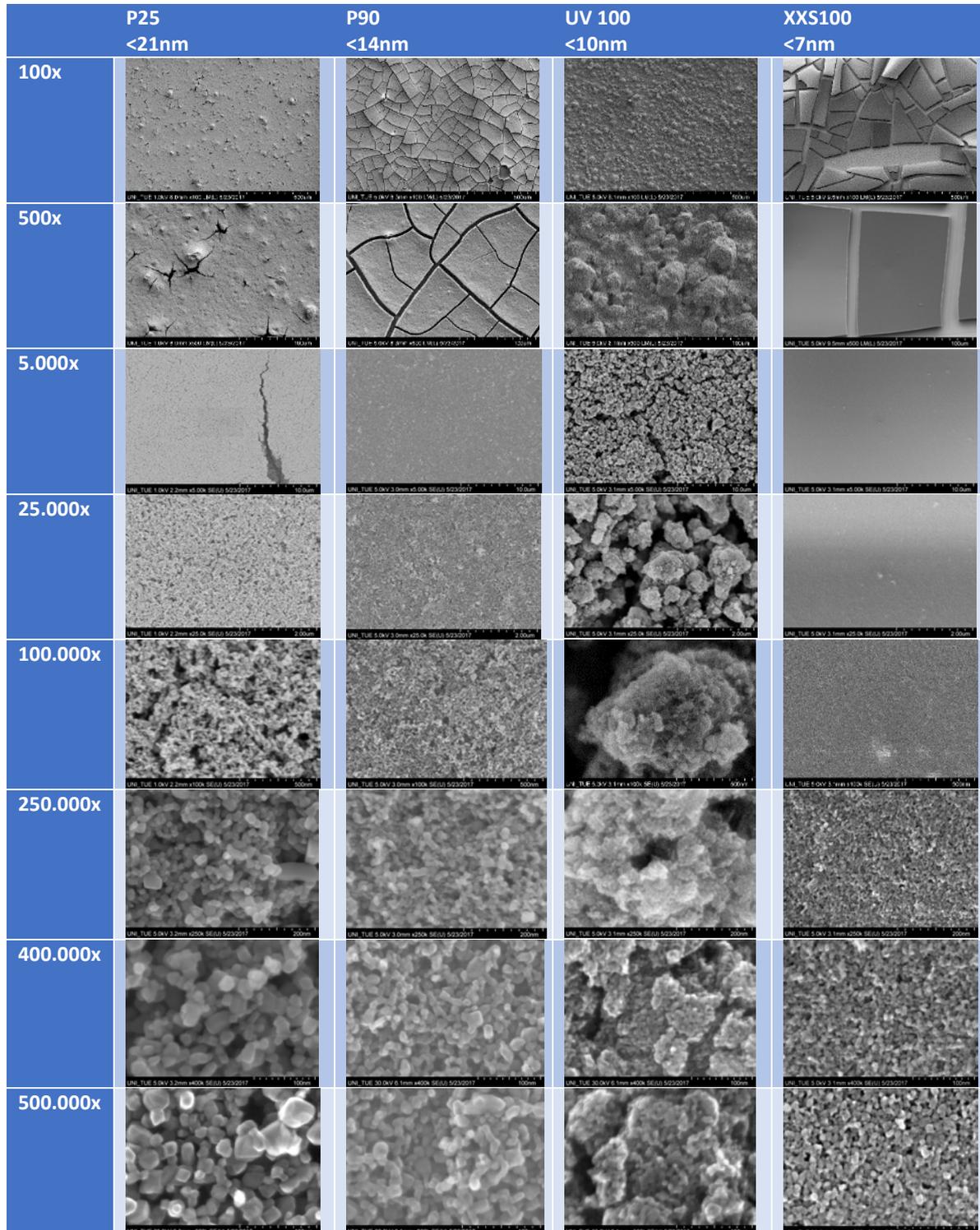
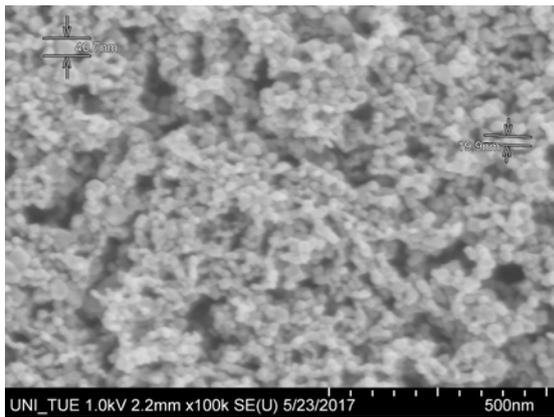


Tabelle 23: Zusammenfassung der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der vier Titandioxid-Sorten.



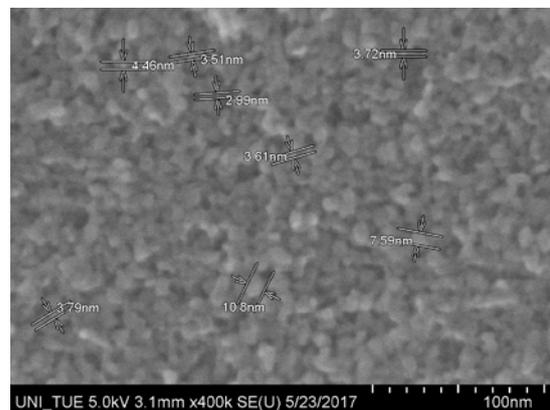
**Abbildung 51: REM-Aufnahme einer Photoelektrode mit P25 bei 100.000x Vergrößerung.**

Wie auch bei den Lichtmikroskop-Aufnahmen sticht das Hombikat UV100 deutlich hervor: Die einzelnen Cluster der Schwammstruktur lassen sich bereits bei einer Vergrößerung von 5000x voneinander unterscheiden. Bei den Aeroxiden P25 und P90 sind die Cluster wiederum erst bei 100.000x Vergrößerung erkennbar. Jedoch weisen alle eine hohe Porosität der Oberfläche auf, in der sich zahlreiche Zwischenräume in der Schicht gebildet haben. Die Porosität begünstigt auf der einen Seite aufgrund einer vergrößerten Oberfläche die Absorption von UV-Licht bei Belichtung und auf der anderen Seite bietet sie mehr Möglichkeiten zu Wechselwirkungen der Farbstoff-

Molekülen für die Photosensibilisierung der Photoelektrode. Die einzelnen Nanopartikel können aber optisch noch voneinander abgegrenzt wahrgenommen werden. Für einen Eindruck über die Primärpartikelgröße der Titandioxidsorte P25 wurden mithilfe des Mikroskops die Nanopartikel vermessen (Abb. 51). Für eine gesicherte Aussage, inwiefern es sich um einen Nanopartikel oder einen Cluster handelt, müsste eine Aufnahme mit einer höheren Auflösung erfolgen.

Bei einer Vergrößerung von 100.000 wurde beim Hombikat UV100 ein Cluster bildfüllend aufgenommen: Die Größe der Cluster dieser Sorte bewegt sich somit im unteren  $\mu\text{m}$ -Bereich. Die einzelnen Nanopartikel können nicht mehr voneinander abgegrenzt werden. Auch bei den weiteren Vergrößerungsstufen wird deutlich, dass bei den Aeroxiden in den Clustern die einzelnen Partikel zu erkennen sind.

Das Hombikat XXS dagegen weist bei allen Vergrößerungsstufen keine deutliche Clusterbildung auf, sodass bei höchstmöglicher Vergrößerung (400.000x) die einzelnen Nanopartikel sichtbar getrennt voneinander vorliegen (Abb. 52). Dadurch, dass die Hombikat XXS100-Schicht sich nicht mit der Oberfläche des leitfähigen Glases verbindet, entstehen Wechselwirkungen mit dem REM. Die Striche, die auf der REM-Aufnahme einiger Bilder (5.000x, 10.000x) zu erkennen sind, ergeben sich möglicherweise durch die Aufladung einzelner Titandioxid-Fragmente. Bei der Vermessung der Primärpartikel von Hombikat XXS wird deutlich, dass der Durchschnitt wie vom Hersteller angegeben bei unter 7 nm liegt. In diesem Fall gilt ebenso, dass für eine bessere Auflösung der Aufnahme eine sensibleres REM benötigt werden würde.



**Abbildung 52: REM-Aufnahme einer Photoelektrode mit Hombikat XXS100 bei 400.000x Vergrößerung.**

Neben den REM-Aufnahmen wurde in diesem Zuge zusätzlich ein EDX-Spektrum von der P25-Photoelektrode gemacht (Abb. 53). Wie bereits oben beschrieben, weist die Oberfläche von P25 einzelne sich abgrenzende „Körner“ auf. Ob es sich bei diesen um hervorstehende Titandioxid-Cluster oder Metalloxid-Zusammenschlüsse anderer Art handelt, sollte durch eine Elementaranalyse mit einem EDX-Spektrums erfolgen.

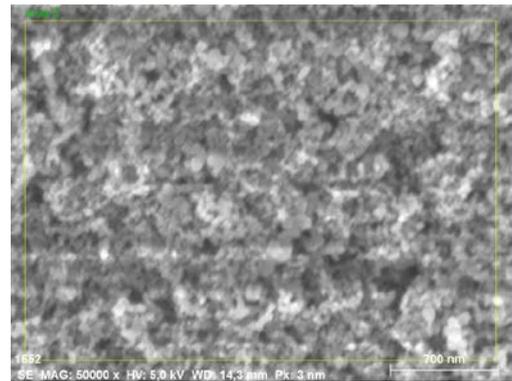
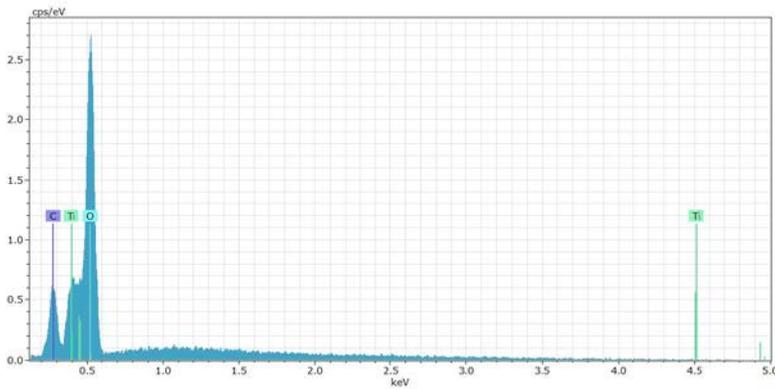
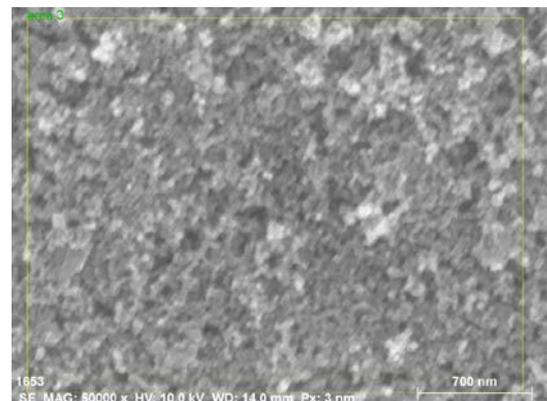
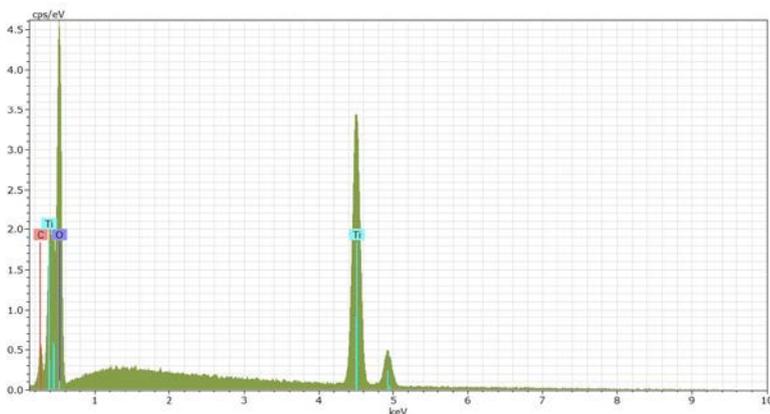


Abbildung 53: Die EDX-Spektren von Area 2 (oben) aus einem „Korn“ und Area 3 (unten) aus der Ebene.



Für einen direkten Vergleich wurde von zwei unterschiedlichen Ausschnitten der Titandioxid-Schicht einer Photoelektrode ein EDX-Spektrum gemacht: Die Area 2 befindet sich in einem „Korn“, wohingegen das Spektrum für Area 3 aus einer glatten Ebene der Photoelektrode umgesetzt wurde. Da quantitative Aussagen aus EDX-Spektren nur schwer getroffen werden können, soll hier nur die qualitative Elementaranalyse im Fokus stehen. Insbesondere sind Aussagen zu Elementen mit einer niedrigeren Ordnungszahl als Natrium (in diesem Fall Sauerstoff und Stickstoff) kaum abzuschätzen [165]. In beiden EDX-Spektren ist zu erkennen, dass mit der Peakverteilung die Elemente Titan, Sauerstoff und Kohlenstoff ermittelt werden konnten. Der Kohlenstoff-Peak ist damit zu begründen, dass die Photoelektroden nicht in einer sterilen Atmosphäre hergestellt worden sind und kann aus diesem Grund vernachlässigt werden. Die Ermittlung von Titan- und Sauerstoffatomen belegt dagegen eindeutig, dass die Beschichtung auf dem leitfähigen Glas tatsächlich aus Titandioxid besteht und es sich bei den Körnern somit auch um Titandioxid-Cluster handelt.

## 4.4 Photosensibilisierung

### 4.4.1 Photosensibilisatoren für den Einsatz in der Schule

Bereits von Michael Grätzel selbst waren die Anthocyane als Photosensibilisatoren für den Schulunterricht vorgeschlagen worden [46]. Die wasserlöslichen Pflanzenfarbstoffe befinden sich in roten Früchten sowie roten oder blauen Blättern von Blumen und Pflanzen. In der Natur sind die knalligen roten, blauen oder violetten Farben ein Lockmittel für Insekten, um sie zur Bestäubung der Pflanzen anzuziehen. Eine Übersicht über die verschiedenen Untergruppen der Anthocyane und deren Vorkommen gibt Tab. 24. Das Grundgerüst zeigt, dass die Anthocyane Derivate des 2-

Phenylbenzopyrans sind und zur Gruppe der Flavonoide gezählt werden [166]. Durch ihre polaren funktionellen Gruppen sind die Glycoside der Anthocyanidine ausgezeichnet wasserlöslich.

Naturfarbstoff	Vorkommen
<b>Pelargonidin</b> R <sub>1</sub> = H, R <sub>3</sub> = H, λ <sub>max</sub> = 520 nm	Dahlie, Salbei, Geranien (Pelargonien)
<b>Cyanidin</b> R <sub>1</sub> = OH, R <sub>3</sub> = H, λ <sub>max</sub> = 535 nm	Kornblume, rote Rose, Pflaume, Klatschmohn, Holunderbeeren, Radieschen, Himbeeren
<b>Delphinidin</b> R <sub>1</sub> = OH, R <sub>3</sub> = OH, λ <sub>max</sub> = 544 nm	Rittersporn, violette Stiefmütterchen
<b>Phäonidin</b> R <sub>1</sub> = OCH <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> = H, λ <sub>max</sub> = 532 nm	Rote Johannisbeere, Pfingstrose
<b>Petunidin</b> R <sub>1</sub> = OCH <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> = OH, λ <sub>max</sub> = 543 nm	Petunie, Rotkohl
<b>Malvidin</b> R <sub>1</sub> = OCH <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> = OCH <sub>3</sub> , λ <sub>max</sub> = 542 nm	Malve, blaue Weintraube, Rotwein

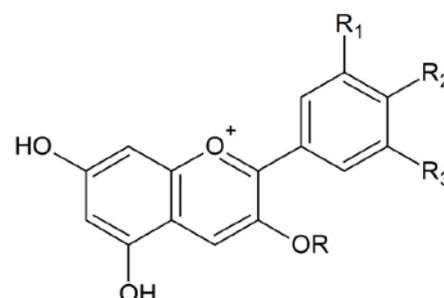


Abbildung 54: Anthocyanidingerüst mit R<sub>2</sub> = OH.

Tabelle 24: Die Anthocyane und ihr natürliches Vorkommen [167].

Dabei ist insbesondere der Himbeersaft zu einem wirksamen und seit Jahren etablierten Photosensibilisator in der Umsetzung der „Grätzel-Zelle“ als Schulexperiment geworden. Für einen Einsatz als Photosensibilisator bringt der Farbstoff die energetischen und strukturellen Voraussetzungen mit, um als „Lichtantenne“ für das Titandioxid zu agieren. Auch wenn anhand des in Himbeeren enthaltene Cyanidins die fachlichen Erläuterungen in Kap. 2.1.6 vorgenommen wurden, sollen an dieser Stelle die Voraussetzungen näher ausgeführt werden. Im Himbeersaft ist ein Gemisch verschiedener Anthocyanfarbstoffe enthalten, da aber das Cyanidin den größten Teil ausmacht, erfolgt an diesem ein näherungsweise Vergleich. Auf energetischer Ebene ist es entscheidend, dass das LUMO energetisch höher liegt als das Leitungsband des Titandioxids. Bei den Anthocyanen ist dies der Fall: Während bei Titandioxid das Leitungsband bei -5,75 eV liegt, ist das LUMO von Cyanidin bei -3,39 eV (Vermessen in ethanolischer Lösung) [168]. Wenn bei Bestrahlung mit farbigem Licht im Farbstoff-Molekül Elektronen vom HOMO ins LUMO angehoben werden, können diese vom LUMO ins Leitungsband des Titandioxids injiziert werden.

Des Weiteren muss der Abstand zwischen HOMO und LUMO des Farbstoff-Moleküls kleiner sein als die Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband des Titandioxids. Da alle verwendeten Farbstoffe eine sichtliche Farbigkeit besitzen, kann davon ausgegangen werden, dass der Abstand so gering ist, dass farbiges Licht absorbiert wird. Beim Cyanidin beträgt der berechnete Abstand mit den obigen Angaben zu HOMO und LUMO 2,79 eV, sodass eine Wellenlänge von circa 444 nm, also blaues Licht, vom Cyanidin bevorzugt absorbiert werden müsste, vgl. Abb. 55. Von der Himbeersaftlösung, die zur Photosensibilisierung genutzt wird, wurde ein Absorptionsspektrum (Abb. 56) gemacht.



Abbildung 55: Energiediagramm für Titandioxid und Cyanidin.

Beim Cyanidin beträgt der berechnete Abstand mit den obigen Angaben zu HOMO und LUMO 2,79 eV, sodass eine Wellenlänge von circa 444 nm, also blaues Licht, vom Cyanidin bevorzugt absorbiert werden müsste, vgl. Abb. 55. Von der Himbeersaftlösung, die zur Photosensibilisierung genutzt wird, wurde ein Absorptionsspektrum (Abb. 56) gemacht.

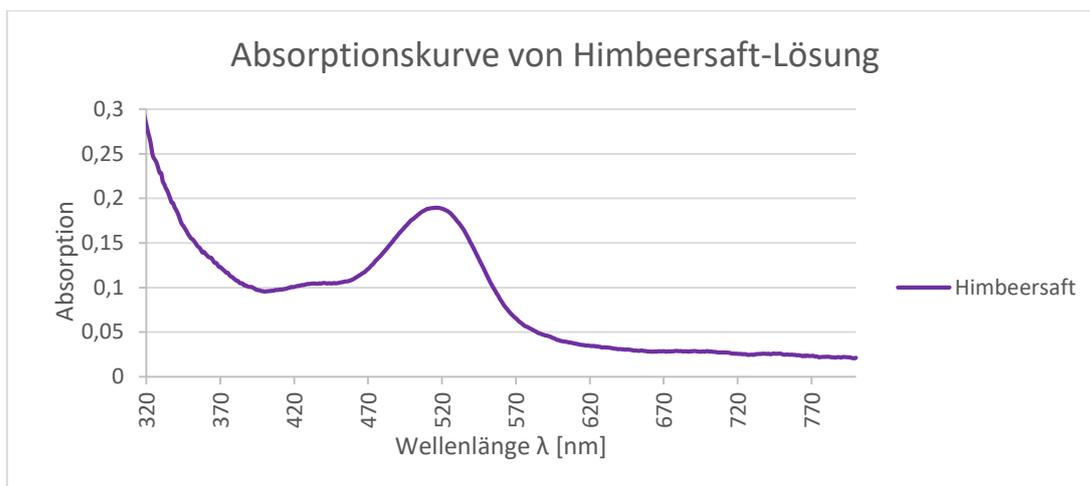


Abbildung 56: Absorptionskurve von Himbeersaft-Lösung (UV/VIS-Spektrometer, Jasco V730).

Im Gegensatz zu dem errechneten Absorptionsmaximum im blauen Bereich des sichtbaren Lichts, liegt das Maximum der Absorptionskurve bei 520 nm, das heißt bei grünem Licht. Dieses Absorptionsmaximum deckt sich mit dem satten roten Farbeindruck der Lösung. Der Abstand zwischen HOMO und LUMO entspricht nicht dem Absorptionsmaximum der verwendeten Farblösung, sondern hängt mit den unterschiedlichen Lösemitteln zusammen. Für die Aufnahme des Absorptionsspektrums wurde eine wässrige Lösung von Himbeersaft<sup>27</sup> verwendet. Dagegen wurde zur Ermittlung von HOMO und LUMO eine ethanolische Lösung verwendet.

Des Weiteren ist von El Kouari et al. am Beispiel der Anthocyane festgestellt worden, dass die kalkulierte Absorptionskurve sowie die Absorptionsmaxima nicht mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen. Das Absorptionsmaximum ist in der Regel circa 40 nm höher als das berechnete und somit zu höheren Wellenlängen verschoben. Es wird davon ausgegangen, dass die quantenchemischen Berechnungen die Wechselwirkungen und Polaritäten zwischen Lösung und Molekül nicht mitberechnet werden und dadurch die experimentellen Ergebnisse abweichen [169].

Das Cyanidin und auch das Delphinidin eignen sich aufgrund ihrer strukturellen Voraussetzungen ausgezeichnet als Photosensibilisatoren, denn über zwei vicinale Hydroxy-Gruppen am Phenyl-Substituent kann das Farbstoff-Molekül sich an die Titandioxidoberfläche binden (Abb. 57). Unter Abspaltung von Wassermolekülen entsteht ein Chelat-Komplex zwischen dem Farbstoffmolekül und dem Titanatom an der Oberfläche [46]. Über diese Bindungen kann der Elektronentransport nach Anregung des Farbstoffmoleküls durch sichtbares Licht erfolgen. Gleichzeitig führen die Bindungen zum Titandioxid auch zu einer Veränderung in der Struktur der Chromophore. Optisch erscheint die sensibilisierte Photoelektrode im Gegensatz zum roten Himbeersaft in einem tiefen Violett, was mit der veränderten Struktur der Chromophors zusammenhängt. Die strukturelle Veränderung wiederum führt zu einer Verschiebung der Absorptionsmaxima zu längeren Wellenlängen.

<sup>27</sup> Für die Versuchsvorschrift, siehe Anhang S. 308 ff.

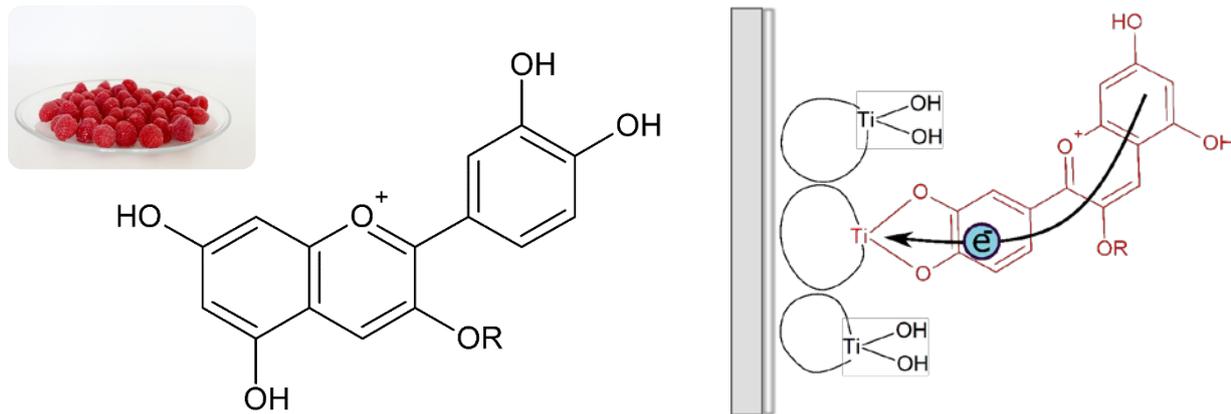
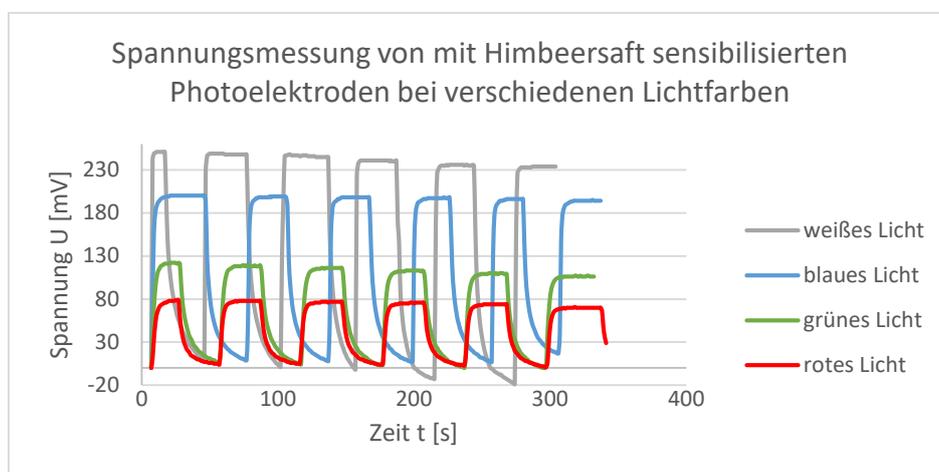


Abbildung 57: Cyanidin-Molekül (links), rechts: das Cyanidin-Molekül geht eine Verbindung mit der Titandioxidoberfläche ein.

Neben den energetischen und strukturellen Voraussetzungen müssen Farbstoffe für die Photosensibilisierung in der Schule weitere Eigenschaften mitbringen. Erstens muss der Farbstoff ungiftig oder als Gefahrstoff deklariert sein, sodass Schüler\*innen mit ihm arbeiten können. Im besten Fall handelt es sich zweitens um einen Farbstoff, der kostengünstig zu erwerben ist. Alternativ sollte er in kurzer Zeit und mit einfachen Methoden nutzbar gemacht werden können oder als Reinstoff im schulüblichen finanziellen Rahmen erhältlich sein. Drittens ist es wichtig, dass der Farbstoff wasserlöslich ist oder sich in anderen für Schülerexperimente gestattete Lösemitteln löst.

Als Grundlage für die Vermessung weiterer Farbstoffe wurden zunächst Photoelektroden mit Himbeersaft sensibilisiert und vermessen. Die Vergleichbarkeit mit Messungen, die bereits von Bohrmann-Linde angefertigt wurden, besteht nicht, da einerseits andere Lichtquellen eingesetzt wurden und andererseits die Titandioxid-Sorte verändert wurde. In folgend beschriebenen Messungen wurden P25-Photoelektroden verwendet und die Messungen in der 1-Topfzelle mit 15 cm Abstand zwischen Lichtquelle und Küvette durchgeführt. Als Lichtquelle wurde die X-Tactical 105 eingesetzt. In Graph. 14 ist die beste Messreihe der mit Himbeersaft sensibilisierten Photoelektrode aufgetragen. Bei allen Lichtfarben lässt sich deutlich erkennen, dass die Photosensibilisierung erfolgreich war. Im Gegensatz zur weißen Photoelektrode lassen sich deutliche Kurvenverläufe selbst bei Bestrahlung mit dem energiearmen roten Licht erkennen. Dabei sind bei allen vier Kurven die Response-Geschwindigkeiten sehr gut, denn die Spannungswerte nähern sich bei Abdunklung rapide der Nulllinie an.



Graphik 14: Spannungsmessungen von photosensibilisierten Photoelektroden (Himbeer) bei Bestrahlung mit rotem, grünem, blauem und weißem Licht.

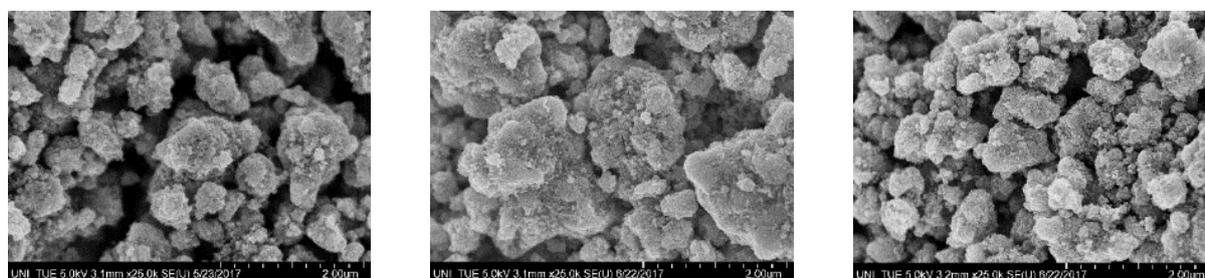
Die Photoelektrode ist sensibel für das sichtbare Lichtspektrum und die Zelle kann auch Wellenlängenbereiche geringerer Lichtenergie (rotes Licht) in elektrische Energie umwandeln. Im Vergleich mit der weißen, unsensibilisierten Titandioxid-Photoelektrode, bei der die Bestrahlung mit rotem oder grünem Licht eine kaum messbare Spannung ergibt (Kap. 4.2), ist bei der mit Himbeersaft sensibilisierten Photoelektrode mit rotem Licht ein durchschnittliches Spannungsmaximum von 77,5 mV und mit grünem Licht 101,5 mV messbar.

Durchschnittliches Spannungsmaximum U [mV]/ $\Delta$ U [mV]	Weißer Titandioxid-Photoelektrode	Himbeersaft-Titandioxid-Photoelektrode
Rotes Licht	2/-	77,5/63,4
Grünes Licht	-/-	101,5/86,4
Blaues Licht	31/15,4	177/165
Weißes Licht	64/44,4	249,5/244,4

**Tabelle 25: Durchschnittliche Werte der Vermessung von unsensibilisierter und sensibilisierter Photoelektroden im Vergleich (- = nicht messbar).**

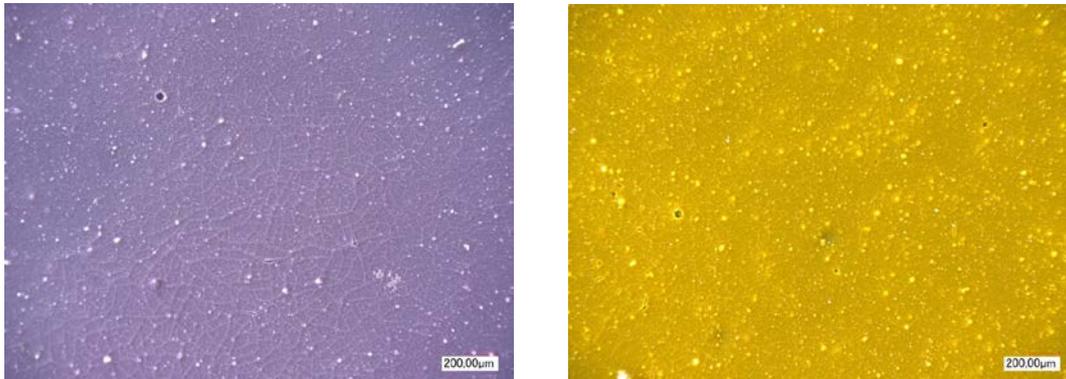
Auch wenn bei der unsensibilisierten Photoelektrode bei Bestrahlung mit weißem oder blauem Licht eine Spannungskurve aufgenommen werden konnte, sind die Werte nach der Photosensibilisierung deutlich höher. Mit blauem Licht werden bis zu 177 mV erreicht und mit weißem Licht bis zu 249,5 mV. Diese Werte dienen als Grundlage für die folgenden Untersuchungen von Farbstoffen, die Absorptionsmaxima in anderen Bereichen des sichtbaren Lichts haben.

Abschließend wurden von den photosensibilisierten Photoelektroden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen gemacht. Das Ziel war es, einen Eindruck von der Belegung der Titandioxid-Oberfläche mit den Farbstoff-Molekülen zu bekommen. In den Vorarbeiten waren REM-Aufnahmen von den photosensibilisierten Photoelektroden gemacht worden. Mithilfe der Aufnahmen war die Belegung des Titandioxids mit Farbstoffen als weiße „Käppchen“ auf den Agglomeraten beschrieben worden [113]. Für die neuen Aufnahmen wurde für eine Vergleichbarkeit der Aufnahmen die Titandioxid-Sorte Hombikat UV100 verwendet, die auch für die ersten REM-Aufnahmen eingesetzt worden war. Wie sich bei einer Gegenüberstellung der Aufnahmen einer unsensibilisierten und einer sensibilisierten Photoelektrode offenbart, lässt sich kein sichtlicher Unterschied zwischen den Oberflächen feststellen. Da in REM-Aufnahmen mit moderneren Geräten keine stofflichen Unterschiede wie zwischen Titandioxid und Farbstoff sichtbar gemacht werden können, könnten die sogenannten weißen „Käppchen“ durch Aufladungen an der Halbleiter-Oberfläche erklärbar sein.



**Abbildung 58: REM-Aufnahmen bei 25.000x Vergrößerung, Links: weiße, unsensibilisierte Photoelektrode, Mitte: Mit Himbeersaft sensibilisierte Photoelektrode, Rechts: Mit Crocin sensibilisierte Photoelektrode.**

Die REM-Aufnahmen von Photoelektroden-Oberflächen wurden auch mit anderen Photosensibilisatoren wiederholt, wobei in keinem Fall Unterschiede feststellbar waren (Abb. 58). Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf die anderen Aufnahmen nicht detailliert eingegangen.



**Abbildung 59: Lichtmikroskop-Aufnahmen bei 100x Vergrößerung (Keyence VHD-1000X), Links: Mit Himbeersaft sensibilisierte Photoelektrode, Rechts: Mit Crocin sensibilisierte Photoelektrode.**

Ein Eindruck von der Belegung der Titandioxid-Oberfläche mit dem Farbstoff auf makroskopischer Ebene gelingt durch die deutliche Färbung nach dem Vorgang der Sensibilisierung. Die Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop der Didaktik der Chemie an der Universität Wuppertal (Keyence VHD-1000X) verdeutlichen die gleichmäßige Einfärbung der Titandioxid-Photoelektroden (Abb. 59).

#### 4.4.2 Eigene Untersuchungen und Ergebnisse

Im Rahmen der Promotionsarbeit wurde aus zwei Gründen nach Alternativen zu den etablierten Anthocyanen als Photosensibilisatoren gesucht. Auf der einen Seite ist bei einer mit Himbeersaft sensibilisierten Photoelektrode bereits nach zehnmütiger Bestrahlung mit weißem Licht eine deutliche Degradation des Farbstoffs zu erkennen. Insbesondere in Gegenwart eines EDTA-Elektrolyten lässt sich eine beschleunigte Degradation beobachten.<sup>28</sup> Diese Beobachtung und der damit verbundene Zelleleistungsabfall konnten im Laufe der Untersuchungen mehrfach beobachtet werden. Auf der anderen Seite sollten Farbstoffe gefunden werden, die auch andere Bereiche des Spektrums des sichtbaren Lichts abdecken. In Kombination mit dem Himbeersaft könnte mit ihnen dann ein „Cocktail“ gemischt werden, der eine Photosensibilität gegenüber dem kompletten sichtbaren Lichtbereich ermöglicht. An dieser Stelle werden die untersuchten Farbstoffe und Farbstoffgemische (Crocine 4.4.2.1, Spirulina 4.4.2.2, Spinat 4.4.2.3) zunächst vorgestellt. Da Farbstoffe, wie in Kap. 2.1.6 erläutert, energetische und strukturelle Voraussetzungen für die Eignung als Photosensibilisatoren mitbringen müssen, werden sie zunächst dahingehend untersucht. Anschließend werden die Ergebnisse der Messreihen bei Bestrahlung mit verschiedenen Lichtquellen vorgestellt und mit denen vom Himbeersaft verglichen. In einem darauffolgenden umfassenden Vergleich der Farbstoffe/-gemische werden die Messergebnisse einander gegenübergestellt. Anschließend wird erläutert, welche Messergebnisse durch die Photosensibilisierung der Titandioxid-Photoelektroden mit einem „Cocktail“ erzielt werden konnten.

---

<sup>28</sup> Die Untersuchungsreihe wird in Kap. 5.2.1 ausführlich vorgestellt.

#### 4.4.2.1 Crocin

Als photostabilere Alternative zu den Anthocyanen wurde in einer Reihenuntersuchung von Lebensmittel-Farbstoffen und verschiedenen Gewürzen Safran entdeckt.<sup>29</sup> Wird die Titandioxid-Photoelektrode in eine wässrige Safran-Lösung gelegt, nimmt sie eine hellgelbe Farbe an, die sich durch die Behandlung mit Wasser nicht abwaschen lässt. Diese Einfärbung weist bei Bestrahlung mit

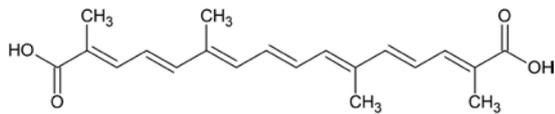


Abbildung 60: Strukturformel von Crocetin.

verschiedenen Lichtfarben eine Photosensibilisierung auf (Graph. 15). In Safranfäden sind zwei farbgebende Stoffe enthalten, das Crocin und das Crocetin [171]. Crocetin ist ein Carotinderivat und eine apocarotenoide Dicarbonsäure (Abb. 60). Der Farbstoff ist kaum wasserlöslich. Nur in Pyridin oder anderen

stark unpolaren Lösemitteln kann er gelöst werden, sodass er nicht als Farbstoff für die zur Photosensibilisierung verwendeten Farblösung in Frage kommt. Anhand der Strukturformel von Crocin (Abb. 61) lässt sich erkennen, dass es ebenso ein Carotinderivat ist, die Crocetinsäure. Diese ist eigentlich wasserunlöslich, allerdings sorgen die über Ester an das Derivat gebundenen Disaccharide (Gentiobiose) für die nötige Wasserlöslichkeit des Farbstoffs. Letztlich ist Crocin hauptursächlich für die Farbigekeit von Safranfäden, denn es ist ein orange-roter Feststoff, der in Wasser eine satt-orangene Lösung bildet [172].

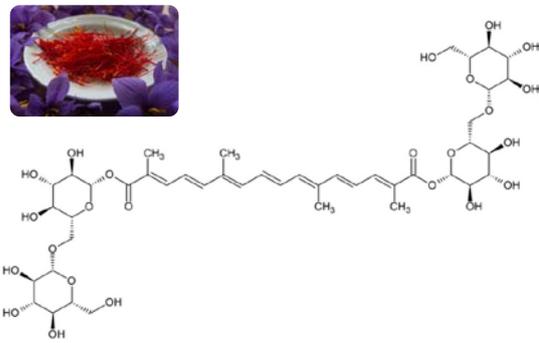


Abbildung 61: Strukturformel von Crocin.

Über die vielen Hydroxy-Gruppen der Zuckerreste könnte das Crocin zur Titandioxid-Oberfläche eine Bindung eingehen. Wie beim Cyanidin würden kovalente Bindungen über Sauerstoffbrücken aufgebaut werden können, die durch die Abspaltung von Wasser-Molekülen entstehen. Noch offen ist, wie dann der Elektronentransfer beim Crocin-Molekül erfolgt, obwohl sich das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem nicht auf die Zuckerreste ausdehnen kann und somit kein Bindungskontakt zwischen Titandioxid und delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem besteht. Vermutlich könnte, auch wenn das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem sich nicht auf die Glucosereste ausdehnt, eine hohe Flexibilität im Molekül dazu führen, dass sich dieses der Halbleiter-Oberfläche annähert. Eine hohe Zahl an Freiheitsgraden führt zu einer Vielzahl an Schwingungszuständen, über die eine Elektronenübertragung möglich ist, der sogenannte „Through Space“-Elektronentransfer [173]. Aus diesem Grund wird in der Literatur eher von einer Adsorption auf der Titandioxid-Oberfläche ohne kovalente Bindungen ausgegangen. Im Gegensatz zum Crocin erreicht das Crocetin, das über die beiden Carboxy-Gruppen an das Titandioxid bindet, daher deutlich höhere Effizienzen auf. Bei Crocetin erstreckt sich das  $\pi$ -Elektronensystem über das ganze Farbstoffmolekül, sodass der Elektronentransfer über mesomere Grenzstrukturen erfolgen kann. Crocin als Photosensibilisator wurde bereits im Kontext der DSSCs von Yamazaki et al. diskutiert, wobei keine Bezüge auf die chemische Struktur der Farbstoffe genommen wurde [174].

<sup>29</sup> Inhaltliche Teilaspekte dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht [170].

Vom energetischen Standpunkt aus, eignet sich Crocin mit einem HOMO bei -5,27 eV und einem LUMO bei -2,84 eV sehr gut für die Photosensibilisierung [175]. Mit einer Bandlücke von 2,43 eV, die niedriger als die des Titandioxids ist, liegt das Absorptionsmaximum im grünen Bereich des sichtbaren Lichts bei einer Wellenlänge von ca. 512 nm (Abb. 62). Wie bereits anhand des Cyanidins erläutert wurde, entsprechen die errechneten Energiezustände aber nicht der Maxima einer Absorptionskurve. Diese (Abb. 63) zeigt, dass sich das Absorptionsmaximum bei ca. 450 nm befindet und somit blaues Licht bevorzugt absorbiert wird. Wie auch beim Cyanidin entspricht die Absorptionskurve dem optischen Eindruck der Farblösung, denn sie erscheint in der Komplementärfarbe von blau. Die Absorptionskurve der Safran-Lösung gleicht in ihrem Verlauf und den Maxima der Crocin-Lösung. Dass sich die Intensitäten der beiden Kurven so stark unterscheiden, liegt in der unterschiedlichen Konzentration der Lösungen begründet. Wie auch beim Himbeersaft handelt es sich bei der Safran-Lösung um einen Naturstoff, wohingegen das Crocin als Reinstoff vorliegt und somit die Lösung in einer gewünschten Konzentration angesetzt werden kann.

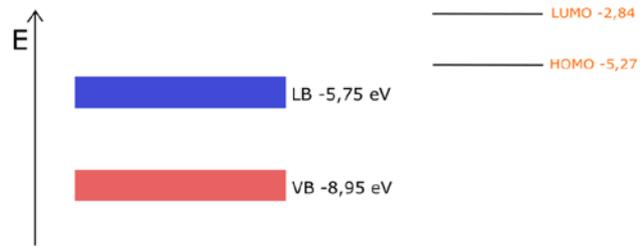


Abbildung 62: Energiediagramm für Titandioxid und Crocin.

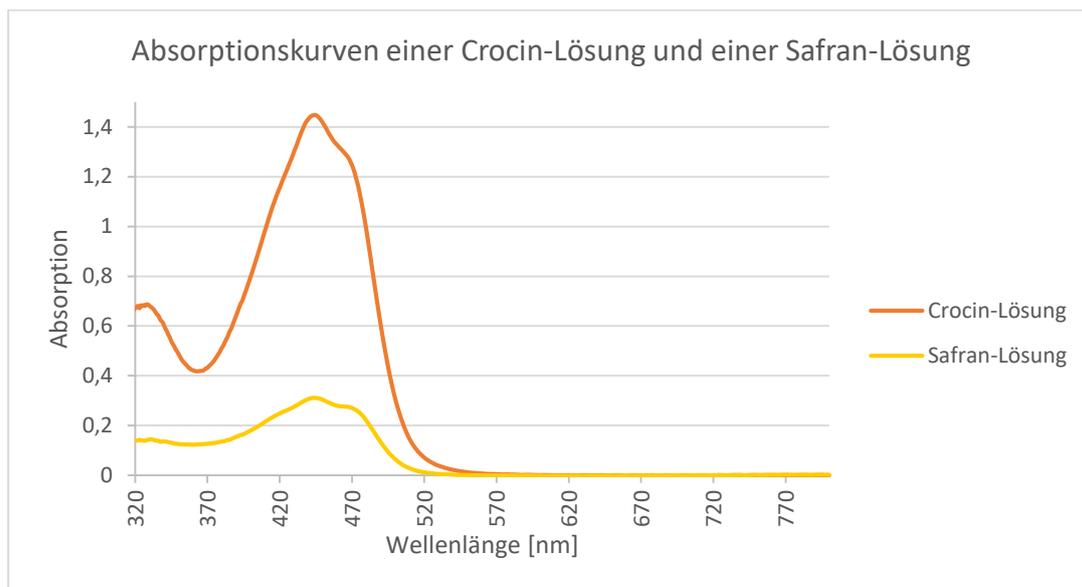
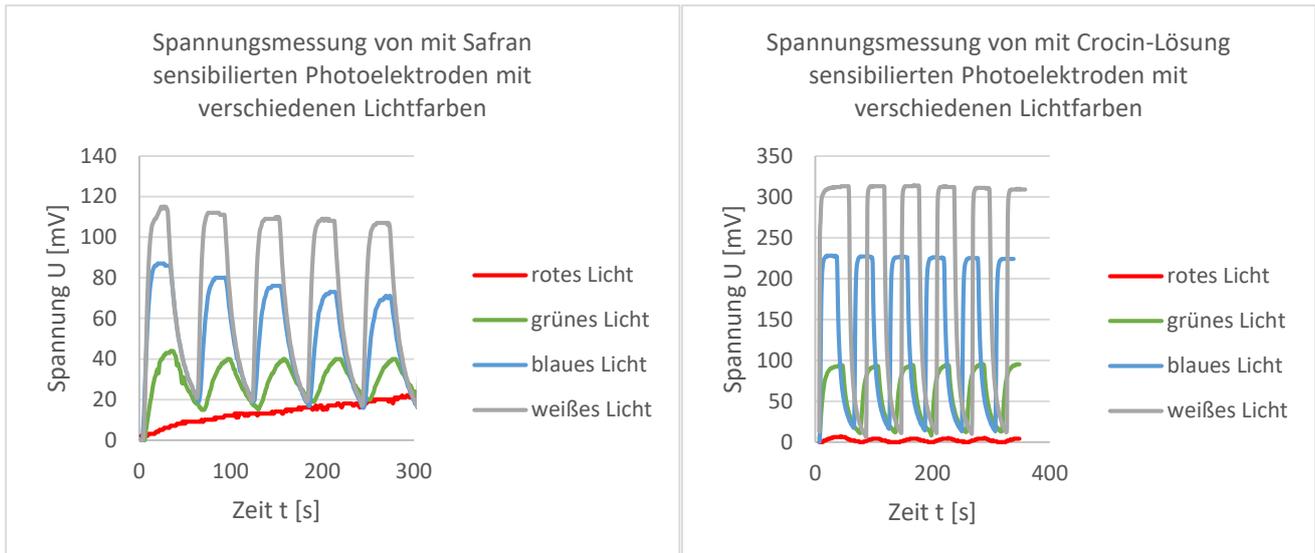


Abbildung 63: Absorptionskurve von Crocin- und Safran-Lösung (UV/VIS-Spektrometer, Jasco V730).

Für den Einsatz in der Schule ist Crocin als Farbstoff interessanter als Crocetin. Zum einen lässt sich Crocin gut in Wasser lösen, sodass keine Gefahrstoffe als Lösemittel eingesetzt werden müssen und die Photosensibilisierung nicht mehr als Schülerversuch durchgeführt werden kann. Zum anderen ist Crocin kostengünstig als Reinstoff zu erwerben. Für einen Klassenansatz werden 0,2 g Crocin verwendet, wobei der Reinstoff bei der Firma Sigma Aldrich für 15,46 €/g zu erhalten ist. Für den Schuleinsatz ist es unnötig, das teure Gewürz Safran zu kaufen, da der Reinstoff Crocin günstiger in der Anschaffung ist. Nach dem Sensibilisieren kann die Lösung zurück in ein Vorratsgefäß überführt und für die nächsten Versuche aufbewahrt werden. Unter Lichtausschluss ist die Lösung dann mehrere Monate haltbar. Insgesamt erfüllt Crocin als Farbstoff demnach alle Voraussetzungen, um als Alternative zum Cyanidin aus Himbeeren eingesetzt zu werden.



**Graphik 15: Spannungsmessungen von photosensibilisierten Photoelektroden (Safran und Crocin) bei Bestrahlung mit rotem, grünem, blauem und weißem Licht.**

Zunächst wurden in der 1-Topfzelle die mit Crocin- oder Safran-Lösung<sup>30</sup> sensibilisierten Photoelektroden in Hinblick auf die Zelleistung vermessen und anschließend verglichen, vgl. Graph. 15. Ziel der Messreihen war es festzustellen, inwiefern eine Naturstoff-Lösung von Safran oder eine Lösung mit dem Reinstoff Crocin für höhere Zelleistungen eingesetzt werden sollte. Die Messungen wurden für eine Vergleichbarkeit äquivalent zu den Messreihen mit Himbeersaft-Lösung durchgeführt.

Gegenübergestellt lassen sich prägnante Unterschiede zwischen der mit Safran und der mit Crocin sensibilisierten Photoelektrode erkennen. In beiden Fällen ist die Titandioxid-Photoelektrode photosensibel gegenüber farbigem Licht. Die Intervallbestrahlungen veranschaulichen, dass das



**Abbildung 64: Photoelektroden nach der Sensibilisierung mit Safran-/Crocin-Lösung.**

Abdecken zu einem schnellen Abfall der Spannungswerte führt sowie bei Belichtung diese schnell ansteigen. Auffällig ist allerdings, dass die Werte der Crocin-Photoelektrode durchschnittlich doppelt so hoch sind wie beim Safran. Diese Beobachtung lässt sich auf die unterschiedlichen Konzentrationen der verwendeten Lösungen zurückführen. Dementsprechend ist die Safran-Photoelektrode nach der Sensibilisierung im Vergleich zur Crocin-Photoelektrode auch weniger stark eingefärbt (Abb. 64). Bei Betrachtung der Spannungskurven mit rotem Licht ist zu erkennen, dass die Intervallstrahlung und der damit verbundene Kurvenverlauf

bei der Crocin-Photoelektrode etwas ausgeprägter sind. Gleichzeitig lässt sich aus dem Vergleich der Messungen schließen, dass die Konzentration eines Farbstoff-Moleküle in der Photosensibilisator-Lösung für die Effizienz entscheidend ist. Je mehr Farbstoff-Moleküle in der Lösung vorliegen, desto mehr Moleküle können eine Verbindung zur Titandioxid-Oberfläche aufbauen und desto mehr Elektronen können auf der sensibilisierten Photoelektrode angeregt und in den äußeren Stromkreis überführt werden.

<sup>30</sup> Für die Versuchsvorschrift, siehe Anhang S. 308 ff.

Durchschnittliches Spannungsmaximum U [mV]	Photoelektrode mit Safran-Lösung sensibilisiert	Photoelektrode mit Crocin-Lösung sensibilisiert
Rotes Licht	22/-	21/14,2
Grünes Licht	44/38	125/102,8
Blaues Licht	87/82,4	169/147,2
Weißes Licht	115/102,2	222/200

Tabelle 26: Durchschnittliche Werte der Vermessung von Photoelektroden mit Safran und Crocin sensibilisiert im Vergleich (- = nicht messbar).

Die Messergebnisse zeigen (vgl. Tab. 26), dass das rote Licht von Crocin kaum absorbiert wird. Dagegen werden blaues und weißes Licht stärker absorbiert: In der Gegenüberstellung der Ergebnisse zu einer unsensibilisierten und einer mit Himbeersaft sensibilisierten Photoelektrode in Tab. 27 wird deutlich, dass die Crocin-Photoelektrode nur bei Bestrahlung mit weißem Licht besser abschneidet. Die Werte von der mit Himbeersaft sensibilisierten Photoelektrode übertreffen nicht nur bei rotem, sondern auch bei Bestrahlung mit grünem und blauem Licht die Werte der Crocin-Photoelektrode.

Durchschnittliches Spannungsmaximum U [mV]/ $\Delta$ U [mV]	Weißer Titandioxid-Photoelektrode	Himbeersaft-Titandioxid-Photoelektrode	Crocin-Titandioxid-Photoelektrode
Rotes Licht	2/-	77,5/63,4	12,8/11,8
Grünes Licht	-/-	101,5/86,4	88,6/68,3
Blaues Licht	31/15,4	177/165	167,6/155,3
Weißes Licht	64/44,4	249,5/244,4	263,7/253,2

Tabelle 27: Durchschnittliche Werte der Vermessung von unsensibilisierten und sensibilisierten Photoelektroden im Vergleich (- = nicht messbar).

Wenngleich die Messergebnisse von Zellen mit Crocin-sensibilisierten Photoelektroden nicht signifikant höher sind, kommt Crocin als Alternative zum Himbeersaft in Frage, da es eine höhere Stabilität gegenüber der Bestrahlung aufweist. Auch wenn die eigenen Untersuchungen zur Degradation von Photosensibilisatoren erst in Kap. 5.2.1.2 vorgestellt werden, sollen an dieser Stelle zur Verdeutlichung der Aussage Ergebnisse vorweggenommen werden. Im Gegensatz zum schnellen Ausbleichen der Himbeer-Photoelektroden während der Messreihen erwiesen sich Crocin-Photoelektroden als deutlich lichtstabiler. Zur genaueren Untersuchung dieses Aspekts wurde folgende Messreihe durchgeführt: Es wurden Kompaktzellen mit Crocin und Himbeer sensibilisierten Photoelektroden zusammengesetzt. Auf diese wurde je eine Taschenlampe mit weißem Licht gestellt und im Minutentakt die Veränderungen der Oberfläche beobachtet. Innerhalb von zehn Minuten ist die Himbeer-Photoelektrode im bestrahlten Bereich ausgebleicht (Abb. 65). Die Crocin-Photoelektrode dagegen weist nur eine sehr schwache Veränderung auf. Letztlich stellt Crocin gerade deshalb eine sinnvolle Alternative zum Cyanidin in Himbeeren dar, weil eine längerfristige Stabilität des Farbstoffs auf der Titandioxid-Photoelektrode besteht.

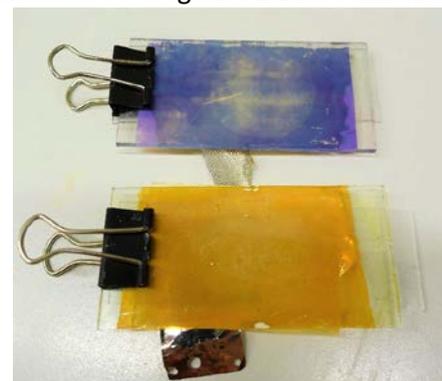


Abbildung 65: sensibilisierte Photoelektroden (oben: Himbeer, unten: Crocin) nach 10-minütiger Bestrahlung mit weißem Licht.

#### 4.4.2.2 Spirulina

In seiner Veröffentlichung schlug 1998 Michael Grätzel für fortgeschrittene Kurse vor, Chlorophylle als Photosensibilisatoren einzusetzen. Da Chlorophyll-Moleküle über keine Hydroxy- oder Carboxy-Gruppe verfügen, können diese nicht an die Titandioxid-Oberfläche binden. Wie auch in anderen Forschungsarbeiten gezeigt werden konnte, haben Chlorophylle in DSSCs nur einen geringen Wirkungsgrad [176]. Nach Grätzel lassen sich natürliche Enzyme eingesetzt werden, die den Phytol-Rest am Chlorophyll-Molekül abtrennen. Das entstehende Chlorophyll  $c_1$  kann dann über die entstandene Carboxy-Gruppe an das Titandioxid binden und ist somit als Photosensibilisatoren nutzbar [46].

Chlorophyll ist eine Bezeichnung für eine Klasse natürlicher Pflanzenfarbstoffe, die in grünen Blättern vorkommen, die Photosynthese betreiben. Das Grundgerüst von Chlorophyllen besteht aus einem Chelatkomplex aus einem derivatisierten Porphyrin-Ring und einem Magnesium-Ion als Zentralion (Abb. 66). Insgesamt werden sechs verschiedene Chlorophylle (a, b,  $c_1$ ,  $c_2$ , d und f) voneinander unterschieden, da unterschiedliche Seitenreste an das Grundgerüst gebunden sind. An Chlorophyll a und b befindet sich ein Phytol-Rest, der über Esterbrücken an den Porphyrin-Ring gebunden ist. Chlorophylle sind gut in Ethanol oder Aceton löslich [177].

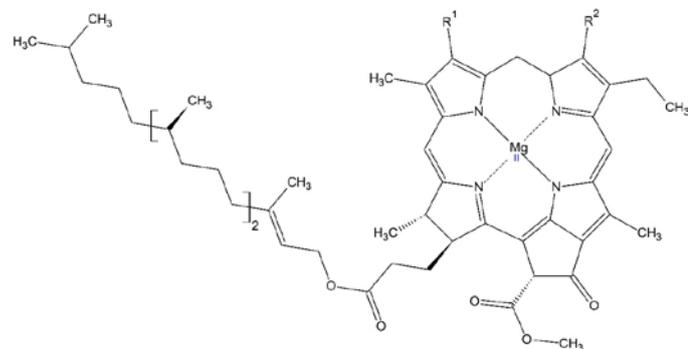


Abbildung 66: Grundgerüst von Chlorophyll a und b.

Chlorophyll a:  $R^1: CH=CH_2$   $R^2: CH_3$

Chlorophyll b:  $R^1: CH=CH_2$   $R^2: CHO$

Da Chlorophyll a das häufigste Chlorophyll ist, sollte der Einsatz als Photosensibilisator für Titandioxid-Photoelektroden untersucht werden. Das Cyanobakterium Spirulina eignet sich dafür ausgezeichnet, denn das Bakterium ist selbst photosynthetisch und bildet dafür nur Chlorophyll a aus. Als Nahrungsergänzungsmittel lässt sich Spirulina als sogenannte „Mikroalge“ in Form von Tabletten in Drogerien oder Apotheken kaufen. Das Bakterium enthält auch weitere Pigmente, die zusammen mit

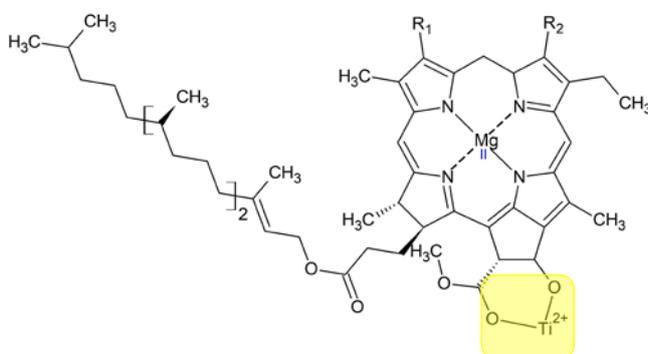


Abbildung 67: Mögliche Bindung an die Titandioxid-Oberfläche.

dem Chlorophyll a zu einer dunkelblauen Färbung führen [178]. Strukturell ist Chlorophyll a weniger interessant als das von Grätzel genutzt Chlorophyll c, da es keine Hydroxy- oder Carboxy-Gruppen aufweist. Allerdings liegt beim Chlorophyll a am Porphyrin-Ring eine Keto-Gruppe vor, die nach Grätzel ebenso einen Chelat-Komplex zum Titanatom auf der Oberfläche ausbilden könnte. Nach Grätzel sind strukturelle Voraussetzungen von Photosensibilisatoren eine Keto-Gruppen oder Hydroxy-Gruppen

[46]. In Hinblick darauf, dass an der Oberfläche eines Titandioxid-Korns, wie in Kap. 2.1.6 erläutert, durch dissoziative Wasseradsorption sich Hydroxy-Gruppen zum Titanatom ausbilden, könnte die Bindung der Keto-Gruppe über zwei Sauerstoffbrücken an das Titanatom erfolgen, vgl. Abb. 67. Wie

bei der Acetalbildung wäre in einer Additionsreaktion unter Protonenkatalyse die Ausbildung von Sauerstoffbrücken denkbar. Die Anbindung an die Keto-Gruppe am Chromophor würde dann nach Anregung des Farbstoffs einen Elektronentransfer an das Titandioxid über mesomere Grenzstrukturen ermöglichen. Allerdings lassen sich zu den Bindungen an das Titandioxid oder Wechselwirkungen zur Halbleiteroberfläche keine Literaturangaben finden.

Energetisch bringt Chlorophyll a die Voraussetzungen mit, um als Photosensibilisator nutzbar zu sein. Chlorophyll a besitzt mehrere HOMO und LUMO-Zustände, die symmetrisch degeneriert sind [179]. Aus diesem Grund weist die Absorptionskurve (Abb. 68) zwei markante Maxima auf. Die Energielücken zwischen den einzelnen HOMO und LUMO-Zuständen konnten anhand quantenchemischer Berechnungen ermittelt werden, sodass es möglich ist, die Übergänge zwischen den Zuständen dem Absorptionsspektrum zuzuordnen [180]. Das Absorptionsmaximum im blauen Bereich des sichtbaren Lichts (410 nm) ist demnach auf den Übergang von HOMO-1 zu LUMO+1 zurückzuführen, während das Maximum im roten Bereich (670 nm) durch den Übergang zwischen HOMO zu LUMO bedingt ist.

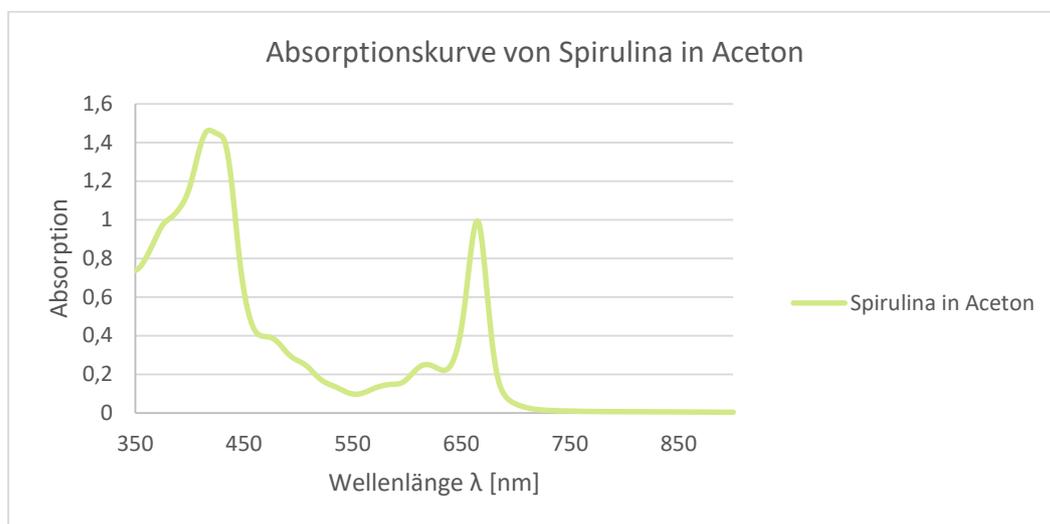


Abbildung 68: Absorptionskurve von Spirulina in Aceton (UV/VIS-Spektrometer, Jasco V730).

Für die Sensibilisierung von Photoelektroden wurde im Rahmen dieser Promotionsarbeit eine Versuchsdurchführung für die Herstellung eines Spirulina-Lösung mit Aceton angefertigt.<sup>31</sup> Die Titandioxid-Photoelektroden werden für fünf Minuten in die tiefgrüne Spirulina-Lösung gelegt und anschließend mit destilliertem Wasser vorsichtig abgespült. Wichtig ist es, dass an dieser Stelle kein Aceton zum Säubern verwendet wird. Die Einfärbung der Photoelektrode wird ansonsten sofort abgewaschen. Diese Beobachtung weist daraufhin, dass es sich bei der Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Titandioxid wahrscheinlich nicht um eine kovalente Bindung handelt, sondern um einen Adsorptionsprozess. Aus diesem Grund führt ein Übermaß an Lösemittel, in diesem Fall Aceton, zu einer Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts und die Adsorption zwischen Titandioxid und Chlorophyll a wird aufgehoben. Nach dem Säubern mit Wasser und dem Trocknen wird die dunkelgrün eingefärbte Photoelektrode (Abb.

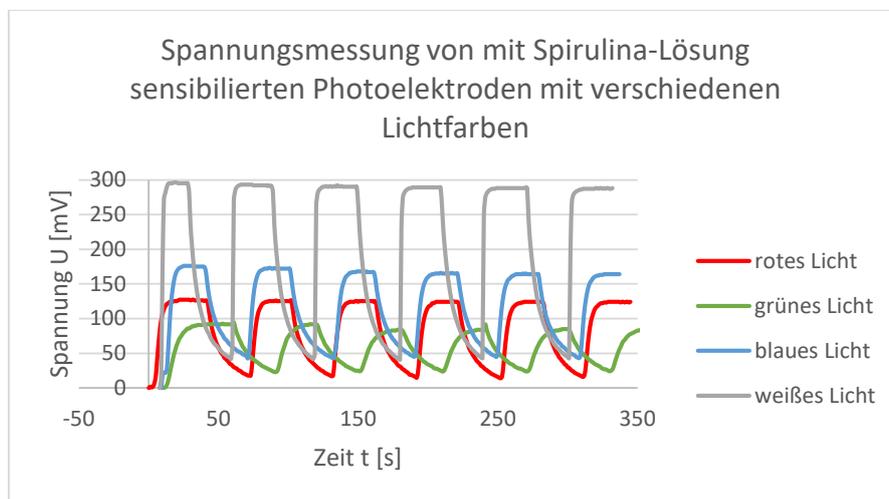


Abbildung 69: Spirulina-Tabletten und die sensibilisierte Photoelektrode.

<sup>31</sup> Für die Versuchsvorschrift, siehe Anhang S. 308 ff.

69) in die Zellen eingesetzt. Da das Chlorophyll a wenig lichtstabil ist, müssen die Photoelektroden sofort vermessen werden: So bleicht die Photoelektrode bereits nach einem Tag aus und ein deutlicher Spannungsabfall ist wahrzunehmen. Spirulina ist nicht in Hinblick auf eine Photostabilität, sondern hinsichtlich seiner Absorption im Wellenlängenbereich des roten Lichts ( $\lambda_{\max} = 667 \text{ nm}$ ) interessant.

Für die Messreihen wurde die sensibilisierte Zelle in den Aufbau der 1-Topfzelle verbaut und Messreihen äquivalent zu den oben beschriebenen durchgeführt. In vier Messungen wurden die Spirulina-Photoelektroden bei Bestrahlung mit den Lichtfarben rot, grün, blau und weiß vermessen. In Graph. 16 sind die Messwerte der besten Messung aufgetragen. Bei allen Lichtfarben ist eine wirksame Photosensibilisierung der Titandioxid-Photoelektrode zu beobachten. Ebenso ist deutlich beobachtbar, dass die Bestrahlung mit der roten Lichtquelle wie durch die Absorptionskurve erwartet eine höhere Spannung erzielt als bei der Bestrahlung mit grünem Licht. Das Absorptionsvermögen des Chlorophyll a und seine Wirkung als Photosensibilisator für das Titandioxid kann somit bestätigt werden.



**Graphik 16: Spannungsmessungen von photosensibilisierten Photoelektroden (Spirulina) bei Bestrahlung mit rotem, grünem, blauem und weißem Licht.**

Während die Bestrahlung mit blauem Licht zu vergleichbaren Werten führt wie bei der Crocin- oder Himbeer-Photoelektrode, ist auffällig, dass die Werte bei der Bestrahlung mit weißem Licht bei der Chlorophyll-Photoelektrode sehr hoch sind, vgl. Tab. 28. Die durchschnittlichen Maxima bei Bestrahlung mit rotem Licht von Spirulina übertreffen die vom Himbeersaft um 50 mV und von Crocin um 100 mV. Da die Werte auch bei den anderen Lichtfarben, grün und blau, gut sind, ist es nicht verwunderlich, dass im Vergleich mit den anderen Photosensibilisatoren die Spirulina-Photoelektrode bei weißem Licht die besten Werte erzielt. Da weißes Licht alle Wellenlängen des sichtbaren Bereichs umfasst, kann das Chlorophyll a aus der Spirulina diesen am besten abdecken.

Durchschnittliches Spannungsmaximum U [mV]/ $\Delta U$ [mV]	Weißes Titandioxid-Photoelektrode	Himbeersaft-Titandioxid-Photoelektrode	Crocin-Titandioxid-Photoelektrode	Spirulina-Titandioxid-Photoelektrode
Rotes Licht	2/-	77,5/63,4	12,8/11,8	113,75/101,8
Grünes Licht	-/-	101,5/86,4	88,6/68,3	64,75/50,3
Blaues Licht	31/15,4	177/165	167,6/155,3	144,75/139,3
Weißes Licht	64/44,4	249,5/244,4	263,7/253,2	281,25/245,8

**Tabelle 28: Durchschnittliche Werte der Vermessung von unsensibilisierten und sensibilisierten Photoelektroden im Vergleich (- = nicht messbar).**

Insgesamt ist Chlorophyll a ein Photosensibilisator, der für eine Kombination von Farbstoffen als „Cocktail“ für eine möglichst breite Abdeckung des Bereichs des sichtbaren Lichts vielversprechend ist. Überraschend ist, dass sich Chlorophyll a letztlich als allgemein effizienter Photosensibilisator für Titandioxid-Photoelektroden erwiesen hat. Die einfache Herstellung der Spirulina-Lösung und die kostengünstige Beschaffung des Nahrungsergänzungsmittels machen den Photosensibilisator zu einer interessanten Alternative beziehungsweise Ergänzung zum Himbeersaft. Für den Einsatz im Chemieunterricht ist die Verwendung von Chlorophyll a deshalb gewinnbringend, weil zum einen anhand der Absorptionskurve Rückschlüsse auf die Messergebnisse möglich sind und zum anderen dadurch auch eine Verknüpfung zum Thema Photosynthese geschaffen wird. Die Verwendung dieses Farbstoffs ermöglicht somit den Ausblick in interdisziplinäre Themen des naturwissenschaftlichen Unterrichts.

#### 4.4.2.3 Spinat

Die Verwendung eines Spinat-Extrakts zur Sensibilisierung ist sowohl in der Physik-, als auch in der Chemiedidaktik immer wieder untersucht worden. So liegen verschiedene Vorschriften vor, mit denen nach Angaben der Autoren Chlorophyll aus dem Spinat extrahiert werden können [181–183]. Allerdings liegt in Spinat-Extrakten ein Farbstoff-Gemisch aus Carotinen, Chlorophyllen und Xanthophyllen vor (Abb. 70) [184]. In Hinblick auf die Ergebnisse, die mit Chlorophyll a erzielt wurden, ist es sehr wahrscheinlich, dass der im Spinat-Extrakt vorhandene Farbstoffanteil photosensibilisierende Eigenschaften besitzt. Inwiefern zusätzlich die weiteren Farbstoffe photosensibilisierend wirken, soll an dieser Stelle untersucht werden.



Abbildung 70: DCs eines Spinat-Extrakts mit verschiedenen Laufmitteln.

Die einzelnen Bestandteile des Farbstoff-Gemischs eines Spinat-Extrakts können mithilfe der Dünnschichtchromatographie (DC) ermittelt werden [185]. Es wurden zunächst drei verschiedene Lösemittel-Gemische als potentielle Lösemittel für die DC. Aufgetragen wurde ein Spinat-Extrakt mit Aceton als Lösemittel.

- 1) Petrolether:2-Propanol, Verhältnis: 10:1
- 2) Benzin:Petrolether:Aceton, Verhältnis: 10:5:4
- 3) Benzin:Petrolether, Verhältnis: 2-Propanol

Mit allen drei Laufmittel-Gemischen war eine Auftrennung des Spinat-Extrakts möglich, wobei im Fall der Verwendung von Petrolether:2-Propanol 10:1 diese am besten war. Mit diesem Laufmittel wurde die Dünnschicht-Chromatographie wiederholt. Die aufgetrennten Farbstoffe konnten in Abgleich mit literaturbekannten Chromatogrammen zugeordnet werden [184].

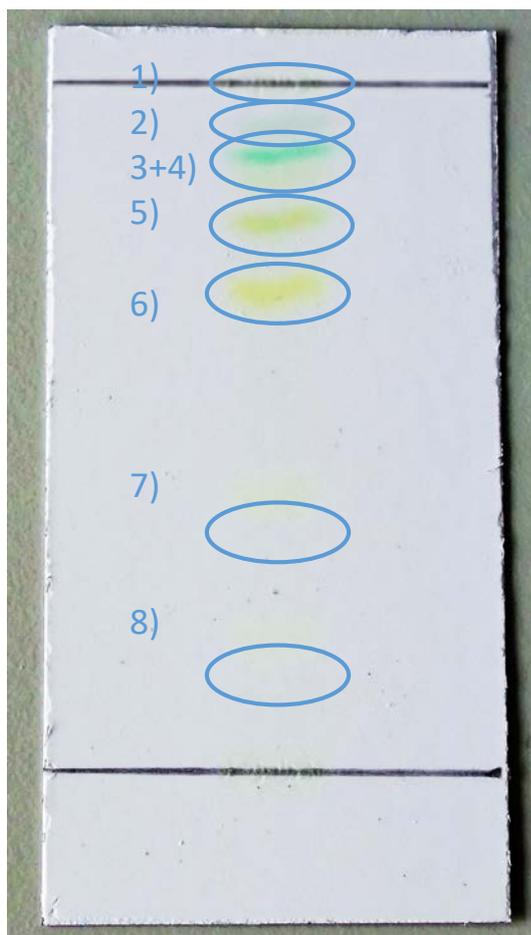
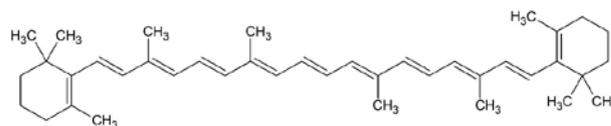


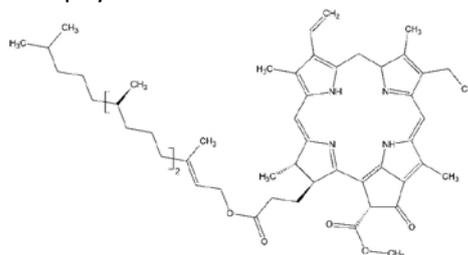
Abbildung 71: DC von Spinat-Extrakt, rechts: Strukturformeln der in Spinat enthaltenen Farbstoffe.

Aus dem Chromatogramm (Abb. 71) lässt sich erkennen, dass der Spinat-Extrakt in acht unterscheidbare Farbstoffe getrennt wurde. Durch das unpolare Laufmittel wird  $\beta$ -Carotin mit der Lauflinie des Lösemittels am weitesten transportiert.  $\beta$ -Carotin gehört zu den Carotinen und ist ein unpolarer gelber Farbstoff. Anschließend ist das Phäophytin, ein Chlorophyll-Molekül ohne das Zentralion Magnesium-Ion, zu erkennen. Die Farbigkeit dieses Farbstoffs ist dunkelgrün. Darauf werden das dunkelgrüne Chlorophyll a und in Hellgrün darunter das Chlorophyll b transportiert. Nach den Chlorophyllen folgen die polareren Xanthophylle (sauerstoffhaltige Carotinoide), beginnend mit dem Zeaxanthin, ein hellorangener Farbstoff. Er wird auch als Lebensmittelzusatzstoff E 161h eingesetzt. Danach ist der gelbe Farbstoff Lutein beobachtbar, der ebenso mit der Abkürzung E161b in gelber Lebensfarbe zu finden ist. Als vorletzter Farbstoff folgt der orangene Farbstoff Violaxanthin (E161e). Zum Schluss folgt das Neoxanthin, das den größten Anteil an Xanthophyllen in grünen Blättern einnimmt.

### 1) $\beta$ -Carotin

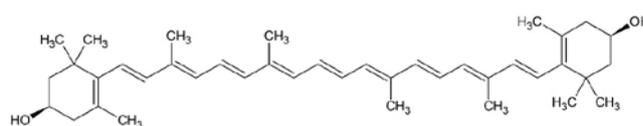


### 2) Phäophytin

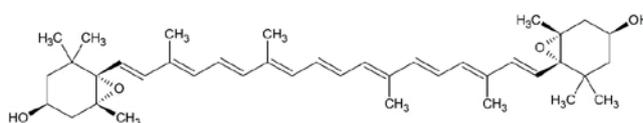


### 3) Chlorophyll a + 4) Chlorophyll b

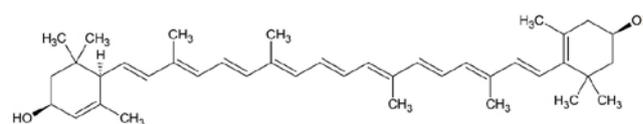
### 5) Zeaxanthin



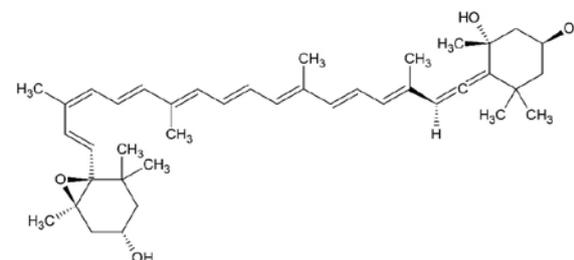
### 6) Lutein

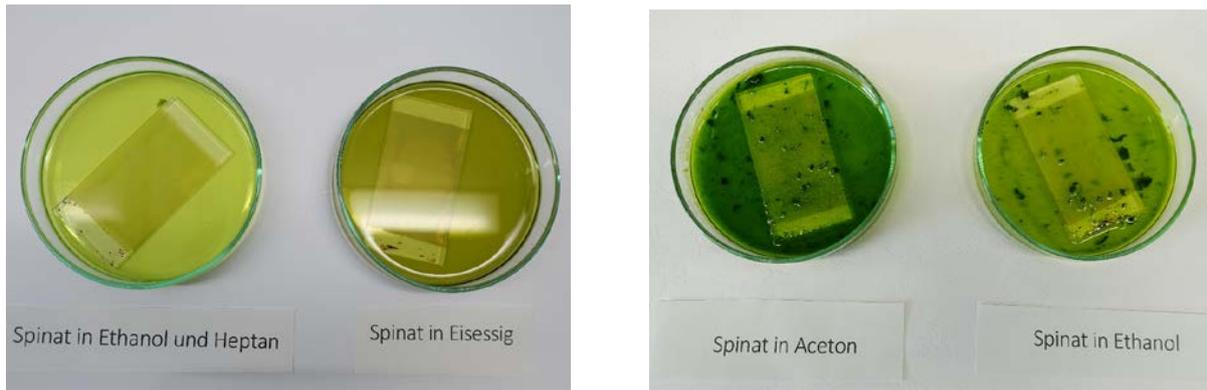


### 7) Violaxanthin



### 8) Neoxanthin





**Abbildung 72: Die Spinat-Extrakte, die nach vier verschiedenen Durchführungen angesetzt wurden.**

Mit dem Ziel Farbstoffe aus dem Spinat-Extrakt optimal auf die Titandioxid-Photoelektrode aufzubringen, wurden verschiedene Extraktionsmittel getestet. Für die Auswahl der Durchführungen war wichtig, dass es sich um Schülerversuche mit für Schüler\*innen zulässige Chemikalien handelt. So sollten die Methode von Lestari (Spinat in Eisessig), Siemens et. al. (Spinat in Ethanol und Heptan) sowie Ethanol und Aceton als Lösemittel gegenübergestellt werden, vgl. Abb. 72.



**Abbildung 73: Die Photoelektroden nach der Sensibilisierung und Abwaschen der Zellreste mit destilliertem Wasser.**

In Abb. 73 sind die sensibilisierten Photoelektroden für einen besseren Vergleich nebeneinandergelegt. Die Photoelektrode, die mit dem Spinat-Extrakt aus Eisessig sensibilisiert wurde, ist am wenigsten eingefärbt und erscheint eher gelb. Deutlich gelb ist die Spinat-Heptan-Photoelektrode. In einem Gelb-Grün ist die Photoelektrode eingefärbt, die in den Extrakt aus Spinat und Ethanol gelegt wurde. Beim Aceton als Lösemittel hat die Photoelektrode die intensivste grüne Farbe angenommen.

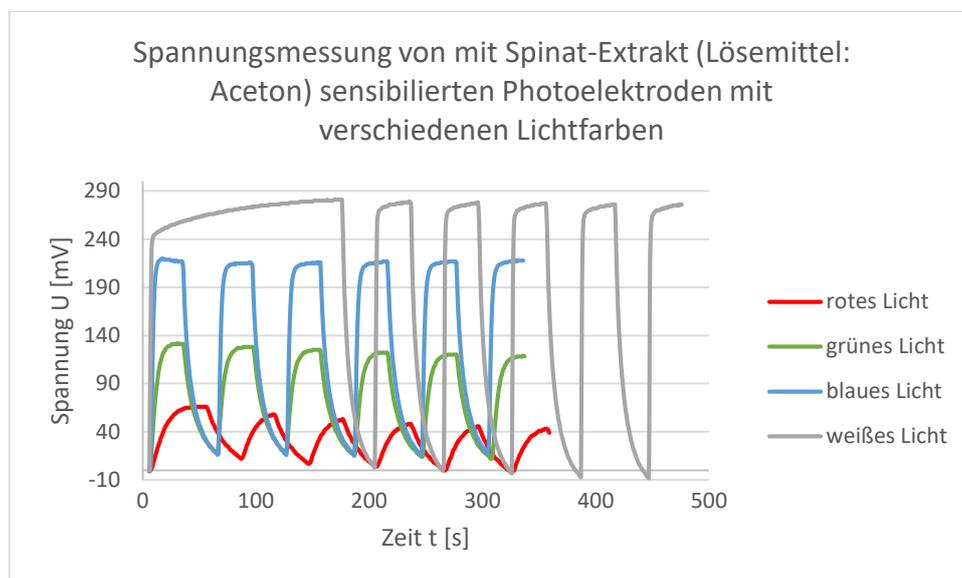
Ob mit der intensiv grünen Photoelektrode auch die effizienteste Zelle zusammengesetzt werden kann, wurde dann in Messreihen in der Kompaktzelle überprüft. Hierfür wurde die Kompaktzelle mit rotem, grünem, blauem und weißem Licht aus einem Abstand von 15 cm bestrahlt und entsprechende Spannungsmaxima notiert. Die Messwerte sind zur besseren Übersicht tabellarisch erfasst und die Maxima nach Abzug der Anfangsspannung angegeben (Tab. 29).

Photoelektrode mit verschiedenen Spinat-Extrakten sensibilisiert	Weißes Licht	Blaues Licht	Grünes Licht	Rotes Licht
Extrakt: Ethanol und Heptan	430	<b>375</b>	<b>334</b>	<b>322</b>
Extrakt: konz. Essigsäure	369	220	153	148
Extrakt: Aceton	<b>501</b>	353	308	305
Extrakt: Ethanol	238	91	41	43

**Tabelle 29: Durchschnittliche Spannungsmaxima der sensibilisierten Photoelektroden nach Abzug der Anfangsspannung von Einzelmessungen (verschiedene Spinat-Extrakte).**

Insgesamt liefern die Zellen, deren Photoelektroden nach Siemens et al. angefertigt wurden, die höchsten Messwerte. Eine Ausnahme bei weißem Licht bildet der Spinatextrakt mit Aceton. Da die sonstigen Werte bei Aceton als Lösemittel mit farbigem Licht nur wenig von dem Ethanol-Heptan-Extrakt abweichen, wurde sich für weitere Messreihen für diesen entschieden. Auch ist entscheidend, dass es sich bei Heptan um einen Gefahrstoff mit einer erheblich höheren Einstufung als Aceton handelt. Die Handhabung der neu entwickelten Versuchsvorschrift lässt sich in den zeitlichen Rahmen einer Schulstunde unterbringen und ist in ihrer motorischen Handhabung weniger anspruchsvoll. Das Arbeiten mit einem Scheidetrichter sowie das Kühlen des Gemischs für eine Stunde sprechen gegen den Einsatz der Versuchsvorschrift im Chemieunterricht. Überraschend ist, dass die Messwerte bei Bestrahlung mit farbigem Licht von denen der Zellen mit Spirulina-Photoelektroden abweichen, vgl. Tab. 30: Die Werte bei Bestrahlung mit rotem Licht sind in der Regel niedriger als bei grünem Licht. Mit einem Absorptionsmaximum im roten und blauen Bereich müssten dort die höchsten Werte vorliegen, während Grün nur schwach absorbiert wird. Dass die gemessenen Werte dagegensprechen, könnte darauf hindeuten, dass hier nicht nur Chlorophylle sensibilisierend wirken, sondern ein Farbstoff-Gemisch.

In weiteren Messreihen wurden Photoelektroden vermessen, die mit dem Spinat-Extrakt mit Aceton als Lösemittel sensibilisiert wurden. Für die Vergleichsmessungen in der 1-Topfzelle wurden die äquivalenten Parameter zu den Untersuchungen von Crocin und Spirulina gewählt. In Graph. 17 ist die Messung mit den höchsten Spannungswerten bei Bestrahlung mit rotem, grünem, blauem und weißem Licht zusammengefasst.



**Graphik 17: Spannungsmessungen von photosensibilisierten Photoelektroden (Spinat-Extrakt mit Aceton als Lösemittel) bei Bestrahlung mit rotem, grünem, blauem und weißem Licht.**

Im Vergleich zu den Messreihen zur Spirulina-Photoelektrode fällt auf, dass die Bestrahlung mit rotem Licht nur zu niedrigen Messwerten führt. Die Hypothese, dass es sich eher um ein Farbstoff-Gemisch als um ausschließlich Chlorophylle handelt, die als Photosensibilisatoren agieren, kann mit der Messung verifiziert werden. Die Werte sind deutlich niedriger als bei grünem Licht. Ebenso zeigen die Messergebnisse, dass besonders gut blaues Licht und weißes Licht absorbiert wird. Diese Tendenzen sind auch in den Durchschnittswerten gut erkennbar (Tab. 30). Während die mit Spinat sensibilisierte Photoelektrode von allen Messungen die besten durchschnittlichen Spannungen bei Bestrahlung mit

weißem oder blauen Licht erzielt, sind die Werte bei rotem Licht deutlich schlechter als die der Spirulina- oder Himbeersaft-Photoelektroden. Für das grüne Licht schneiden Himbeersaft-sensibilisierte Photoelektroden am besten ab, wohingegen für Bestrahlung mit rotem Licht Spirulina sich als Photosensibilisator am besten eignet.

Durchschnittliches Spannungsmaximum U [mV]/ $\Delta$ U [mV]	Weißer Titandioxid-Photoelektrode	Himbeersaft-Titandioxid-Photoelektrode	Crocini-Titandioxid-Photoelektrode	Spirulina-Titandioxid-Photoelektrode	Spinat-Titandioxid-Photoelektrode
Rotes Licht	2/-	77,5/63,4	12,8/11,8	<b>113,75/101,8</b>	24/18,2
Grünes Licht	-/-	<b>101,5/86,4</b>	88,6/68,3	64,75/50,3	81,25/64
Blaues Licht	31/15,4	177/165	167,6/155,3	144,75/139,3	<b>200,25/172,4</b>
Weißes Licht	64/44,4	249,5/244,4	263,7/253,2	281,25/245,8	<b>285,25/261,2</b>

Tabelle 30: Durchschnittliche Werte der Vermessung von unsensibilisierten und sensibilisierten Photoelektroden im Vergleich (- = nicht messbar).

Es wurde eine Absorptionskurve von Spinat-Extrakt in Aceton aufgenommen (Abb. 74). Daran lassen sich die schlechten Werte bei Bestrahlung mit rotem Licht erklären. Im Gegensatz zum hohen Maximum von Chlorophyll a aus der Spirulina-Lösung, ist beim Spinat-Extrakt nur ein niedriger Peak im Wellenlängenbereich von 650-700 nm zu erkennen. Möglicherweise ist der Anteil an Chlorophyll a im Spinat-Extrakt nur vergleichsweise gering. Wohingegen in der Spirulina-Lösung eine hohe Konzentration an Chlorophyll a vorliegt.

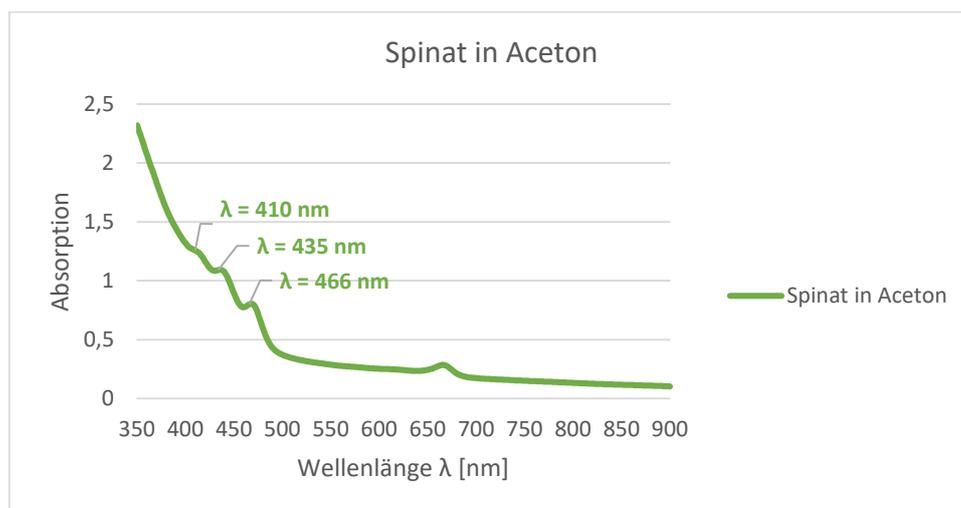


Abbildung 74: Absorptionskurve von Spinat in Aceton (UV/VIS-Spektrometer, Jasco V730).

Allerdings zeigt die Absorptionskurve vor allem im blauen und violetten Bereich des sichtbaren Lichts sowie im nahen UV-Bereich weitere Absorptionsmaxima. Somit kann aus der Absorptionskurve auch abgeleitet werden, warum mit weißem Licht gute Spannungswerte messbar sind. Die mit Spinat-Extrakt sensibilisierte Photoelektrode ist in der Lage, die violetten und blauen Anteile der weißen LED emittierten Lichts zu absorbieren. Das hohe Absorptionsmaximum in diesen Bereichen des sichtbaren Lichts könnte auf ein Farbstoff-Gemisch aus Chlorophyll a und weiteren im Spinat enthaltenen Farbstoffen zurückgeführt werden.



Abbildung 75: Säulenchromatographie des Spinat-Extrakts.

In weiteren Untersuchungen wurde das Farbstoff-Gemisch säulenchromatographisch untersucht, um der Fragestellung nachzugehen, welche Farbstoffe außer dem Chlorophyll a für die Sensibilisierung von Titandioxid verantwortlich sein könnten. Die einzelnen Farbstoffbestandteile des Spinates-Extrakts trennten sich auf und konnten dann als Fraktionen einzeln entnommen werden (Abb. 75). Anschließend wurden je drei Titandioxid-Photoelektroden in die Fraktionen gelegt und für fünf Minuten sensibilisiert. Die sensibilisierten Photoelektroden wurden dann in der 1-Topfzelle vermessen.<sup>32</sup> Für die in Tab. 31 gezeigten maximalen Spannungswerte wurden immer die Messreihen genommen, bei denen durch Intervallbestrahlung ein gleichmäßiger Kurvenverlauf beobachtet werden konnte. Den Fraktionen ist die Intervallbestrahlung einer unsensibilisierten Titandioxid-Photoelektrode gegenübergestellt, sodass die Spannungswerte direkt mit dem Absorptionsvermögen des Titandioxids ohne Photosensibilisator verglichen werden können.

	TiO <sub>2</sub> weiß	β-Carotin	Pheophytin	Chlorophyll a	Chlorophyll b	Zeaxanthin	Lutein	Violaxanthin	Neoxanthin
rotes Licht	4	0	0	0	3	12	0	1	0
grünes Licht	5	15	5	4	0	29	3	12	6
blaues Licht	33	65	43	40	41	27	36	108	62
weißes Licht	99	135	126	156	87	112	98	296	218

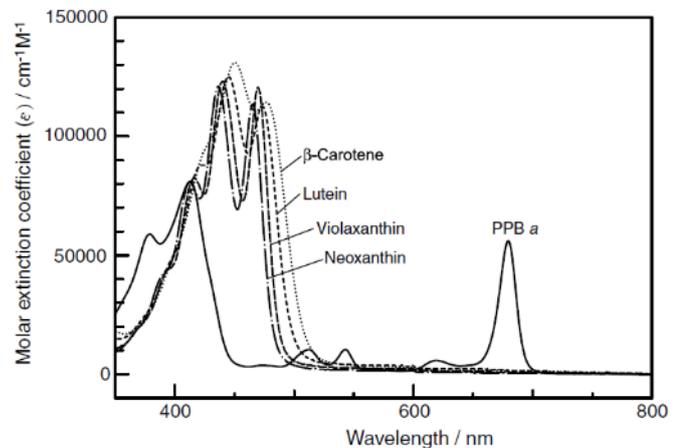
Tabelle 31: Spannungsmaxima der Messungen mit den höchsten Werten von unsensibilisierten und Photoelektroden, die mit den verschiedenen Fraktionen der SC sensibilisiert wurden.

Da die Titandioxid-Photoelektrode bei Bestrahlung mit weißem oder blauem Licht bereits relativ hohe Spannungen erzielt sowie bei Intervallbestrahlung ein Kurvenverlauf sichtbar ist (S. 129), lässt sich bei einigen Messungen nicht sicher verifizieren, ob durch den Farbstoff eine Sensibilisierung des Titandioxids stattgefunden hat. Vergleichsweise höhere Spannungswerte bei Bestrahlung mit weißem Licht lassen sich bei β-Carotin, Pheophytin und Chlorophyll a feststellen. Da aber die Bestrahlung mit den anderen Lichtfarben zu keinem nennenswerten Unterschied führt, kann keine Aussage über die Funktion dieser als Photosensibilisatoren getroffen werden. Die schlechten Werte von Chlorophyll sind in Hinblick auf die Messreihen der Spirulina-Photoelektrode überraschend, kann aber dadurch begründet werden, dass die Konzentration des Farbstoffs in der Fraktion möglicherweise nur sehr gering war. Auch optisch unterscheiden sich die Spinat- und Spirulina-Lösungen voneinander. Die Spinat-Lösung ist hellgrün, wohingegen die Spirulina-Lösung dunkelgrün ist. Auch die sensibilisierte Spinat-Photoelektrode ist deutlich blasser. Diese Aussage könnte auch für die anderen aufgezählten Farbstoffe zutreffen. Auch schwierig ist eine Aussage über das Zeaxanthin als Photosensibilisator: Mit grünem oder rotem Licht werden Spannungswerte erreicht, die darauf hindeuten. Die Werte mit weißem Licht sind aber so niedrig, dass keine Aussage darüber möglich ist, inwiefern tatsächlich das Zeaxanthin als „Lichtantenne“ für das Titandioxid fungiert. Bei den Xanthophyllen Violaxanthin und Neoxanthin wurden mit weißem Licht relativ hohe Spannungen erreicht. Die Spannungen sind 150-200 mV höher als die der unsensibilisierten Photoelektrode, sodass von einer erfolgreichen Sensibilisierung

<sup>32</sup> In einer im Rahmen dieser Promotionsarbeit betreuten Staatsexamensarbeit von Katja Gargesi wurden die Messergebnisse ermittelt [186].

ausgegangen werden kann. Insbesondere da beide auch verhältnismäßig hohe Werte bei Bestrahlung mit blauem Licht aufweisen. Auf vergleichende Messungen mit Reinstoffen wurde im Rahmen dieser Arbeit aus Kostengründen verzichtet.

Mit einem Blick auf die literaturbekannten Absorptionskurven von Violaxanthin und Neoxanthin (Abb. 76) wird die Hypothese unterstützt, dass die beiden Farbstoffe aus dem Spinat-Extrakt zur Photosensibilisierung beitragen könnten. Die beiden Xanthophylle würden dann zusätzlich zum Chlorophyll a den blauen und violetten Bereich des sichtbaren Lichts breit abdecken und ermöglichen ein hohes Absorptionsvermögen des Spinat-Extrakts im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Lichts. Allerdings ungeklärt ist, wie die Farbstoffe Violaxanthin oder



**Abbildung 76: Absorptionsspektren von den Xanthophyllen Lutein, Violaxanthin und Neoxanthin sowie von  $\beta$ -Carotin und dem Chlorophyllderivat PPB a in THF [36].**

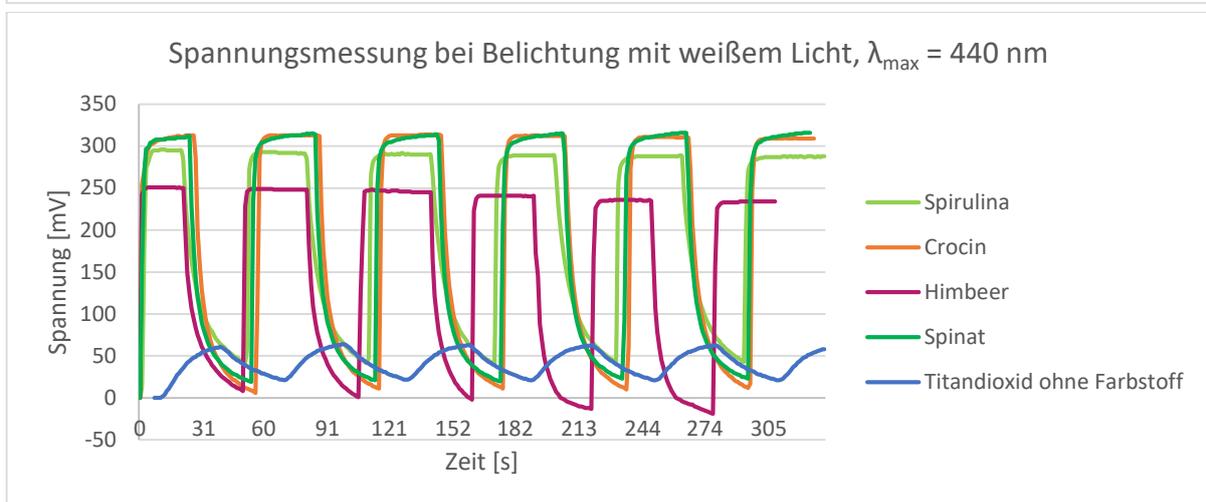
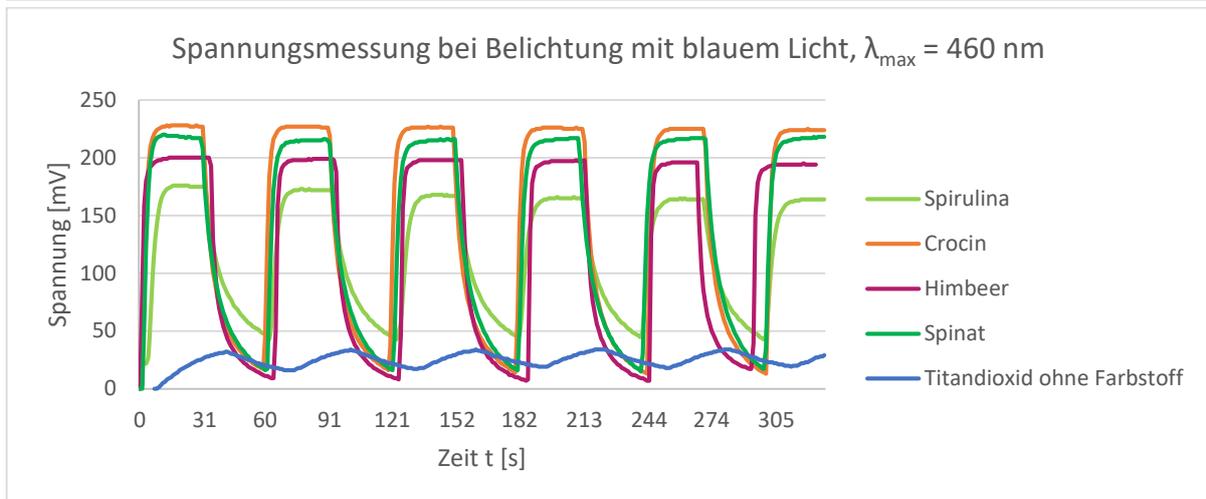
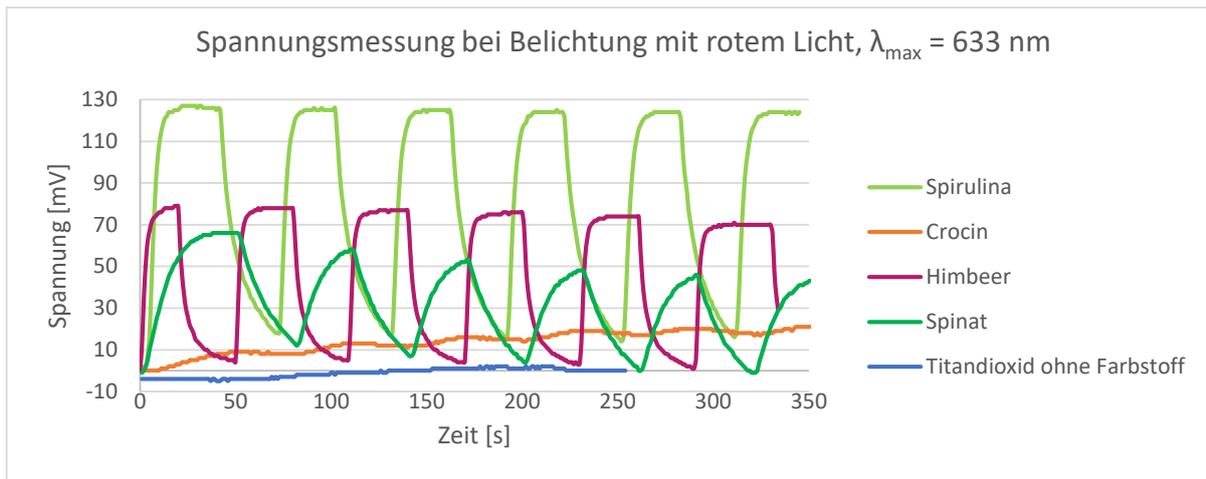
Neoxanthin an die Titandioxid-Oberfläche binden. Sie besitzen keine geeigneten funktionellen Gruppen wie Hydroxy-, Carboxy- oder keine Keto-Gruppen. Von Wang et al. wurden die Xanthophylle Lutein, Violaxanthin und Neoxanthin sowie  $\beta$ -Carotin ergänzend zu einem Chlorophyllderivat (PPB a) als Photosensibilisator in DSSCs eingesetzt. Es konnte im Vergleich zum Einsatz des Chlorophyllderivats eine Erhöhung der Zellspannung festgestellt werden [187]. Wie eine Bindung zu Titandioxid-Oberfläche möglich ist, kann an dieser Stelle nicht umfassend beantwortet werden. Möglicherweise werden die Farbstoff-Moleküle aufgrund ihrer Polarität an der Titandioxid-Oberfläche adsorbiert, ohne dass eine kovalente Bindung aufgebaut wird. Eine Hypothese könnte sein, dass dann über den „Through-Space“-Transfer die angeregten Elektronen an das Titandioxid übertragen würden.

#### 4.4.2.4 Messungen im Vergleich

An dieser Stelle sollen die untersuchten Photosensibilisatoren mithilfe von Graphik 18 abschließend gegenübergestellt und miteinander verglichen werden. Dafür werden die Messreihen mit den besten Spannungswerten ineinandergelegt und durch die Vermessung einer unsensibilisierten Titandioxid-Photoelektrode ergänzt.

In Zusammenhang mit Tab. 30 war bereits erläutert worden, welche Photosensibilisatoren Bestrahlung mit farbigem Licht besonders hohe Messwerte liefern:

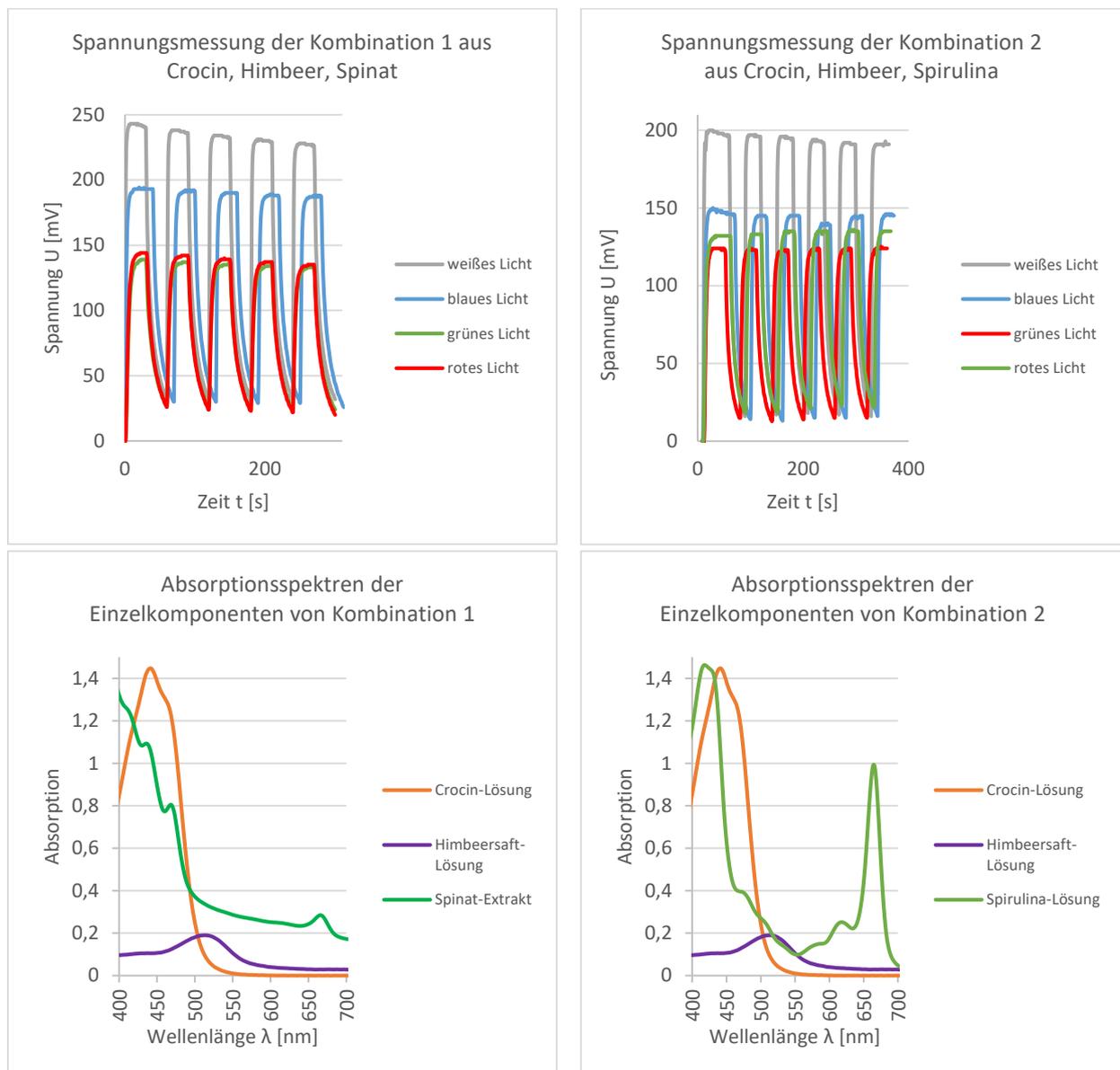
1. Spinat: weißes + blaues Licht
2. Spirulina: weißes + rotes Licht
3. Crocin: weißes Licht
4. Himbeere: grünes Licht



**Graphik 18: Spannungsmessungen von photosensibilisierten Zellen bei Bestrahlung mit rotem, blauem und weißem Licht in der 1-Topfzelle.**

In allen Fällen entsprechen die gemessenen Werte den Maxima der Absorptionskurven, sodass ein direkter Rückschluss von den Absorptionskurven auf die bei einer Sensibilisierung nutzbare Lichtfarbe erfolgen kann. Als Konsequenz wurden zwei „Cocktails“ zur Nutzung eines möglichst großen Bereichs des sichtbaren Spektrums zusammengestellt. Die erste Kombination enthielt Himbeersaftlösung, Crocin-Lösung und Spinat-Extrakt und die zweite Kombination Himbeersaftlösung, Crocin-Lösung und Spirulina-Lösung. Die Farbstoff-Lösungen wurden im Verhältnis 1:1:1 miteinander vermischt. Das genaue Konzentrationsverhältnis kann nicht exakt angegeben werden, da es sich außer bei der Crocin-

Lösung um Extrakte aus Naturstoffen handelt. Mit diesem Gemisch wurden Titandioxid-Photoelektroden für fünf Minuten sensibilisiert und anschließend in der 1-Topfzelle vermessen. Die Ergebnisse der besten Messungen sind in Graph. 19 mit den Absorptionskurven der Einzelkomponenten zusammengefasst. Die Messreihen zeigen einige Auffälligkeiten: Zum einen sind die gemessenen Spannungen von Kombination 1 bei allen Lichtfarben insgesamt höher als bei Kombination 2. Zum anderen ist überraschend, dass ausgerechnet bei Kombination 1 mit Spinat die Spannungen bei rotem Licht höher sind als bei grünem Licht. In Hinblick auf die Ergebnisse der Untersuchungen aus Kap. 4.4.2.2 wäre zu erwarten gewesen, dass mit rotem Licht die Werte der mit Spirulina versetzten Kombination deutlich höher ausfallen müssten. Auffällig ist es deshalb, dass die Spannungen bei Bestrahlung mit rotem Licht an der mit Kombination 1 sensibilisierten Photoelektrode so hoch ausfallen.



**Graphik 19: Spannungsmessungen von photosensibilisierten bei Bestrahlung mit rotem, blauem und weißem Licht.**

Eine Hypothese dafür ist, dass bestimmte Farbstoffe im Spinat-Extrakt in Kombination mit dem Cyanidin und Crocin in der Lösung den Elektronentransfer von den angeregten Chlorophyllen zum Titandioxid unterstützen. Nur die Chlorophylle können den roten Bereich des sichtbaren

Lichtspektrums absorbieren. Des Weiteren sind bei beiden Kombinationen die Werte mit grünem Licht deutlich höher als in den Einzelmessungen, während die Maxima für blaues und weißes Licht niedriger sind. Diese Beobachtung unterstützt die Hypothese, dass durch die Wechselwirkungen der Farbstoff-Moleküle, die sich auf der Photoelektrode befinden, miteinander der Elektronentransfer sich verändert. Möglicherweise erfolgt der Transfer eines angeregten Elektrons nicht mehr nach Anregung zu dem LUMO eines Farbstoff-Moleküls direkt in das Leitungsband von Titandioxid, sondern möglicherweise über die Energiezustände weitere Moleküle.

Eine weitere Hypothese ist, dass nach der Absorption des roten Lichts durch die Chlorophyll-Moleküle die angeregten Elektronen vom LUMO auf Energieniveaus umliegender Farbstoffe übergehen. Ein Äquivalent zu dieser Hypothese findet sich in grünen Blättern. Dort wirkt das  $\beta$ -Carotin als Photoprotektor für Chlorophyll, wenn von ihnen mehr Licht absorbiert wird, als in den Dunkelreaktionen der Photosynthese, umgesetzt werden kann [136,188]. Ist eine Umsetzung nicht möglich gehen die angeregten Chlorophyll-Moleküle durch Spinumkehr in den Triplett-Triplett-Zustand über. Damit dieser nicht in Zusammenarbeit mit Sauerstoff zu blattschädigenden Weiterreaktionen führt, kommt es zwischen dem Chlorophyll und dem  $\beta$ -Carotin zu einem Energietransfer. Das  $\beta$ -Carotin wird selbst in den angeregten Triplett-Zustand überführt. Durch Schwingungsrelaxationen kehrt der Farbstoff in den Grundzustand zurück. Dieser Energietransfer vom Chlorophyll auf einen umliegenden Farbstoff würde bedeuten, dass ein Teil der eingestrahlten Lichtenergie, anstatt in elektrische, in thermische Energie umgewandelt wird [189].

Insgesamt erweist sich Kombination 1 als wirksamer Photosensibilisator. Insbesondere rotes Licht kann sehr gut absorbiert werden. Jedoch lässt sich nur hinsichtlich der Nutzung von rotem Licht ein Vorteil feststellen, sonst liefern die einzelnen Farbstoffe höhere oder vergleichbare Messwerte (vgl. Tabelle 32). Dennoch ist es gelungen, dass möglichst das ganze Spektrum des sichtbaren Lichts durch den „Cocktail“ absorbiert wird. Die Kombination der einzelnen Farblösungen wäre somit auch eine interessante Ergänzung zum Modul ALSO-TiO<sub>2</sub>, um das Thema „Farbstoffe“ weiterhin zu vertiefen.

Spannungsmaxima U [mV]	Rot	Grün	Blau	Weiß
Unsensibilisierte TiO <sub>2</sub> -Photoelektrode	2	0	31	64
Kombination 1	135	131	166	238
Kombination 2	127	132	148	227 → 201

Tabelle 32: Spannungsmaxima der Messungen mit den höchsten Werten von Photoelektroden, die mit den verschiedenen „Cocktails“ sensibilisiert wurden.

## 4.5 Untersuchungen weiterer Zellkomponenten in 1-Topfzelle und Kompaktzelle

In Hinblick auf weitere Optimierungen an den Zellaufbauten der alternativen Solarzellen mit Titandioxid wurden Messreihen zu den Zellkomponenten der 1-Topfzelle und Kompaktzelle durchgeführt. Im ersten Abschnitt (4.5.1) werden die Messreihen zum Einsatz verschiedener Küvetten für den 1-Topfzellen-Aufbau betrachtet und im zweiten Abschnitt die Ergebnisse zu verschiedenen Gegenelektroden auf der Suche nach einer Alternative zur Platin-Rasierscherfolie (4.5.2) vorgestellt und diskutiert.

### 4.5.1 Einsatz verschiedener Küvetten

Im 1-Topfzellen-Aufbau wurde, den Arbeiten von Bohrmann-Linde folgend, eine Großküvette (8,2 cm x 6,5 cm x 1,4 cm Außenmaße, Volumen: 40 mL) aus optischem Glas der Firma Hellma eingesetzt, für die aus zwei Gründen eine Alternative gefunden werden musste. Einerseits ist sie in ihrer Anschaffung sehr teuer und kann deshalb weder von Schulen erworben, noch als Bestandteil in den geplanten Koffer integriert werden. Andererseits wurde der Verkauf dieser Küvettengröße in 2017 eingestellt, sodass keine Nachbestellungen möglich sind. Als mögliche Alternativen wurden in Messreihen eine kleinere Glasgroßküvette (5,5 cm x 5,3 cm x 1,5 cm Außenmaße, Volumen: 22 mL), eine leere TicTac®-Dose aus Polypropylen (8,5 cm x 4,6 cm x 2 cm Außenmaße, Volumen 22mL) und einer Küvette aus Plexiglas (8,5 cm x 8,0 cm x 2,7 cm Außenmaße, Volumen: 60 mL) untersucht, vgl. Abb. 77. Für die Maße der kleineren Glasküvette wurden auch kleinere Titandioxid-Photoelektroden (2,7 cm x 4,5 cm) verwendet, die zum Vergleich ebenso in die anderen Küvetten eingesetzt wurden. Hergestellt wurden diese mit einer Titandioxid-Suspension (P25) durch das Rakel-Verfahren und im Anschluss bei 400°C im Muffelofen gesintert. Im Folgenden wird in den Graphiken die herkömmliche Titandioxid-Photoelektrode mit **G** sowie die kleine Photoelektrode mit **K** abgekürzt.

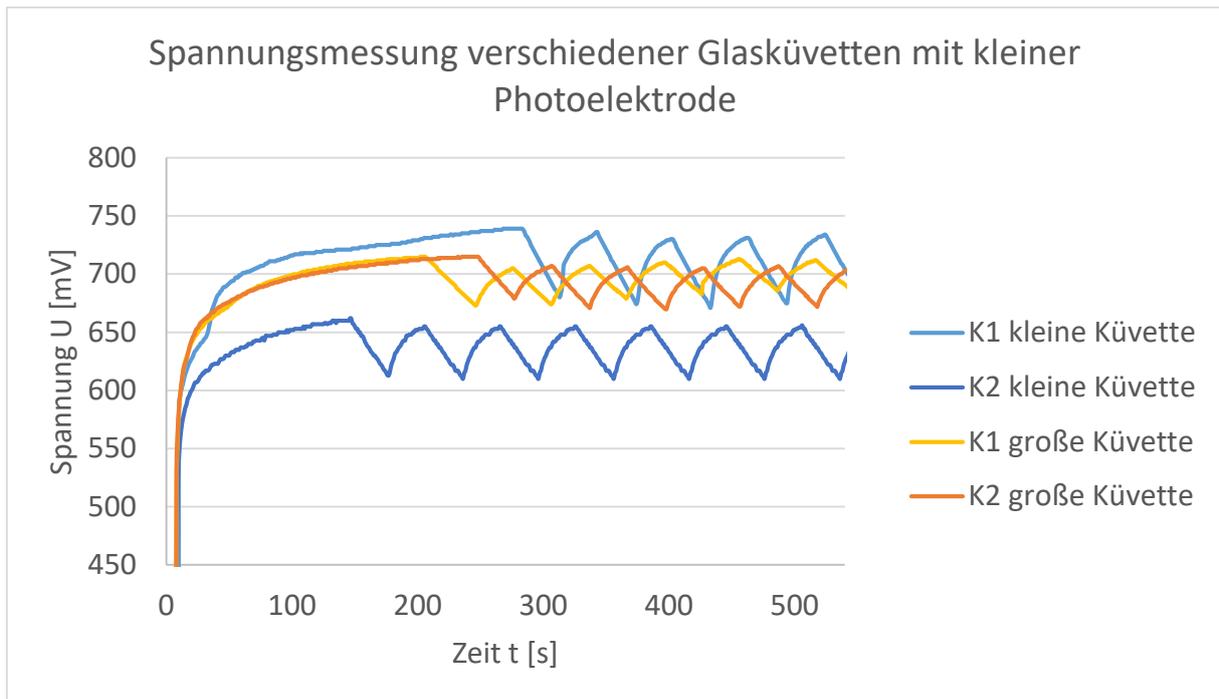


Abbildung 77: Eine Auswahl an Küvetten mit den beiden vermessenen Photoelektroden, von links nach rechts: die große Glasküvette, die kleine Glasküvette und die TicTac®-Dose.

#### 4.5.1.1 Kleine Glasküvette

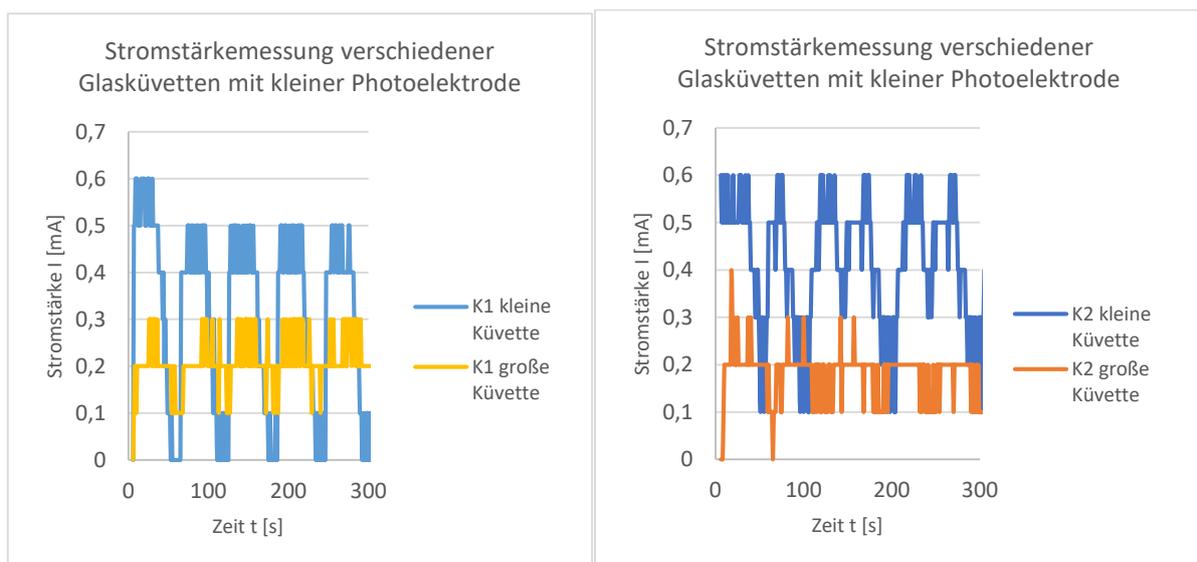
Zunächst wurde in Messreihen untersucht, ob sich die kleine Glasküvette als adäquater Ersatz eignet. Da für die kleinen Glasküvetten Titandioxid-Photoelektroden mit kleineren Maßen verwendet werden mussten, wurden zunächst Vergleichsmessungen mit der 40 mL-Glasküvette durchgeführt. Dazu wurden dieselben Photoelektroden (K1 und K2) nacheinander im Zellaufbau der 1-Topfzelle mit verschiedenen Küvettengrößen vermessen. In beiden Fällen wurde eine EDTA-Lösung,  $c = 0,2 \text{ mol/L}$  sowie als Gegenelektrode die gleiche Rasierscherfolie verwendet und mit einer UV-Taschenlampe aus einem Abstand von 15 cm bestrahlt. Insgesamt wurden jeweils vier Intervallbestrahlungen mit Spannungs- und Stromstärkemessungen durchgeführt. Die besten Spannungsmessreihen für K1 und K2 sind in Graph. 20 zusammengefasst, wobei die Messreihen in der 40 mL-Küvette in Blau und die in der 22 mL-Küvette in Gelb dargestellt sind.

Es ist erkennbar, dass Photoelektrode K1 und K2 photosensibel sind und in beiden Zellaufbauten den erwarteten Kurvenverlauf bei Intervallbestrahlung liefern. Auffällig ist, dass beide Photoelektroden in der 40mL-Glasküvette sehr ähnliche Messkurven aufweisen: Die Response-Geschwindigkeiten sind vergleichbar und auch der Maximalwert für die Spannung liegt in beiden Fällen bei 715 mV. Wohingegen die Messkurven in der nachfolgenden Vermessung mit der 22 mL-Glasküvette deutliche Abweichungen aufweisen. Während die Messwerte K2 im Durchschnitt um 50 mV fallen, steigen die von K1 um 25 mV an. Auch die Response-Geschwindigkeiten bei beiden Messreihen fallen in der kleinen Glasküvette besser aus. Da bei der Zellgeometrie nur das Reaktionsgefäß verändert wurde, dürfte aufgrund der Verwendung der gleichen Photoelektrode und Gegenelektrode keine Veränderung hinsichtlich der Spannungswerte stattfinden.



**Graphik 20: Spannungsmessungen mit den höchsten Zelleistungen von Photoelektrode K1 und K2 in der 22 mL und 40 mL-Glasküvette mit UV-Taschenlampe (die y-Achse beginnt für eine bessere Übersicht bei 450 mV).**

Allerdings ist in der 22 mL-Küvette der Abstand zwischen den beiden Elektroden deutlich geringer als in der größeren. Durch die räumliche Nähe kann der Ladungsausgleich schneller erfolgen, denn die Ionen müssen eine geringere Wegstrecke zwischen den beiden Elektroden überwinden. Dies bedeutet, dass in der 40 mL-Glasküvette mehr Wegstrecke durch die Elektrolytlösung für den Ladungsausgleich und somit eine höhere kinetische Hemmung vorliegt. Dass die Spannungswerte von K2 um oben genannte Differenz abgefallen sind, könnte daran liegen, dass die Photoelektrode beim Wechsel der Küvetten eine optisch nicht wahrnehmbare Beschädigung erlitten hat. Mit einem Blick auf die Stromstärkewerte (Graph. 21) lässt sich diese Vermutung allerdings nicht bestätigen.



**Graphik 21: Stromstärkemessungen mit den höchsten Zelleistungen von Photoelektrode K1 (links) und K2 (rechts) in der 22 mL und 40 mL-Glasküvette mit UV-Taschenlampe.**

Wie die Vermessungen der Stromstärke in Graph. 21 zeigen, hat die Zellgeometrie entscheidende Auswirkungen auf die Ergebnisse. Die Stromstärkewerte im Aufbau der kleineren Glasküvette erreichen deutlich höhere Stromstärkewerte: Die Maxima sind in diesem Aufbau doppelt so hoch wie im 1-Topf-Aufbau mit der großen Küvette. Der Grund für die höhere Stromstärke liegt wahrscheinlich in der räumlichen Nähe zwischen Photoelektrode und Gegenelektrode. Die durchschnittlichen Maxima für die Messreihen in der 22 mL-Glasküvette sind in Tab. 33 zusammengefasst. Werden die ermittelten Werte mit den Werten aus Kapitel 4.2.1 verglichen, wird deutlich, dass die bisherigen Zelleistungen mit den kleinen Titandioxid-Photoelektroden nicht erreicht werden können. Ein empfindlicher Motor lässt sich mit diesen Zellaufbauten nicht antreiben, wobei die Intervallbestrahlung klar beobachtbare Messkurven liefert. Für den Aufbau der 1-Topfzelle könnte somit für einen Einsatz in der Schule auch ausreichen, dass die Photoelektrode als „photosensibel“ wahrgenommen wird.

	Spannung U [mV]	Stromstärke I [mA]	Zelleistung P [mW]
40 mL-Glasküvette	618	0,4	247,2
22 mL-Glasküvette	632,75	0,525	332,2

Tabelle 33: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der Glasküvetten.

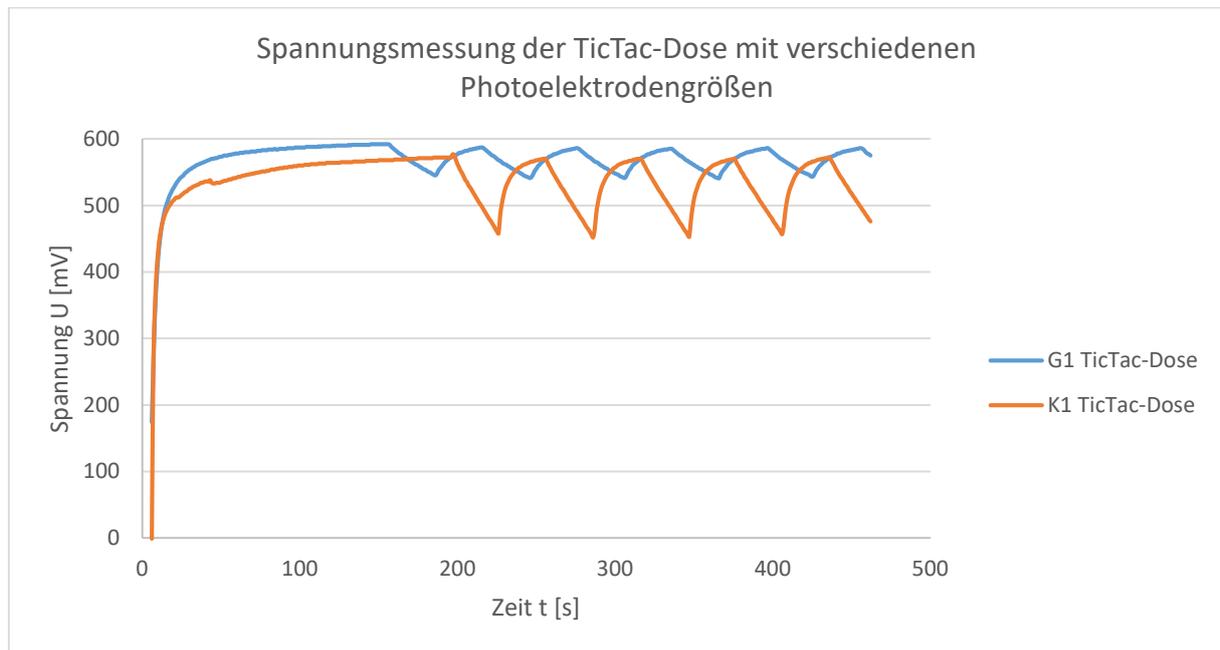
In Hinblick auf die Handhabung eignen sich beide Glasküvetten sehr gut, da sie sich nur in ihrer Länge unterscheiden. Sie besitzen die gleiche Dicke, weshalb die großen Krokodilklemmen mit 4 mm Dicke nach dem Einklemmen der Photoelektrode direkt auf der Öffnung der Küvette abgelegt werden können. Zwar sind die kleinen Photoelektroden motorisch anspruchsvoller in der Handhabung, doch ist im Allgemeinen der 1-Topfzellen-Aufbau für Schüler\*innen im Vorfeld der Versuche sowieso unbekannt und muss motorisch geübt werden. Die kleinere Glasküvette ist somit in Hinblick auf die Messwerte eine sinnvolle Alternative zu den bisherigen Glasküvetten. Jedoch beläuft sich der durchschnittliche Einkaufspreis pro Küvette auf über 120 €, sodass der Kauf eines Klassensatzes für die meisten Schulen kaum möglich ist.

#### 4.5.1.2 TicTac®-Dose

Als Low-Cost-Variante einer Glasküvette kommt eine leere TicTac®-Dose in Frage, die mit ihren Maßen sowohl für die kleinen, als auch für die großen Photoelektroden ausreichend Raum bietet. Für eine Vergleichbarkeit mit den vorherigen Messergebnissen wurden erneut im 1-Topf-Aufbau Messreihen mit Photoelektroden beider Größen durchgeführt. Ziel war es, zu bestimmen, inwiefern sich die TicTac®-Dose als Low-Cost-Ersatz eignet und welche Photoelektrode für eine bessere Zelleistung in den Aufbau eingesetzt werden sollte. In Plastikverpackungen aus Polypropylen, insbesondere für den Lebensmittelhandel, werden als Zusatzstoff UV-Filter hinzugegeben, damit sie UV-stabil bleiben. Polypropylen wird bei Bestrahlung mit dem UV-Anteil des Sonnenlichts irreversibel oxidiert, da durch die Photodegradation<sup>33</sup> des Polymers Hydroxyl-Radikale und Alkoxy-Radikale entstehen [190,191]. Aus diesem Grund wird die Vermutung aufgestellt, dass nur niedrige Zelleistungen mit der TicTac®-Dose möglich sind, da das eingestrahlte UV-Licht bereits vom zugesetzten UV-Absorber in der Verpackung absorbiert wird. Jedoch kann angenommen werden, dass die große Photoelektrode durch ihre größere Oberfläche auch deutlich bessere Messwerte erzielt. Durch die größere Belichtungsfläche können bei Belichtung mehr Elektron-Loch-Paare gebildet werden. Insgesamt wurden für jede Photoelektrodengröße drei Vergleichsmessungen gemacht und gegenübergestellt. Die Spannungsmessungen mit der höchsten Zelleistung sind in Graph. 22 zusammengestellt. Als K1-

<sup>33</sup> Siehe 12. Glossar „Photodegradation“.

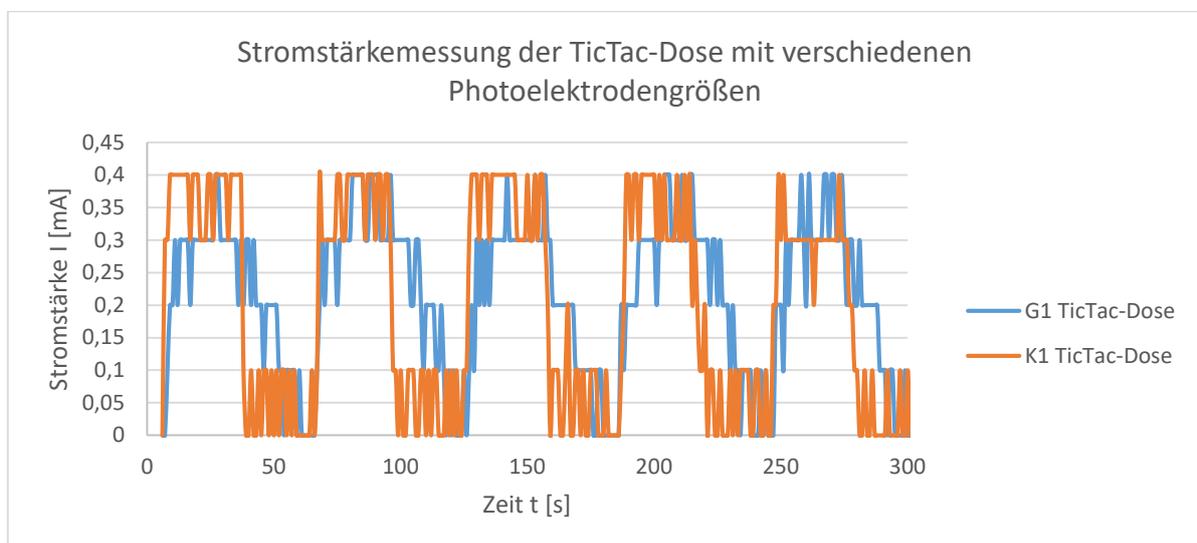
Photoelektrode wurde dieselbe Photoelektrode verwendet, die bereits im vorderen Abschnitt in der Glasküvette eingesetzt worden ist. G1 ist eine große Photoelektrode.



**Graphik 22: Spannungsmessungen mit den höchsten Zelleistungen von Photoelektroden G1 und K1 in der TicTac®-Dose mit UV-Taschenlampe.**

Der Vergleich der beiden Messkurven zeigt, dass in beiden Fällen die Intervallbestrahlung gut beobachtbar ist. Die mit den beiden Photoelektrodenrößen erzielten Spannungsmaxima liegen nur wenige Millivolt auseinander, wobei die Response-Geschwindigkeiten bei der kleinen Photoelektrode besser sind und somit einen deutlicheren Kurvenverlauf liefern. Allerdings fallen die Spannungswerte von K1 in der TicTac®-Dose niedriger aus als die erzielten Messwerte in der Glasküvette (vgl. S. 138, Tab. 33).

Diese Tendenzen zeigt auch der Vergleich der dazugehörigen Stromstärkewerte (Graph. 23). Die Stromstärkewerte unterscheiden sich zwischen der großen und der kleinen Photoelektrode kaum. Jedoch fällt die ermittelte Stromstärke von K1 um 0,2 mA niedriger aus als die Werte aus der Messung in der Glasküvette.



**Graphik 23: Stromstärkemessungen mit den höchsten Zelleistungen von Photoelektroden G1 und K1 in der TicTac®-Dose mit UV-Taschenlampe.**

Allerdings sind entgegen der Annahme, die Bestrahlung einer größeren Elektrodenoberfläche würde proportional zu einer vermehrten Bildung von Elektron-Loch-Paaren und somit zu höheren Messwerten führen, die durchschnittlichen Stromstärkewerte der großen Photoelektrode etwas geringer als die der kleinen (Tab. 34). Vermutlich wird der Stromfluss dadurch gehemmt, dass die vermehrte Bildung von Ladungsträgern im Halbleiter auch zu einer erhöhten Rekombinationswahrscheinlichkeit führt. Allerdings wird diese eher erhöht, wenn die Dicke der Titandioxidschicht zunimmt, weniger durch die größere Fläche.

	Große Photoelektroden G1+G2	Kleine Photoelektroden K1+K2
Spannungsmaximum U [mV] / durchschnittliche Spannungsdifferenz $\Delta U$ [mV]	559,75/52,4	577,2/110,3
Durchschnittliches Stromstärkemaximum I [mA]	0,375	0,4
Durchschnittliche Zelleistung P [mW]	209,63	230,88

**Tabelle 34: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der TicTac®-Dose.**

Zusammenfassend lässt sich somit feststellen, dass die TicTac®-Dose sich als Alternative zur Glasküvette für den 2-Topf- oder 1-Topfzellen-Aufbau eignet, da mit ihr die Beobachtung der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie bei Intervallbestrahlung möglich ist. Die Spannungs- und Stromstärkewerte sind zwar niedriger als in der Glasküvette, doch die Low-Cost-Variante ist für den Einsatz in der Schule völlig ausreichend, wenn der Motor nicht angeschlossen wird. Die Durchführung sollte auf die Intervallbestrahlung und die fachliche Auswertung auf die Interpretation der Kurven beschränkt werden. Für eine bessere Handhabung sollte eine kleine Photoelektrode in die TicTac®-Dose eingesetzt werden. Ebenso lässt die Breite der Dose ein Platzieren der beiden Elektroden, Titandioxid-Photoelektrode und Rasierscherfolie, nebeneinander nicht zu, sodass sie hintereinander angeklemt werden müssen, ohne dass sie sich berühren. Mit einer Photoelektrode kleineren Maßstabs ist somit der Aufbau der 1-Topfzelle mit der TicTac®-Dose motorisch weniger anspruchsvoll (Abb. 78).



**Abbildung 78: Aufbau der 1-Topfzelle mit der TicTac®-Dose.**

Dennoch können die in der TicTac®-Dose ermittelten Zelleistungen nicht die Werte der Zellen in den Glasküvetten erzielen. Die Polypropylen-Verpackung, die für die Aufbewahrung von Lebensmitteln weitere UV-Strahlung filternde Stoffe beinhaltet, absorbiert somit einen Teil der einfallenden Strahlung schon bevor diese auf die Photoelektrode trifft. Mit einem einfachen Handversuch kann diese Hypothese quantitativ überprüft werden. Mit dem Fluoreszenz-Versuch zum Absorptionsvermögen von Sonnenschutzprodukten (Kap 5.1.2) war es möglich, die Absorption der UV-Strahlung durch die TicTac®-Dose sichtbar zu machen. Dieser soll an späterer Stelle der Promotion ausführlicher vorgestellt werden. Hierfür wurde eine halbe Glasküvette zwischen eine UV-Lichtquelle und ein bei UV-Licht fluoreszierendes gebleichtes Stück Papier gelegt. Verglichen wurde diese Beobachtung mit einer halben TicTac®-Dose, die anschließend dazwischen platziert wurde. Abb. 79 zeigt, dass das Polypropylen der TicTac®-Dose deutlich stärker das Licht der UV-Taschenlampe absorbiert als die Glasküvette.

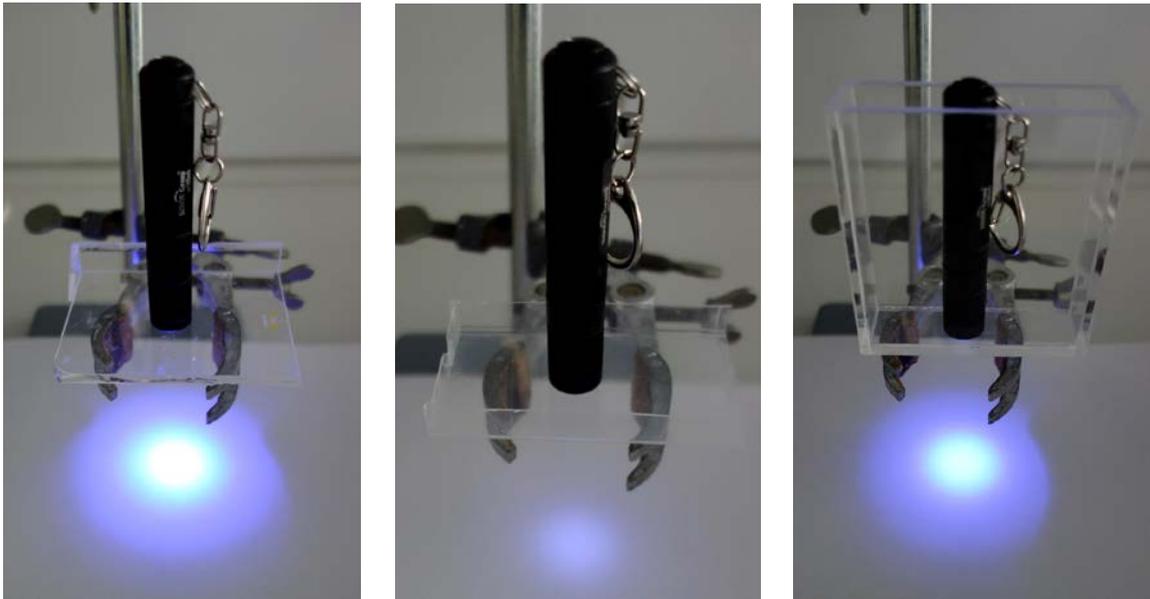
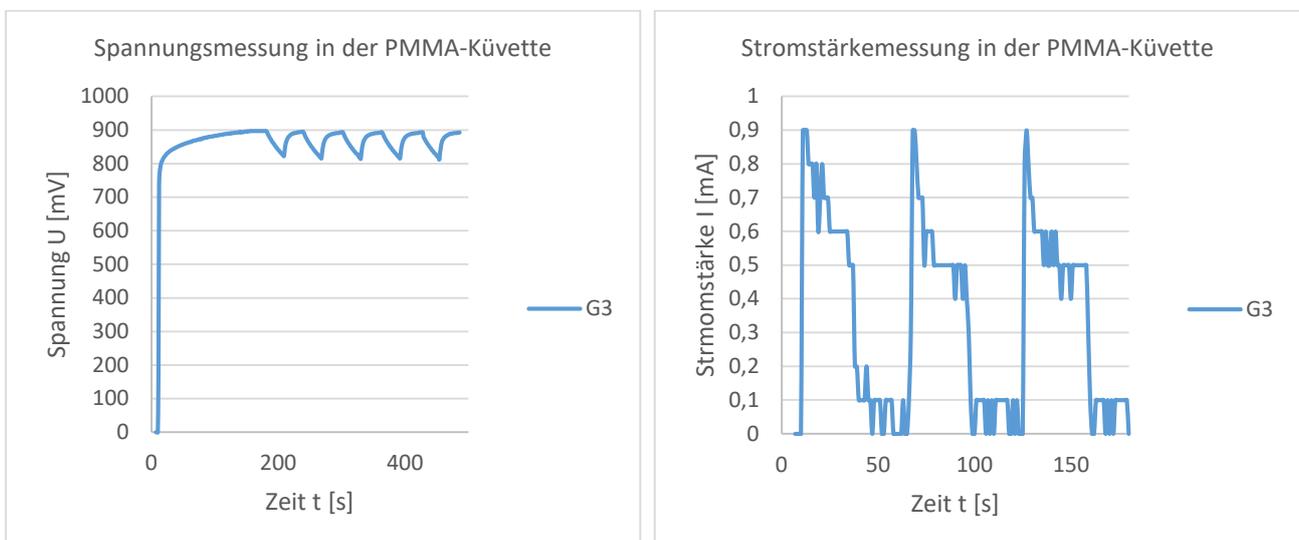


Abbildung 79: Fluoreszenzversuch zur Ermittlung der UV-Absorption durch die Küvette (links: Glasküvette, Mitte: TicTac®-Dose, rechts: Plexiglas-Küvette).

Im Gegensatz zur TicTac®-Dose wiederum scheint die Plexiglas-Küvette weniger UV-Licht zu absorbieren, sodass diese eine mögliche Alternative zur Glasküvette darstellen könnte.

#### 4.5.1.3 Plexiglas®-Küvette

Beim Lehrmittelversand „Der Hedinger“ können Plexiglas®-Küvetten erworben werden, die sich wegen des Stückpreises von 25 € für den Einsatz im Koffer eignen und auch von Schulen auch als Klassensatz angeschafft werden könnten. Je nach Zusätze des Plexiglas® (PMMA) absorbiert der Kunststoff UV-Strahlung und besitzt somit lichtfilternde Eigenschaften [192]. Zwar gibt es PMMA-Küvetten, die explizit UV durchlässig sind, doch dazu sind bei Hedinger keine Herstellerangaben hinterlegt. Aus diesem Grund sollen die Vergleichsmessungen Aufschluss über die Einsatzmöglichkeit in den Zellaufbauten geben. Diese wurden wie vorherige Messungen in der 1-Topfzelle durchgeführt. Als Elektrolytlösung wurde eine EDTA-Lösung mit einer Konzentration von  $c = 0,2 \text{ mol/L}$  verwendet.



Graphik 24: Spannungs- und Stromstärkemessung der Photoelektrode G3 in der PMMA-Küvette mit UV-Taschenlampe.

Die Messergebnisse zur Spannung und Stromstärke (Graph. 24) machen deutlich, dass die PMMA-Küvette eine vielversprechende Alternative zur teuren Glasküvette ist. Bei der Vermessung der Spannung wurden Werte bis zu 895 mV gemessen sowie eine Stromstärke von bis zu 0,9 mA. Insbesondere die Stromstärke schneidet im Vergleich sehr gut ab: Auch wenn der minimale Wert für die Leerlaufstromstärke des empfindlichen Motors nicht erreicht wird, führt die Intervallbestrahlung zu einem wünschenswerten Kurvenverlauf mit guten Response-Geschwindigkeiten.

Aufgrund dieser Resultate ist die PMMA-Küvette die vielversprechendste Alternative zu den Glasküvetten. Aufgrund der Breite und Länge des Küvettenraums lässt sich die 1-Topfzelle ohne große motorische Schwierigkeiten aufbauen und kann somit auch für die Sekundarstufe I eingesetzt werden. Die Elektroden müssen zwar durch ein Stativ stabilisiert werden, da sie bei der breiteren Dicke des Reaktionsgefäßes nicht mit der Krokodilklemme auf dem Rand abgelegt werden können. Aber die hohe Stabilität der Küvette im Vergleich zur Alternative aus Glas ermöglicht auch den Umgang von experimentell unerfahrenen Schüler\*innen mit den Zellaufbauten.



Abbildung 80: Aufbau der 1-Topfzelle mit der PMMA-Küvette.

Durch die vorgestellten Untersuchungsergebnisse konnten die Materialien zum Versuch 1-Topfzelle optimiert werden. Zuvor war bei Einsatz der Ultra-Vitalux-Lampe die Verwendung von verformbaren Plastikgefäßen verworfen worden. Mit dem Einsatz von UV-Taschenlampen mit LEDs ist die minimale Hitzeeinwirkung auf den Aufbau vernachlässigbar. Der empfindliche Motor kann bereits mit der 40 mL-Glasküvette nur in wenigen Fällen betrieben werden und mit den Alternativen aus Plastik (TicTac®-Dose oder Plexiglas®) ist dieser Durchführungsschritt generell nicht möglich. Aus diesem Grund wird in der Versuchsdurchführung zur 1-Topfzelle der empfindliche Motor noch nicht an den Aufbau angeschlossen. Der Fokus der Beobachtung liegt auf der Intervallbestrahlung und dem Kurvenverlauf, der von den Schüler\*innen gezeichnet werden muss. Mit diesem neuen Fokus in der fachlichen Auswertung ist es möglich, auch die vorgestellten Alternativen einzusetzen. Auch wenn die Plexiglas®-Küvette als geeignetster Reaktionsraum identifiziert werden konnte, eignen sich auch die anderen Alternativen für den Bau der 1-Topfzelle.

## 4.5.2 Einsatz von verschiedenen Gegenelektroden

### 4.5.2.1 Messungen im Aufbau der Kompaktzelle

In Publikationen von Grätzel wird für den Bau einer Grätzel-Zelle im Schulsetting propagiert, als Gegenelektrode ein leitfähiges Glas mit einem weichen Bleistift zu beschichten und diese in dem Zellaufbau zu verwenden [46]. Die Graphitelektrode ist elektrisch leitfähig, aber chemisch inert und eignet sich wie Platin als Elektrode zur kathodischen Wasserstoff-Entwicklung. Anstatt dieser wurden zunächst in den Arbeiten von Bohrmann-Linde weitere andere Materialien als Gegenelektroden in der 1-Topfzelle vermessen. In den Untersuchungen lieferten gebrauchte Rasierscherfolien die höchsten Zelleistungen [113]. Mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden EDX-Aufnahmen von Marken-Rasierscherfolien (Hersteller: Braun) gemacht, sodass in der Elementanalyse der Materialaufbau nachvollzogen werden konnte. Die Ergebnisse zeigten, dass das Grundmaterial Nickel mit Palladium und dann mit Platin dünn beschichtet worden ist [111]. Mit diesen Erkenntnissen haben sich gebrauchte Rasierscherfolien als Gegenelektrode der alternativen Solarzellen mit Titandioxid

durchgesetzt. Mit ihnen konnte ein kompakter Zellaufbau mit ausreichend Zelleistung zum Betrieb eines Motors realisiert werden.

In Hinblick auf die Entwicklung eines didaktischen Koffersets war es das Ziel, mögliche Alternativen zu den Rasierscherfolien zu finden. Zwar gelingt durch die gebrauchten Rasierscherfolien eine Wiederverwertung von Abfallprodukten, diese müssen aber im Fachgeschäft besorgt und dann gereinigt werden. Für den Koffer wäre als Gegenelektrode ein Material ideal, das von dem Vertreiber des Koffers eingekauft und direkt verpackt werden könnte. Alternativ müsste es ein Material sein, das von Schulen kostengünstig beschafft oder hergestellt werden kann.

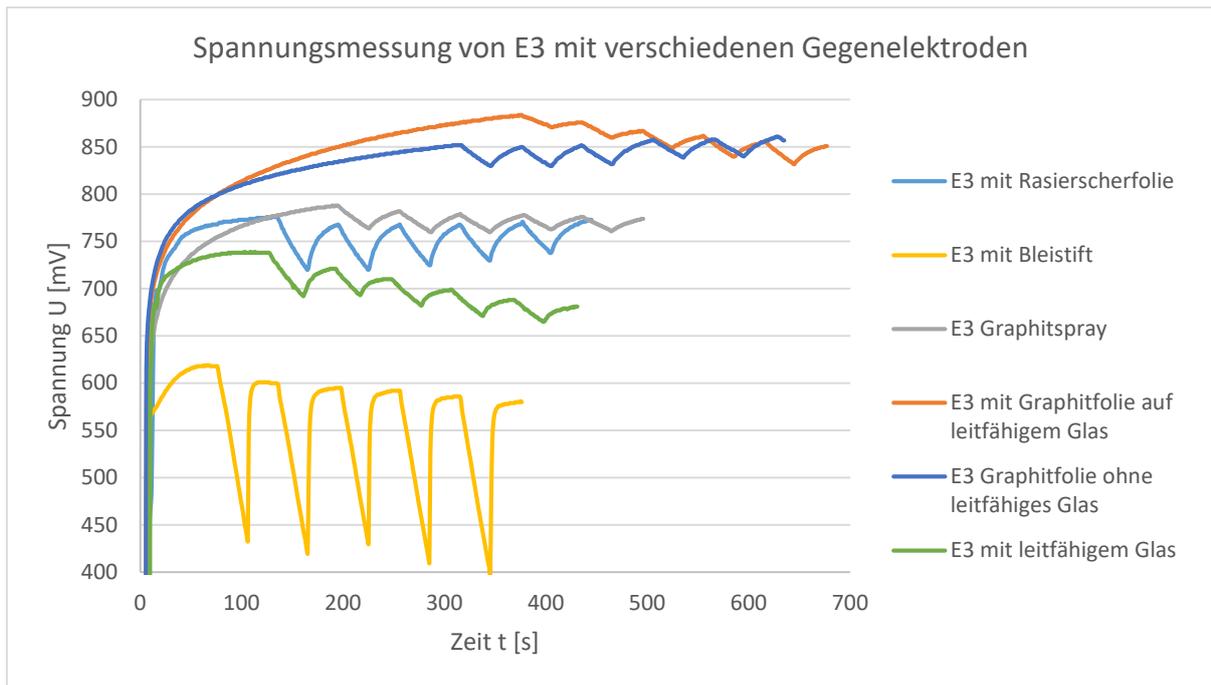


Abbildung 81: Die photogalvanische Kompaktzelle mit Rasierscherfolien als Gegenelektrode.

Die Messreihen wurden zunächst in der Kompaktzelle durchgeführt, da dieser Aufbau folgende zusätzliche Anforderungen an die Gegenelektrode stellt:

1. Die Gegenelektrode sollte gut mit einer Krokodilklemme an ein Multimeter angeschlossen werden können und trotzdem einen „trocknen“ Zellaufbau ermöglichen.
2. Ebenso sollte die Gegenelektrode möglichst stabil sein und nicht beim Bau der Kompaktzelle durch ungeübte Personen beschädigt werden.
3. Auch sollte die Gegenelektrode im Zellaufbau eine möglichst große Kontaktfläche bieten, damit die Zelleistung ausreicht, um bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe einen empfindlichen Motor zu betreiben.
4. Im besten Fall sollte die Gegenelektrode nach dem Auseinanderbauen der Kompaktzelle mehrfach wiederverwendet werden können.

Im Aufbau der Kompaktzelle wird auf die Titandioxid-Photoelektrode ein Filterpapier gelegt, auf das die EDTA-Lösung ( $c = 0,5 \text{ mol/L}$ ) als Elektrolyt getropft wird. Darauf wird dann die Gegenelektrode platziert und mit einem Deckglas wie einem Objektträger das „Sandwich“ gebildet. Anschließend werden zwei Foldback-Klammern zur Stabilisierung des Aufbaus verwendet (Abb. 81). In diesem Aufbau wurden mit denselben drei Photoelektroden je Gegenelektrode drei (bei der Rasierscherfolie und Graphitfolie fünf) Messungen durchgeführt. Für die Messungen wurde die Kompaktzelle mit 15 cm Abstand zur UV-Taschenlampe eingespannt und wie in Kap. 4.1 beschrieben, in Intervallbestrahlung vermessen. Zunächst wurden mit den Photoelektroden Vergleichsmessungen mit der **Rasierscherfolie** durchgeführt. Als alternative Gegenelektroden wurden verwendet: **Leitfähiges FTO-Glas** ohne Beschichtung, **leitfähiges Glas mit Bleistift** beschichtet, **leitfähiges Glas mit Graphitspray** beschichtet, **leitfähiges Glas mit Graphitfolie** beklebt und nur **Graphitfolie**. Zur besseren Vergleichbarkeit der erzielten Messwerte wurden alle Messreihen zur Photoelektrode E3 in Graph. 25 zusammengefasst.

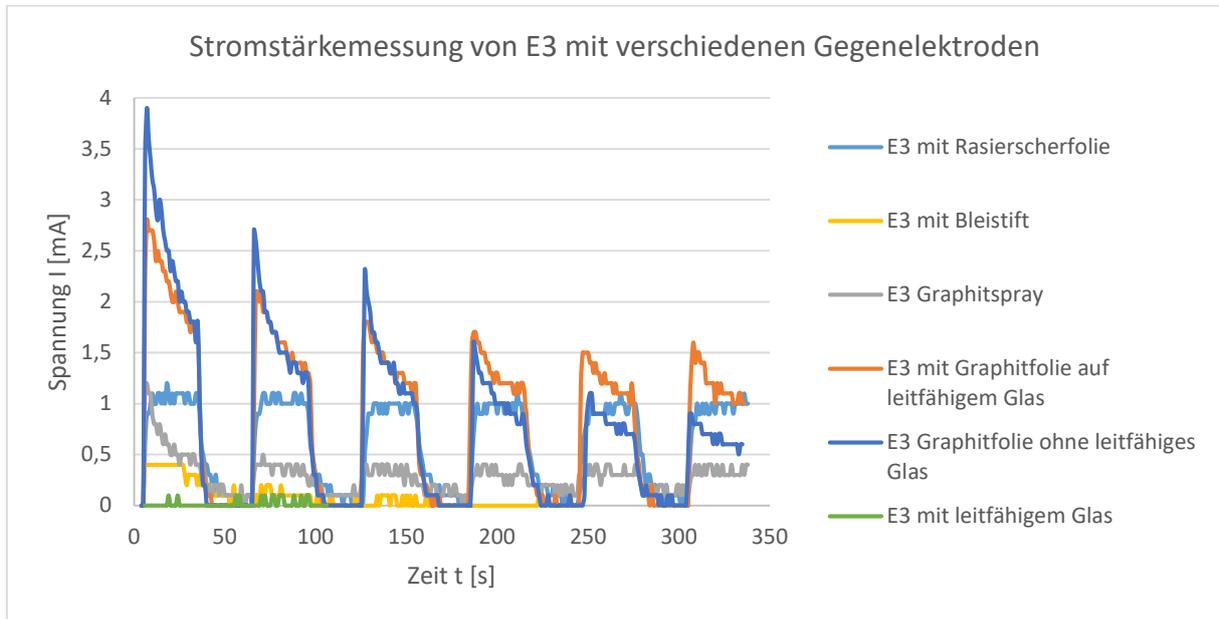


**Graphik 25: Spannungsmessungen mit verschiedenen Gegenelektroden von Photoelektrode E3 in der Kompaktzelle bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe.**

Die Vergleichsmessung der Rasierscherfolie mit der Photoelektrode E3 hat ihre Spannungsmaxima um 770 mV. Der Kurvenverlauf fällt beim ersten Abdunkeln stark ab, steigt aber im Laufe der Intervallbestrahlung wieder an. Insgesamt wurden die niedrigsten Spannungswerte mit dem leitfähigen Glas, das mit Bleistift beschichtet war, als Gegenelektrode erzielt. Die Herstellung dieser Gegenelektrode erfolgte gemäß der Anleitung von Grätzel. Mit einem weichen Bleistift wurde auf die komplette Fläche der leitfähigen Seite eines FTO-Glases eine gleichmäßige Graphitschicht aufgetragen. Zur Stabilisierung wurde die Gegenelektrode für wenige Minuten im Muffelofen bei 450°C erhitzt [46]. Zwar werden nur niedrige Spannungen erreicht, aber der Kurvenverlauf zeigt eine optimale Response-Geschwindigkeit bei Belichtung und Abdunkeln der Photoelektrode. Relativ hohe Werte (um 700 mV) erreicht auch das leitfähige Glas ohne weiteres Material, wobei die Kurve mit dem Beginn der Intervallstrahlung kontinuierlich fällt. Beginnend bei 738 mV als Maximum werden am Schluss der Messung nur maximal 681 mV erzielt. Bessere Messwerte als mit der Rasierscherfolie werden mit dem Graphitspray erzielt.

Zur Herstellung der Gegenelektroden wurde mit einem Klebestreifen ein schmaler Rand am FTO-Glas abgeklebt. An dieser Stelle sollte nach dem Zusammenbau die Krokodilklemme befestigt werden. Anschließend wurde das FTO-Glas in einem Abzug mit einer Schicht Graphitspray besprüht und diese getrocknet. Das Graphitspray liefert mit E3 den erwarteten Kurvenverlauf, wenn auch die Response-Geschwindigkeiten schlechter als bei der Rasierscherfolie ausfallen. Die höchsten Spannungskurven ergeben sich durch das leitfähige Glas mit der Graphitfolie. Sie wurde hergestellt, indem ein Stück Graphitfolie passgenau auf die leitfähige Seite des FTO-Glases geklebt wurde. Wasserfester Kleber wurde dafür nur an den Rändern aufgetragen. Klemmenkontakt vom Multimeter bestand nur zum leitfähigen Glas. Zwar werden mit ihr zu Beginn die höchsten Spannungswerte erzielt, sie fallen dann aber während der Intervallbestrahlung deutlich ab. Wohingegen die Kompaktzelle mit der Graphitfolie ohne Glas im Kurvenverlauf ansteigt und ca. 100 mV höhere Messwerte als die Rasierscherfolie erreicht. Die Graphitfolie ohne Glas wurde in dem Aufbau direkt mit der Krokodilklemme angeklemt.

Bei einem Blick auf die Stromstärkemessreihen werden die Gegenelektroden weiter differenziert (Graph. 26).

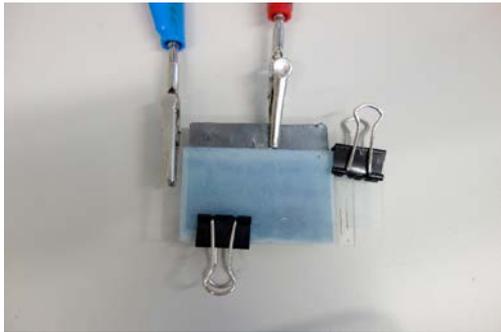


**Graphik 26: Stromstärkemessungen mit verschiedenen Gegenelektroden von Photoelektrode E3 in der Kompaktzelle bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe.**

Die Rasierscherfolien erzielen bei der Stromstärkemessung von E3 einen gleichmäßigen Kurvenverlauf. Dagegen kommt das leitfähige Glas trotz hoher Spannungswerte nicht als alternative Gegenelektrode zur Rasierscherfolie in Frage. Die Stromstärkemessung schwankt um den Nullpunkt, sodass die Intervallstrahlung sich nicht in einem Kurvenverlauf äußert. Die gleiche Beobachtung ist auch bei der Vermessung mit der Bleistiftgegenelektrode zu beobachten: Zu Beginn erzielen die Werte 0,4 mA, fallen dann nach dem ersten Abdunkeln so stark ab, dass sie ab 170 s eine Nulllinie bilden. Die Gegenelektrode mit dem Graphitspray ermöglicht bei Intervallbestrahlung dagegen einen sichtbaren Kurvenverlauf: Die Anfangsstromstärke ist genauso hoch wie bei der Rasierscherfolie, aber der Stromstärkeverlauf fällt dann auf die Hälfte des Niveaus der Rasierscherfolie ab. Die höchsten Stromstärkewerte werden mit den beiden Graphitfolie-Gegenelektroden erzielt. In beiden Fällen sind die Anfangswerte mit 2,7 mA und 3,9 mA deutlich höher als bei der Rasierscherfolie. In Tab. 35 sind die Durchschnittswerte der Maxima aller Messungen zusammengefasst.

Gegenelektrode	Rasierscherfolie	Leitfähiges Glas	Bleistift	Graphitspray	Graphitfolie ohne Glas	Graphitfolie mit Glas
Durchschnittliches Spannungsmaximum U [mV]/ durchschnittliche Spannungsdifferenz $\Delta U$ [mV]	806,4/110,6	768,4/30,4	705,6/64,2	706,7/36,3	811/53,2	863,7/54,3
Durchschnittliches Stromstärkemaximum I [mA]	0,98	0,14	0,4	1,9	4,26	2,1
Durchschnittliche Zelleistung P [mW]	790,27	107,58	282,24	1342,73	3454,86	1813,77

**Tabelle 35: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der verschiedenen Gegenelektroden in der Kompaktzelle.**



**Abbildung 82: Die photogalvanische Kompaktzelle mit Graphitfolie als Gegenelektrode.**

Betrachtet man die durchschnittliche Zelleistung der Zellen, sticht die Graphitfolie ohne leitfähiges Glas als sehr effiziente Gegenelektrode hervor. Im Vergleich zur Rasierscherfolie ist ihre Zelleistung um das Vierfache größer und dementsprechend konnte der empfindliche Motor bei allen Messungen betrieben werden. Beim Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit ist eine Platinelektrode ein besseres Elektrodenmaterial als eine Graphitelektrode. Die spezifische Leitfähigkeit von Platin als eine plattinierte Platin-Elektrode liegt bei Raumtemperatur bei  $0,943 \cdot 10^5$  S/cm, wohingegen

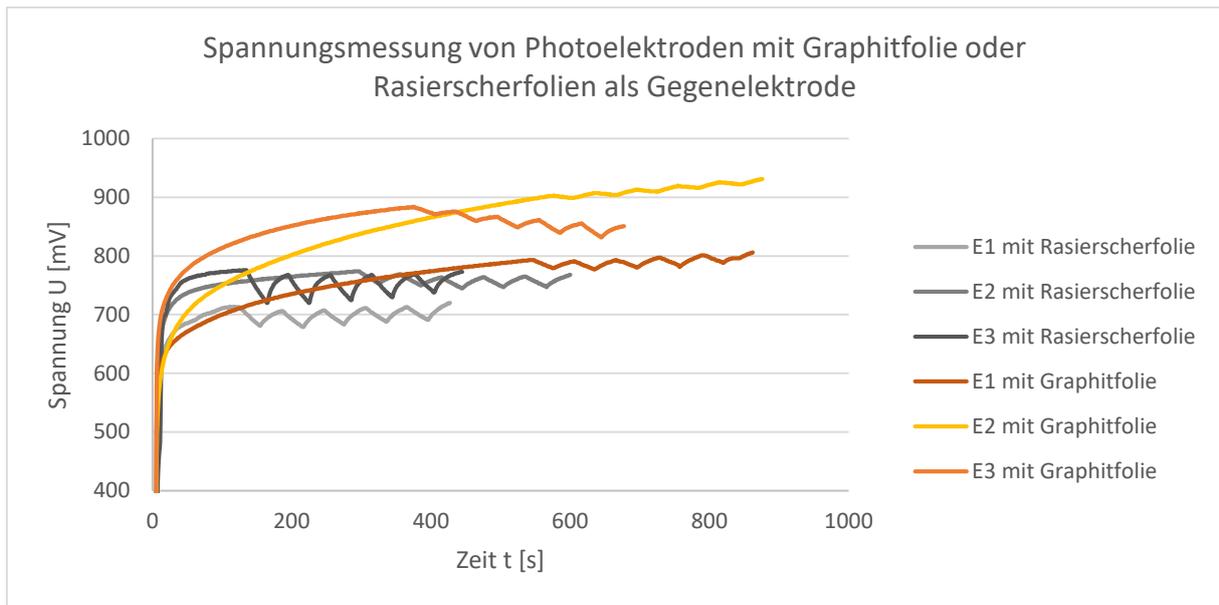
Graphit eine spezifische Leitfähigkeit von  $7,27 \cdot 10^2$  S/cm besitzt [89]. Auch ist die Überspannung an einer Platinelektrode deutlich geringer als bei der Graphitelektrode: Die Überspannung bei einer Platin-Elektrode beträgt  $-0,1$  V, wohingegen bei Wasserstoff an Graphit  $-0,6$  V [89]. Allerdings bildet die Graphitfolie eine große durchgängige Oberfläche. Im Gegensatz dazu sind in der Rasierscherfolien Rasurlöcher, die die Kontaktfläche verringern, sodass in der Kompaktzelle, um der Fläche der Photoelektrode zu entsprechen, zwei Folien übereinandergelegt werden müssen. Dieser Schritt erhöht den elektrischen Widerstand in der Gegenelektrode. Durch den höheren Widerstand liegt dann eine andere Austrittsarbeit der Elektronen vor, sodass daraus Verluste an den Übergangswiderständen resultieren.<sup>34</sup>

Neben den besseren Zelleistungen ist die Graphitfolie auch in ihrer Handhabbarkeit für die Schule sehr gut geeignet (Abb. 82). Die Graphitfolie kann als Gegenelektrode einfach auf eine ansprechende Größe geschnitten werden, wobei Platz zum Ankleben der Krokodilklemmen gelassen werden sollte. Der Schritt mit dem Aufkleben der Folie auf leitfähiges Glas kann hinsichtlich der erzielten Werte ausgelassen werden. Auch wenn die Graphitfolie sehr weich ist und möglicherweise das angeklebte Stück herausbricht, kann sie mehrfach verwendet werden. Nach der Messung wird sie wie die Rasierscherfolie mit destilliertem Wasser abgespült und kann getrocknet wieder neu eingesetzt werden. Ein weiterer positiver Aspekt ist die Möglichkeit der einfachen Beschaffung der Graphitfolien, die als Wärmeleitfolien kostengünstig erhältlich sind.

#### 4.5.2.2 Messungen im Aufbau der 1-Topfzelle

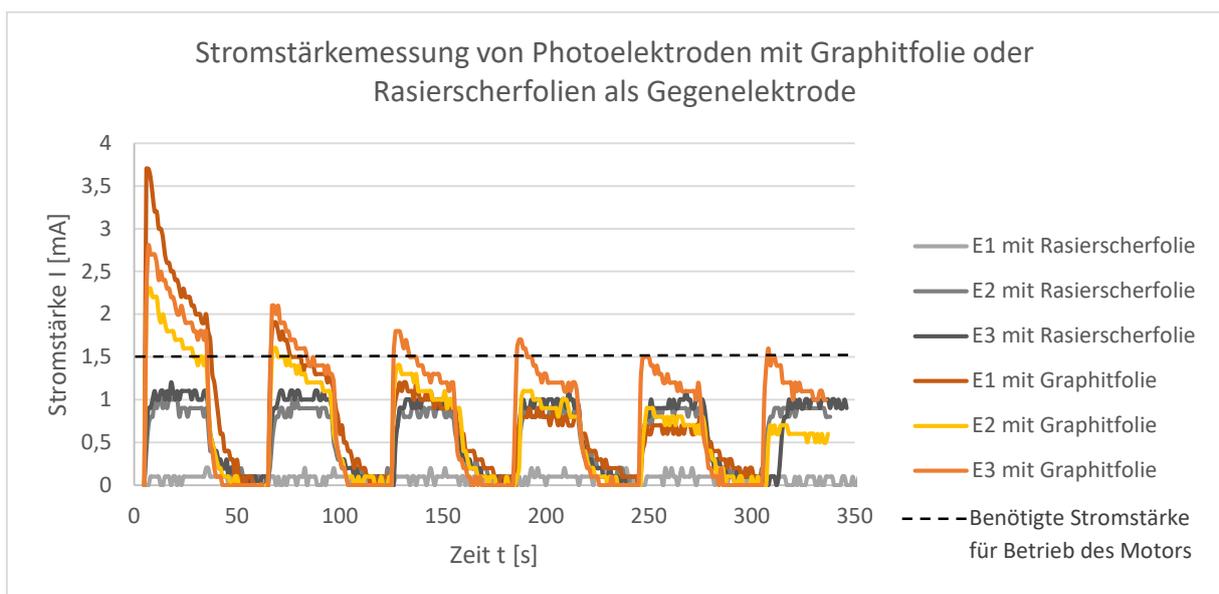
Inwiefern sich die Graphitfolie auch für den Aufbau der 1-Topfzelle als Gegenelektrode eignet, sollte in weiteren Messreihen untersucht werden. Es wurden drei Messreihen mit denselben Photoelektroden wie für die Vermessung des Kompaktzellen-Aufbaus durchgeführt. Für eine übersichtliche Darstellung werden nicht alle Gegenelektroden diskutiert, sondern lediglich die Rasierscherfolie und Graphitfolie gegenübergestellt. In Graph. 27 sind alle drei durchgeführten Messungen mit der jeweiligen Gegenelektrode integriert, sodass deutlich wird, wie unterschiedlich die Messkurven je nach Wahl der Gegenelektrode (Rasierscherfolie oder Graphitfolie) ausfallen.

<sup>34</sup> Als Austrittsarbeit (oder Auslösearbeit, Ablösearbeit) wird die Energie bezeichnet, die mindestens aufgewandt werden muss, um ein Elektron aus einem ungeladenen Festkörper zu lösen. Bei reinem Graphit beträgt sie  $4,0$  eV sowie bei reinem Platin  $5,32$ - $5,66$  eV.



**Graphik 27: Vergleich der Spannungsmessungen mit Rasierscherfolie oder Graphitfolie als Gegenelektroden in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe.**

Bis sich ein Maximalwert bei der Spannungsmessung eingestellt hatte, vergingen bei der Graphitfolie zwischen 400 s und 600 s deutlich länger als im Kompaktzellen-Aufbau. Erst ab einem Maximum wurde der Messmethode entsprechend mit der Intervallbestrahlung begonnen. Bei den Zellaufbauten mit Rasierscherfolie wurde ein Spannungsmaximum bereits zwischen 150 s und 350 s erreicht. Die Spannungswerte der Zellen mit der Graphitfolie liegen insgesamt deutlich höher als die mit der Rasierscherfolie. Dass die Graphitfolie für die 1-Topfzelle auch hinsichtlich der Stromstärkewerte eine interessante Alternative ist, zeigt sich in den dazugehörigen Stromstärkemessreihen (Graph. 28). Wie im Aufbau der Kompaktzelle beträgt der Stromstärkewert der Zelle mit der Graphitfolie zu Beginn der Messung das Vierfache des Startwerts von der Rasierscherfolie. Wird ein empfindlicher Motor an die Graphitfolien-Zelle angeschlossen, reicht die Zelleistung aus, ihn wenige Sekunden zu betreiben.



**Graphik 28: Vergleich der Stromstärkemessungen mit Rasierscherfolie oder Graphitfolie als Gegenelektroden in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe, eingezeichnet ist die benötigte Stromstärke zum Betrieb des Motors.**

Als Resultat der maximalen Zelleistungen (Tab. 36) ergibt sich, dass die Graphitfolie ebenso für den 1-Topfzellen-Aufbau als Gegenelektrode verwendet werden kann. Zwar ist in den meisten Schulen eine Platinelektrode vorhanden, die in die Zelle eingesetzt werden könnte. Doch die Graphitfolie eignet sich als kostengünstiges und effizientes Elektrodenmaterial, wenn in der Schule keine Platinelektroden im Klassensatz verfügbar sind.

Durchschnittliche Maximalwerte	Rasierscherfolie	Graphitfolie
Spannungsmaximum U [mV]/ Spannungsdifferenz $\Delta U$ [mV]	756,7/54,3	847,7/23,3
Stromstärkemaximum I [mA]	0,8	3,24
Zelleistungmaximum P [mW]	605,36	2746,55

Tabelle 36: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der verschiedenen Gegenelektroden in der 1-Topfzelle (Rasierscherfolie und Graphitfolie).

Im Rahmen der Promotionsarbeit wurden zur Reproduktion dieser Ergebnisse weitere Messreihen in der 1-Topfzelle durchgeführt. Neben der Rasierscherfolie und der Graphitfolie wurden zusätzlich ein Carbonegewebe und ein Platinblech als alternative Gegenelektrode in die 1-Topfzelle eingesetzt (Abb. 83). Die Hypothese ist, dass das Platinblech die höchsten Zelleistungen erzielen müsste. Jedoch ist es für den schulischen Gebrauch zu teuer in der Anschaffung. Für eine Vergleichbarkeit der Messungen wurde die Graphitfolie an die Größe des Platinblechs angepasst und ein gleich großes Stück aus dem Carbonegewebe geschnitten. Dabei erwies sich das Gewebe für den Gebrauch als Elektrode als unhandlich: Da es aus vielen einzelnen Carbonfasern zu einem Textilstück gewebt wurde, fällt es sofort auseinander, wenn es angeschnitten wird. Für die Messreihen konnte deshalb nur ein Faserbündel des Gewebes als Gegenelektrode eingesetzt werden. Die Rasierscherfolie ist von allen getesteten Gegenelektroden am kleinsten, da sie ein industriell gefertigtes Massenprodukt mit einer standardisierten Größe ist.



Abbildung 83: Von links nach rechts: Graphitfolie, Platinblech, Carbonegewebe, Rasierscherfolie.

Die Messreihen in der 1-Topfzelle bestätigten die Graphitfolie als effizienteste Gegenelektrode aus der getroffenen Auswahl. Bei ihr waren zu Beginn der Messung die Stromstärkewerte im Gegensatz zu den anderen Gegenelektroden hoch genug, um den empfindlichen Motor antreiben zu können. In Tab. 37 sind die Maximalwerte der Spannung und Stromstärke aller Messungen zusammengefasst.

Durchschnittswerte	Rasierscherfolie	Graphitfolie	Platinblech	Carbonfasern
Spannungsmaximum U [mV]	710	683	549	601
Stromstärkemaximum I [mA]	0,3	1,7	0,5	0,6
Zelleistung P [mW]	213	1161,1	274,5	360,6

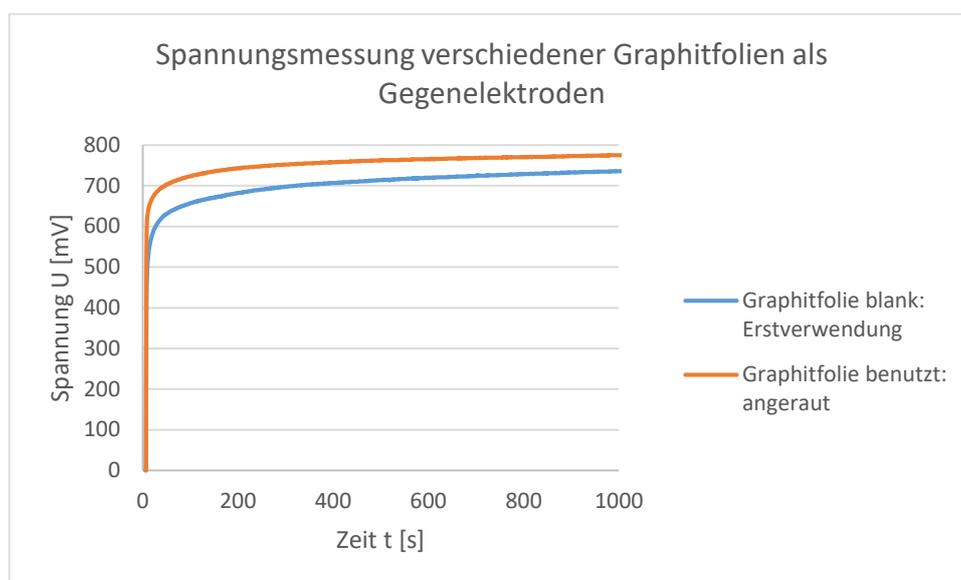
Tabelle 37: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der verschiedenen Gegenelektroden in der 1-Topfzelle (Auswahl aus vier Gegenelektroden).

Im Gegensatz zur Hypothese lieferte die Zelle mit dem Platinblech als Gegenelektrode zwar bessere Stromstärkewerte als die Rasierscherfolie, verblieb aber im Vergleich zu den anderen Elektroden hinsichtlich der Zelleistung nur im Mittelfeld. In der 1-Topfzelle könnte der Kontakt zwischen Krokodilklemme und Elektrode ein Grund für dieses Resultat sein. Die Krokodilklemme hat einen größeren Kontakt zur Graphitfolie als das Platinblech, da sich ihre Zähne tief in das Material bohren.

Ebenso könnte die Oberflächenbeschaffenheit der Graphitfolie für einen besseren Kontakt zur Elektrolytlösung und Gegenelektrode entscheidend sein. Die in Lichtmikroskopaufnahmen sichtbaren Rillen und Risse der Graphitfolie ermöglichen eine vergrößerte Oberfläche und somit mehr Adsorptionsfläche für die Protonen aus der Elektrolytlösung, vgl. Abb. 84. Daraus lässt sich die Hypothese aufstellen, dass mehr Rillen und Risse an der Graphitfolie zu einer größeren Adsorptionsfläche und das wiederum zu einer höheren Zelleistung führen müsse. Daher wurden in weiteren Untersuchungen in die 1-Topfzelle eine noch neue, unbenutzte Graphitfolie als Gegenelektrode eingesetzt und vermessen, um sie anschließend anzurauen und zu knicken. Die so behandelte Folie wurde erneut eingesetzt und vermessen. Wie in Graph. 29 ersichtlich wird, gelang es durch das Anrauen eine höhere Gesamtspannung zu erzielen, die auch nach einer langen Belichtungszeit konstant blieb. Mit der behandelten Graphitfolie konnte mit 775 mV ein um knapp 50 mV höherer Wert erzielt werden. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den Stromstärkewerten wider: Die neue Graphitelektrode erreicht eine maximale Stromstärke von 2,3 mA, wohingegen sich bei der gebrauchten ein Maximalwert von 2,7 mA einstellt. Mit diesen Messergebnissen konnte letztlich die Hypothese verifiziert werden: Die durch die Rillen und Risse vergrößerte Oberfläche der Graphitfolie bietet einen höheren Kontakt zur Elektrolytlösung, sodass mehr Protonen an der Oberfläche adsorbieren und anschließend reduziert werden können.



**Abbildung 84:** Aufnahmen der Graphitfolie mit dem Lichtmikroskop bei 100x Vergrößerung (Keyence VHD-1000X), oben: Erstverwendung, unten: angeraut.



**Graphik 29:** Vergleich der Spannungsmessungen der Graphitfolie als Gegenelektrode in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe.

Aufgrund der Resultate wird letztlich die Verwendung von Graphitfolien in die gestalteten Materialien integriert, da sie nicht nur für das didaktische Kofferset, sondern auch für den Einsatz in der Schule eine sehr effiziente Alternative zu den bisher verwendeten Rasierscherfolien darstellen. Die Beschaffung der Graphitfolie im Klassensatz ist kostengünstig und die Handhabung auch für jüngere Schüler\*innen nicht anspruchsvoll. Mit dieser Alternative als Gegenelektrode ist es außerdem möglich, auch bei Verwendung der UV-Taschenlampe mit niedrigerer Wattzahl (SiDiOU 365, 3 W) den empfindlichen Motor mit der Kompaktzelle zu betreiben. Diese Beobachtung ist für die Motivation der Schüler\*innen entscheidend.

## 4.6 Lochleiter und Graphen als Zellkomponenten

In der im Rahmen der Promotionsarbeit betreuten Staatsexamensarbeit von Katrin Kohnle wurden verschiedene Zellkomponenten als mögliche Optimierung für den photogalvanischen Zellaufbau getestet.<sup>35</sup> Der Schwerpunkt lag auf der Verwendung von PEDOT:PSS als Lochleiter (Kap. 4.6.1) für das Titandioxid sowie auf dem Einsatz von Graphen als leitfähiges Material (Kap. 4.6.2). Abb. 85 gibt eine Übersicht über die entstandenen Messreihen, die in diesem Kapitel im Detail vorgestellt werden sollen.

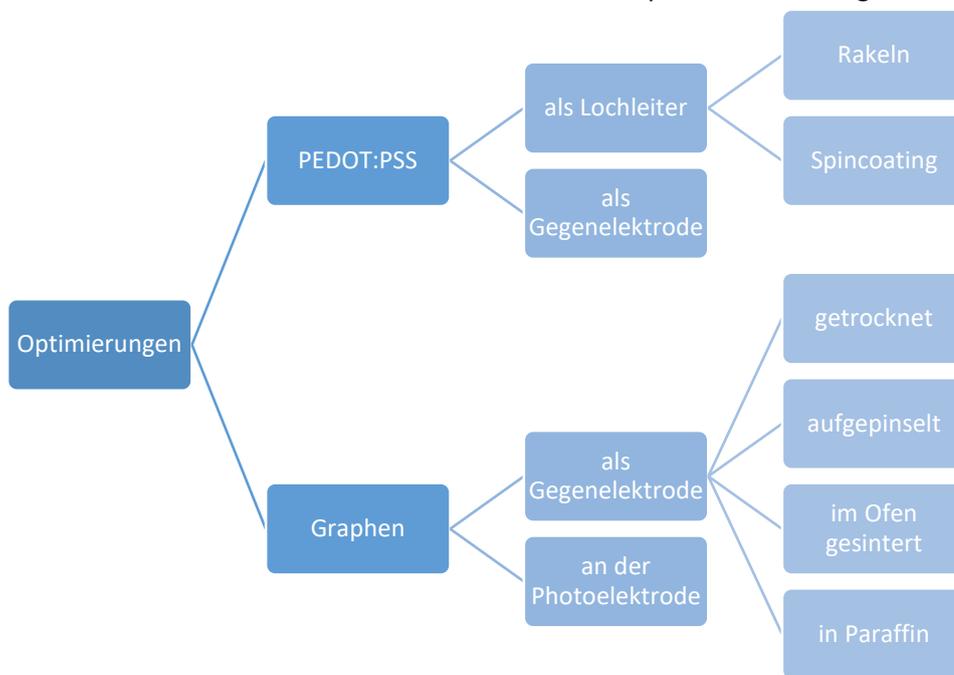


Abbildung 85: Überblick über die Messreihen zu den Zellkomponenten PEDOT:PSS und Graphen.

### 4.6.1 Lochleiter PEDOT:PSS

Zur Optimierung von DSSCs werden in Forschungsarbeiten leitfähige Materialien als Gegenelektrode eingesetzt, die eine kostengünstige Alternative zur Platinelektrode darstellen [194]. Ein in der Literatur als Gegenelektrode in DSSCs verwendetes Polymer ist Poly-(3,4-ethylendioxythiophen):Poly(Styrolsulfonat), PEDOT:PSS. In DSSCs ist die Funktion von PEDOT:PSS die eines Lochleiters oder auch Lochinjektors [195], sodass diese Materialeigenschaft möglicherweise

<sup>35</sup> Katrin Kohnle fertigte Messungen an, die im Rahmen der Promotionsarbeit wiederholt und als reproduzierbare Ergebnisse verifiziert werden konnten [193].

auch als Lochleiter für die Titandioxid-Photoelektrode funktionabel sein könnte [196]. Im Folgenden wird der Lochleiter PEDOT:PSS mit seinen Eigenschaften zunächst vorgestellt (Kap. 4.6.1.1), um dann auf die durchgeführten Messreihen einzugehen. Einerseits wurde in den photogalvanischen Zellen das Polymer als Gegenelektrode verwendet (Kap. 4.6.1.2) und andererseits in seiner Funktion als Lochleiter unter das Titandioxid aufgetragen (Kap 4.6.1.3).

#### 4.6.1.1 Struktur und Eigenschaften des Lochleiters PEDOT:PSS

Poly-(3,4-ethyldioxythiophen):Poly(Styrolsulfonat) ist eine elektrisch leitfähige Mischung aus zwei Ionomeren. Für die Herstellung von PEDOT:PSS wird aus EDOT (3,4-Ethyldioxythiophen) und Eisen(III)sulfat eine wässrige Lösung hergestellt und der Polyelektrolyt Natriumpolystyrolsulfonat (NaPSS) hinzugegeben. PSS ist ein Derivat des Polymers Polystyrol, bei dem eine Sulfonat-Gruppe an den Benzolring addiert wurde. Es ist im Gegensatz zum PEDOT ein Isolator. PEDOT ist ein Polymer auf Triphenbasis, das aus über 2,5-verknüpften 3,4-Ethyldioxythiophen-Einheiten besteht (Abb. 86). Es besitzt ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem und ist somit sehr leitfähig. Das Ionomer PEDOT hat zwei positive delokalisierte Ladungen, sodass das PSS mit seiner negativen Ladung als Gegenion agiert und dieses stabilisiert. Wie in Untersuchungen belegt werden konnte, wird durch die Zugabe eines organischen Lösemittels die elektrische Leitfähigkeit des Kunststoffgemischs erhöht [197]. Ebenso ist es sehr gut löslich in Wasser. Ab einer Temperatur von 120°C zersetzt sich PEDOT:PSS [198]. Der Grund hierfür sind unter anderem die schwachen Bindungen zwischen den PEDOT:PSS-Polymersträngen, die nur auf Van-der-Waals-Kräften beruhen (siehe Abb. 86).

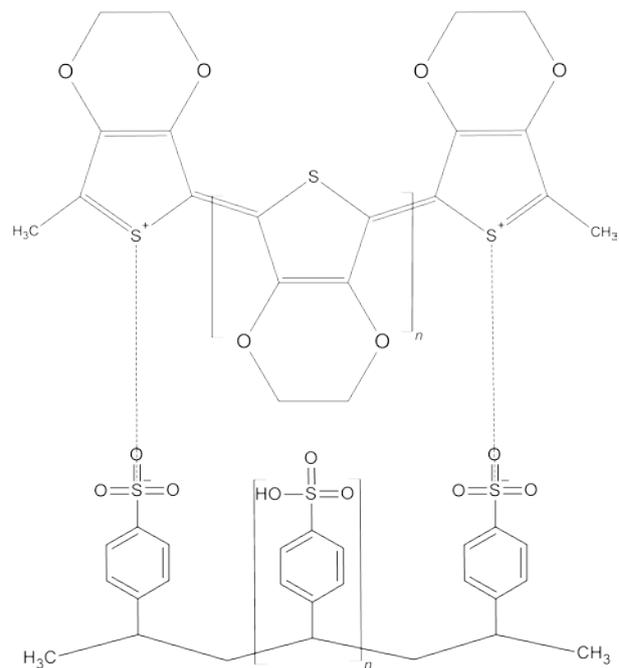


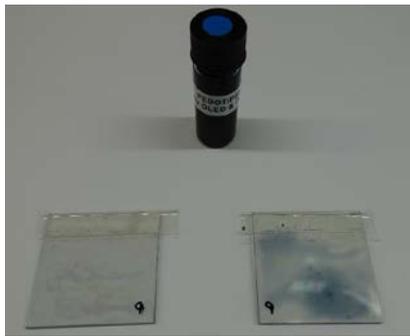
Abbildung 86: Repetiereinheit eines PEDOT:PSS-Polymerstrangs mit eingezeichneten Ionenbindungen.

Das Polymergemisch wird aufgrund seiner Transparenz in der Industrie als Massenprodukt eingesetzt, zum Beispiel auch als antistatische Schicht bei Flachbildschirmen oder als leitfähiger Materialersatz für die teuren ITO-Beschichtungen in Touchscreens [199]. Aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit könnte sich PEDOT:PSS im Aufbau der photogalvanischen Zelle möglicherweise als Alternative zur Platin-Gegenelektrode eignen.

Die Eigenschaften von PEDOT:PSS als Lochleiter machen ihn auch für die Verwendung in organischen LEDs (OLEDs) interessant: Die bei der Anregung im organischen Halbleiter entstehenden Elektron-Loch-Paare können besser separiert werden, indem das PEDOT:PSS die Löcher aus dem Valenzband zur Anode abtransportiert. An der Anode können die Elektronen die Löcher wieder stopfen und rekombinieren nicht bereits an einer anderen Stelle im Halbleiter. Da bei einem Einsatz des Lochleiters an der Photoelektrode kein Kontakt zur Anode vorliegt, könnte der Hopping-Prozess in der Titandioxidschicht unterstützt werden. Deshalb ist fraglich, inwiefern sich PEDOT:PSS tatsächlich als Lochleiter für den Aufbau der photogalvanischen Zellen eignet. Um als Lochleiter zum Titandioxid zu

agieren, müsste sich das HOMO von PEDOT:PSS unterhalb des Valenzbands des Halbleiters befinden. Dann wäre es möglich, dass das Loch vom Halbleiter zum energetisch niedrigeren HOMO des Lochleiters transferiert wird, um über das HOMO zur Anode zu gelangen. Mit einem HOMO von -4,9 eV vom PEDOT:PSS kann der Lochtransfer nicht aus dem sehr tief liegenden Valenzband des Titandioxids (-8,98 eV) erfolgen [200].

#### 4.6.1.2 PEDOT:PSS als Lochleiter



**Abbildung 87:** FTO-Glas mit PEDOT, gespincoated (links) und gerakelt (rechts).

Zunächst sollte untersucht werden, inwiefern sich PEDOT:PSS als Lochleiter für die Titandioxidschicht einer Photoelektrode eignet. Dazu wurde zwischen FTO-Glas und Titandioxid-Schicht eine Schicht PEDOT:PSS aufgetragen. Um das Verfahren des Rakelns und des Spin-Coatings für das Auftragen miteinander vergleichen zu können, wurden quadratische leitfähige Gläser verwendet. Nach der Durchführung von Banerji wurde das leitfähige Glas mit der PEDOT:PSS-Lösung durch das Rakel-Verfahren beschichtet [201]: Die vorgefertigte wässrige Lösung wurde wie in Kap. 4.3.1 beschrieben über das leitfähige Glas gerakelt, sodass die blaue Flüssigkeit in einer dünnen Schichtdicke auf dem Glas verteilt wurde. Trotz eines gleichmäßigen Auftrags bildeten sich beim Trocknen unregelmäßige Schichtdicken, die in Abb. 87 deutlich zu

erkennen sind. Bevor anschließend die Titandioxidschicht auf den Lochleiter gerakelt wird, wurde das leitfähige Glas für fünf Minuten bei 90°C gesintert. Das Auftragen der Titandioxid-Suspension auf die PEDOT:PSS-Schicht erwies sich als sehr schwierig, denn der von der Schicht ausgehende Reibungswiderstand ließ kein gleichmäßiges Auftragen zu. Viel eher schien durch das Rakeln das PEDOT:PSS vom FTO-Glas wieder abgetragen zu werden, was damit zu begründen ist, dass das wasserlösliche PEDOT:PSS durch die wässrige Titandioxid-Suspension wieder gelöst wird. Das gleichmäßigste Ergebnis konnte erreicht werden, wenn die Auftragsrichtung des Titandioxids um 90° versetzt zum Lochleiter gewählt wurde.

Auch nach dem Spincoating wurde die Lochleiterschicht gesintert, bevor die Titandioxid-Schicht durch erneutes Spincoating aufgetragen wurde. Bei dieser Variante entstehen sehr gleichmäßige PEDOT:PSS-Schichten, die leicht transparent sind. Auf der Lochleiterschicht verteilte sich wiederum die Titandioxid-Suspension nur schwergängig, sodass durch das Spincoating nur eine ungleichmäßige sternförmige Beschichtung möglich war.

Die beiden wie beschrieben behandelten Photoelektroden wurden dann zur Untersuchung mit der Rasierscherfolie als Gegenelektrode in der 1-Topfzelle verbaut. Um den Einfluss des Lochleiters auf die Titandioxid-Schicht feststellen zu können, wurden Vergleichsmessungen mit gerakelten oder gespincoateten Photoelektroden ohne PEDOT:PSS gemacht. Wie sich in den durchschnittlichen Werten der Messreihen zeigt (Tab. 38), sind erhebliche Unterschiede zwischen den Photoelektroden mit oder ohne Verwendung von PEDOT:PSS als Lochleiter festzustellen. Die Zelleistung der gerakelten Photoelektrode mit PEDOT:PSS ist im Vergleich zu der Photoelektrode ohne Lochleiter nur noch halb so hoch. Die Spannungswerte sind zwar nur um 30 mV im Durchschnitt niedriger, aber es werden nur durchschnittliche Stromstärkewerte von 0,16 mA erreicht. Dass die Zelleistung mit der



**Abbildung 88:** FTO-Glas mit PEDOT und Titandioxid gerakelt.

Verwendung des Lochleiters niedriger ist, könnte an dem unregelmäßigen Auftrag der Titandioxidschicht liegen, vgl. Abb. 88. Der verminderte Kontakt zwischen leitfähigem Glas und Titandioxid wirkt sich hemmend auf die Weiterleitung der Ladungsträger und die Messwerte sinken ab. Somit ist die Verwendung des Lochleiters für die Herstellung der Photoelektrode keine Verbesserung.

	Titandioxid gerakelt	Mit PEDOT:PSS gerakelt	Titandioxid gescincoatet	Mit PEDOT:PSS gescincoatet
Durchschnittliches Spannungsmaximum U [mV]/ durchschnittliche Spannungsdifferenz $\Delta U$ [mV]	687,5/164,4	655,4/97,1	425,5/321,9	595,1/160,6
Durchschnittliches Stromstärkemaximum I [mA]	0,36	0,16	0,26	0,3
Durchschnittliche Zelleistung P [mW]	247,5	104,87	110,63	178,53

Tabelle 38: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der Photoelektrode ohne und mit PEDOT:PSS unter der Titandioxid-Schicht.

Im Vergleich dazu fällt bei den gescincoateten Photoelektroden auf, dass die Einführung der zusätzlichen Schicht zu höheren Messwerten und einer um 65% höheren Zelleistung führt. Die besseren Resultate des Spincoating-Verfahrens könnten durch die gleichmäßigere Beschichtung des Lochleiters und Halbleiters erklärt werden. Die homogenen Schichten in der Photoelektrode sind eine Voraussetzung dafür, dass die bei der Bestrahlung entstehenden Elektronen und Löcher besser separiert werden, was in einer höheren Zelleistung resultiert. Insgesamt kann aber der Einsatz von PEDOT:PSS für die Optimierung des Herstellungsverfahrens nicht empfohlen werden, da die gerakelte Titandioxid-Photoelektrode ohne Lochleiter die höchsten Zelleistungen erzielte. In Abb. 89 werden die Lage von Valenz- und Leitungsband des Titandioxids sowie die Redoxpotentiale von PEDOT:PSS und FTO-Glas verglichen [202]. Zwar kann nach Belichtung mit UV-Strahlung das angeregte Elektron vom Leitungsband auf das PEDOT-PSS transferiert werden, jedoch wird anschließend Energie benötigt, damit das Elektron vom PEDOT:PSS wiederum auf das FTO-Glas übergeht. Aus diesem Grund wird durch den Einsatz des Lochleiters keine Steigerung der Zelleistung erreicht.

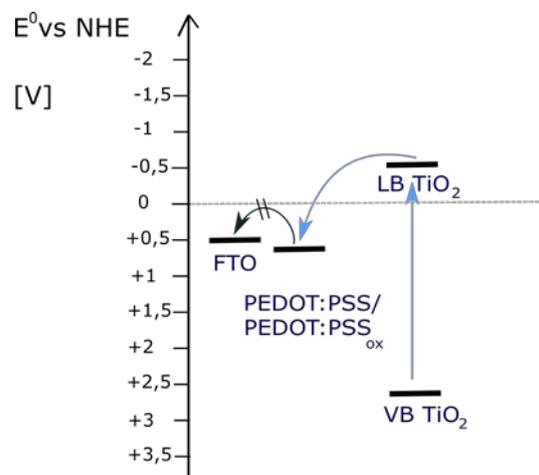


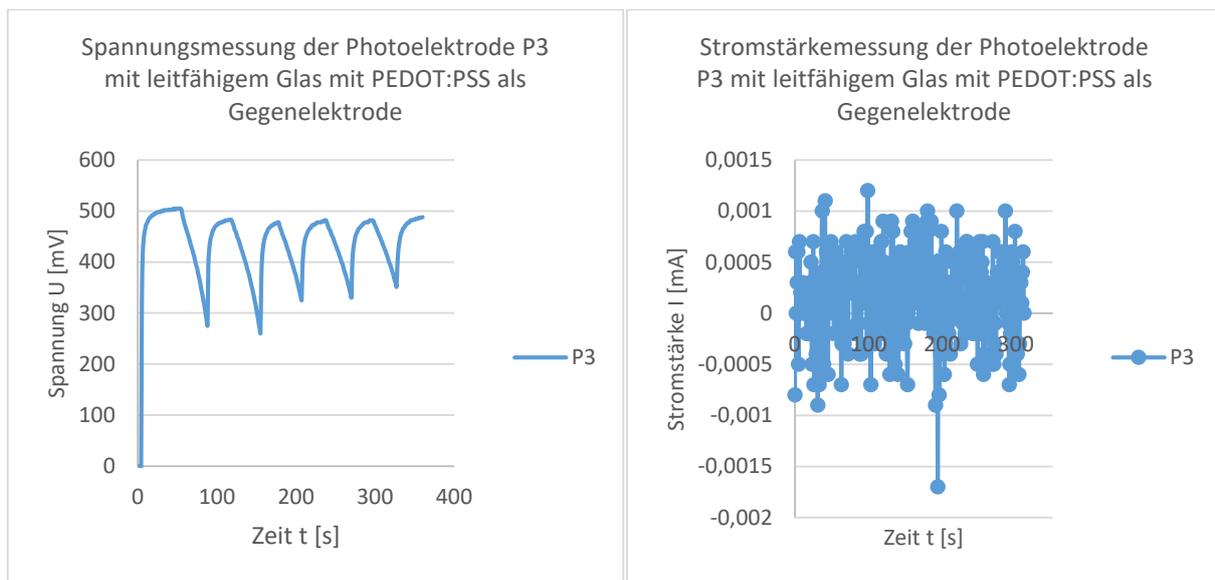
Abbildung 89: Lage von Valenzband und Leitungsband sowie Redoxpotentiale von PEDOT:PSS und FTO [45, 201].

#### 4.6.1.3 PEDOT:PSS als Gegenelektrode

Aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit, sollte in weiteren Messreihen untersucht werden, inwiefern PEDOT:PSS als Gegenelektrodenmaterial in photogalvanischen Zellen eingesetzt werden kann. Auch wenn in der Literatur die Zelleistung von DSSCs bei der Verwendung von PEDOT:PSS als Gegenelektrode im Gegensatz zum Platinblech niedriger war [194], könnte das Polymergemisch eine Alternative zur Rasierscherfolie darstellen. Die Gegenelektrode wurde wie im vorherigen Abschnitt beschrieben mit dem Rakel-Verfahren hergestellt, in dem die PEDOT:PSS-Suspension auf ein FTO-Glas aufgetragen wurde. Anschließend wurde sie mit einer Titandioxid-Photoelektrode in der 1-Topfzelle

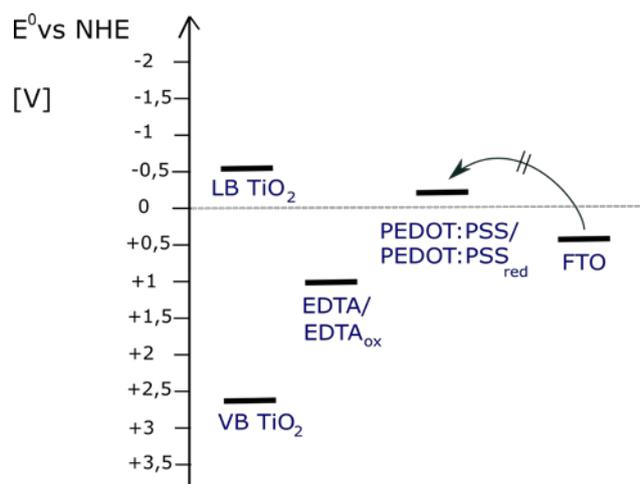
vermessen. Exemplarisch sollen hier die Ergebnisse der besten Messung vorgestellt werden, die in ihrem Kurvenverlauf allen anderen Einzelmessungen gleicht.

Der Kurvenverlauf der Spannungsmessung ist typisch für eine photosensible Photoelektrode bei Intervallbestrahlung. Die Spannungsmessungen erreichen insgesamt ein durchschnittliches Maximum von 527,2 mV, sodass die Werte insgesamt um ca. 100 mV niedriger als die der Vergleichsmessungen mit einer Rasierscherfolie als Gegenelektrode ausfallen. Werden allerdings die dazugehörigen Stromstärkewerte betrachtet (Graph. 30), fällt auf, dass trotz Intervallbestrahlung kein sinnvoller Kurvenverlauf zu erkennen ist. Wie auch bei der Zinkoxid-Photoelektrode schwanken die Werte so extrem um den Nullpunkt, dass keine Maxima oder Minima abgelesen werden können. Diese Beobachtung deutet daraufhin, dass kein kontinuierlicher Stromfluss erfolgt.



**Graphik 30: Spannungs- und Stromstärkemessung der Photoelektrode P3 mit einem leitfähigem Glas und PEDOT:PSS-Schicht als Gegenelektrode bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe.**

Die schwankenden Stromstärkewerte können mit den energetischen Voraussetzungen des Polymergemischs PEDOT:PSS erklärt werden, vgl. Abb. 90. Für die Herstellung der Kathode wurde PEDOT:PSS auf FTO-Glas aufgetragen, sodass die Redoxpotentiale der beiden Leiter einen Elektronentransport begünstigen müssen. Das Redoxpotential von PEDOT:PSS und seiner reduzierten Form beträgt -0,2 V, wohingegen das Redoxpotential von FTO-Glas +0,5 V ist. Somit ist es nicht möglich, dass die Elektronen aus dem äußeren Stromkreis über das FTO-Glas direkt zum PEDOT:PSS transportiert werden. Vielmehr muss Energie aufgewendet werden, um das Überwinden der energetischen Barriere möglich zu machen. So wird der kontinuierliche Stromfluss gehemmt, was wiederum zu den schlechten Messwerten führt. Aus den



**Abbildung 90: Lage von Valenzband und Leitungsband sowie Redoxpotentiale von EDTA, PEDOT und FTO [45, 201].**

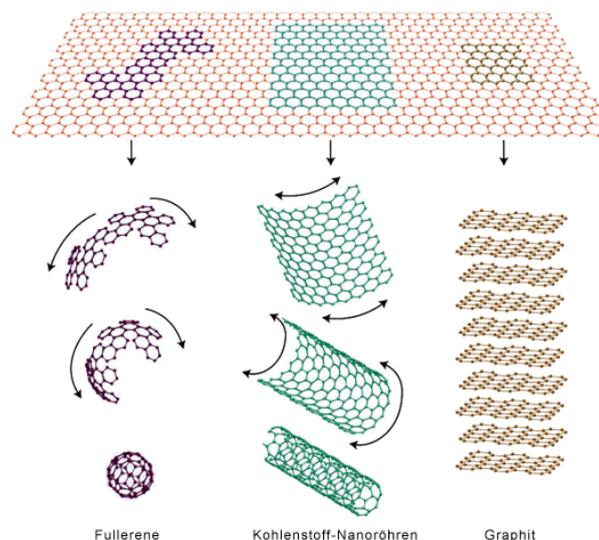
Resultaten der Untersuchungen lässt sich somit schließen, dass eine PEDOT:PSS-Schicht auf FTO-Glas nicht zur Optimierung der Gegenelektrode beiträgt.

## 4.6.2 Graphen

Seit 15 Jahren wird Graphen intensiv hinsichtlich des Einsatzes als Elektrodenmaterial diskutiert [203] und erfährt aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften eine große Aufmerksamkeit in vielen interdisziplinären Forschungsprojekten. Da Graphen außergewöhnliche elektronische Eigenschaften besitzt, wird es auch in Solarzellen mit Titandioxid eingesetzt, um die Zelleistung zu erhöhen. Im Folgenden wird Graphen mit seinen Strukturmerkmalen und Eigenschaften vorgestellt werden (Kap. 4.6.2.1). Anschließend wird die Herstellungsmethode nach Arbeiten des fachdidaktischen Arbeitskreises Oetken beschrieben und diskutiert, inwiefern sich durch wissenschaftliche Untersuchungsmethoden das hergestellte Graphen als Stoff nachweisen ließ (Kap. 4.6.2.2). In Kap. 4.6.2.3 werden die Messreihen vorgestellt, in denen Graphen als Gegenelektrode eingesetzt wurde. Danach werden die Ergebnisse der Messreihen diskutiert (Kap. 4.6.2.4), in denen Graphen zur Optimierung der Photoelektrode genutzt wurde.

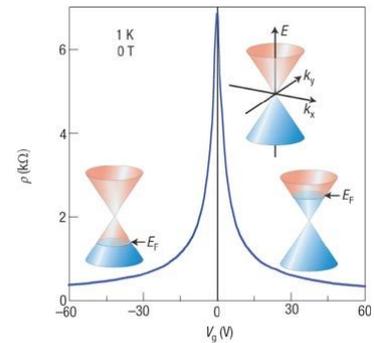
### 4.6.2.1 Struktur und Eigenschaften von Graphen

Graphen ist eine planare monolagige Modifikation von Kohlenstoff, die einer zweidimensionalen Schicht von Graphit entspricht. Analog zum Graphit sind die  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome über kovalente  $\sigma$ -Bindungen mit drei benachbarten Kohlenstoffatomen verknüpft. In der dadurch entstehenden Wabenstruktur (2-dimensionales hexagonales Gitter) liegen aufgrund der Hybridisierung des Kohlenstoffs teilgefüllte  $p_z$ -Orbitale vor, sodass sich je Wabe zwei Doppelbindungen ausbilden. Somit entsteht über die Fläche des Graphens ein aromatisches  $\pi$ -Elektronensystem, das maßgeblich für die elektrochemischen Eigenschaften ist. Abb. 91 stellt die Strukturmerkmale von Graphen und die Äquivalente zu weiteren Kohlenstoff-Modifikationen dar [204].



**Abbildung 91: Graphen ist strukturell das zweidimensionale Äquivalent zu weiteren Kohlenstoff-Modifikationen wie Fullerene, Kohlenstoff-Nanoröhren oder Graphit [204].**

Mit seiner Bandstruktur weicht Graphen von den bisherigen Stoffgruppen Metallen, Isolatoren oder Halbleitern ab und ist somit auch in seinen elektronischen Eigenschaften einzigartig. Zwischen Valenzband und Leitungsband liegt keine Bandlücke vor wie bei Isolatoren, aber im Gegensatz zum Metall ist das Valenzband von Graphen vollbesetzt und das Leitungsband leer. Aus der Symmetrie der Wabenstruktur ergibt sich, dass sich Valenzband und Leitungsband an einem Punkt, der sogenannte Dirac-Punkt, berühren [205]. Diese Bandstruktur führt dazu, dass Graphen energetisch zwischen den Halbleitern und den Leitern einzuordnen ist und die Bewegung der Ladungsträger spezifische Besonderheiten aufweist. So haben alle Valenzelektronen im Graphen die gleiche Geschwindigkeit ohne Massenträgheit, sodass sie sich im System verhalten, als hätten sie keine Masse. Deshalb werden die Elektronen im Graphen nicht wie üblich über die Schrödinger-Gleichung, sondern als „quasi-relativistische“ Teilchen mit der Dirac-Gleichung beschrieben und bekommen formal keine Masse zugeordnet [206]. Eine Folge ist, dass ein ganzzahliger Quanten-Hall-Effekt auftritt und dieser bereits bei Raumtemperatur gemessen werden kann [204]. Abb. 92 zeigt die Energiekegel von Graphen am Dirac-Punkt und die Veränderung der Position der Fermienergie  $E_F$  mit der sich veränderten Schwellenspannung  $V_g$ . Je nachdem, ob eine positive oder negative Schwellenspannung vorgegeben wird, kann zwischen Löchern und Elektronen als Ladungsträgern gewechselt werden. Diese Veränderung der Position der Fermienergien wird als ambi-polarer elektrischer Feldeffekt bezeichnet [205].



**Abbildung 92: Der ambi-polare elektrische Feldeffekt in monolagigem Graphen [55].**

Diese Voraussetzungen führen bei einer defektfreien Struktur des Graphens dazu, dass über mehrere hundert Nanometer ein ballistischer Elektronentransport erfolgen kann [207]. Das bedeutet, dass die Leitungselektronen den Weg im Material zurücklegen, ohne mit einem Streuzentrum zu kollidieren. Darin ist letztlich die hohe elektrische Leitfähigkeit des Materials begründet, die es für zahlreiche elektronische Anwendungen interessant machen [208]. Aus diesem Grund könnte sich Graphen in den photogalvanischen Zellen sowohl als Elektrodenmaterial für die Gegenelektrode eignen, als auch zur Optimierung der Titandioxid-Photoelektrode dienen. Als weitere Schicht unter dem Titandioxid wäre es möglich, dass die angeregten Elektronen über das Graphen schneller separiert und so Rekombinationen im Halbleiter verringert werden. Sobald aber mehrere Graphen-Lagen aufeinander gestapelt vorliegen, kommt es zu einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit. Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Monolagen überlappen Valenzband und Leitungsband wieder, sodass sich das Material den Eigenschaften eines Leiters wie Graphit annähert [209].

#### 4.6.2.2 Herstellung von Graphen und Untersuchungen des Endprodukts

Seit der ersten Darstellung von Graphen wird versucht, die Herstellungsmethoden mit dem Ziel einer industriellen Herstellung von Graphen zu optimieren [210]. Die ersten Graphenflocken wurden von Novoselov im Arbeitskreis Geim durch Exfoliation von HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), einem hochgeordneter pyrolytischer Graphit, mit einem Klebefilmstreifen hergestellt. Die Exfoliation durch mechanische Einwirkung könnte auch im industriellen Maßstab für die Herstellung von Graphen geeignet sein. In der sogenannten Liquid Phase Exfoliation wird Graphitoxid-Pulver in einem organischen Lösemittel durch mechanische Einwirkung in Graphenflocken gespalten [211]. An diesem Herstellungsprozess orientierte sich die Arbeitsgruppe von Oetken, nach deren Experimente für den

Chemieunterricht das Graphen für die vorliegenden Messreihen durchgeführt wurden [212]. Weitere Herstellungsmethoden sind die Epitaxie, bei der gezielte Graphenablagerungen auf Festkörperschichten wachsen, oder über das Erhitzen von Siliciumcarbid im Ultrahochvakuum.

Das Herstellungsverfahren nach der Arbeitsgruppe Oetken lässt sich mit schulüblichen Mitteln umsetzen und es werden nur Chemikalien verwendet, die sich für ein Schülerexperiment eignen. Das Verfahren besteht aus zwei Schritten: Die Oxidation von Graphitfolie zu Graphenoxid und die anschließende Reduktion des Graphenoxids zu Graphen. Für den ersten Schritt wird in eine Kristallisierschale eine Kaliumchlorat-Lösung ( $c = 0,5 \text{ mol/L}$ ) gegeben und eine Kupferfolie als Kathode und die Graphitfolie als Anode geschaltet. Bei 20 V Gleichspannung wurde im Rahmen dieser Dissertation anstatt 30 Minuten, 60 Minuten elektrolysiert, um die Ausbeute zu erhöhen. Durch die zugeführte Spannung werden vom Graphit Elektronen abgegeben und es wird dabei zum Graphenoxid oxidiert, wobei zum Ladungsausgleich die Chlorat-Anionen aus der Lösung zwischen die verbleibenden Graphit-Schichten interkalieren. Die hohen Spannungen führen schließlich dazu, dass auch die interkalierten Chlorat-Ionen oxidiert werden. Die dabei entstehenden Gase wie Kohlenstoffdioxid oder Sauerstoff drücken die Graphit-Schichten auseinander und es bildet sich eine wässrige Lösung aus den Graphenoxid-Schichten. Nach der Elektrolyse wird die entstandene braunrote Suspension in einem handelsüblichen Mixer für 45 Sekunden auf höchster Stufe gemixt, dann wird die Suspension über eine Nutsche filtriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird anschließend in ein Becherglas überführt.

Im zweiten Schritt muss die Oxidation zu Graphenoxid wieder rückgängig gemacht werden, um Graphen zu erhalten. Durch die Verwendung von Natriumdithionit als geeignetes Reduktionsmittel könnten dann im zweiten Schritt die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen abgespalten werden. So wird die Graphenoxid-Lösung mit Natriumdithionit und Natriumhydroxid versetzt und auf  $80^\circ\text{C}$  unter ständigem Rühren erhitzt. Anschließend wird über eine Nutsche der entstandene Feststoff, bei dem es sich um Graphen handeln soll, filtriert [212].

Im Anschluss wurde im Rahmen der Dissertation der entstandene Feststoff mit analytischen Methoden untersucht, um feststellen zu können, inwiefern es sich tatsächlich um Graphen handelt oder nicht doch um Graphenoxid oder ein anderes Kohlenstoffderivat. Wie in

Abb. 93 gezeigt, liegt das Produkt als schwarzer Feststoff vor, der eine deutlich andere Farbe hat als der Feststoff des Zwischenschritts, das braune Graphenoxid. Der optische Eindruck, das heißt die schwarze Farbe und die Feinheit der Partikel, könnte daraufhin deuten, dass es sich bei dem Feststoff um Graphen handelt. Auch die schlechte Suspendierbarkeit des Feststoffs in Wasser wäre für das unpolare Graphen charakteristisch. Wiederum kann der Feststoff sehr gut in der Paraffin-Schicht suspendiert



**Abbildung 93: Der schwarze Feststoff am Ende des Herstellungsprozesses.**

werden, da zwischen Graphen und dem unpolaren Lösemittel Paraffin Van-der-Waals-Kräfte ausgebildet werden. Für diesen von der Arbeitsgruppe Oetken vorgeschlagenen Nachweis wurde der Feststoff mit destilliertem Wasser in ein Schnappdeckelglas überführt und mit Paraffin überschichtet [212]. Anschließend wurde das geschlossene Schnappdeckelglas geschüttelt, wobei beobachtet werden konnte, dass sich der Feststoff in der Paraffin-Schicht suspendiert. Wird der Nachweis mit Graphenoxid wiederholt, verbleibt im Gegensatz zum Graphen das Graphenoxid auch nach dem Schütteln in der wässrigen Phase. Durch diesen Nachweis kann aber die Frage, ob es sich bei dem schwarzen Feststoff um Graphen handelt, nicht vollständig beantwortet werden. Nicht nur Graphen

würde in Paraffin suspendiert werden, sondern auch andere unpolare Kohlenstoffmodifikationen wie amorphes Kohlenstoff besitzen keine polaren funktionellen Gruppen.

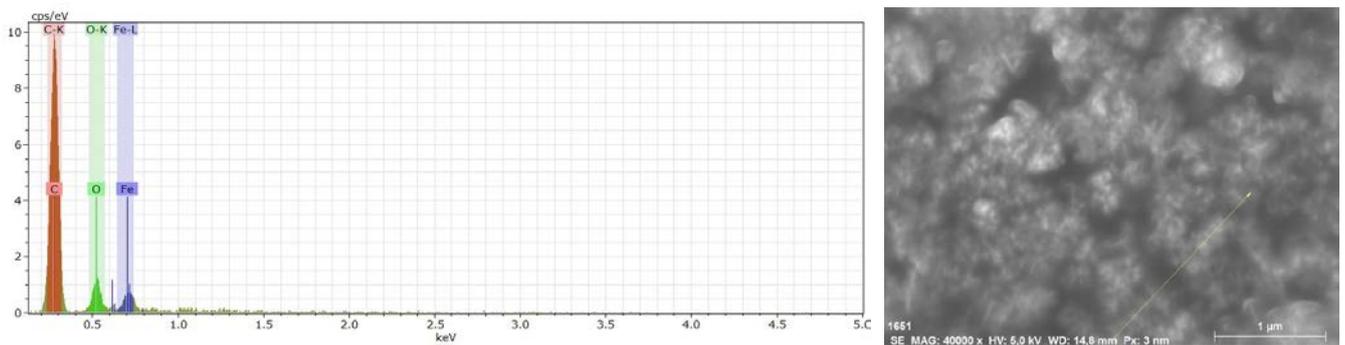


Abbildung 94: EDX-Aufnahme eines mit Graphen beschichteten FTO-Glases. Rechts: gewählter Ausschnitt.

Aus diesem Grund wurden für weitere Untersuchungen spektrometrische Methoden zur Strukturaufklärung eingesetzt. Zunächst wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) in Unterstützung durch den AK Chassé in Tübingen Aufnahmen von Schichten des selbst hergestellten Feststoffs gemacht, nachdem sie auf ein FTO-Glas aufgetragen wurden. Anhand der REM-Aufnahmen ließ sich nicht identifizieren, inwiefern es sich bei dem schwarzen Farbstoff um Graphen handelt oder eine andere Kohlenstoff-Modifikation vorliegt. Jedoch ließen sich bei den Aufnahmen verschiedene Oberflächenstrukturen erkennen, die mit den verschiedenen Auftragstechniken des Graphens auf das FTO-Glas begründet werden können. Diese Ergebnisse werden in Kap. 4.3.2.2 gegenübergestellt und diskutiert werden. Für eine qualitative Elementaranalyse wurde anhand der Proben eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) mit dem REM vorgenommen. Von der EDX-Aufnahme wäre im Falle des Vorliegens von Graphen ein einzelner Kohlenstoff-Peak zu erwarten, da Graphen eine reine Kohlenstoffverbindung ist.

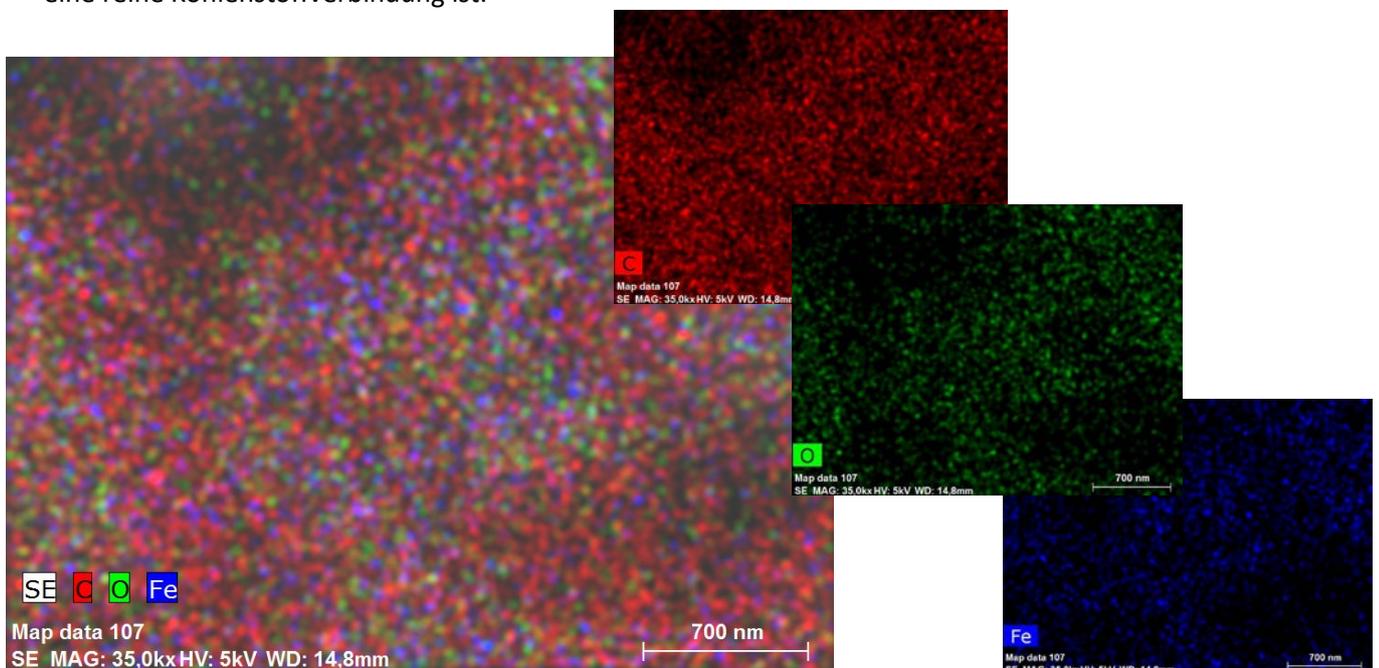


Abbildung 95: EDX-Aufnahme der Verteilung der Elementatome auf der Oberfläche des gewählten Ausschnitts.

Die EDX-Aufnahmen, die von der Probe gemacht wurden, zeigen deutlich, dass es sich nicht nur um eine reine Kohlenstoffverbindung handelt (vgl. Abb. 94). In allen Aufnahmen sind neben einem deutlichen Kohlenstoffpeak die Elemente Sauerstoff und Eisen nachweisbar. Das zeigt auch die

Verteilung der verschiedenen Atome in der „Graphen“-Schicht (vgl. Abb. 95): Alle drei Elemente scheinen sich gleichmäßig über die Graphenschicht zu verteilen, ohne dass sich in dem Feststoff reine Kohlenstoff-, Sauerstoff oder Eisen-Cluster gebildet haben.

Der hohe Sauerstoffanteil kann darauf zurückgeführt werden, dass das Graphenoxid durch das Natriumdithionit nicht vollständig oxidiert wurde. So verbleiben sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen, die in ihrer Anzahl vermutlich nicht ausreichen, um den Stoff polar und somit in Wasser löslich zu machen. Dennoch wird an der Verteilung des Elements Sauerstoff (dargestellt in Grün) deutlich, dass auf der gesamten Oberfläche Sauerstoffatome gleichmäßig verteilt sind. Dass sich neben Kohlenstoff und Sauerstoff auch Eisen nachweisen lässt, ist unerwartet. Im Herstellungsprozess wurde kein eisenhaltiges Edukt eingesetzt und auch in der Elektrolyse wurde als Gegenelektrode ein Kupfergitter verwendet. Während des Herstellungsprozesses gibt es nur zwei Stellen, an denen Eisen in den Feststoff oder die Lösung gelangen konnte. Erstens ist es möglich, dass bei der Zerkleinerung der Graphenoxid-Suspension im Mixer auch Abrieb aus dem Mixer selbst in die Suspension übergegangen ist. Zweitens könnte bei der Elektrolyse die Krokodilklemme einer der beiden Elektroden mit in die Kaliumchlorat-Lösung eingetaucht sein. Durch die hohen Spannungen würden dann die Eisenatome auch zur Oxidation werden, sodass sie oxidiert und als Eisen-Ionen in Lösung gegangen sind.

Zur weiteren Analyse des hergestellten Feststoffs wurden von dem schwarzen Feststoff Röntgenpulverdiffraktometrie(XRD)-Aufnahmen mit Unterstützung des Wissenschaftlichen Mitarbeiters Arin-Daniel Fuhrmann aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer, Abteilung für Festkörperchemie und theoretische Anorganische Chemie im Institut für Anorganische Chemie an der Universität Tübingen gemacht und mit denen vom Graphenoxid verglichen (Abb. 96).

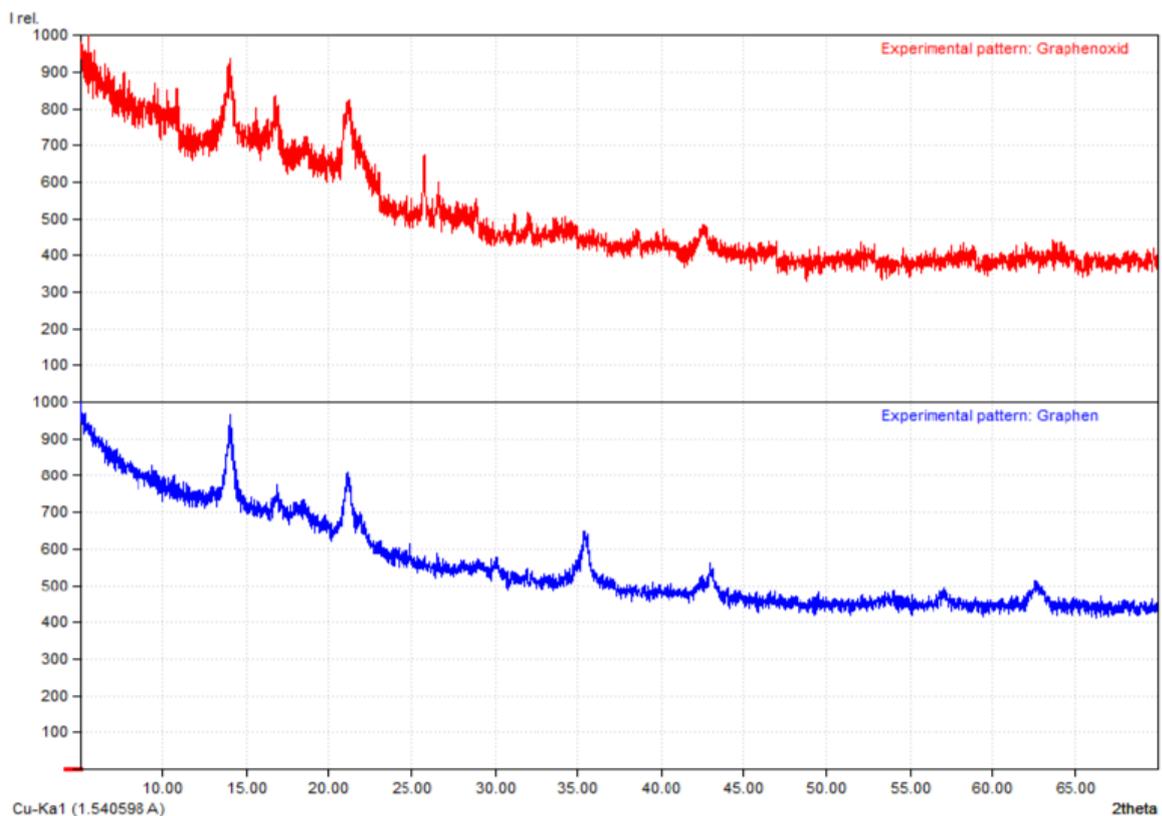


Abbildung 96: Diffraktogramm der selbsthergestellten Proben von Graphenoxid (oben) und Graphen (unten) (Phillips X-ray Diffractometer).

Das XRD ist eine Methode zur Strukturaufklärung einer polykristallinen Probe, indem ein Diffraktogramm aufgenommen wird. Die eingestrahlte Röntgenstrahlung wird von jeder Probe in bestimmten Winkeln reflektiert. Der Detektor fährt alle Winkel ab und nimmt die Intensität der reflektierten Strahlung auf. Das entstehende Diffraktogramm ist somit eine winkelabhängige Intensitätsverteilung [165]. Die Problematik an den XRD-Aufnahmen ist, dass sich die Aufnahme des Graphenoxids und des Graphens nur miteinander vergleichen lassen, wenn eine Referenzmessung von Graphen zur Auswertung der Peaks zur Verfügung steht. Das Analyseprogramm konnte aber zum Abgleich aus der Datenbank lediglich auf Graphenstrukturen zurückgreifen, an die bereits andere Elemente oder Substituenten gebunden vorlagen.

Die Reflexe in einem Winkel von  $10^\circ$  bis  $20^\circ$ , wie auch der Reflex bei  $42^\circ$  sind Hintergrundreflexe der Mylarfolie, die von dem eigentlichen Diffraktometer abgezogen werden müssen. Das bedeutet wiederum, dass die wenigen Peaks in Hinblick auf die vorliegende Struktur kaum aussagekräftig sind. In der Literatur sind zwar XRD-Aufnahmen veröffentlicht [213,214], da diese aber mit einem anderen XRD aufgenommen wurden und auch sich die Herstellungsmethode des Graphens sich stark unterscheidet, können diese nicht zu einem Vergleich herangezogen werden. Letztlich lässt sich mit dem XRD nicht sagen, inwiefern bei den beiden Proben Graphenoxid oder Graphen vorliegen. Angenommen werden kann nur, dass es sich bei den beiden Proben um unterschiedliche Substanzen handelt. Denn der deutliche Peak bei  $35^\circ$  im Graphen-Diffraktometer ist bei der Graphenoxid-Probe nicht vorhanden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Farbe des Feststoffs und dessen Löslichkeit als Eigenschaften für die Annahme, es wurde der Stoff Graphen hergestellt, nicht ausreichen. Mit weiteren analytischen Methoden konnte der Feststoff nicht sicher ermittelt werden: Auch wenn das XRD keine eindeutigen Ergebnisse lieferte, ließ sich mit den EDX-Aufnahmen der Feststoff-Oberfläche das Graphen als reine Kohlenstoff-Verbindung ausschließen.<sup>36</sup> Vermutlich handelt es sich um eine amorphe Kohlenstoffsauerstoff-Verbindung. Die Hypothese ist, dass diese Verbindung sich zwar aufgrund einer geringeren Anzahl an sauerstoffhaltigen polaren Gruppen nicht im polaren Lösemittel Wasser löst, aber beim Schritt der Reduktion im Herstellungsprozess die polaren funktionellen Gruppen nur teilweise reduziert wurden. In der Verwendung des Feststoffs als Gegenelektrode in den photogalvanischen Zellen wird auch durch die Messergebnisse deutlich werden, inwiefern es sich bei dem Feststoff um Graphen handelt. Im Vergleich zu den Rasierscherfolien oder Graphitfolien müssten demnach beim Einsatz des sehr leitfähigen Graphens die höchsten Messwerte erwartet werden.

#### 4.6.2.3 Graphen als Gegenelektrode

Für eine mögliche Optimierung der Gegenelektrode wurden mit dem Graphen FTO-Gläser beschichtet und anschließend in der Kompaktzelle vermessen. Im Gegensatz zu den vorherigen Messungen wurde für die Graphen-Gegenelektroden der Aufbau einer Kompaktzelle gewählt, da die Graphen-Beschichtung nur eine schwache Haftung auf dem leitfähigen Glas hatte. So bröselte in einer 1-Topfzelle das Graphen kontinuierlich während der Messung. Des Weiteren ist es möglich, die in der Kompaktzelle durchgeführten Messungen in einen direkten Vergleich zu den Ergebnissen aus Kap. 4.5.2.1 zu setzen.

---

<sup>36</sup> Obwohl ausgeschlossen werden kann, dass es sich bei dem Herstellungsprodukt um Graphen handelt, wird im Folgenden der schwarze Feststoff für eine bessere Lesbarkeit trotzdem als Graphen bezeichnet.

Die Graphen-Beschichtungen wurden mit vier verschiedenen Verfahren (Abb. 97) hergestellt und vermessen. Die Herstellungsverfahren wurden aus aktueller Literatur entnommen, die den Einsatz von Graphen als Gegenelektrode in DSSCs beschreibt [213,215]. Die Vorschriften wurden dann für den Einsatz in der Schule angepasst. Mit den Untersuchungen sollten zwei Ziele verfolgt werden: Zum einen sollte das erfolgreichste Herstellungsverfahren ermittelt werden und zum anderen bei einem Vergleich der Werte mit denen der Rasierscherfolie oder Graphitfolie als Gegenelektrode festgestellt werden, inwiefern mit Graphen eine Optimierung der Zelleistung möglich ist.



Abbildung 97: Graphen-Gegenelektroden, die mit verschiedenen Herstellungsverfahren angefertigt wurden (von links nach rechts: 1-4) [193]

Die vier Herstellungsverfahren werden im Anhang (S. 308) ausführlich beschrieben. Die fertigen Graphen-Elektroden sollen jedoch kurz beschrieben werden.

- a. Trocknen des Graphens im Ofen und anschließendes Aufpressen auf FTO-Glas
- b. Rakeln mit einer Graphen-Paraffin-Suspension auf FTO-Glas
- c. Auftragen der Graphen-Wasser-Suspension auf FTO-Glas mit einem Pinsel
- d. Auftrocknen der Graphen-Wasser-Suspension auf das FTO-Glas

Mit allen Herstellungsverfahren sind fünf Gegenelektroden hergestellt und vermessen worden. Bei allen Proben konnten die erwarteten Messkurven bei Intervallbestrahlung festgestellt werden. Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle lediglich die Messergebnisse mit ihren Durchschnittswerten zusammengefasst werden. Festzustellen gilt es, welches Herstellungsverfahren die effizienteste Graphen-Elektrode ermöglicht.

Herstellungsverfahren der Graphen-Elektrode	a. Trocknen des Graphens im Ofen	b. Rakeln von Graphen in Paraffin	c. Aufpinseln von Graphen in Wasser	d. Auftrocknen von Graphen in Wasser
Durchschnittliches Spannungsmaximum U [mV]/ durchschnittliche Spannungsdifferenz $\Delta U$ [mV]	482,5/196,1	492,4/98,41	502,6/312,9	454,8/369,5
Durchschnittliches Stromstärkemaximum I [mA]	0,05	0,11	0,52	0,35
Durchschnittliche Zelleistung P [mW]	24,2	54,2	261,4	159,2

Tabelle 39: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung von Graphen-Gegenelektroden verschiedener Herstellungsverfahren.

Beim Vergleich der Messergebnisse aus Tab. 39 fällt auf, dass zwischen den unterschiedlich hergestellten Graphen-Elektroden große Unterschiede bestehen. Entscheidend sind für die Beurteilung nicht die Spannungen, die bei allen in einer ähnlichen Höhe ausfallen, sondern die

Stromstärkewerte. Die Stromstärkewerte der Graphen-Elektroden, bei denen der schwarze Feststoff im Ofen getrocknet wurde, sind um ein Zehnfaches niedriger als bei den aufgepinselten Elektroden. Ähnlich niedrige Stromstärkewerte erreichen auch die Zellen mit den gerakelten Gegenelektroden. In beiden Fällen lässt sich die geringe Stromstärke damit begründen, dass die Graphen-Schicht nur schlecht auf dem FTO-Glas haftet und deshalb nur ein geringer Kontakt zwischen den leitfähigen Flächen besteht. Zu besseren Ergebnisse führte hingegen das Aufpinseln des Graphens. Hier übertrifft die durchschnittliche Zelleistung der Zellen mit aufgetrockneten Elektroden um fast das Doppelte.

Wie bereits oben erwähnt, wurden von der Oberfläche REM-Aufnahmen gemacht. Das Ziel war es, einen Eindruck davon zu bekommen, wie sich die Herstellungstechnik auf die Strukturierung der Oberfläche auswirkt und inwiefern diese Unterschiede die unterschiedlichen Messergebnisse begründen. Dazu wurden von gepinselten (c) und aufgetrockneten (d) Gegenelektroden Aufnahmen gemacht, um die beiden erfolgreichsten Herstellungstechniken gegenüberzustellen.

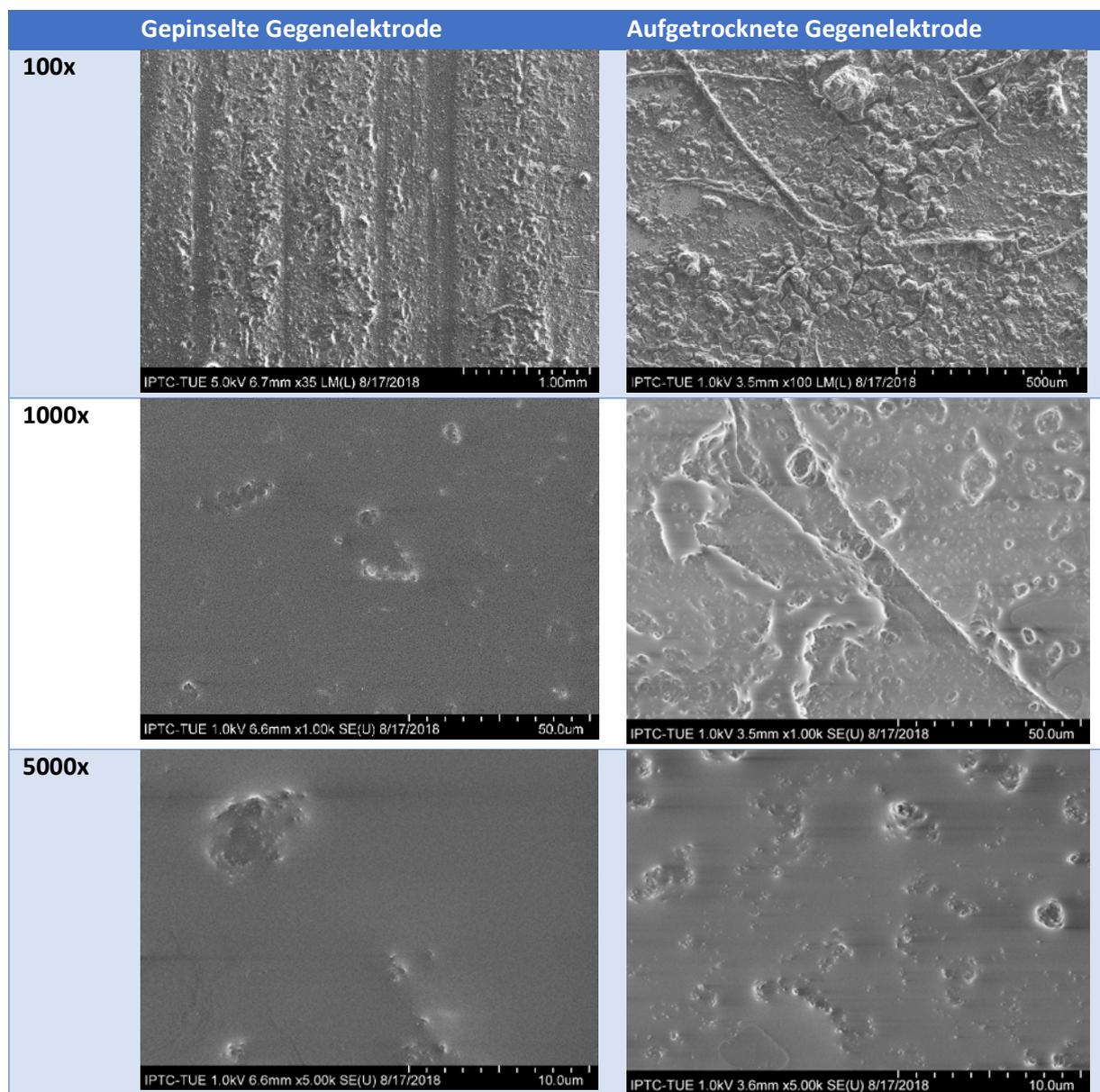


Abbildung 98: REM-Aufnahmen der Graphen-Gegenelektrode (linke Spalte gepinselt, rechte Spalte aufgetrocknet).

Zunächst muss betont werden, dass sich die Durchführung der REM-Aufnahmen schwierig gestaltete, da der Elektronenstrahl mit den Proben stark interagiert. Die Graphen-Schicht lud sich beim Abrastern der Oberfläche durch den Strahl erheblich auf, sodass nach wenigen Sekunden die Schärfentiefe der Aufnahme verloren ging. Die Schlieren, die sich in Abb. 98 bei einer Vergrößerung von 1000x oder 5000x erkennen lassen, sind auf die zunehmende Aufladung der Oberfläche zurückzuführen.

Bei einer Vergrößerung um 100x lassen sich die unterschiedlichen Strukturen der Gegenelektroden sehr gut miteinander vergleichen. Durch das Auftragen mit dem Pinsel entstehen deutliche Längsstriche, die wiederum zu Unebenheiten in der Gegenelektrode führen. Beim Auftrocknen dagegen scheinen sich unterschiedlich große Cluster auszubilden, die die Oberfläche bedecken. Auf der einen Seite sind Strukturen zu erkennen, die eher fadenähnlich sind, und auf der anderen Seite kommt es an einigen Stellen zum Zusammenballen der Partikel in große Anhäufungen. Diese unebene Oberfläche lässt sich auch bei einer Vergrößerung um 1000x erkennen. Bei der aufgetrockneten Gegenelektrode sind größere Cluster von einer gleichmäßigen Oberfläche umschlossen. Bei der gepinselten Probe wiederum lassen sich bei dieser Vergrößerung kaum Strukturen erkennen. Die Aufladung führt zu einer erheblichen Verzerrung der Tiefenschärfe, sodass die Oberfläche sehr glatt und gleichmäßig wirkt. Erheblich ist die Verzerrung bei den Aufnahmen aus einer Vergrößerung von 5000x wahrnehmbar. Die Graphen-Cluster weisen auf eine Unregelmäßigkeit in der Schichtdicke der Elektrode hin, die zu den niedrigeren Messwerten führen könnte. Insgesamt war die Herstellung einer Graphen-Elektrode durch das Aufpinseln der Graphen-Suspension die erfolgreichste Herstellungstechnik.

Anschließend sollte der Frage nachgegangen werden, wie die Graphen-Gegenelektrode im Vergleich zu den Low-cost-Varianten Rasierscherfolie oder Graphitfolie abschneidet. Werden die aus den Messungen (Kap. 4.5.2.1) ermittelten Durchschnittswerte gegenübergestellt (Tab. 40), wird deutlich, dass die Graphen-Gegenelektrode nicht annähernd die Zelleistung der Rasierscherfolie oder der Graphitfolie erreicht. Im Vergleich zur Graphitfolie erreicht die Graphen-Elektrode um ca. 350 mV niedrigere Spannungswerte und nur ein Sechstel der Stromstärke. Die daraus ermittelte Zelleistung ist dadurch um ein Zehntel niedriger zu der der Graphitfolien-Zelle. Auch im Vergleich zur Rasierscherfolie erreicht die Graphen-Elektrode nur eine 2,5-fach niedrigere Zelleistung.

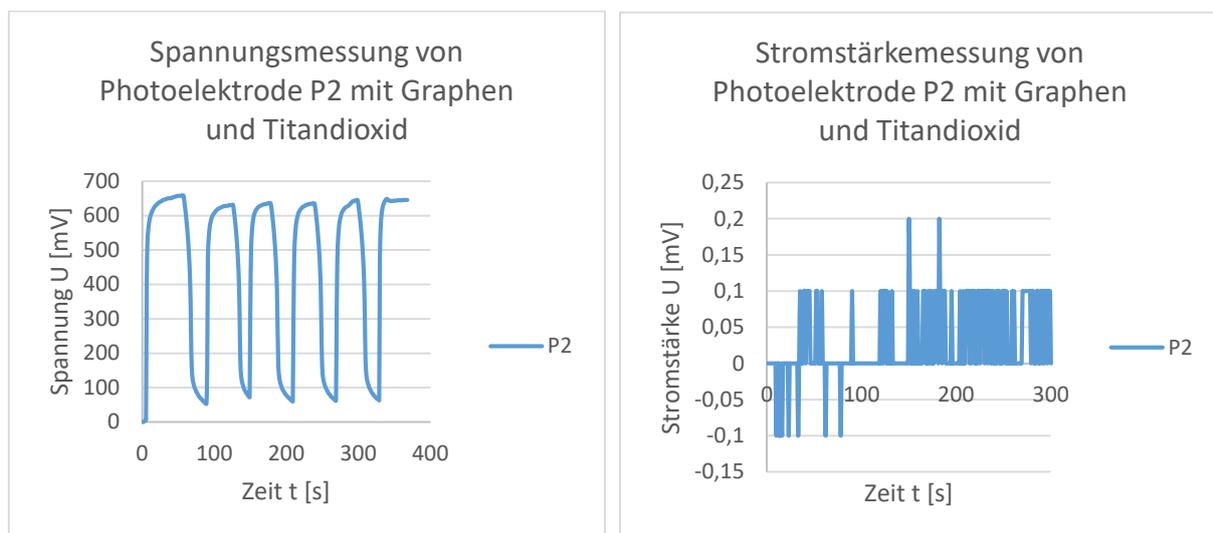
Herstellungsverfahren der Graphen-Elektrode	Rasierscherfolie	Graphitfolie	Aufgepinselte Graphen-Elektrode
Durchschnittliches Spannungsmaximum U [mV]/ durchschnittliche Spannungsdifferenz $\Delta U$ [mV]	756,7/54,3	847,7/23,3	502,6/312,9
Durchschnittliches Stromstärkemaximum I [mA]	0,8	3,24	0,52
Durchschnittliche Zelleistung P [mW]	605,36	2746,55	261,4

Tabelle 40: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima verschiedener Gegenelektroden im Vergleich.

Aufgrund der Resultate lässt sich somit zusammenfassend sagen, dass durch das selbst hergestellte Graphen keine Optimierung der Gegenelektrode möglich war und somit der Mehraufwand nicht durch eine höhere Zelleistung gerechtfertigt wird.

#### 4.6.2.4 Graphen zur Optimierung der Photoelektrode

Aufgrund der guten Leitfähigkeit des Materials könnte sich dieses für die Optimierung der Titandioxid-Photoelektrode eignen, da die Elektronen über das Graphen möglicherweise besser in den äußeren Stromkreis transportiert werden. In der Literatur finden sich Vorschriften, in denen Graphen in Verbindung mit Titandioxid als Photoelektrode in DSSCs eingesetzt wurde, einmal gemischt mit Titandioxid als Suspension und als Schicht zwischen der leitfähigen Schicht auf dem Glas und Titandioxid [24,213,214]. In Anlehnung an diese Vorschrift wurde für die Herstellung der optimierten Photoelektroden eine wässrige Graphen-Suspension in eine Titandioxid-Suspension pipettiert und miteinander vermischt. Anschließend wurde die Suspension mit dem Rakel-Verfahren auf die leitfähige Seite eines FTO-Glases aufgetragen. Beim Auftrag ist es schwierig, gleichmäßige Schichten zu erhalten. Es entstehen beim Rakeln Fehlstellen, an denen das FTO-Glas nicht beschichtet ist. Im Anschluss daran wurden die leitfähigen Gläser bei 90°C für fünf Minuten auf einer Heizplatte gesintert. Für die Messungen wurden fünf Photoelektroden in der 1-Topfzelle vermessen und als Gegenelektrode eine Rasierscherfolie eingesetzt. Die Spannungs- und Stromstärkemessung von Photoelektrode P2 als beste Messung werden im Folgenden diskutiert werden.



**Graphik 31: Spannungs- und Stromstärkemessung der Photoelektrode P2 mit einem leitfähigen Glas mit PEDOT:PSS beschichtet als Gegenelektrode bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe.**

Die Spannungskurve von P2 zeigt hohe Spannungswerte mit dem erwarteten Kurvenverlauf einer photosensiblen Photoelektrode bei einer Intervallbestrahlung (Graph. 31). Beim Abdunkeln und Belichten der Zelle stellen sich gute Response-Geschwindigkeiten ein, sodass die Spannung um 600 mV steil absinkt und ansteigt. Allerdings offenbart sich mit einem Blick auf die Stromstärkewerte, dass bei der Vermessung dieser kein Kurvenverlauf ersichtlich wird. Die Intervallbestrahlung führt zu keinem Anstieg der Stromstärke, stattdessen bewegen sich Werte von -0,1 bis 0,2 mA, sodass sie von dem Messgerät kaum noch erfasst werden können. Der Kurvenverlauf von P2 deckt sich auch mit den Messreihen der anderen Graphen-Titandioxid-Photoelektroden, bei denen in der Regel nur eine sehr geringe Stromstärke gemessen werden kann. Als durchschnittliches Spannungsmaximum aller Messreihen konnte ein Wert von 609,2 mV erreicht werden, wobei sich die Stromstärke nur 0,2 mA nähert. Die Stromstärkekurve zeigt, dass keine Photosensibilität der Photoelektrode erkennbar ist.

Letztlich ergeben die Untersuchungen, dass sich Graphen weder eingesetzt an der Gegenelektrode, noch eingesetzt an der Photoelektrode als Optimierung der photogalvanischen Zelle nutzen lässt. Mit den ermittelten niedrigen Spannungs- und Stromstärkewerten rentiert sich nicht der zeitliche und arbeitstechnische Mehraufwand im didaktischen Modul ALSO-TiO<sub>2</sub>.

Zwar wäre der Einsatz von Graphen in photogalvanischen Zellen in einem schulischen Kontext interessant, denn dem Themenaspekt „Neue Materialien“ könnte ein innovativer Ausblick auf einen aktuellen Forschungsbereich gesetzt werden. Da es nicht sicher ist, inwiefern es sich bei diesem hergestellten Feststoff tatsächlich um Graphen handelt, wäre dies didaktisch unredlich.

## 4.7 Transparente Solarzelle

Mit der Titandioxid-Sorte Hombikat XXS 100 (durchschnittliche Primärpartikelgröße von <7 nm) lassen sich durch das Spincoating-Verfahren transluzide Photoelektroden anfertigen, die dann auf Basis der photogalvanischen Kompaktzelle zu transparenten Solarzellen verbaut werden können. Für den Chemieunterricht ist es mit diesen Zellen möglich, die gebäudeintegrierte Photovoltaik als ein aktuelles Forschungs- und Anwendungsfeld von Solarzellen zu thematisieren. Zwar ist gebäudeintegrierte Photovoltaik, BIPV (building integrated photovoltaics), noch ein Nischenmarkt, da die Solarzellen individuell an die Bedürfnisse des Bauherrns/-trägers oder die Gebäudestruktur angepasst werden müssen, doch ist sie eine zukunftsweisende Perspektive für die sogenannten Nullemissionshäuser. Unter Bohrmann-Linde wurden die transparenten Solarzellen mit Titandioxid entwickelt und vermessen [114]. Trotz störungsfreier Durchsicht konnten nur geringe Stromstärken 0,8 mA gemessen werden, sodass im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit die Zelleistung des transparenten Zellaufbaus optimiert werden sollte.

Zunächst wurde für die Optimierungen der transparenten Solarzelle versucht, den in der Bachelorarbeit von Sahling unter Bohrmann-Linde entwickelten Aufbau (Abb. 99), nachzuvollziehen [216]. Ziel war es, mit diesem Aufbau Messungen anzufertigen, die als Grundlage für einen Vergleich der Optimierungsversuche dienen können. An dieser Stelle sollen die einzelnen Durchführungsschritte zum Bau der transparenten Solarzelle kurz beschrieben werden:



Abbildung 99: Transparente Solarzelle nach dem Zusammenbau.

1. Für das Anfertigen der Photoelektrode wird das Spincoating-Verfahren angewendet, wie es in Kap. 4.3.2.2.2 beschrieben wird.

Nach dem Abkleben einer Seite eines 3,5 x 3,5 cm großen FTO-Glas mit einem Klebeband wurde das Glas mit doppelseitigem Klebeband auf dem Drehteller des Winkelschleifers befestigt. Die Nanopartikel der Sorte Hombikat XXS 100 sind vom Hersteller bereits in eine Suspension überführt, sodass diese mit einer Pipette gleichmäßig auf dem leitfähigen Glas verteilt werden kann. Das Spincoating erfolgt wie auf S. 109 beschrieben.

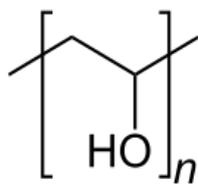
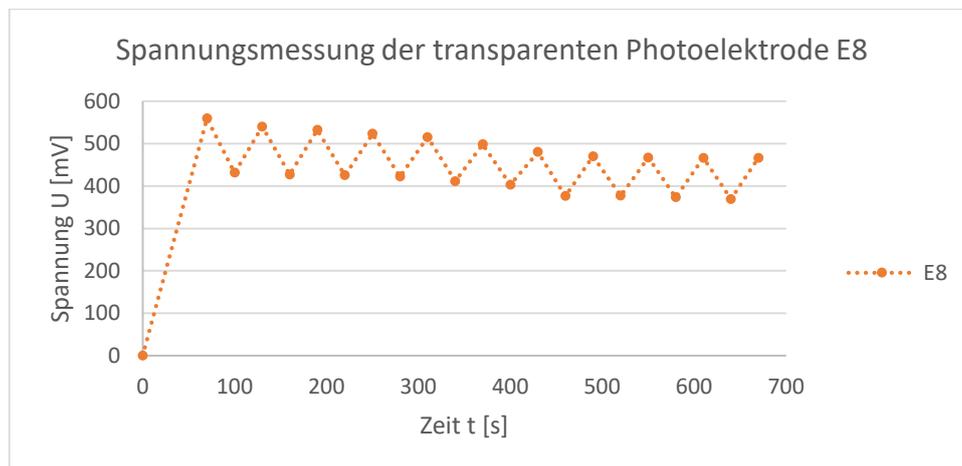


Abbildung 100: Repetiereinheit von PVA.

2. Das Anfertigen des Gelelektrolyten erfolgt in zwei Schritten: Zunächst wird mit destilliertem Wasser und dem Feststoff Polyvinylalkohol (PVA) unter Erhitzen ein PVA-Gel hergestellt. Dazu wird im 1:1-Verhältnis eine gesättigte EDTA-Lösung zugegeben. Für diese wurde solange EDTA-Dinatriumsalz in Wasser gelöst, bis sich ein Bodensatz gebildet hatte. Nach der Vereinigung der beiden Substanzen wird der Gelelektrolyt über Nacht stehen gelassen, sodass er am nächsten Tag als klares, blasenfreies Gel verwendet werden kann.

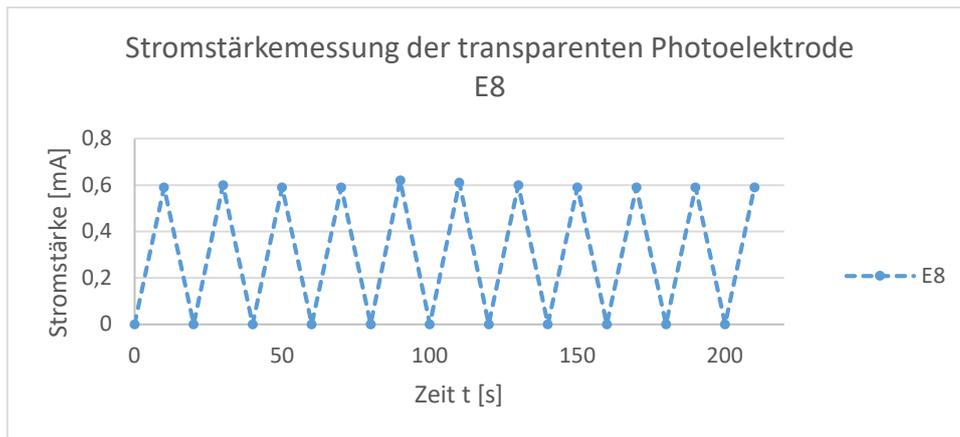
3. Für den Bau der Zelle wird als Abstandshalter Klebegummi verwendet, aus dem ein 0,3 cm hohes Röllchen geformt wird. Dieses wird als Rahmen um die Fläche der Photoelektrode gelegt, jedoch wird im Rahmen eine Lücke gelassen. Nachdem in den Rahmen der Gelelektrolyt eingefüllt wurde, dient diese Lücke dazu, dass nach dem versetzten Aufsetzen eines leitfähigen Glases als Gegenelektrode die Luftblasen durch Andrücken des zweiten Glases herausgedrückt werden können. Das versetzte Aufsetzen der Gläser ermöglicht ein einfaches Anklemmen der Krokodilklemmen für die Messung. Dann wird die Lücke mit weiterem Klebegummi geschlossen.

Mit diesem Aufbau wurden insgesamt acht transparente Solarzellen gebaut und hinsichtlich ihrer Zelleistung vermessen. Als Lichtquelle wurde die Ultra-Vitalux-Lampe verwendet und mit einem Abstand zwischen Birnenmitte und Photoelektrode von 14 cm wie in der Anleitung vermessen. Als Messgerät wurde ein Multimeter von Peak Tech (3419 DMM) verwendet, das in der Lage ist auch Stromstärkewerte im Milliampere-Bereich mit zwei Nachkommastellen zu messen. Es wurden keine Messkurven aufgenommen, sondern bei der Intervallbestrahlung die Endwerte nach 30 Sekunden Abdunkeln oder Belichten notiert. An dieser Stelle sollen die Kurven der besten Messung diskutiert werden, da die Kurvenverläufe aller Messreihen in ihrem Verlauf äquivalent sind. In Graph. 32 ist der Verlauf der Spannungsmessung aufgetragen.

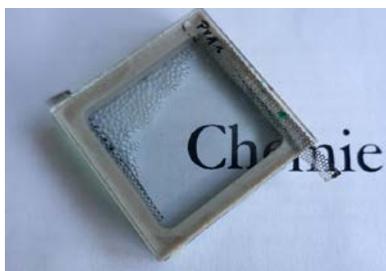


**Graphik 32: Spannungsmessung der transparenten Photoelektrode E8 in der transparenten Solarzelle nach [215] bei Bestrahlung mit einer Ultra-Vitalux-Lampe; die Punkte markieren die ermittelten Messwerte.**

Die Photoelektrode ist photosensibel, da die Spannung bei Intervallbestrahlung einen periodischen Abfall und Anstieg aufweist. Dabei zeigen die Kurven auch gute Response-Geschwindigkeiten nach einem steilen Anstieg auf 559 mV zu Beginn der Messung. Allerdings fällt die Spannung im Zuge der Messung zunehmend ab. Gegen Ende der Messung werden bei Belichtung der Zelle nur noch maximal 466 mV erreicht, was einen Spannungsabfall um fast 100 mV während der Messung bedeutet. Diese Tendenz spiegelt sich in allen Messungen wider, sodass sich ein allgemeiner Verlust der Zelleistung durch die Bestrahlung einstellt. Die Stromstärke bleibt dagegen während der Messung weitestgehend konstant und hat den erwarteten Kurvenverlauf (Graph. 33). Bei dieser Messung wird maximal ein Wert von 0,62 mA erreicht. Mit der besten Messreihe weichen die Werte bereits 0,2 mA von den erreichten Werten von Sahling ab.



**Graphik 33:** Stromstärkemessung der transparenten Photoelektrode E8 in der transparenten Solarzelle nach [215] bei Bestrahlung mit einer Ultra-Vitalux-Lampe die Punkte markieren die ermittelten Messwerte.



**Abbildung 101:** Gasblasen in der transparenten Zelle am Ende einer Messreihe.

In Tab. 41 sind die durchschnittliche Werte für Spannung und Stromstärke zu Beginn der Messungen, den Werten am Ende der Messungen gegenübergestellt. Bei Betrachtung der Messergebnisse zeigt sich, dass in der Regel die gemessene Spannung und Stromstärke im Laufe der Belichtung abnehmen. Daraus ergibt sich, dass die Zelleistung während der Messung um 50 mW abgesunken ist. In allen Fällen ist anzunehmen, dass bei weiterer Belichtung die Spannung auch weiterhin sinken würde. Das Abnehmen der Zelleistung bei längerer Belichtungszeit lässt sich damit begründen, dass durch die Belichtung ein Abbauprozess im Gelelektrolyten stattfindet.

Dieser Prozess wird erstens durch die abgegebene Temperatur der Ultra-Vitalux-Lampe ausgelöst. Die Wärme führt langfristig zu einer thermischen Zersetzung des Gelelektrolyten sowie zu einer Degradation der organischen Moleküle, sowohl des Polymers PVA, als auch des Komplexbildners EDTA. Zweitens sind die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid für das Fortschreiten der Zersetzung entscheidend. Die Radikalbildung an der Oberfläche des Halbleiters führt zu einer zunehmenden Degradation des PVAs, das dadurch in kleinere kohlenstoffhaltige Moleküle wie Kohlenstoffdioxid gespalten wird. Auch die EDTA-Moleküle decarboxylieren bei Einstrahlung von UV-Licht, wobei unter anderem Kohlenstoffdioxid entsteht [217]. Die Degradation des Gelelektrolyten lässt sich an den Kohlenstoffdioxid-Gasblasen erkennen, die im Laufe der Messung zunehmen (Abb. 101).

Werte im Messverlauf	Zu Beginn der Messung	Am Ende der Messung
Durchschnittliches Spannungsmaximum U [mV]	499,3	417,9
Durchschnittliches Stromstärkemaximum I [mA]	0,46	0,42
Durchschnittliche Zelleistung P [mW]	229,7	175,5

**Tabelle 41:** Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der transparenten Solarzelle.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit der Anleitung nach Sahling deutlich niedrigere Stromstärkewerte erfasst wurden als von ihm angegeben. Aus diesem Grund wurden in den eigenen Untersuchungen versucht, Optimierungen an den Zellbestandteilen in Hinblick auf eine Verbesserung der Zelleistung vorzunehmen. Des Weiteren sinkt die Zelleistung innerhalb von wenigen Intervallen deutlich ab, sodass auch die Langzeitstabilität des Elektrolyten einen Schwerpunkt der

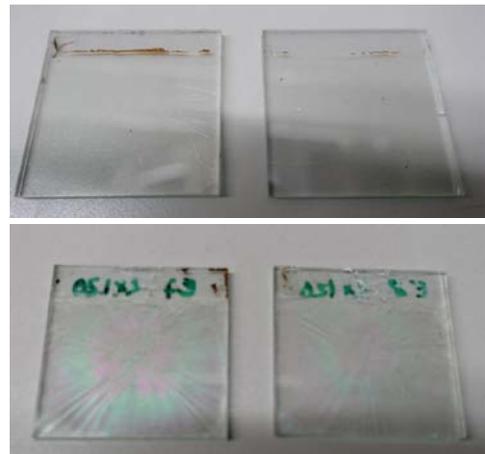
Untersuchungen darstellt. Im Folgenden werden in drei Abschnitten die eigenen Untersuchungen zur transparenten Solarzelle in Kap. 4.7.1 vorgestellt und diskutiert. Abschließend werden die Messwerte des besten Zellaufbaus anhand von Messkurven erläutert und ebenso zur Diskussion gestellt (Kap. 4.7.2).

## 4.7.1 Versuche zur Optimierung der transparenten Zelle

Hinsichtlich einer Optimierung des Aufbaus für eine bessere Stabilität des Elektrolyten sowie eine höhere Zelleistung wurden drei Komponenten der Zelle (die Photoelektrode (Kap. 4.7.1.1), die Gegenelektrode (Kap. 4.7.1.2) und die Elektrolytlösung (Kap. 4.7.1.3) sowie der Aufbau in den Blick (Kap. 4.7.1.4) genommen. Die einzelnen Veränderungen wurden nacheinander vermessen und durch den Vergleich mit den obigen Messreihen bewertet.

### 4.7.1.1 Optimierung der Photoelektrode

Voraussetzung für eine erfolgreiche Optimierung der Titandioxid-Photoelektroden für den Aufbau der transparenten Solarzelle ist, dass sich eine tranzluzide und homogene Schicht auf der Photoelektrode auftragen lässt, die eine höhere Zelleistung als die Vergleichsmessung ermöglicht. Hierfür wurden zwei Variablen in der Herstellung der Photoelektrode, die Anzahl an gecoateten Schichten und die Sinterzeit, verändert und anschließend in Vorversuchen in der 1-Topfzelle mit einer Rasierscherfolie als Gegenelektrode vermessen. Als Lichtquelle wurde die Ultra-Vitalux-Lampe gewählt und der Aufbau im Abstand von 20 cm belichtet. Für den Aufbau der 1-Topfzelle wurde sich entschieden, da sich mit ihm Messfehler, die durch den aufwendigeren Aufbau der transparenten Solarzelle entstehen, nicht einstellen und so ein besserer Vergleich der Messwerte bei Einsatz verschiedener Photoelektroden möglich ist. Auch bleibt mit einer EDTA-Lösung als Elektrolyt die Zelleistung erhalten, da sie nicht so schnell degradiert wie das PVA im Gelelektrolyten. Aufgrund des veränderten Aufbaus wurden Vergleichsmessungen mit transparenten Photoelektroden nach Sahling durchgeführt. An dieser Stelle werden die Messungen zu den vier verschiedenen Herstellungsmethoden gegenübergestellt, mit denen jeweils zwei Photoelektroden hergestellt wurden.



**Abbildung 102: Transparente Photoelektroden, Herstellungsverfahren: Links oben: 1, Rechts: 2 oben, Links unten: 3, Rechts unten: 4.**

1. E1+2, nach Sahling: 1x Spincoating, 60 Min. Sintern
2. E3+4: 1x Spincoating, 120 Min. Sintern
3. E5+6: 2x Spincoating, 60 Min. Sintern
4. E7+8: 2x Spincoating, 120 Min. Sintern

Optisch lassen sich bei den transparenten Photoelektroden durch den Sinterprozess keine Unterschiede zwischen der kurzen und langen Sinterzeit feststellen. Dahingegen sind die Photoelektroden, die zweifach mit dem Spincoating-Verfahren beschichtet wurden, nicht mehr transparent, vgl. Abb. 102. Die zweite Titandioxid-Schicht breitet sich auf der beschichteten Elektrode sternförmig aus und zeigt im getrockneten Zustand eine Bandbreite an Interferenzfarben. Dieses

Muster wird in der Fachliteratur als „Comets“ bezeichnet und beschreibt das von einem Rotationszentrum ausgehende Interferenzmuster. Es entsteht durch die unterschiedliche Dicke der aufgetragenen Schichten, denn die doppelt beschichteten Stellen interferieren miteinander und wirken somit farbig. Die unterschiedliche Dicke der Schichten entsteht dadurch, dass bereits eine Schicht des Substrats aufgetragen wurde. Der Kontakt zwischen der erneut aufgetragenen Suspension und der ersten Titandioxid-Schicht verhindert das gleichmäßige Verteilen der Schicht bei der Drehung, sodass die sich die neue Schicht nur sternförmig ausbreitet.

Trotz gleicher Parameter lassen sich bei Intervallbestrahlung keine eindeutigen Tendenzen feststellen. Die doppelt gespincoateden und einfach gesinterten Photoelektroden liefern mit der geringeren Konzentration die höchsten Spannungs- und Stromstärkewerte. Bei einer höheren Konzentration hingegen weist die Photoelektrode die geringste Zelleistung aller Messungen auf. Zu einer Auswirkung der Sinterzeit auf die Messwerte können somit anhand der ermittelten Ergebnisse keinerlei Aussagen getroffen werden.

Das doppelte Spincoaten der Zellen führt jedoch zu höheren Zelleistungen. Diese Beobachtung könnte dadurch erklärt werden, dass durch das zweifache Spincoating eine dickere Schicht Titandioxid aufgetragen wurde. Zwar ist die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination mit einer dickeren Schicht höher, aber letztlich können durch die Belichtung mehr Elektron-Loch-Paare gebildet werden. Des Weiteren werden durch das zweite Spincoaten Lücken oder Risse in der ersten Beschichtung gefüllt, die sich aufgrund der transparenten Schicht mit dem bloßen Auge nicht erkennen lassen.

Da aber die Zelleistungen nur geringfügig höher sind, wurde sich gegen eine Veränderung der Vorschrift zur Herstellung der transparenten Photoelektrode entschieden. Ein weiterer Grund dafür ist der optische Eindruck: Nach dem zweiten Coaten waren die Photoelektroden nicht mehr transparent, sondern wiesen wie oben beschrieben mit einem sternförmigen Interferenzmuster auf. Die farbigen Photoelektroden eignen sich somit nicht, um als Photoelektrode in eine transparente Solarzelle eingesetzt zu werden.

#### 4.7.1.2 Optimierung der elektronischen Kontakte

Wie bereits anhand der Messungen aufgezeigt wurde, eignet sich das FTO-Glas nur schlecht als Gegenelektrode, da es zwar hohe Spannungen, aber nur geringe Stromstärken ermöglicht. Aus diesem Grund wurde für den Aufbau der transparenten Kompaktzelle nach Alternativen gesucht, ohne dass die Transparenz der Zelle verloren geht. Die erste Überlegung war, dass die Leitfähigkeit der Gläser durch den Einsatz von Metallen als elektronische Kontakte verstärkt werden könnte. In Abb. 103 sind die modifizierten Zellaufbauten mit den eingesetzten Metallkontakten zusammengestellt.<sup>37</sup>

---

<sup>37</sup> In einer im Rahmen dieser Promotionsarbeit betreuten Staatsexamensarbeit von Anna Schäfer fertigte sie Messungen an, die für die Dissertation wiederholt und als reproduzierbare Ergebnisse verifiziert werden konnten [218].

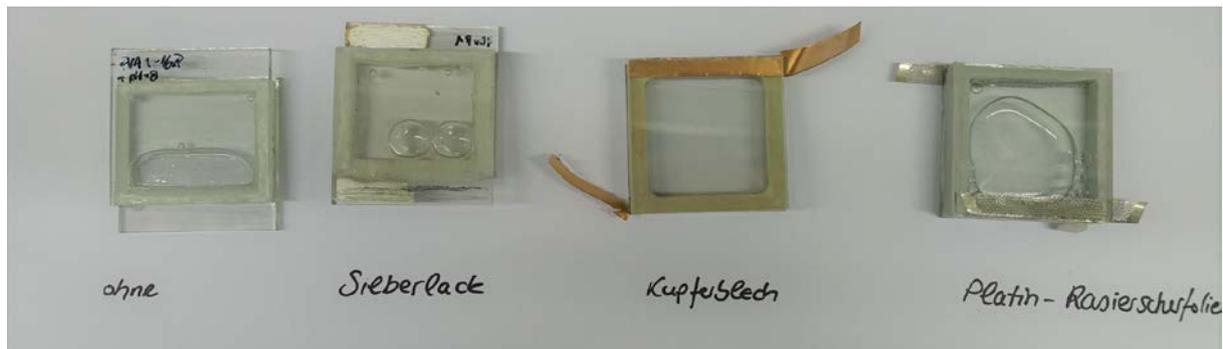


Abbildung 103: Modifizierungen der transparenten Solarzellen durch Kontaktstreifen/-flächen.

Für die erste Zelle wurde ein selbstklebendes Kupferleitband verwendet, das als schmale Streifen auf die Photoelektrode und auf das leitfähige Glas der Gegenelektrode geklebt wurde. Am Metallstreifen kann der Strom mit der Krokodilklemme abgegriffen werden. Als zweite Variante wurde Silberleitlack verwendet, der an jeweils einem Ende der leitfähigen Gläser aufgetragen wurde. Die Photoelektrode und die Gegenelektrode wurden dann im Aufbau versetzt auf den Rahmen gelegt, damit an dem Silberleitlack der Strom abgegriffen werden konnte. Als dritte Zelle wurde eine Rasierscherfolie als Kontaktstreifen verwendet. Von einer gebrauchten Rasierscherfolie wurden schmale Streifen abgeschnitten, die auf die leitfähige Seite der Gläser mit etwas Sekundenkleber aufgeklebt wurden. Anschließend wurden die Photoelektroden mit dem PVA-EDTA-Gelelektrolyten gefüllt und mit Büroknete verkapselt. Für die Vermessung wurde eine Ultra-Vitalux-Lampe verwendet und die Zelle aus einer Entfernung von 20 cm mit Intervallbestrahlung belichtet. Als Messgerät wurde erneut das Peak Tech verwendet. Ziel der Messung war es zu ermitteln, inwiefern die Ergänzung durch Metallstreifen zu einer Verbesserung der Zelleistung führt. Die durchschnittlichen Messergebnisse sind in Tab. 42 dargestellt. In allen Spannungsmessungen ließ sich aufgrund des Gelelektrolyten eine zunehmende Abnahme der Zelleistung während der Messung feststellen. Die Maxima wurden deshalb in der Regel zu Beginn der Messreihen ermittelt und zeigen somit nur die Zelleistung nach dem Belichtungsstart. Als Vergleichsmessung wurde den Modifizierungen eine Zelle nur mit leitfähigem Glas als Gegenelektrode gegenübergestellt.

	ohne	Kupferband	Silberleitlack	Rasierscherfolie
Durchschnittliches Spannungsmaximum $U$ [mV] / Durchschnittliches Spannungsdifferenz $\Delta U$ [mV]	633/58,3	732/40,6	689/67,2	772/350,2
Durchschnittliches Stromstärkemaximum $I$ [mA]	0,28	0,39	0,28	0,35
Durchschnittliche Zelleistung $P$ [mW]	177,24	285,48	192,92	270,2

Tabelle 42: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der transparenten Solarzelle mit der Ergänzung durch metallische Kontaktstreifen/-flächen.

Der Vergleich der Messergebnisse macht deutlich, dass das Kupferband und die Platin-Rasierscherfolie als effiziente Ergänzungen zum Einsatz des leitfähigen Glases genutzt werden können. Mit den Kontaktstreifen lässt sich die Zelleistung um ca. 100 mW steigern. Dabei erreicht der Einsatz von Rasierscherfolie höhere Spannungen, während mit dem Kupferband bessere Stromstärkewerte erzielt werden. Der Silberleitlack ermöglicht dagegen nur eine minimale Steigerung der Zelleistung um knapp 15 mW, wobei die Stromstärkewerte nicht verbessert werden konnten. Im Vergleich liegen die Werte der Rasierscherfolie und des Kupferbands relativ nah beieinander, nur bei den durchschnittlichen Spannungsdifferenzen der Messungen sind große Unterschiede zu erkennen. Im Gegensatz zum

Kupferband führt der Einsatz der Rasierscherfolie zu hohen Response-Geschwindigkeiten, sodass beim Abdunkeln die Spannung stark absinkt und beim Belichten wieder stark ansteigt. Trotz der hohen Zelleistung wird die Verwendung von Kupfer nicht empfohlen. EDTA hat als Komplexbildner die Eigenschaft besonders stabile Komplexe mit Kupfer-II-Ionen auszubilden, sodass bei einer längeren Belichtung der Zellen mit Kupferband die Bildung eines Kupfer-EDTA-Komplexes beobachtet werden konnte [35]. Der Kupfer-EDTA-Chelatkomplex ist wasserlöslich und hellblau. Mit zunehmender Verfärbung der Elektrolytlösung sanken auch die Spannungswerte um bis zu 300 mV ab. Aus diesem Grund wird nur die Rasierscherfolie als Ergänzung für den Aufbau der transparenten Solarzelle empfohlen, da sie als low-cost-Material kostengünstig zu beschaffen ist und die Zelleistung sich durch ihren Einsatz optimieren ließ. Des Weiteren bilden sich mit der Platin-Palladium-Schicht in Kontakt zum EDTA keine Komplexe aus.

#### 4.7.1.3 Optimierung des Gelelektrolyten

Die Zersetzung des Gelelektrolyten aus PVA und EDTA ist ein entscheidender Grund für den zunehmenden Leistungsabfall der Zelle bei Belichtung. Aus diesem Grund wurde nach alternativen Substanzen zur Erhöhung der Viskosität des Elektrolyten gesucht, in die die EDTA-Moleküle eingebettet werden könnten. Auch sollte eine Alternative gefunden werden, die sich weniger stark bei Belichtung zersetzt. Hierfür wurden Geliermittel und Verdickungsmittel verwendet, die als Lebensmittelzusatzstoffe eingesetzt werden und somit kostengünstig sowie als Schülerexperiment eingesetzt werden können. Weitere Kriterien waren die Transparenz sowie die Viskosität des Gelelektrolyten. Er sollte nicht zu dünnflüssig sein, damit es nicht aus dem Rahmen herausfließt, aber auch nicht zu fest, damit innerhalb des Elektrolyten noch Ionenbewegungen stattfinden können. Geliermittel eignen sich für diese Kriterien besonders gut, da sie die Eigenschaft besitzen, im wässrigen Milieu große Mengen an Wasser aufzunehmen und durch die Einlagerung ein viskoses Gel auszubilden. Diese Eigenschaft beruht auf einer Vielzahl an Effekten wie die Ausbildung von Wasserstoffbrücken, die Assoziation von Micellen, die Solvatation etc., die zum Erfolg eines Geliermittels beitragen [219]. Auch wenn Haushaltsgeliermittel wie Pektin, Agar-Agar und Gelatine ebenso wie PVA organische Moleküle sind, die durch die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid zersetzt werden können, sollte untersucht werden, ob eines der genannten Geliermittel eine stabilere Alternative zu PVA ist.

Pektin ist ein pflanzliches Polysaccharid aus  $\alpha$ -1,4-glycosidisch-verknüpften D-Galacturonsäure-Einheiten, das vorwiegend aus den Schalen von Zitrusfrüchten und aus unreifen Äpfeln gewonnen wird. Sie sind in den Mittellamellen und primären Zellwänden von allen höheren Landpflanzen enthalten. Ihre Funktion ist es, die Zellen zu stabilisieren und den Wassergehalt der Zellen durch dessen Aufnahme zu regulieren.

Agar-Agar ist ein Galactose-Polymer, das aus den Zellwänden einiger Algenarten wie Rotalgen gewonnen werden kann. Dort hat es die gleiche Funktion wie das Pektin in Pflanzenzellen, sodass es sich ausgezeichnet als Verdickungsmittel eignet.

Gelatine ist ein Stoffgemisch aus tierischen Proteinen und einem Hauptanteil an denaturiertem Kollagen. Zur Gewinnung wird Bindegewebe von Knochen und Haut verwendet, hydrolysiert und das wasserlösliche Kollagen extrahiert.

Zur Herstellung der Gele wurden die Geliermittel in 25 mL destilliertem Wasser gelöst und zum Kochen gebracht. Beim Abkühlen wurde im 1:1 Verhältnis gesättigte EDTA-Lösung hinzugegeben. Die EDTA-Lösung wird nicht miterhitzt, da die Moleküle durch hohe Temperaturen thermisch zersetzt

werden und sich dabei Stickoxide ausbilden können [220]. Die angedickten Pasten und die EDTA-Lösung werden durch stetiges Rühren zu einem homogenen Gel vereinigt. Bei allen bildete sich ein durchsichtiger, homogener Gelelektrolyt, ausgenommen vom Pektin. Bei Zugabe der EDTA-Lösung bildete sich mit Pektin eine Trübung des Gels durch das Ausfallen eines Feststoffs und das Gel wurde dünnflüssiger. Diese Beobachtung lässt sich darauf zurückführen, dass die Zugabe von EDTA zu Pektin-Gel zu einem Entgellieren und somit zum Gegenteil des erwünschten Effekts führt. So wurde in der Chemiedidaktik der Universität Bayreuth ein Experiment entwickelt, bei dem das Entgellieren eines Johannisbeergelees durch die Zugabe von EDTA-Lösung bewusst ausgelöst wird [221]. Im Pektingel sind die Polygalacturonsäure-Ketten über Wechselwirkungen mit Calcium-Kationen in einem Komplex gebunden. Dieser kann durch die Zugabe von EDTA-Molekülen zerstört werden, da diese als bessere Liganden augenblicklich mit dem Calcium-Kation ein Calcium-EDTA-Komplex eingehen. Trotz des Entgellierens wurde der dünnflüssige Elektrolyt für weitere Untersuchungen verwendet. Für die Messreihen wurden die Gelelektrolyte in den Aufbau nach Sahling verbaut und Spannungsmessreihen mit Intervallbestrahlung durchgeführt, da der Spannungsabfall während einer Messung für die nachlassende Zelleistung der Zellen entscheidend war, vgl. Tab. 43.

Durchschnittliches Spannungsmaximum U [mV]		
	Zu Beginn der Messung	Am Ende der Messung
Pektin	612	611
Agar-Agar	709	707
Gelatine	790	730

**Tabelle 43: Zusammenfassung der durchschnittlichen Spannungsmaxima bei der Vermessung der transparenten Solarzelle mit verschiedenen Gelelektrolyten vor und nach fünf Messintervallen.**

Die Messergebnisse zeigen deutliche Unterschiede zwischen den Gelelektrolyten. Die Zellen mit dem Gelatine-EDTA-Elektrolyten lieferten zu Beginn einen relativ hohe Spannungswert von durchschnittlich 790 mV, der in allen ermittelten Messkurven mit der Gelatine während der Messung kontinuierlich abfiel. Bereits nach fünf Belichtungs-/Abdunklungsintervallen waren die Werte um 60 mV gefallen. Durch hohe Wärmeentwicklung der Ultra-Vitalux-Lampe wurde der Gelelektrolyt verflüssigt. Die zunehmende Bildung von Gasblasen nach bereits fünf Minuten deutete darauf hin, dass eine Zersetzung begann, ausgelöst durch die hohen Temperaturen oder durch die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid. Dagegen blieben die Werte der Zellen mit Pektin oder Agar-Agar im Laufe der Messreihe deutlich stabiler und sanken nur um 1-2 mV. Insgesamt sind die Spannungsmaxima von Agar-Agar um fast 100 mV höher als beim Pektin, obwohl sich auch dieser Elektrolyt durch die Temperatur der Ultra-Vitalux-Lampe verflüssigte. Nach dem Abkühlen stellt sich eine starke Trübung des Agar-Agar-EDTA-Gemischs ein, das durch die Einschlüsse vieler kleiner Gasbläschen entsteht. Ebenso wie bei der Gelatine muss ein geringer Abbau des Produkts stattgefunden haben, der wahrscheinlich nicht so groß war, dass er sich auf die Zelleistung ausgewirkt hat. Das Agar-Agar eignet sich somit als Alternative zum PVA, allerdings ist der Gelelektrolyt nach dem Messprozess nicht mehr transparent und kann somit nur für eine einmalige Messung verwendet werden. Der dünnflüssige Gelelektrolyt mit Pektin enthält nach der ersten Messung nur kleine Gasbläschen, sodass er sich ebenso als Alternative zum PVA eignet. Zwar sind die Gesamtspannungen niedriger als beim Agar-Agar, aber die Zelle bleibt auch nach der Messung transparent (Abb. 104).

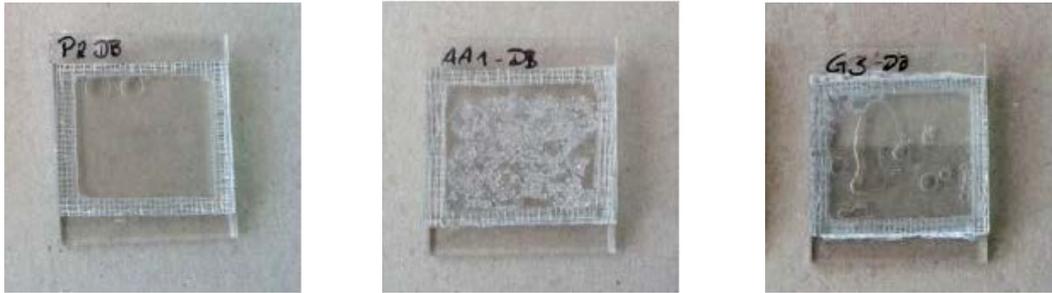


Abbildung 104: Transparente Solarzellen mit alternativen Gelelektrolyten nach der ersten Messung (von links nach rechts: Pektin, Agar-Agar, Gelatine), in den fotografierten Zellen wurde bereits als Alternative zur Bürokrone doppelseitiges Klebeband als Abstandshalter und Rahmen getestet [218].

Insgesamt ließen sich durch die Untersuchungen zwei vielversprechende Verdickungsmittel finden, die das PVA ersetzen könnten. Zwar werden die Agar-Agar- und Pektin-EDTA-Gele von der Ultra-Vitalux-Lampe zersetzt, aber da die Degradation langsamer abläuft, wirkt sich diese nur schwach auf die Zelleistung auf. Auch wenn noch keine langfristige Haltbarkeit des Elektrolyten in der transparenten Solarzelle erreicht werden konnte, spricht für den Einsatz von Agar-Agar oder Pektin, dass mit ihnen deutlich höhere Spannungsmesswerte in der transparenten Solarzelle gemessen werden konnten als mit dem PVA-Gelelektrolyten, siehe Tab. 43. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von natürlichen Geliermitteln ist, dass sie im Gegensatz zu PVA nicht in den Kunststoff-Abfall gegeben werden müssen.

#### 4.7.1.4 Optimierung des Zellaufbaus

Für eine Optimierung des Zellaufbaus sollte die Dicke der Zellen variiert und die entsprechenden Zellen vermessen werden. Die Hypothese war, dass mit abnehmender Dicke der Zelle eine höhere Zelleistung einhergehen sollte. Durch den geringen Abstand der Elektroden zueinander müssten die an den Prozessen beteiligten Teilchen einen geringeren Weg zurücklegen, was zu einem geringeren Innenwiderstand und damit zu einer höheren Zelleistung führen sollte. Für die Untersuchungen wurden transparente Solarzellen mit verschiedenen Rahmendicken gebaut und vermessen. Anstatt Klebefilm wurde Parafilm verwendet, der bis zur gewünschten Dicke übereinandergeschichtet wurde und entsprechende Rahmen mit einem Cutter herausgeschnitten werden konnten. Die einzelnen Schichten wurden mit einem Sekundenkleber zusammengeklebt. Der fertige Rahmen wurde wiederum auf die Photoelektrode geklebt und die Gegenelektrode versetzt ebenso mit Sekundenkleber befestigt. Der Gelelektrolyt aus PVA und EDTA wurde mit einer Spritze in die transparente Zelle gefüllt, indem die Kanüle durch den Rahmen gestochen wurde. Für die Messreihen wurden Rahmen in fünf verschiedenen Rahmendicken angefertigt und verbaut. Für die Bestimmung der Stromstärke wurde das Peak Tech (3419 DMM) verwendet, mit dem eine Messung im Mikroamperebereich mit zwei Nachkommastellen möglich ist. Als Lichtquelle wurde die Ultra-Vitalux-Lampe verwendet und in einem Abstand 20 cm gemessen. In Tab. 44 sind die Werte zusammengefasst.

Dicke des Rahmens [mm]	Durchschnittliches Spannungsmaximum U [mV]	Durchschnittliches Stromstärkemaximum I [ $\mu$ A]
0,2	548	12
0,5	592	69
1,0	622	113
3,0	675	200
5,0	700	242

Tabelle 44: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima bei der Vermessung der transparenten Solarzelle mit verschiedenen Rahmendicken (- = nicht messbar).

Bei einem Vergleich der Messwerte fällt eine deutliche Tendenz auf. Entgegen der Hypothese nehmen mit zunehmender Dicke die Spannungs- und Stromstärkewerte zu, sodass mit einem 5 mm dicken Rahmen 700 mV und 0,24 mA gemessen werden können. Dass bei der transparenten Solarzelle ein höherer Durchmesser des Rahmens eine höhere Zelleistung bedeutet, könnte mit der vergrößerten Elektrolytmenge zusammenhängen. Die bei Anregung entstehenden Löcher müssen schnell von dem Opferdonor, den EDTA-Molekülen, „gestopft“ werden, sodass für diese genügend Moleküle in der Lösung zur Verfügung stehen müssen. Da aber bei diesem Prozess der Opferdonor irreversibel verbraucht wird, könnte bereits nach kurzer Bestrahlungsdauer durch den kleinen Reaktionsraum ein Mangel an EDTA-Molekülen vorliegen. So ließe sich erklären, dass bei einem vergrößerten Abstand und somit größerem Reaktionsraum auch die Stromstärke zunimmt. Eine daran anschließende Hypothese ist, dass bei zunehmender Vergrößerung des Abstands zwischen den Elektroden es wieder zu einer Abnahme der Stromstärke kommen würde. Durch den längeren Weg der Teilchen durch die Elektrolytlösung wird der Stromfluss kinetisch gehemmt. Dieser Hypothese wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgegangen.

#### 4.7.2 Aufbau einer mehrfach verwendbaren transparenten Zelle

Die Problematik der bisherigen Zellaufbauten bestand darin, dass bei der Verwendung von Klebeknete oder durch das Verkleben eines Rahmens mit Sekundenkleber, die Zellen nicht mehr auseinandergebaut werden konnten. Dabei könnten die teuren FTO-Gläser nach der einmaligen Verwendung wieder in einem neuen Solarzellen-Aufbau eingesetzt und für weitere Messungen genutzt werden. Das Ziel zur Optimierung des Gesamtaufbaus war es, eine transparente Solarzelle zu entwickeln, die in ihre einzelnen Komponenten zerlegt werden kann und das FTO-Glas somit wiederverwendbar wird. Der neu entwickelte Aufbau ist in Abb. 105 und 106 dargestellt. Er lässt sich durch wenige Handgriffe mit den gezeigten Komponenten zusammenbauen und nach der Messung auch wieder auseinanderbauen.

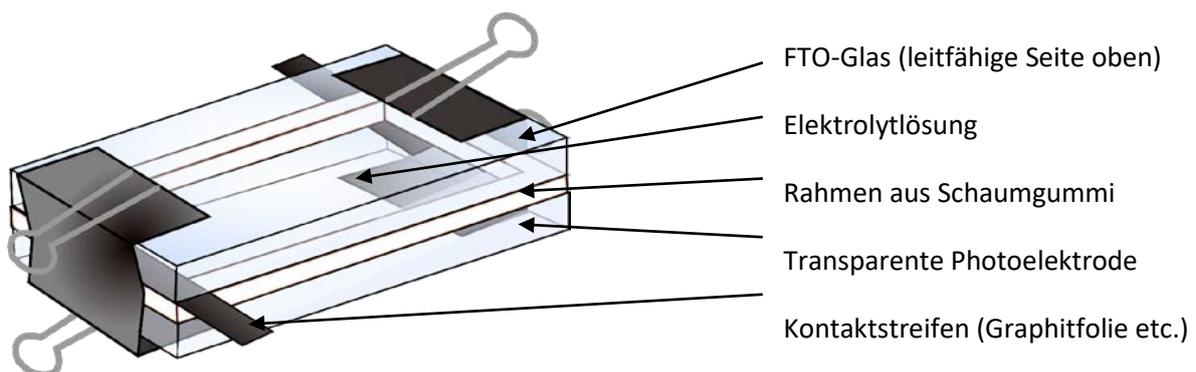


Abbildung 105: Der optimierte Aufbau der transparenten Solarzelle.

Als Basis dient die transparente Photoelektrode, auf die mit der leitfähigen Seite nach oben ein Kontaktstreifen wie ein Streifen Rasierscherfolie oder Graphitfolie auf die nicht beschichtete Fläche gelegt wird. Darauf wird ein Rahmen aus Schaumgummi gesetzt, der als Abstandshalter und Dichtung für den Elektrolyten dient. Als Gegenelektrode wird ein FTO-Glas verwendet, das mit der leitfähigen Seite nach unten auf den Aufbau platziert wird, wobei wieder ein Kontaktstreifen für die Krokodilklemmen dazwischen geklemmt wird. Dann werden die Schichten mit zwei Foldback-Klammern an den gegenüberliegenden Seiten fest fixiert, sodass der Aufbau nach dem Einfüllen des

Elektrolyten dicht ist. Der insgesamt geschlossene Aufbau erlaubt es im Gegensatz zu den transparenten Solarzellen nach Sahling, dass ein flüssiger Elektrolyt verwendet wird, was eine bessere Ionenleitfähigkeit mit sich bringen soll. Zum Schluss kann die EDTA-Lösung ohne Verdickungsmittel in den Rahmen gespritzt werden.

Um den Zellaufbau hinsichtlich seiner Zelleistung zu vermessen, wurden verschiedene Kontaktstreifen verbaut und für einen Vergleich mit der Ultra-Vitalux-Lampe vermessen. Als Kontaktstreifen wurde eine Rasierscherfolie und eine Graphitfolie zu einem gleichgroßen Stück geschnitten. Gegenüber gestellt werden den Kontaktstreifen die Platin-Gegenelektrode nach Kremer.<sup>38</sup> Durch Elektrolyse wurde auf einem FTO-Glas mit einer selbst hergestellten Platin/Palladium-Lösung eine transluzide Platinschicht abgeschieden (Abb. 106). Der Herstellungsprozess der Gegenelektrode erfolgt in zwei Schritten: 1. Die Darstellung einer Platin/Palladium-Lösung und 2. die Abscheidung der Edelmetalle auf einem FTO-Glas. Detailliert wird dieser im Anhang auf S. 308 beschrieben.

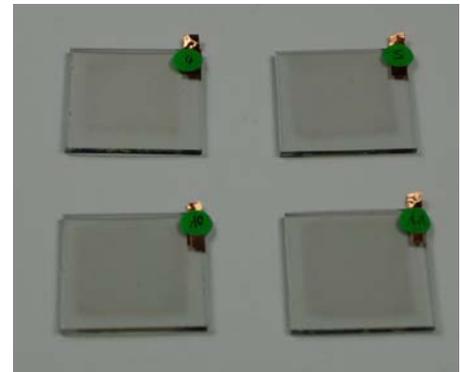
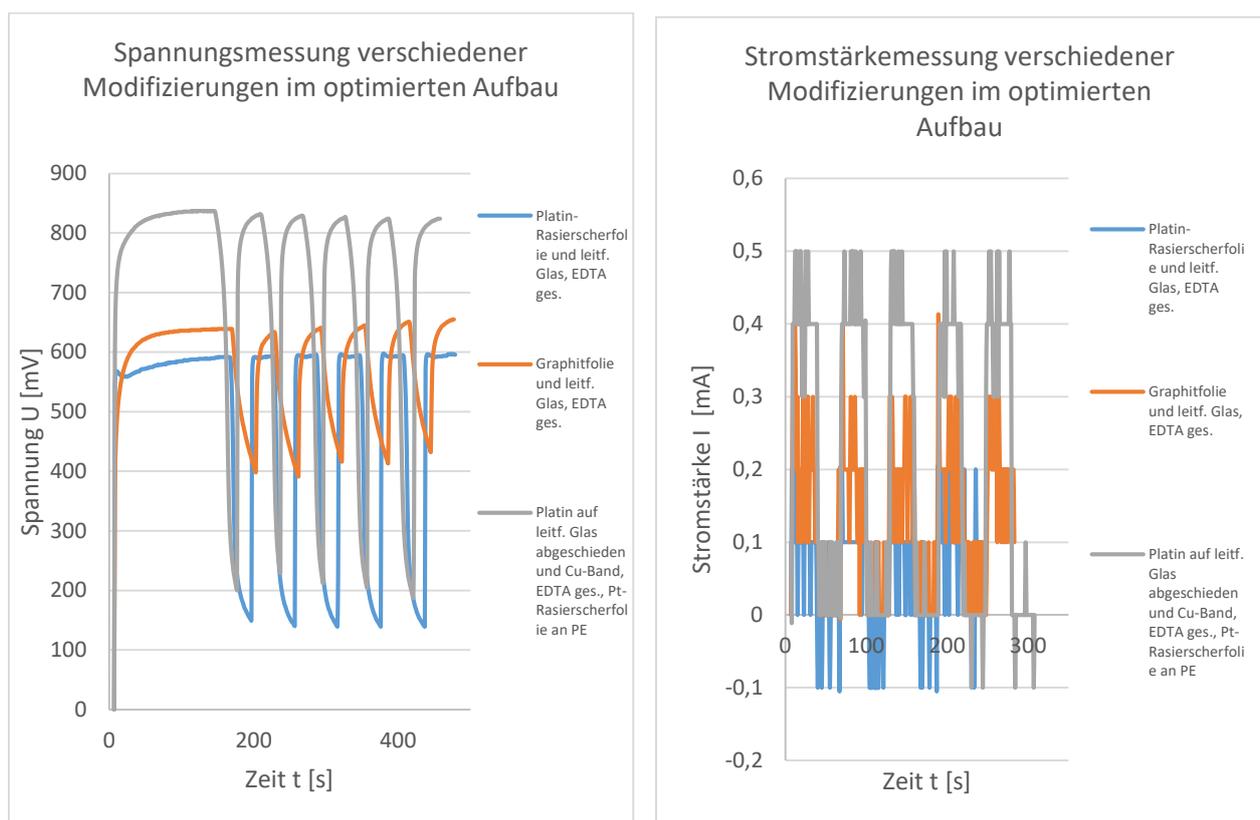


Abbildung 106: Platin-Gegenelektroden nach Kremer.



Graphik 34: Spannungs- und Stromstärkemessung verschiedener Modifizierungen in der optimierten transparenten Solarzelle bei Bestrahlung mit einer Ultra-Vitalux-Lampe.

In Graph. 34 sind die Spannungs- und Stromstärkemessungen der transparenten Zellen, in denen verschiedene Kontaktstreifen oder die Platin-Gegenelektrode eingesetzt wurden, gegeneinander

<sup>38</sup> Geplante Veröffentlichung der Dissertation von Richard Kremer, Didaktik der Chemie Wuppertal, 2020.

aufgetragen. Zwischen den verschiedenen Aufbauten zeigen sich erhebliche Unterschiede in den Spannungskurven. Wird Graphitfolie als Kontaktstreifen verwendet, sind die Spannungswerte höher als mit der Rasierscherfolie. Die Platin-Gegenelektrode nach Kremer führt zu einer weiteren Steigerung der Spannungswerte. Es können um 200 mV höhere Spannungswerte erreicht werden.

Die gleichen Tendenzen zeigen sich auch bei der Vermessung der Stromstärke. Durch die Verwendung von Graphitfolie als Kontaktstreifen werden mit 0,4 mA der doppelte Stromstärkewert erreicht als mit der Platin-Rasierscherfolie. Noch bessere Werte werden allerdings durch die Platin-Gegenelektrode erreicht. Dabei sind nicht nur die Maxima höher, sondern sie bleiben bei Belichtung stabil bei einem Stromstärkemaximum von 0,5 mA und fallen erst bei Abdunklung auf null.

Werden die Zelleistungen gegenübergestellt (Tab. 45), konnte mit der Modifikation der Platinbeschichtung die Leistung erheblich gesteigert werden. Während die Verwendung von Graphitfolie mit 262 mW eine Effizienzsteigerung um mehr als das Doppelte bewirkt, ist durch die Platin-Gegenelektrode nochmal ein Anstieg der Zelleistung um 150 mW zu beobachten. Somit ist der Aufbau mit der Platinelektrode nach Kremer eine erfolgreiche Modifikation, die in ihrer Effizienz möglicherweise noch weiter gesteigert werden könnte, indem anstatt Kupferblech Graphitfolie als Kontakt verwendet werden würde. Weitere Untersuchungen zu der transparenten Solarzelle im diesem optimierten Aufbau konnten im Rahmen der Promotion aus zeitlichen Gründen nicht erfolgen.

	Rasierscherfolie + FTO-Glas	Graphitfolie + FTO- Glas	Platinbeschichtung auf FTO-Glas
Spannungsmaximum U [mV] / Spannungsdifferenz $\Delta U$ [mV]	598/456,2	655/203,2	837/620,2
Stromstärkemaximum I [mA]	0,2	0,4	0,5
Durchschnittliche Zelleistung P [mW]	119,6	262	418,5

**Tabelle 45: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der transparenten Solarzelle mit verschiedenen Modifizierungen.**

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Aufbau der transparenten Solarzelle, wie er in diesem Abschnitt beschrieben ist, sich sehr gut für die Schule umsetzen lässt. Durch das einfache Zusammen- und Auseinanderbauen der Zelle kann eine Zellmessung innerhalb einer Unterrichtsstunde durchgeführt werden und gleichzeitig gelingt eine Wiederverwendbarkeit der Einzelkomponenten. Die Platin-Gegenelektrode nach Kremer liefert zwar deutlich höhere Zelleistungen, doch das Herstellungsverfahren ist noch sehr aufwendig und aufgrund des zeitlichen Umfangs kaum von Lehrkräften in der Vorbereitung umsetzbar. Aus diesen Gründen wird für den Einsatz in der Schule der Aufbau mit dem leitfähigen Glas als Gegenelektrode und der Graphitfolie als Kontaktfläche empfohlen.



**Abbildung 107: Modifizierter Aufbau der transparenten Solarzelle.**

# 5 Versuchsergebnisse FACTiO<sub>2</sub>

---

Für das Modul FACTiO<sub>2</sub> wurden Versuche optimiert und entwickelt, die die drei wichtigsten Eigenschaften von Titandioxid beobachtbar machen und eine fachliche Erschließung ermöglichen:

- die Absorption von UV-Licht (Kap. 5.1)
- die photokatalytischen Eigenschaften (Kap. 5.2)
- die Reflexion des sichtbaren Lichts (Kap. 5.3)

Dabei sollen die Versuche einen induktiven Verstehensprozess ermöglichen und die Basis für die Erarbeitung der fachlichen Inhalte sein. Ebenso müssen es Schülerversuche sein, die sich innerhalb einer Chemieunterrichtsstunde durchführen und auswerten lassen. Da sich die einzelnen Bausteine über ca. 4 Schulstunden erstrecken, sind die für das Modul ausgewählten Versuche in kurzer Zeit auf- und abbaubar. Des Weiteren sollten alle Versuche mit schulüblichen Mitteln durchführbar sein und teurere Materialien wie FTO-Gläser mehrfach verwendet werden. Letztlich sollen die Versuche einerseits inhaltlich an obligatorische Inhalte des Lehrplans anknüpfen und andererseits einen spannenden Einblick in innovative Themenfelder der Wissenschaft Chemie bieten.

## 5.1. Baustein: UV-Absorption von Titandioxid

### 5.1.1 Umwandlung von UV- in IR-Strahlung betrachtet mit der Wärmebildkamera

Im Rahmen der Promotionsarbeit wurde ein Versuch entwickelt, mit dem die Umwandlung von UV-Strahlung in IR-Strahlung beobachtbar gemacht werden soll. Titandioxid wird als UV-Blocker in Sonnenschutzprodukten eingesetzt und schützt die menschliche Haut durch Absorption der schädlichen UV-Strahlung der Sonne. Allerdings ist der Prozess der Absorption selbst nicht beobachtbar und deswegen von Schüler\*innen nur schwer nachvollziehbar. Für die experimentelle Erschließung stand deshalb im Fokus, aufzuzeigen, was mit der absorbierten Energie im Titandioxid passiert. Die Hypothese für einen Versuchsaufbau war, dass die Umwandlung der absorbierten UV-Strahlung in Wärmeenergie (Emission von Infrarotstrahlung) und die damit einhergehende Temperaturänderung an der Oberfläche des Halbleiters mithilfe einer Wärmebildkamera beobachtbar sein könnte. Die Wärmebildkamera kann die freigesetzte Infrarotstrahlung empfangen und in ein Bild umsetzen. Das entstehende Thermogramm ordnet in einer Falschfarbendarstellung jeder Temperatur eine bestimmte Farbe zu, was über eine Skala im Bild aufgeschlüsselt werden kann. Mittlerweile gibt es preiswerte kleinformatische Wärmebildkameras, die über das Smartphone angeschlossen werden. Sie eignen sich optimal für den Schuleinsatz, weil sie einen zusätzlichen Wahrnehmungsbereich zugänglich machen. Messungen mit der Wärmebildkamera sind kontaktlos und erfolgen über die gesamte Fläche einer Probe, von der ein Temperaturprofil generiert werden kann. Für die naturwissenschaftlichen Fächer ergeben sich durch das Experimentieren mit Wärmebildkameras neue Perspektiven auf bereits bekannte Versuche, bei denen der Temperaturanstieg oder -abfall bisher nur durch ein Thermometer beobachtet werden konnte. In Forschungsarbeiten des Arbeitskreises Bohrmann-Linde sind von Simon Kleefeldt zahlreiche Experimente zum Einsatz der Wärmebildkamera für den Chemieunterricht entwickelt worden [222,223].

Um die Absorption von UV-Strahlung sichtbar zu machen, wurde eine kleinformatige Kamera von *Seek Thermal* (*Seek Thermal Compact XR*, ab 299 €) verwendet, die über ein Mobile Device mit Android- oder iOS-Betriebssystem bedient wird. Die dazugehörige App kann kostenlos heruntergeladen werden und ermöglicht das Fotografieren und Filmen der Wärmebildkamera-Aufnahmen mit dem Handy. Für die Entwicklung des Versuchs musste einerseits untersucht werden, inwiefern mit der kleinformatigen Wärmebildkamera die geringen Temperaturänderungen auf der Oberfläche des Titandioxids aufgenommen werden. Die Kamera deckt einen Temperaturbereich von  $-40\text{ °C}$  bis  $330\text{ °C}$  ab. Allerdings kann der zu messende Temperaturbereich von dem Anwender nicht festgelegt werden, sondern beim Fokussieren auf eine Oberfläche stellt sich der Bereich immer wieder selbst ein. Andererseits musste ein geeigneter experimenteller Aufbau für den Einsatz der Wärmebildkamera entwickelt werden. Hierfür sollte berücksichtigt werden, dass eine Reflektion von IR-Strahlung an Metall- oder Glasoberflächen erfolgen kann und Glas selbst gegenüber IR-Strahlung intransparent ist. Um Störfaktoren zu vermeiden, wurden zunächst aufwendige Aufbauten entwickelt, mit denen eine Aufzeichnung der sich entwickelnden Wärmestrahlung umsetzbar ist (Abb. 108). Nach mehreren Entwicklungsstufen wurde eine Versuchsdurchführung umgesetzt, die mit wenig Material- und Zeitaufwand deutliche Beobachtungen zeigte. Als Lichtquelle wurde eine UV-Taschenlampe und als Probe die Titandioxid-Sorte P25 verwendet. Mit der Titandioxid-Sorte Hombikat UV100 ist der Versuch nicht durchführbar. Inwiefern die beobachtbare Wärmeentwicklung beim P25 auf die Mischung von Rutil und Anatas zurückzuführen ist, ist in der Literatur nicht bekannt. Eine weitere Voraussetzung für eine gelungene Umsetzung ist eine leistungsstarke UV-Taschenlampe. In den Untersuchungen wurde die SDO-365 mit 5 W verwendet. Hingegen war eine Beobachtung mit einer 3 W-starken UV-Taschenlampe des gleichen Herstellers (Sidiou XPE) nicht möglich.

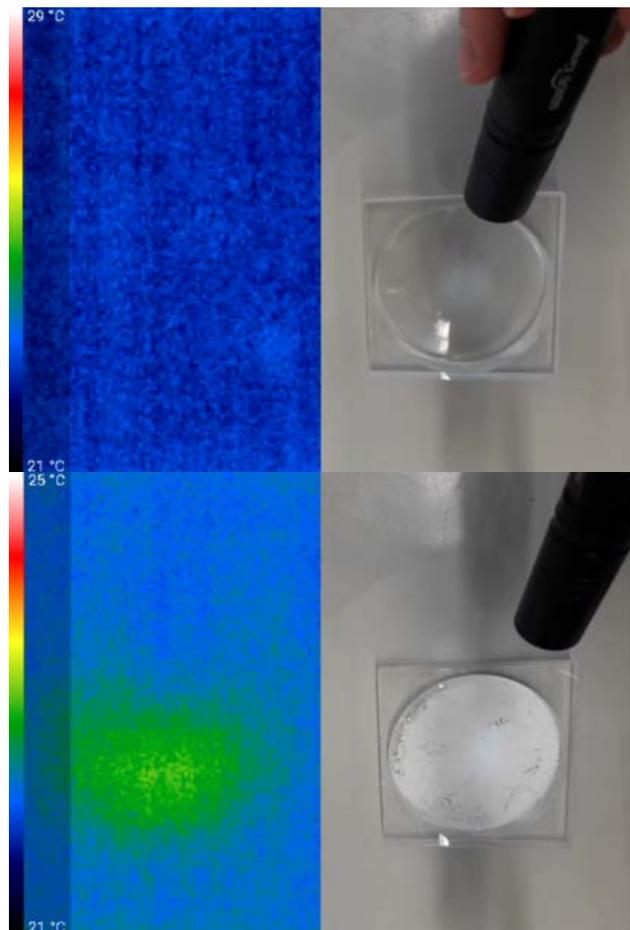
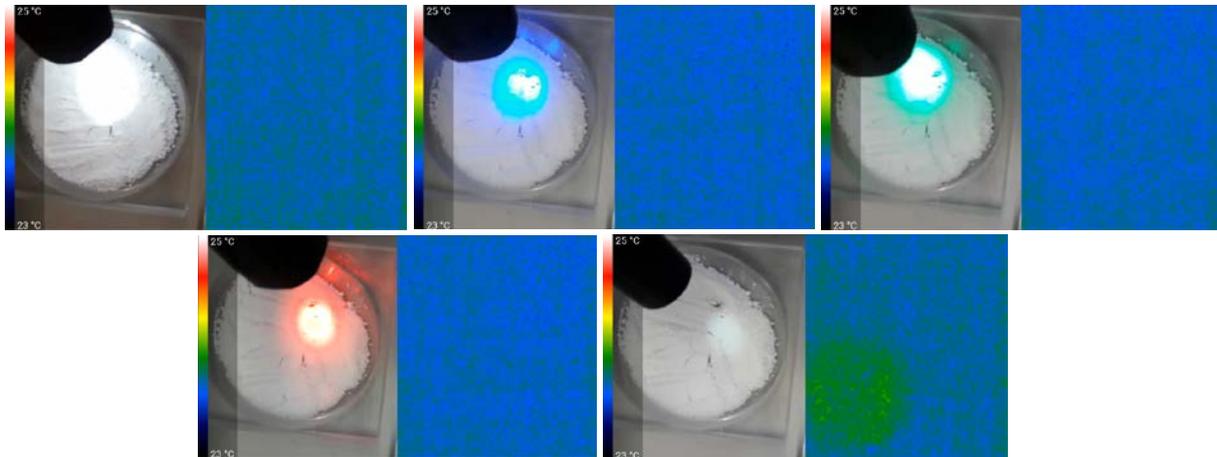


Abbildung 108: Bestrahlung eines mit Titandioxid (P25) befüllten und eines leeren Uhrglases mit UV-Licht.

An dieser Stelle soll der für den Schulkontext am besten geeignete Aufbau des Versuchs beschrieben werden: Die Wärmebildkamera von *Seek Thermal* wird an das mobile Endgerät angeschlossen und die beiden Geräte für eine höhere Stabilität in ein Stativ eingespannt. In einem Uhrglas oder einer Plastikpetrischale wird eine gleichmäßige Schicht nanoskaliges Titandioxid-Pulver der Sorte P25 verteilt. Das Uhrglas wird anschließend so unter die Wärmebildkamera platziert, dass es in der Bildmitte ist. Empfohlen wird die Verwendung des Filters „Spektra“, mit dem das Temperaturprofil anhand der bekannten Falschfarbendarstellung von blau für kalt und rot für warm angezeigt wird. Nach kurzem Warten stellt sich die Kamera auf ein blaues Bild ein. Wenn dies nicht erfolgen sollte, kann die Kamera zur Synchronisierung auf eine Petrischale mit kaltem Wasser gerichtet werden. Erst mit der Anzeige eines blauen Hintergrunds ist es möglich, die geringen Temperaturveränderungen durch die

Energiekonversion zu beobachten. Im Sommer zum Beispiel erschwert die warme Umgebungstemperatur die Beobachtung der Wärmeentwicklung auf der Titandioxid-Oberfläche. Für die Durchführung des Versuchs wird der Lichtkegel der UV-Taschenlampe auf das Titandioxid-Pulver gerichtet. Innerhalb von wenigen Sekunden zeigt sich an den Stellen eine Wärmeentwicklung (Abb. 108).



**Abbildung 109: Bestrahlung eines mit Titandioxid (P25) befüllten Uhrglases mit verschiedenen Lichtfarben, von links oben nach rechts unten: weißes, blaues, grünes, rotes und UV-Licht.**

Der Versuch sollte ebenso mit weißem und farbigem Licht wiederholt werden. Wie in Abb. 109 deutlich wird, lässt sich bei Bestrahlung mit dem sichtbaren Lichtspektrum keine Veränderung der Temperatur beobachten. Mit UV-Licht hingegen ist innerhalb des Lichtkegels eine Wärmeentwicklung von ungefähr 1°C sichtbar. Der Versuch veranschaulicht die Ergebnisse aus Kap. 4.2 aus einer anderen Perspektive. Aufgrund der großen Bandlücke von Titandioxid wird nur UV-Licht absorbiert und dabei Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angeregt. Die Wärmeentwicklung kann deswegen beobachtet werden, weil es sich bei Titandioxid um einen indirekten Halbleiter handelt. Nach dem Bänderstrukturmodell befindet sich bei einem indirekten Halbleiter das energetische Minimum des Leitungsbands nicht über dem Maximum des Valenzbands. Damit das Elektron vom Leitungsband ins Valenzband übergehen kann, muss über Gitterschwingungen ein Impuls erfolgen. Die Gitterschwingungen kann als Wärmestrahlung durch die Wärmebildkamera beobachtet werden. Somit lässt sich anhand von Titandioxid die Energiekonversion in einem indirekten Halbleiter beobachten. Um der Fehlvorstellung zu begegnen, dass das UV-Licht selbst Wärmeenergie ausstrahlt, kann als Ergänzung das leere Uhrglas mit der UV-Taschenlampe bestrahlt werden. Wie in Abb. 109 gezeigt, kann keine Wärmeentwicklung beobachtet werden. Zu dem Versuch wurde ein Video aufgenommen, das auf der Website der Didaktik der Chemie Universität Wuppertal abgerufen werden kann. Es kann als ergänzendes Material für Lehrkräfte dienen [149].

Insgesamt ist es gelungen, ein einfaches Schülerexperiment zu entwickeln, das den indirekten Nachweis der UV-Absorption durch die Beobachtung der Wärmeentwicklung ermöglicht. Aus diesem Grund ist dieser Versuch eine ideale Ergänzung zu den alternativen Solarzellen mit Titandioxid, mit denen lediglich die Umwandlung der absorbierten Lichtenergie in elektrische Energie demonstriert werden kann. Die Lehrkraft kann mit dem Versuch einen Bogen zu Titandioxid als Inhaltsstoff in Sonnenschutzprodukten schlagen und das Thema UV-Blocker erarbeiten. Der Aspekt „Titandioxid als UV-Blocker“ ist nicht in das Modul FACTiO<sub>2</sub> integriert worden, da der Schwerpunkt auf der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie liegt. Dennoch wurden im Rahmen der

Promotionsarbeit Versuche entwickelt und optimiert, die die Funktion von Titandioxid als mineralischer UV-Blocker in Kosmetika aufzeigen. Die Versuche wurden bereits als ergänzendes Material zu dem didaktischen Kofferset publiziert und sollen im Folgenden ausführlich vorgestellt werden [151].

### 5.1.2 Versuche zu UV-Blockern in Sonnenschutzprodukten

Sonnenstrahlung hat eine positive Wirkung auf den menschlichen Körper, denn nur unter Einwirkung von UV-B-Strahlen kann das wichtige Vitamin D in der Haut gebildet werden. Gleichzeitig wirkt sich UV-Strahlung aber auch aufgrund der hohen Energie dauerhaft schädlich auf das Hautgewebe aus. Die Strahlen dringen tief in das Hautgewebe ein und lösen in den Zellen ungewollte chemische Reaktionen aus. Dabei entstehen einerseits im Gewebe Radikale, die die DNA-Stränge angreifen und langfristig schädigen. Andererseits kann unter Induzierung von UV-Strahlung eine Dimerisierung der Thymin-Basen in den DNA-Strängen erfolgen. Über eine [2+2]-Cycloaddition verbinden sich zwei nebeneinanderliegende Thymin-Basen über kovalente Bindungen zu einem stabilen Cyclobutanderivat. Diese DNA-Mutation wird als eine der entscheidendsten Ursachen für die Bildung von Hautkrebs betrachtet [224].

Für Schüler\*innen ist Titandioxid zunächst einmal nur ein weißes Pulver, das als UV-Blocker eingesetzt wird und sich als Inhaltsstoff in Sonnenschutzprodukten wiederfindet. Die Funktion von UV-Filtern ist es, dass von den Pigmenten schädliche UV-Strahlung absorbiert und in Wärmestrahlung umgewandelt wird. Dafür scheinen Weißpigmente erst einmal prädestiniert: Da sie weiß sind, liegt ihr Absorptionsbereich nicht im sichtbaren Bereich des Spektrums. Aus diesem Grund sollte ein Versuch entwickelt werden, mit dem es möglich ist, das Absorptionsvermögen verschiedener Weißpigmente miteinander zu vergleichen. Ziel war es zu verdeutlichen, dass sich nicht jedes Weißpigment für den Einsatz als UV-Blocker eignet. Denn neben Titandioxid werden in Sonnenschutzprodukten nur Zinkoxid-Partikel als mineralischer UV-Filter eingesetzt. Für die Untersuchungen wurden vier schultaugliche Weißpigmente ausgewählt. Da als Lichtquelle eine UV-Taschenlampe mit einem Emissionsmaximum bei 370 nm verwendet wird, kann bei den gewählten Weißpigmenten nur das Absorptionsvermögen von UV-A-Strahlung überprüft werden.

Damit eine Vergleichbarkeit der Proben vorliegt, muss für die Untersuchungen jeweils die gleiche Masse an Weißpigment verwendet werden (Abb. 110). So werden für die Vorbereitung der Pigmentproben je 0,5 g nanoskaliges Titandioxid (Evonik, P25), Zinksulfid, Zinkoxid und Bariumsulfat abgewogen und dann tropfenweise mit Wasser vermischt, bis sich jeweils eine pastöse Suspension bildet. An dieser Stelle werden keine Wassermengen angegeben, weil die durchschnittliche Primärpartikelgröße bei den gewählten Weißpigmenten unterschiedlich groß ist. Diese unterschiedlichen Primärpartikelgrößen und die Wechselwirkung der Oberflächen mit den Wasser-Molekülen führen dazu, dass zum Ansetzen einer Suspension unterschiedlich viel Wasser benötigt wird. So muss aufgrund der Wasserstoffbrücken, die sich zwischen den Wasser-Molekülen und den Hydroxy-Gruppen der Titandioxid-Oberfläche ausbilden, deutlich mehr Wasser hinzugegeben

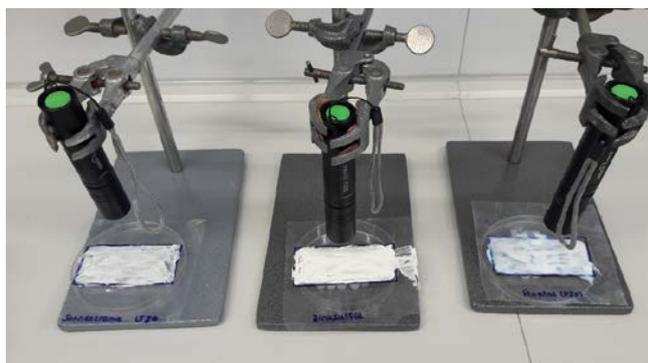
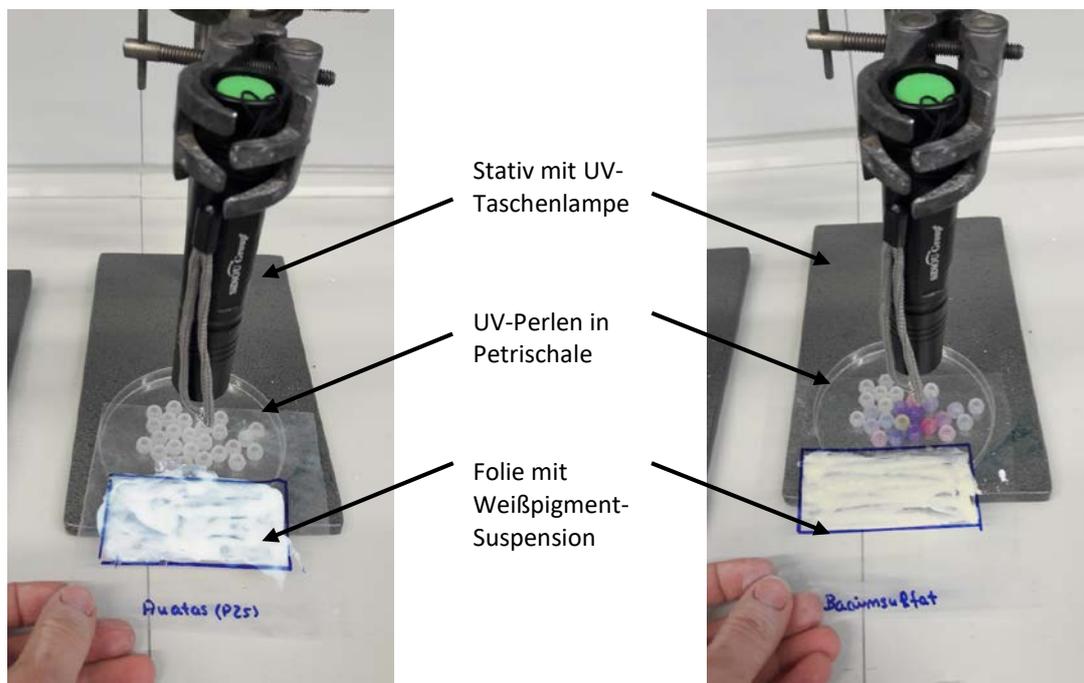


Abbildung 110: Aufbau des Versuchs mit Bariumsulfat- und Titandioxid-Suspension sowie Sonnencreme mit LSF 30

werden als bei den anderen Weißpigmenten. Im nächsten Schritt wird mit einem wasserfesten Folienstift auf vier PE-Folien (Einsteckhüllen) je ein Rechteck mit 8 cm Länge und 4 cm Breite gezeichnet. Diese Rechtecke dienen als Referenz, sodass die Suspensionen mit einer möglichst gleichmäßigen Schichtdicke in je ein Rechteck aufgetragen werden können.

Um die Absorption von UV-Licht nachzuweisen, werden sogenannte UV-Perlen verwendet. Wird das eingestrahlte UV-Licht vom Weißpigment nicht absorbiert, färben sich die farblosen UV-Perlen bunt. Die Perlen werden in einer Petrischale verteilt und anschließend die Folie mit der Titandioxid-Suspension auf die Petrischale gelegt. Die UV-Taschenlampe wird mit 15 cm Abstand in einem Stativ befestigt und anschließend die Probe für ca. fünf Sekunden senkrecht bestrahlt. Danach wird die Folie entfernt und eine mögliche Veränderung der UV-Perlen beobachtet. Der Versuch wird anschließend mit den anderen Weißpigment-Folien wiederholt.



**Abbildung 111: Vergleich der UV-Perlen nach der Bestrahlung, links: Titandioxid-Suspension, rechts: Bariumsulfat-Suspension.**

Wie in Abb. 111 zu erkennen ist, sind nach dem Bestrahlen die UV-Perlen unter der Titandioxid-Suspension farblos geblieben. Die eingestrahlte UV-Strahlung ist demnach vom Titandioxid absorbiert worden. Im Gegensatz dazu sind bei der Bariumsulfat-Suspension die Perlen nach der Bestrahlung deutlich gefärbt. Das zeigt, dass das Bariumsulfat die einfallende Lichtenergie nicht absorbiert und die UV-Strahlung durch die Folie zu den UV-Perlen dringt. Der Vergleich der Weißpigmente zeigt, dass nur bei Zinkoxid und Titandioxid keine Verfärbung der UV-Perlen zu erkennen ist, wohingegen bei den anderen eine deutliche Färbung eintritt.

Wie bereits beschrieben, handelt es sich bei Titandioxid und Zinkoxid um Halbleiter, deren Valenzband und Leitungsband durch eine Bandlücke  $E_g$  getrennt sind. Entscheidend ist für diesen Versuch die Größe der Bandlücke, die bei Titandioxid in der Anatas-Modifikation  $\Delta E_g = 3,23$  eV und bei Zinkoxid  $\Delta E_g = 3,3$  eV beträgt. Die eingestrahlte Lichtenergie der UV-Taschenlampe mit einem Emissionsmaximum bei 370 nm kann deshalb von den beiden Halbleitern absorbiert werden. Zwar ist Zinksulfid ebenso ein Halbleiter, seine Bandlücke ist mit 3,54 eV aber so hoch, dass die Energie des Lichts der Taschenlampe nicht ausreicht, um vom Zinksulfid absorbiert zu werden. Bariumsulfat ist dagegen mit einer Bandlücke

von 5 eV ein Isolator. So dringt bei Zinksulfid und Bariumsulfat die Strahlung ungehindert durch die Folie und die UV-Perlen werden sichtbar gefärbt.

Der Versuch ist eine schlüssige Ergänzung zum vorgestellten Versuch zur Beobachtung der Umwandlung von UV-Strahlung in IR-Strahlung, denn er verdeutlicht, dass nicht nur ein weißer Film auf der Haut für eine Schutzwirkung vor UV-Strahlung ausreicht. Die Beobachtungen machen es möglich, dass die Größe der Bandlücke der Halbleiter als Grundlage für den erfolgreichen Einsatz eines Stoffs als UV-Filter erschlossen werden können. Mit diesem fachlichen Vorwissen kann thematisiert werden, dass in einigen Sonnencremes sogar eine Kombination aus Zinkoxid und Titandioxid verwendet wird, um einen effektiven UV-Schutz zu garantieren. Neben den Weißpigment-Suspensionen können auch Sonnenschutzprodukte auf die Folien aufgetragen und durch das Experiment miteinander verglichen werden. Allerdings handelt es sich lediglich um einen Modellversuch, mit dem in Hinblick auf die Schutzwirkung der getesteten Sonnencremeprodukte keine quantitativen Aussagen möglich sind. Bei allen Produkten lässt sich beobachten, dass das Licht der UV-Taschenlampe von dem Produkt absorbiert wird.

Um Sonnenschutzprodukte verschiedener Lichtschutzfaktoren (LSF) miteinander zu vergleichen, wurde im Promotionsvorhaben ein weiteres Experiment optimiert, das für das Chemie-Schulbuch Chemie 2000+ entwickelt wurde [37]. Für eine Vertiefung des Themas Sonnenschutzwirkung in Kosmetikartikeln empfiehlt es sich, den Versuch zum Absorptionsvermögen verschiedener Weißpigmente durch den folgenden Versuch zu ergänzen. Je nach Art und Konzentration der UV-Filter in Sonnenschutzprodukten wird die Höhe des Lichtschutzfaktors (LSF) vergeben. Der Lichtschutzfaktor gibt an, um wie viel länger man sich der Sonnenstrahlung aussetzen kann, ohne einen Sonnenbrand zu bekommen. In der Haut übernimmt unter anderem das Pigment Melanin den Schutz gegen das schädliche UV-Licht, wobei die Eigenschutzzeit eines durchschnittlichen Europäers nur 5 bis 15 Min. beträgt. Die Melaninbildung in der Haut wird durch UV-B-Strahlung angeregt, sodass beim Sonnen eine gebräunte Haut entsteht. In der menschlichen Haut kommen zwei verschiedene Melaninvarianten vor: Das braun-schwarze Eumelanin und das gelb-rote Phäomelanin. Das Mischverhältnis der beiden Formen im Hautgewebe bestimmt den Hauttyp eines Menschen. Beide Varianten des Melaninpigments sind in der Lage, UV-Strahlung zu absorbieren und in nicht schädliche Wärmestrahlung zu konvertieren. Wie bei synthetischen organischen Filtern ist der durch Absorption von UV-Licht angeregte Zustand des Moleküls nur von kurzer Dauer und er wird sehr schnell in Vibrationszustände des Moleküls umgewandelt. Durch Schäden in der DNA kann die Melaninbildung gestört werden und es kommt zur verminderten (Hypopigmentierung: Albinismus) oder vermehrten Synthese von Melanin (Hyperpigmentierung: Leberflecke, Sommersprossen). Der molekulare Mechanismus der Melaninbildung konnte erst 2016 durch Wissenschaftler der Universitäten in Mainz und Kiel aufgeklärt werden [225].

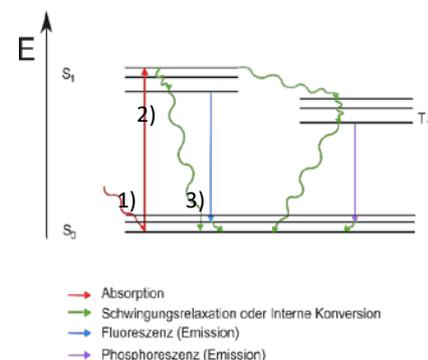
Das Ziel bei den Optimierungen des vorgestellten Versuchs war es, die UV-Abschirmung von Produkten verschiedener Lichtschutzfaktoren mit einfachen schulüblichen Mitteln zu veranschaulichen. In der ursprünglichen Anleitung wurde eine fluoreszierende DC-Folie verwendet, die nun durch ein Stück Papier ersetzt wird, das großflächig mit einem gelben Textmarker bemalt wurde. Ebenso ist in der Vorschrift als Lichtquelle eine UV-Handlampe vorgesehen, die durch eine leistungsstärkere UV-Taschenlampe ersetzt wurde. Auf ein Stück PE-Folie (ca. 2 x 3 cm) wird eine kleine Menge handelsübliche Gesichtscrème verrieben und dann die überschüssige Creme mit einem Taschentuch abgewischt. Dieser Vorgang wird mit weiteren PE-Folienstücken und Sonnenschutzprodukten, bevorzugt Sonnencremes, verschiedener Lichtschutzfaktoren wiederholt. Anschließend werden die

PE-Folien nebeneinander auf Papier gelegt, das mit Textmarker bemalt wurde, und mit einer UV-Taschenlampe bestrahlt. Wie in Abb. 112 zu erkennen ist, kann auch ein weißgebleichtes Blatt Papier für den Versuch verwendet werden. Die Verwendung eines Textmarkers führt jedoch zu einem besseren Kontrast.



**Abbildung 112:** Die drei Proben mit normaler Tagescreme, LSF 30 oder LSF 50, von links nach rechts: ohne Bestrahlung, Bestrahlung mit UV-Licht von gebleichtem Papier, Bestrahlung mit UV-Licht von mit gelben Textmarker bemaltem Papier.

Die gelbe Farbe des Textmarkers hingegen fluoresziert bei Bestrahlung mit der UV-Taschenlampe gelbgrünlich. In Textmarkern sind in der Regel fluoreszierende Farbstoffe wie Fluorescein enthalten, die eingestrahltes kurzwelliges Licht (UV-Licht) absorbieren und gleichzeitig langwelliges sichtbares Licht emittieren. Ein Molekül besitzt fluoreszierende Eigenschaften, wenn es über wenige innere Freiheitsgrade verfügt und somit eine Desaktivierung unter Emission von elektromagnetischer Strahlung wahrscheinlicher wird. Wie in Kap. 2.1 bereits erläutert, erfolgt eine Fluoreszenz beim Übergang eines angeregten Moleküls in den Grundzustand, wobei dieser Übergang nur zwischen Zuständen gleicher Multiplizität erfolgt (Abb. 113). Nach der Kasha-Regel erfolgt ein strahlender Übergang nur aus dem niedrigsten Schwingungszustand des angeregten Zustands unter einem Stokes-Shift. Das heißt, die absorbierte Wellenlänge ist kleiner als die emittierte Wellenlänge. Der Stokes-Shift erfolgt, weil Elektronen durch die Anregung in der Regel in höhere Schwingungsniveaus des angeregten Zustands angehoben werden (1). Nach der Schwingungsrelaxation in den niedrigsten Schwingungszustand (2) erfolgt die strahlungslose Desaktivierung unter Emission von Licht größerer Wellenlängen (3). Der Shift kann auch in diesem Versuch bei der fluoreszierenden Textmarkerfarbe beobachtet werden.



**Abbildung 113:** Vereinfachte Darstellung des Jablonski-Diagramms.

Die Fluoreszenz des Textmarkers lässt sich unter der PE-Folie mit der Creme ohne Lichtschutzfaktor gut erkennen, allerdings kann sie bei der Folie mit Sonnencreme mit LSF 30 nur abgeschwächt wahrgenommen werden. Bei der Sonnencreme mit LSF 50 hingegen ist die Fluoreszenz unter der Folie nur noch sehr schwach beobachtbar und die Folie hebt sich als dunkler Schatten vom Hintergrund ab. Mit diesem Versuch gelingt die Beobachtung, dass mit höheren Lichtschutzfaktoren der Sonnenschutzprodukte auch die UV-Absorption steigt. Wird das UV-Licht wie in diesem Fall durch die in der Creme enthaltenen UV-Filter absorbiert, ist keine Anregung und darauffolgende Fluoreszenz der darunter befindlichen Farbe möglich und die Folie erscheint dunkel. Das zeigt wiederum, dass mit höherem Lichtschutzfaktor mehr UV-Licht durch die Creme absorbiert wird, was durch die stärkere Abdunklung der eingecremten Stelle erkennbar ist.



Abbildung 114: Liste der Inhaltsstoffe einer Sonnencreme mit LSF 30, gelb: UV-A-Filter, rot: UV-B-Filter, blau: Titandioxid-Nanopartikel.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich beide Versuche in Kombination sehr gut für die Vertiefung des Themas Sonnenschutz in Kosmetikartikeln eignen. Letztlich kann das Alltagsprodukt Sonnencreme als ein Hightech-Kosmetikprodukt gesehen werden, dessen Komponenten die vielen Versprechen

der Kosmetikindustrie erfüllen müssen und hinter dem mehr chemische Entwicklungsarbeit steckt, als gegebenenfalls angenommen wird. Abb. 114 zeigt die Inhaltstoffe einer Sonnencreme mit LSF 30, in der sowohl mineralische, als auch organische UV-Filter eingesetzt werden. Mit den Versuchen können Schüler\*innen an die gesundheitsgefährdenden Folgen von UV-Licht herangeführt werden. Soll das Thema Sonnenschutz noch weiter vertieft werden, ist auch ein Einstieg in die Ozonlochproblematik und somit ein Bezug zur Leitperspektive Bildung für nachhaltige Entwicklung (BNE) denkbar.

## 5.2. Baustein: Photokatalytische Eigenschaften

Für den zweiten Baustein „Photokatalytische Eigenschaften“ wurden zur Photodegradation von organischen Farbstoffen im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgende Untersuchungen vorgenommen, vgl. Abb. 115. Im ersten Abschnitt wird die Experimentierreihe zum Abbau von Photosensibilisatoren durch die Belichtung mit Sonne im wässrigen Medium beschrieben (Kap. 5.2.1.1), um anschließend auf die Reihe zum Abbau von Farbstoffen auf der Titandioxid-Photoelektrode an Luft (Kap. 5.2.1.1) einzugehen. Dann wird die Photodegradation der sensibilisierten Photoelektrode im Aufbau der Kompaktzelle mit einer Photoelektrode ohne Elektrolyt unter Verwendung von UV-Licht verglichen. Aufgrund dieser Erkenntnisse konnte eine alternative Experimentierreihe

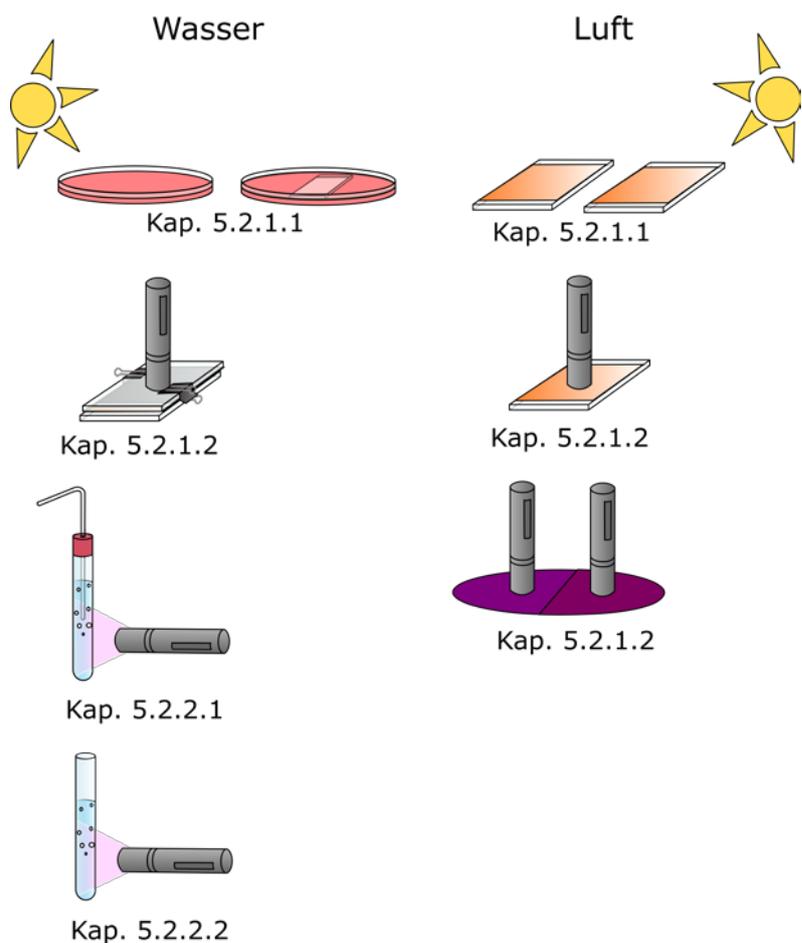


Abbildung 115: Untersuchungsreihen zum Baustein „Photokatalytische Eigenschaften“.

unter Nutzung von eingefärbten Filterpapieren entwickelt werden, die daran anschließend vorgestellt wird (Kap. 5.2.1.2).

Im zweiten Abschnitt werden die Untersuchungen zum Demonstrationsexperiment Photokatalyse von Methyleneblau diskutiert. Dabei wird zunächst auf die Versuchsanordnung nach Seesing und Tausch [122] eingegangen (Kap. 5.2.2.1) sowie anschließend die Entwicklung eines einfachen Schülerexperiments für den Koffer erläutert (Kap. 5.2.2.2).

Ziel der Untersuchungen war es, Versuche zu entwickeln, die die Degradation von Photosensibilisatoren auf der Titandioxid-Oberfläche veranschaulichen und aufzeigen, dass der photochemische Abbau durch den Einsatz von Titandioxid als Photokatalysator erheblich beschleunigt werden kann. Für den Koffer wurden letztlich die Versuche ausgewählt, die im vorgesehenen Zeitrahmen von 4 Schulstunden durchgeführt werden können und in Hinblick auf die fachliche Erschließung eine auswertbare Beobachtung liefern.

## 5.2.1 Degradation von Photosensibilisatoren

Wie bereits Bohrmann-Linde und Krees publizierten und wie in Kap. 4.4.1 erläutert wurde, sind Anthocyane, die im Schulkontext zur Sensibilisierung von Photoelektroden verwendet werden, in Gegenwart von Titandioxid nicht lichtstabil und degradieren bereits nach wenigen Minuten Belichtung mit weißem Licht sichtlich [47]. Die beiden Autorinnen schlagen einen mehrschrittigen photochemischen Abbau der Anthocyanidine vor, der an dieser Stelle kurz skizziert werden soll (Abb. 116). Auffällig ist, dass das Ausbleichen einer mit Himbeersaft sensibilisierten Photoelektrode zu einer gelblichen Verfärbung führt, die auf eine Oxidation des Cyanidins zu Quercetin hinweisen könnte.

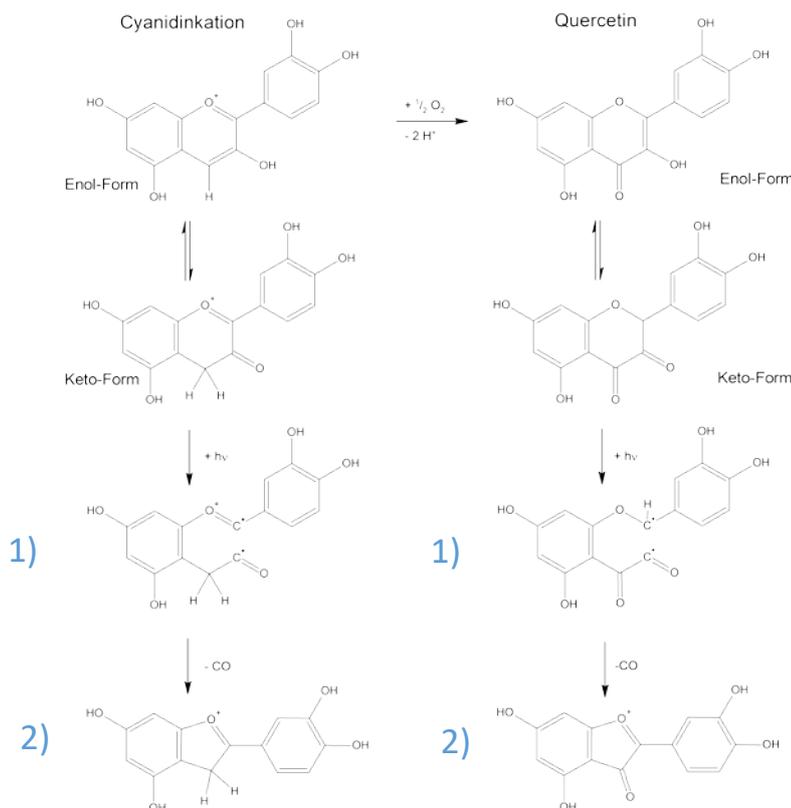


Abbildung 116: Mögliche Wege des photochemischen Abbaus eines Cyanidinkations, adaptiert nach [111].

Zwischen den beiden Molekülen liegt ein tautomeres Gleichgewicht vor, sodass das Cyanidinkation unter Abgabe eines Protons und unter Oxidation mit Luftsauerstoff zu Quercetin reagiert (1). Nach der Norrish-Typ-I-Reaktion kann an den Keto-Formen beider Moleküle unter Einwirkung von Lichtenergie eine homolytische Spaltung der C-C-Bindung, die benachbart zur Carbonylverbindung liegt, erfolgen (2). Es entsteht ein Diradikal. Als nächster Reaktionsschritt wird Kohlenstoffmonooxid am Diradikal abgespalten und eine neue C-C Doppelbindung gebildet. Allerdings ist ein Diradikal hochreaktiv und so kann es zu einer Anzahl an möglichen alternativen radikalischen Reaktionsschritten kommen. Zwar wird ein intramolekularer Reaktionsschritt bevorzugt, aber

ebenso ist eine intermolekulare Reaktion mit einem zweiten Molekül möglich.

Die Reaktionsschritte beschreiben lediglich, wie es zu einem photochemischen Abbau des Moleküls ohne Titandioxid als Photokatalysator kommt. Da das Cyanidin-Molekül aber kovalent an der Titandioxid-Oberfläche gebunden ist, wird die Stabilität des Farbstoffs durch die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid erheblich beeinflusst.

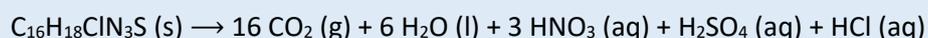
Die Instabilität des Cyanidins wird somit auch auf den fehlenden Zuckerrest begründet. Ist am Kohlenstoffatom C-3 noch ein Zuckerrest gebunden, kann kein Keto-Enol-Gleichgewicht vorliegen und somit der photochemische Abbau nicht über den beschriebenen Reaktionsweg erfolgen [47]. Zu dem photochemischen Abbau der Anthocyane kommt eine oxidative Zersetzung des organischen Moleküls durch die bei Bestrahlung an der Titandioxid-Oberfläche entstehenden Radikale. Die Mechanismen zur heterogenen Photokatalyse wurden schon in Kap. 2.2.4 erläutert.

### 5.2.1.1 Degradation von Photosensibilisatoren in Gegenwart von Titandioxid

In den hier beschriebenen Untersuchungen wird keine quantitative Vermessung der Photoaktivität von Titandioxid-Oberflächen vorgenommen, es stehen ausschließlich die Eigenschaften der Photokatalyse im Vordergrund. Aus Gründen der Einfachheit, auch hinsichtlich des Einsatzes in der Schule, wurde sich für die Untersuchung der Photostabilität für die Sonne als Lichtquelle entschieden.

Zunächst soll die Versuchsreihe beschrieben werden, mit der der Degradationsgrad von Farbstoffen unter Einwirkung von Titandioxid im wässrigen Medium gegenübergestellt wurden. Für die Messreihen wurden folgende Lösungen gewählt: Safran-, Crocin- und Himbeersaftlösung. Als Referenz diente eine Methylenblau-Lösung, welche im Kontext der Photokatalyse als Standard genutzt wird, um die Oberflächenaktivität von Titandioxid-Coatings zu überprüfen [226].

Ob sich eine Methylenblau-Lösung als Referenz eignet wurde von Tschirch et al. untersucht. So wurden zwei Methylenblau-Lösungen mit UV-Licht bestrahlt, nur dass in eine von ihnen eine photokatalytische Oberfläche mit Titandioxid gegeben wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass die Konzentration von Methylenblau in Gegenwart des Photokatalysators Titandioxid rapide abnimmt und die Lösung sich deutlich schneller entfärbt. Aus diesen Ergebnissen schlussfolgern die Autor\*innen, dass die Verwendung einer Methylenblau-Lösung zum Testen der Oberflächenaktivität geeignet ist. Sie geben aber die Empfehlung, dass die Bestrahlung nur durch Lichtquellen mit einer emittierten Strahlung der Wellenlänge zwischen 350 und 480 nm erfolgen sollte. Die möglichen Zersetzungsprodukte der Reaktion mit Methylenblau sind in der vereinfachten Reaktionsgleichung formuliert [226]:



**Reaktionsgleichung 13: Mineralisierung von Methylenblau als vereinfachte Reaktionsgleichung.**

Zur Untersuchung der Degradation der Photosensibilisatoren in Gegenwart von Titandioxid wurde die Degradation von Farbstofflösungen unter Einfluss von Sonnenstrahlung und Titandioxid untersucht.

Versuch	Methylenblau	Crocin	Safran	Himbeersaft
Degradation von Farbstoffen in wäss. Lösungen	3 Kristalle auf 500 mL dest. Wasser	0,1g auf 200 mL dest. Wasser	10 Fäden auf 100 mL dest. Wasser	3 TL Himbeersaft (frisch) auf 100 mL Wasser

**Tabelle 46: Die Angaben zur Herstellung der Farbstofflösungen der Versuchsreihe: Degradation von Photosensibilisatoren in Gegenwart von Titandioxid.**

Für die Experimentierreihe wurden Lösungen hergestellt, die in ihrer Farbintensität optisch miteinander vergleichbar waren. Dabei sind die Ansätze auch so gewählt, dass sie reproduzierbar und im Schulalltag umsetzbar sind. Die Entwicklung der Ansätze bedurfte mehrerer Durchläufe, um innerhalb von 24 Stunden ein beobachtbares Ergebnis umzusetzen. So wurde die Konzentration des Farbstoffs in den wässrigen Lösungen so gewählt, dass nach wenigen Stunden ein Verblässen der Lösung erkennbar ist. Sie aber auch nicht zu hoch ist, sodass kein Effekt sichtbar wird, vgl. Tab. 46. Die Versuchsreihe zur Degradation von Farbstoffen in wässrigen Lösungen hat das Ziel aufzuzeigen, dass durch Bestrahlung mit Sonnenlicht eine photokatalytische Zersetzung von umgebenden Farbstoff-Molekülen erfolgen kann. Die Arbeitsgruppe Bahnemann verwendet für ihre Photoaktivitätstests von Titandioxid-Coatings zwei verschiedene Aufbauten [226]. An diesen orientiert wurde ein Handversuch entwickelt, der mit einfachen Arbeitsschritten sowie wenig Material auskommt und dennoch ein gut beobachtbares Ergebnis liefert (Abb. 117).

Für die Durchführung wurden die vier frisch angesetzten Farbstofflösungen in jeweils drei Petrischalen gefüllt. Der weitere Aufbau der Petrischalen erfolgte dann nach Abb. 118 in direkter Sonneneinstrahlung. In diesem Versuchsaufbau wurde stündlich die Farbigkeit der sensibilisierten Photoelektroden beobachtet. Da dieses Vorgehen in der Schule außer an Projekttagen nicht möglich ist, könnten die Schüler\*innen den Versuch nach 24 Stunden in den Blick nehmen und die Petrischalen miteinander vergleichen.



Abbildung 117: Entwicklungsschritt zum ausgearbeiteten Versuchsaufbau.

Für die Untersuchungen wurden drei Aufbauten miteinander verglichen: Die Farbstofflösung ohne Zusatz, die Farbstofflösung mit einem leitfähigen Glas und die Farbstofflösung mit einer Titandioxid-Photoelektrode. Mit diesem Versuch kann ermittelt werden, ob sich die Farbstoff-Moleküle mit und ohne Photokatalysator im gleichen Zeitraum zersetzen. Der Aufbau mit dem leitfähigen Glas dient der Überprüfung, ob das Verblässen der Farbstofflösung auf das leitfähige Glas zurückgeführt werden kann



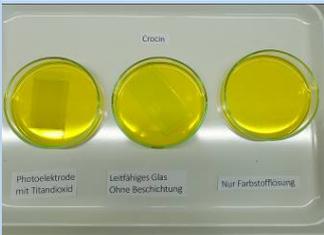
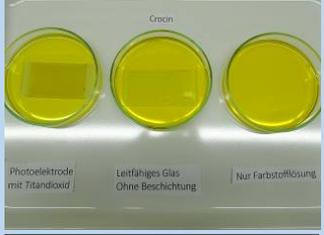
	Methylenblau	Crocin	Safran	Himbeersaft
TiO <sub>2</sub> -Photoelektrode				
Leitfähiges Glas				
Nur Lösung				

Abbildung 118: Farbstofflösungen: a) die Farbstofflösung pur, b) mit leitfähigem Glas und c) mit einer Titandioxid-Photoelektrode.

Für eine bessere Übersicht sind die Beobachtungen zu der Versuchsreihe in Tab. 47 zusammengefasst. Die Dokumentation in Fotos zeigt von oben nach unten die Petrischalen mit Methylenblau-, Crocin-Lösung, Safran-Lösung und Himbeer-Lösung. Insgesamt lässt sich bei allen Lösungen bereits nach 2 Stunden eine leichte Entfärbung feststellen, die aber erst nach 24 Stunden bestätigt werden kann. In allen Petrischalen, in die eine Titandioxid-Photoelektrode gegeben wurde, entfärbte sich die Lösung

deutlich. Auffällig ist, dass bei der Safran-Lösung beobachtet werden konnte, dass sie in allen Petrischalen durch die Sonneneinstrahlung verblasste.

Insgesamt wird mit diesem Versuch veranschaulicht, dass das Titandioxid für die Beschleunigung der Degradation einer Farbstofflösung entscheidend ist. In allen Fällen erfolgte ein Ausbleichen der Farbstofflösungen durch die abnehmende Konzentration des Farbstoffs in Gegenwart von einer Titandioxid-Photoelektrode erheblich schneller, sodass die photokatalytischen Eigenschaften des Stoffs indirekt nachgewiesen werden konnten. Aus den Beobachtungen könnte jedoch vermutet werden, dass Safran als Naturstoff weniger lichtstabil ist als der Reinstoff Crocin.

Uhrzeit	12:00 – Start	14:00	16:00
Beobachtung	   	   	   
	Ab 12:45 direkte Sonneneinstrahlung.	Alle Safran-Lösungen sind gleichmäßig ausgebleicht. Die Himbeer-Lösung mit der Photoelektrode (PE) ist heller als die anderen. Die Elektrode selbst dagegen deutlich gefärbter als zu Beginn. Auch die Methyleneblau-Lösung mit der PE bleicht aus.	Die Safran-Lösung mit der PE hat eine geringere Farbintensität als die anderen Lösungen. Ebenso lassen sich bei den Methyleneblau- und Himbeeransätzen diese Beobachtungen machen. Die Crocin-Lösungen scheinen unverändert.

Uhrzeit	18:00	Nach 24h
Beobachtung		
		
		
		
	<p>Untergang der Sonne um 17 Uhr. Die Crocin-Lösung mit der PE ist etwas verblasst.</p>	<p>Alle Lösungen mit PEs sind deutlich verblasst und fast entfärbt. Allerdings haben sich alle Safran-Lösungen durch die Sonneneinstrahlung entfärbt.</p>

Tabelle 47: Beobachtungen der Testreihe vom 15. November 2017.

Auch aus Kostengründen wird für die Durchführung des Versuchs als Schülerexperiment empfohlen, ausschließlich Crocin als Reinstoff zu verwenden. Aufgrund des langen Beobachtungszeitraums wurde der Versuch aber nicht in den Baustein „Photokatalytische Eigenschaften“ des Koffers integriert.

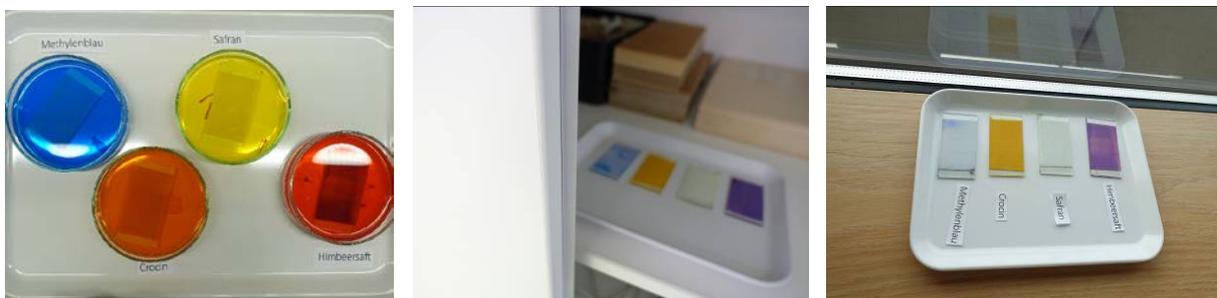
Versuch	Methylenblau	Crocin	Safran	Himbeersaft
Degradation von Farbstoffen Titandioxid-Photoelektroden	von auf 3 Kristalle auf 250 mL dest. Wasser	0,1 g auf 40mL dest. Wasser	0,1 g auf 40 mL dest. Wasser (30 Min. ziehen lassen)	3 TL Himbeersaft (frisch) auf 50 mL Wasser

Tabelle 48: Die Angaben zur Herstellung der Farbstofflösungen der Versuchsreihe: Degradation von Photosensibilisatoren in Gegenwart von Titandioxid.

Das Ziel der zweiten Untersuchung war es, die Lichtempfindlichkeit der Photosensibilisatoren auf „trockenen“ Titandioxid-Photoelektroden in Gegenwart von Luft aufzeigen. Hierfür wurden

Farbstofflösungen von Crocin und Himbeersaft zur Photosensibilisierung der Titandioxid-Photoelektroden eingesetzt, die auch für den Bau der sensibilisierten Zellen verwendet wurden (Tab. 48). Für die Sensibilisierung werden die Titandioxid-Photoelektroden für 5 Minuten mit den angesetzten Farbstofflösungen sensibilisiert und anschließend trockengefönt (Kaltstufe).

Zu jeder Farbstofflösung wurden zwei sensibilisierte Photoelektroden angefertigt: Die einen wurden ins Dunkle, in diesem Fall in einen Schrank, gelegt und die anderen ans Fenster in die Sonne (Abb. 119). Für diesen Versuch sollte eine möglichst direkte Einstrahlung durch die Sonne erfolgen und das für mindestens 4 Stunden. Erst nach dieser Zeitspanne konnte ein deutlicher Unterschied zwischen den Photoelektroden am Fenster und denen im Schrank beobachtet werden. Wie beim vorherigen Versuch wurden die Veränderungen an den Photoelektroden stündlich dokumentiert, wobei auch hier an der Schule eine Beobachtung am nächsten Tag erfolgen kann. Die Beobachtung der Versuche ist in Tab. 49 zusammengefasst.



**Abbildung 119: Sensibilisierung der Photoelektroden und anschließende Lagerung der Photoelektroden im Dunkeln oder in direkter Sonneneinstrahlung am Fenster.**

Eine weitere Variante der Versuchsdurchführung wurde ebenso getestet, bei der die Photoelektrode nur zur Hälfte mit Aluminiumfolie eingewickelt und dann in die Sonne gelegt wird. Diese Variante erwies sich aber als anfällig für Streustrahlung und ermöglichte nicht immer ein klares Ergebnis. Des Weiteren hatte das Abdichten der Aluminiumfolie durch ein vorsichtiges Andrücken oftmals zur Folge, dass sich die Titandioxidschicht oder der Farbstoff abrieb.

Nach einer Stunde waren die Photoelektroden, die mit der Safran- und Methylblau-Lösung sensibilisiert wurden, bereits deutlich verblasst. Das Abnehmen der Farbintensität der Himbeer- und Crocin-Photoelektroden konnte dagegen langsamer, aber kontinuierlich beobachtet werden.

Uhrzeit	11:30 – Start	12:30	13:30	14:30
Beobachtung				
		Starkes Verblasen der Methylblau-PE und Safran-PE	Ab 12:45 direkte Sonneneinstrahlung	Langsames Verblasen der Himbeer-PE

Uhrzeit	15:30	16:30	17:30	Nach 24h
Beobachtung				
	Langsames Verblasen der Himbeer- und Crocin-PE, Methylenblau- und Safran-PEs erscheinen entfärbt	Langsames Verblasen der Himbeer- und Crocin-PE setzt sich fort	Untergang der Sonne um 17 Uhr, Himbeer-PE deutlich stärker verblasst als Crocin-PE	Vergleich der belichteten Photoelektroden mit denen aus dem Schrank

Tabelle 49: Beobachtungen der Testreihe vom 15. November 2017.

Ein klares Ergebnis war letztlich nach 24 Stunden zu erkennen, sodass im direkten Vergleich mit den abgedunkelten Photoelektroden die Farbintensitäten sich gut unterscheiden lassen. Während die mit Methylenblau- oder Safran-Lösung sensibilisierten Photoelektroden komplett entfärbt waren, sind die beiden anderen Photoelektroden bis zum Schluss deutlich gefärbt. Allerdings können in Hinblick auf die Lichtstabilität am Ende keinerlei Unterschiede zwischen der mit Crocin-Lösung oder mit Himbeersaft sensibilisierten Photoelektrode beobachtet werden.

Insgesamt gelang es mit den Untersuchungsreihen, die Photodegradation von Farbstoffen einerseits im wässrigen Medium, andererseits an Luft in Gegenwart von Titandioxid nachzuweisen. In beiden Fällen nimmt die Farbintensität und somit die Konzentration der Farbstoffe in Gegenwart von Titandioxid erheblich ab. Beide Untersuchungsreihen ergänzen sich optimal, denn während der erste Versuch die Zerstörung der Farbstoff-Moleküle im wässrigen Medium demonstriert, kann mit dem Zweiten die Instabilität der Farbstoffe auf der trockenen Titandioxid-Photoelektrode gezeigt werden. Sowohl der erste, als auch der zweite Versuch wurden aufgrund der langwierigen Durchführung nicht in das didaktische Kofferset integriert. Aus diesem Grund wurden in weiteren Untersuchungen kleinere, schneller durchführbare Handexperimente entwickelt.

### 5.2.1.2 Degradation von Photosensibilisatoren auf Photoelektroden in photogalvanischen Zellen

Für die Entwicklung eines einfachen Handversuchs wurde überlegt, die Beobachtung anhand des Aufbaus der photosensibilisierten Kompaktzelle nachzuvollziehen. Um die Beobachtung zu beschleunigen und wetterunabhängig durchführen zu können, wurde anstatt Sonnenlicht eine UV-Taschenlampe verwendet. Ein Teil der von der Sonne ausgehenden UV-Strahlung wird durch mehrfach verglaste Fensterscheiben absorbiert, dagegen kann das von der Taschenlampe emittierte UV-Licht mit geringem Abstand direkt auf die Photoelektrode wirken.

Für die Durchführung des Versuchs wurden auf je einer mit Crocin- und mit Himbeersaft sensibilisierten Photoelektrode, verbaut in eine photosensibilisierte Kompaktzelle, eine UV-Taschenlampe gestellt. In 30 Sekunden-Abständen wurde jeweils die Lichtquelle heruntergenommen, mögliche Veränderungen beobachtet und wieder auf die sensibilisierte Zelle gestellt. Verglichen wurde

das Ausbleichen der Zellen durch UV-Licht mit der Bestrahlung durch weißes Licht. Nach jeweils 15 Minuten wurde die Bestrahlung beendet, sodass das Ausbleichen der Zellen miteinander verglichen werden konnte, vgl. Tab. 50.

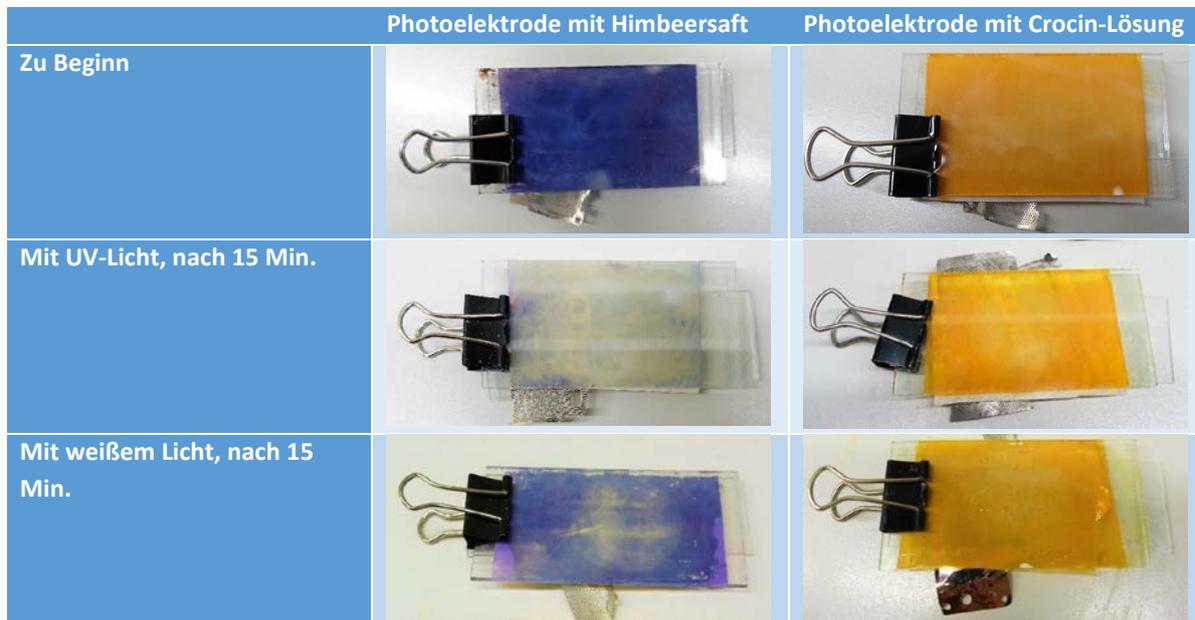


Tabelle 50: Beobachtungen zur Testreihe vom 13. Februar 2018.

Bereits nach fünf Minuten konnte ein deutliches Ausbleichen der mit Himbeersaft sensibilisierten Photoelektrode festgestellt werden. Unterhalb der Lichtquelle wurde die belichtete Stelle kreisförmig heller. Nach zehnminütiger Belichtung mit UV-Licht ist die Photoelektrode bereits zunehmend großflächig ausgebleicht, sodass sie nach 15 Minuten fast vollständig zu einem gelblichen Farbton verblasst ist. Dagegen zeigt die Crocin-Photoelektrode eine deutlich höhere Photostabilität, da sich nach 15-minütiger Belichtung nur schwach ein Umriss der verwendeten Lichtquelle auf der Titandioxid-Photoelektrode abzeichnet. Die gleiche Beobachtung lässt sich auch bei der Bestrahlung mit weißem Licht feststellen: Während die Himbeer-Photoelektrode an der belichteten Stelle erheblich heller ist, ist bei der Crocin-Photoelektrode nur ein schwacher Unterschied sichtbar.

Insgesamt verdeutlicht der Versuch sehr eindrücklich, dass durch UV-Licht die Zersetzung des Farbstoffs auf der Titandioxid-Oberfläche beschleunigt wird. Auch der Violettanteil des weißen Lichts reicht aus, um eine photokatalytische Zersetzung auszulösen. Allerdings ist dieser Anteil so gering, dass nur ein langsames Verblasen der Photoelektroden stattfindet. Selbst der langzeitstabilere Photosensibilisator Crocin wird durch die Einwirkung von Lichtenergie auf der Titandioxid-Oberfläche sichtbar zersetzt. Der beschriebene Versuch eignet sich somit ausgezeichnet, um zum Thema Photokatalyse überzuleiten, insbesondere, wenn im Vorfeld die alternativen Solarzellen mit Titandioxid gebaut wurden. Ein Nachteil ist aber, dass für diesen Versuch der Aufbau der Kompaktzelle vorausgesetzt wird. Da aber der Baustein „Photokatalytische Eigenschaften“ als eine geschlossene Einheit ohne Bezug zu den anderen Bausteinen vorgesehen ist, kann der Versuch so nicht in den Baustein übernommen werden. Aus diesem Grund wurde in weiteren Untersuchungen ein Versuch entwickelt, der die Beobachtung der Photokatalyse anhand von fertig hergestellten Titandioxid-Photoelektroden, wie sie in das Kofferset integriert werden sollen, möglich macht.

Um den Einfluss des als Elektrolytlösung verwendeten EDTA zu ermitteln, sollte in weiteren Untersuchungen am Aufbau der photogalvanischen Zelle gegenübergestellt werden, inwiefern die

verwendete Elektrolytlösung ein schnelles Verblässen der Photosensibilisatoren auf der Titandioxid-Oberfläche unterstützt. Zu vermuten wäre, dass die EDTA-Molekülonen durch ihre Funktion als Opferdonoren in den Zellen die Photokatalyse beschleunigen. Nach der Bildung von Elektron-Loch-Paaren werden die Löcher durch die EDTA-Molekülonen gestopft und das angeregte Elektron kann an der Titandioxid-Oberfläche mit dem gebundenen Farbstoff interagieren. Aus diesem Grund wurden dem Aufbau der Kompaktzelle mit einer EDTA-Lösung ( $c = 0,5 \text{ mol/L}$ ) eine Zelle mit destilliertem Wasser gegenübergestellt und ebenso eine sensibilisierte Photoelektrode ohne Elektrolytlösung für je fünf Minuten mit UV-Licht bestrahlt. Nach beendeter Bestrahlung wurden dann die Photoelektroden miteinander verglichen (Abb. 120).

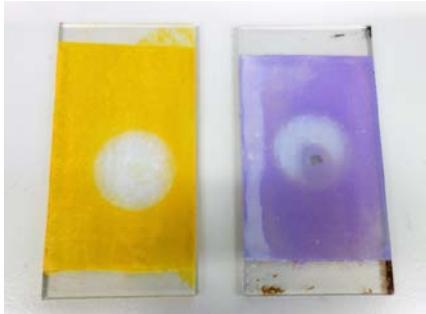


**Abbildung 120: Bestrahlung von photosensibilisierten Photoelektroden mit UV-Licht nach 5 Minuten.**

Es konnte beobachtet werden, dass bei allen sechs Photoelektroden ein Verblässen zu erkennen war, auch wenn der Grad der Degradierung unterschiedlich ausfiel. Wie bereits im Vorfeld beschrieben, zeigt sich auch bei diesen Untersuchungen Crocin als erheblich photostabiler. Bei den Aufbauten mit der EDTA-Lösung ist ein schwaches Verblässen der Crocin-Photoelektrode erkennbar, aber auf der mit Himbeersaft sensibilisierten Zelle ist die Photoelektrode deutlich über die belichtete Stelle hinaus entfärbt. Mit destilliertem Wasser wiederum ist die gleiche Beobachtung wie beim Kontakt mit der Elektrolytlösung zu machen, denn die belichtete Stelle zeichnet sich bei der mit Himbeersaft sensibilisierten Photoelektrode stark ab. Am wenigsten vorangeschritten ist die Degradierung der photosensibilisierten Photoelektroden ohne Elektrolyten. Auf der mit Himbeersaft sensibilisierten Photoelektrode zeichnet sich eine ausgebleichte Stelle ab, wohingegen an der Crocin-Photoelektrode kaum sichtbare Veränderungen feststellbar sind.

Die Untersuchungen zeigen, dass photosensibilisierte Photoelektroden, deren Titandioxid-Schicht sich in Kontakt mit einem wässrigen Medium befindet, schneller verblässen. Diese Beobachtung kann mit der bei der Photokatalyse eintretenden Radikalbildung begründet werden: Wie bereits in Kap. 2.2.5.1 erläutert wurde, werden an der Titandioxid-Oberfläche adsorbierte Wasser-Moleküle unter Abgabe von Protonen zu Hydroxyl-Radikalen reduziert, die als hochreaktive Teilchen die umgebenden Farbstoff-Moleküle angreifen. Diese Reaktion ist umso schneller, desto mehr Wasser-Moleküle Kontakt zur Titandioxid-Oberfläche haben. Deshalb ist die photokatalytische Zersetzung der Farbstoffe auf der Photoelektrode ohne Kontakt zu einem wässrigen Medium entsprechend langsamer (Abb. 121). Zwar findet eine leichte Degradation statt, aber die Reduktion der Löcher durch ein Reduktionsmittel ist gehemmt, da nur wenige Wasser-Moleküle aus der Luft adsorbieren. Bevorzugt wird hier der Reaktionsweg über die Reduktion eines Luftsauerstoff-Moleküls durch das angeregte

Elektron zu einem Hydroperoxid-Radikal. Diese hochreaktiven Radikale greifen wiederum die Farbstoffe an.



**Abbildung 121:** Ergebnisse des optimierten Versuchs nach 15 minütiger Bestrahlung mit UV-Licht.

Letztlich konnte mit den Untersuchungen ein Versuch entwickelt werden, der sich als Schülerexperiment für den Einsatz im didaktischen Kofferset eignet. Für die Integration in den Baustein soll nun die photosensibilisierte Photoelektrode ohne wässriges Medium mit UV-Licht für mehr als zehn Minuten bestrahlt und alle 30-Sekunden Veränderungen der Oberfläche dokumentiert werden. Allerdings zeigt der Versuch nicht, inwiefern nicht möglicherweise der Farbstoff selbst auch ohne Titandioxid durch das UV-Licht zersetzt wird. Um mit den Schüler\*innen einen experimentellen Nachweis für die Funktion von Titandioxid durchzuführen, wurde eine alternative Version

des Versuchs mit einem Filterpapier entwickelt, die als Ergänzung oder Alternative in den Koffer integriert wird.

Das Ziel diesen ergänzenden Versuch war es die beschleunigte Degradation des Farbstoffs durch den Photokatalysator Titandioxid beobachtbar zu machen. Für den Versuch wurde jeweils ein Filterpapier zur Hälfte mit einer Titandioxid-Suspension eingestrichen und anschließend zum Trocknen beschwert, damit es sich nicht einrollt. Anschließend wurden je eines der präparierten Filterpapiere in eine Himbeersaft- und eine Crocin-Lösung gelegt und mithilfe eines Föhns (Kaltluft) getrocknet. Anschließend kann mit der Belichtung des Filterpapiers begonnen werden, in dem auf jede Hälfte eine UV-Taschenlampe gestellt wird (Abb. 122). Bereits nach einer Minute lässt sich erkennen, dass der Lichtkegel der UV-Taschenlampen bei der Hälfte, die im Vorfeld mit Titandioxid beschichtet wurde, zu einem



**Abbildung 122:** Belichtung des eingefärbten Filterpapiers, rechts: mit Titandioxid-Schicht.



**Abbildung 123:** Filterpapiere (links: Himbeersaft, rechts: Crocin) nach fünfminütiger Bestrahlung mit UV-Licht.

Ausbleichen führt, vgl. Abb. 122. Im Gegensatz dazu ist auf der Seite, auf der nur der Farbstoff auf das Filterpapier aufgebracht wurde, keinerlei Veränderung zu erkennen. Bei beiden eingefärbten Filterpapieren ließen sich letztlich die gleichen klaren Beobachtungen machen. Der Versuch eignet sich somit als ideale Ergänzung oder Alternative zum Versuch mit den sensibilisierten Photoelektroden. Der Vorteil ist auch, dass das Schülerexperiment schnell und einfach durchzuführen ist und sich somit als Einstiegsexperiment zur Erschließung der „Photokatalyse“ eignet.

## 5.2.2 Untersuchungen zum Demonstrationsexperiment: Photokatalyse von Methylenblau

Im Rahmen einer Promotionsarbeit entwickelte Seesing im Arbeitskreis Tausch Schulversuche zur Photokatalyse mit Titandioxid-Nanopartikeln. Der Versuchsaufbau, der zur Degradation von Methylenblau umgesetzt wurde, könnte sich sehr gut eignen, um in Anschluss an den ersten Versuch

des Bausteins das Thema Photokatalyse zu vertiefen. Insbesondere das Anwendungsgebiet Wasserreinigung kann mithilfe des Versuchs fachlich erschlossen werden, sodass der Versuch auch für den Einsatz im didaktischen Kofferset vorstellbar wäre. So sollte im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit der Versuch für einen Einsatz innerhalb des didaktischen Moduls FACTiO<sub>2</sub> nachvollzogen und optimiert werden. Die Untersuchungen am Aufbau nach Seesing und Tausch sowie Veränderungen am Aufbau werden im ersten Abschnitt beschrieben (Kap. 5.2.2.1). Anschließend werden die eigenen Optimierungen und deren Resultate ausgeführt, mit denen die Degradation von Methylblau und DCIP für den Einsatz in der Schule vereinfacht werden sollte (Kap. 5.2.2.2).

### 5.2.2.1 Der Versuchsaufbau nach Seesing und Tausch

Der Versuchsaufbau nach Seesing und Tausch ermöglicht die oxidative Zersetzung von Methylblau am Photokatalysator Titandioxid. Methylblau wird als Modellsubstanz für eine beliebige organische Verbindung eingesetzt, die durch die Einwirkung von Titandioxid und UV-Licht zerstört werden kann. Um die Modell-Wasserreinigung beobachtbar zu machen, eignet sich der blaue Farbstoff ausgezeichnet, da ein Entfärben der Lösung für die Schüler\*innen deutlich erkennbar ist [122,136]. Allerdings können, je nachdem unter welcher Atmosphäre der Versuch stattfindet, unterschiedliche Ergebnisse erwartet werden. Unter einer Stickstoffatmosphäre (unter Ausschluss von Sauerstoff) kann ein Entfärben der Lösung beobachtet werden, wobei diese durch Schütteln reversibel ist und sie wieder die ursprüngliche blaue Farbe annimmt. Diese Beobachtung lässt sich auf die reversible Reduktion des Methylblaus zur Leukoform zurückführen. Dahingegen wird unter einer Sauerstoffatmosphäre der Farbstoff durch den Photokatalysator degradiert, sodass eine irreversible Entfärbung der Lösung stattfindet.

Für die Durchführung des Versuchs wurde eine verdünnte Methylblau-Lösung ( $c = 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) angesetzt und 10 mL in ein Reagenzglas überführt. Anschließend wurden dazu 30 g nanoskaliges Titandioxid-Pulver gegeben und in der Methylblau-Lösung suspendiert. Das Reagenzglas wurde dann in ein Stativ eingespannt und mit einem durchbohrten Stopfen mit Entlüftungskerbe verschlossen, vgl. Abb. 124. Die Einleitung des Stickstoffs oder des Sauerstoffs über eine Gasflasche erfolgte wohldosiert über ein Glasröhrchen im Reagenzglas. Als Lichtquelle wurde eine Halogen-Baulampe (400 W) verwendet, aus der die Glasscheibe entfernt worden ist. Da die Halogenlampen aber einen hohen IR-Anteil haben, wird dieser durch einen zwischen Reagenzglas und Lichtquelle gespannten PE-Beutel mit Wasser absorbiert, damit die Probe sich nicht erhitzt. Nach zweiminütigem Spülen des Aufbaus mit Gas wurde die Lampe angeschaltet und die Veränderung der Lösung in 30s-Abständen beobachtet.

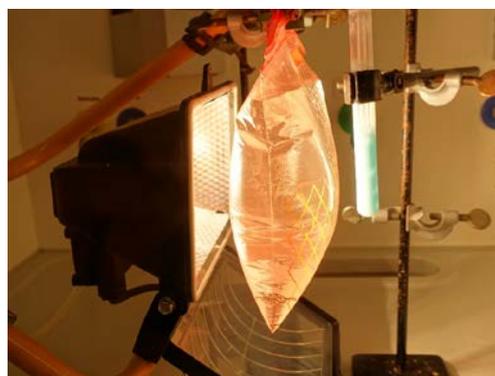
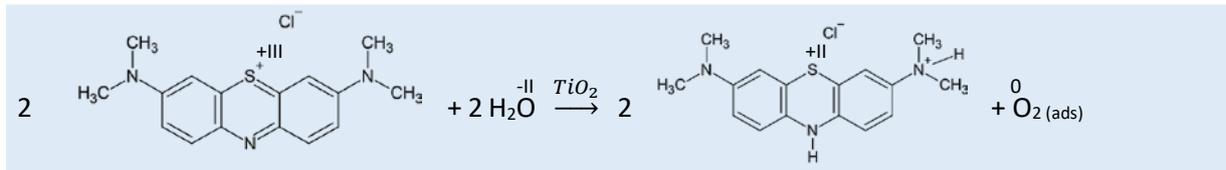


Abbildung 124: Der Aufbau zur photokatalytischen Zersetzung von Methylblau nach Seesing/Tausch.

Da Titandioxid als heterogener Photokatalysator schon umfangreich vorgestellt wurde (Kap. 2.2.5) soll an dieser Stelle lediglich die Photooxidation von Methylblau ausgeführt werden. Die Beobachtung, dass sich unter Ausschluss von Luftsauerstoff die Entfärbung des Methylblaus umkehren lässt, legt nahe, dass der Farbstoff zu seiner Leukoform reduziert wurde. Durch Sauerstoffzufuhr beim Schütteln des Reagenzglases wird das Leukomethylblau wieder zu Methylblau oxidiert. Die Beobachtungen

sind aus dem sogenannten Blue-Bottle-Versuch [227] bekannt, wobei die Reduktion in diesem Fall durch Titandioxid photokatalysiert wird. Mit folgender Reaktionsgleichung kann vereinfacht die Hin- und Rückreaktion dargestellt werden:

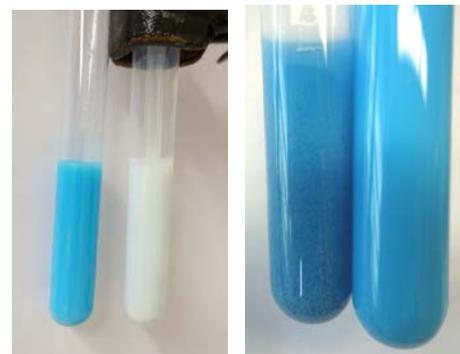


**Reaktionsgleichung 14: Vereinfachte Reaktionsgleichung zur Reduktion von Methylenblau zu Leukomethylenblau an Titandioxid.**

Die Reaktion läuft aber nur in Gegenwart von Titandioxid ab, wenn dieses mit UV-Licht bestrahlt wird. Beim Blue-Bottle-Versuch ist die Glucose das Reduktionsmittel, die unter Abgabe von Elektronen zur Gluconsäure oxidiert. Bei der Reaktion mit Titandioxid werden die Elektronen vom Halbleiter zur Verfügung gestellt. In der Reaktionsgleichung wird Wasser als Edukt in der vereinfachten Version angegeben, damit die Zwischenschritte über die Bildung von Elektron-Loch-Paaren sowie die Entstehung von Radikalen an der Oberfläche von Titandioxid ausgespart werden. Der adsorbierte Sauerstoff als Produkt wird von Seesing und Tausch als Stellvertreter für verschiedene mögliche Reaktionswege verwendet: Der erste hypothetische Weg beschreibt, dass die Hydroxy-Gruppen an der Oberfläche der Titandioxid-Körner durch die Abgabe von Elektronen an die Methylenblau-Moleküle zu Peroxid-Gruppen oxidiert werden. Der zweite Weg könnte darin bestehen, dass nach der Reaktion an den Titandioxid-Körnern atomarer oder molekularer Sauerstoff adsorbiert vorliegt, der durch die Oxidation von Wasser-Molekülen entstanden ist. Wird durch Schütteln weiterer Sauerstoff der Reaktion zugeführt, weicht das System nach Le Chatelier zur Eduktseite hin aus. Die Leukoform bildet sich zum Methylenblau zurück.

Eine vollständige Degradation des Methylenblaus kann allerdings nur unter Gegenwart von Sauerstoff erfolgen. Dabei wird das Methylenblau, wie in Kap. 5.2.2.1 beschrieben, vollständig abgebaut, sodass die Lösung irreversibel entfärbt ist. Die dahinterliegende Reaktion ist die oxidative Zersetzung des Farbstoffs, die über mehrere Zwischenschritte unter Bildung von Radikalen erfolgt [122].

In Abb. 125 sind die beobachteten Versuchsergebnisse gegenübergestellt. Während unter Ausschluss von Sauerstoff nach ungefähr zehn Minuten Bestrahlung eine Entfärbung zu beobachten war, wurde der Versuch unter Zufuhr von Sauerstoff nach 15 Minuten abgebrochen, wie es in der Versuchsdurchführung beschrieben ist. Im Vergleich zur Blindprobe zeigt sich zwar, dass eine leichte Entfärbung der Lösung stattgefunden hat. Jedoch kann bei dieser schwachen Veränderung nur schwer auf eine Degradation des Farbstoffs zurückgeschlossen werden. Eine Optimierung sollte somit sein, dass durch eine beschleunigte Degradation des Methylenblaus eine klare Beobachtung des Versuchs möglich ist. Die Untersuchungsergebnisse zum Aufbau nach Seesing und Tausch sind in Tab. 51 zusammengefasst.



**Abbildung 125: Die Versuchsergebnisse mit jeweils links die Blindprobe und rechts das Versuchsergebnis (links: unter Stickstoff, rechts: unter Sauerstoff).**

Atmosphäre	Lichtquelle	Abstand zwischen Lichtquelle und Probe	Aufbau	Dauer
Schutzgasatmosphäre (N <sub>2</sub> )	Baulampe ohne Glas	Abstand 15 cm	mit Gefrierbeutel	10 Min.
Schutzgasatmosphäre (N <sub>2</sub> )	Baulampe ohne Glas	Abstand 15 cm	mit Gefrierbeutel	11 Min.
Sauerstoffatmosphäre	Baulampe ohne Glas	Abstand 15 cm	mit Gefrierbeutel	Nach 15 Min. beendet
Sauerstoffatmosphäre	Baulampe ohne Glas	Abstand 15 cm	mit Gefrierbeutel	Nach 20 Min. beendet

Tabelle 51: Ergebnisse der eigenen Untersuchungen im Aufbau nach Seesing und Tausch.

Folgende Veränderungen wurden für die nachfolgenden Aufbauten für eine vereinfachte Handhabung vorgenommen: Der Gefrierbeutel aus PE wurde zur Hälfte mit Wasser und mit Eis gefüllt, damit er der ausstrahlenden Hitze der Lichtquelle auch über einen längeren Zeitraum ausgesetzt werden kann. Auch wurde kein Stopfen mit Entlüftungskerbe verwendet, sondern ein Stopfen, dessen Loch zu groß für das Glasrohr ist. Das Gas konnte dann an dem Glasrohr vorbei aus dem Reagenzglas strömen.

### 5.2.2.2 Eigene Untersuchungen und Ergebnisse

Ziel der eigenen Untersuchungen war es, dass Optimierungen an dem Versuch zu schnelleren und eindrücklicheren Beobachtungen führen. Insbesondere die Degradation des Farbstoffs unter Sauerstoffatmosphäre muss beschleunigt werden, damit innerhalb einer Schulstunde anhand der Beobachtungen auch eine Auswertung der Versuche erfolgen kann. Es muss betont werden, dass es sich bei dem Versuch im Allgemeinen um ein Demonstrationsexperiment handelt, da der Umgang mit Gasflaschen für Schüler\*innen nicht gestattet ist. Die Hypothese war, dass die Verwendung einer UV-Taschenlampe zu einer beschleunigten Degradation führt. Da LEDs kaltes Licht emittieren, kann der Gefrierbeutel für die Absorption der IR-Strahlung entfallen. Dieser könnte möglicherweise selbst Anteile des von Lichtquelle ausgestrahlten UV-Lichts absorbieren, sodass dieser nicht bei der Probe „ankommt“.



Tabelle 52: Aufbauten zur photokatalytischen Zersetzung einer Methylenblau-Lösung mit verschiedenen UV-Lichtquellen.

Als Lichtquellen wurden zwei UV-Taschenlampen von SiDiOU sowie eine High Power LED von Sahlmann mit einem Emissionsmaximum bei 365 nm verwendet und der Ultra-Vitalux-Lampe von Osram gegenübergestellt (Abb. 52). Mit jeder Lichtquelle wurden zwei Versuchsdurchläufe vollzogen. Der Versuch wurde immer dann als erfolgreich erachtet, wenn die Methylenblau-Lösung komplett entfärbt war. Erst ab diesem Moment galt der Versuch als beendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 53 zusammengefasst und zeigen, dass sich alle drei Lichtquellen für eine Optimierung des Versuchsaufbaus eignen. Die Entfärbung der Methylenblau-Lösung mit der High-Power-LED unter Stickstoff-Atmosphäre vollzog sich so schnell, dass kaum Abstufungen zu beobachten waren. Bei der

Sauerstoffatmosphäre wiederum entfärbte sich die Lösung schrittweise in ca. 6 Minuten, sodass die Degradation gut beobachtbar war. Die Zeitdauer der Entfärbung durch die Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe war mit der beider UV-Taschenlampen vergleichbar. In beiden Fällen konnte nach ca. 9 Minuten eine Entfärbung unter Stickstoff-Atmosphäre erzielt werden. Unter Zufuhr von Sauerstoff dauerte es bis zur Entfärbung bei beiden Lichtquellen bis zu 19 Minuten. Auch für die Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe wurde ein mit Eiswasser gefüllter Gefrierbeutel eingesetzt, damit die IR-Strahlung nicht die Probe erwärmt und somit das Ergebnis verfälscht wird. Aus diesem Grund ist der experimentelle Aufbau für die Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe etwas aufwendiger.

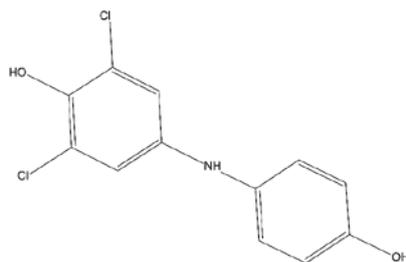
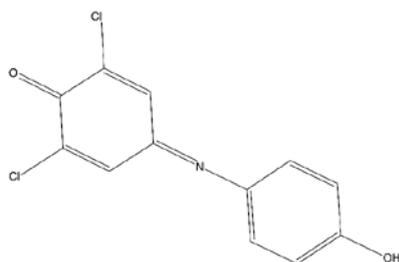
Atmosphäre	Lichtquelle	Abstand zwischen Lichtquelle und Probe	Aufbau	Dauer
Schutzgasatmosphäre (N <sub>2</sub> )	Ultra-Vitalux-Lampe	Abstand 15 cm	mit Gefrierbeutel	8,5 Min.
Sauerstoffatmosphäre	Ultra-Vitalux-Lampe	Abstand 15 cm	mit Gefrierbeutel	17 Min.
Schutzgasatmosphäre (N <sub>2</sub> )	High Power LED	Abstand 5 cm	ohne	56 s.
Sauerstoffatmosphäre	High Power LED	Abstand 5 cm	ohne	6,5 Min.
Schutzgasatmosphäre (N <sub>2</sub> )	2 UV-TL (SiDiOU)	Abstand 5 cm	ohne	9,5 Min.
Sauerstoffatmosphäre	2 UV-TL (SiDiOU)	Abstand 5 cm	ohne	19 Min.

**Tabelle 53: Ergebnisse der eigenen Untersuchungen mit verschiedenen Lichtquellen.**

Insgesamt wird für den Versuch die Verwendung von zwei UV-Taschenlampen empfohlen, denn mit ihnen konnte in beiden Atmosphären innerhalb von 10 bis 20 Minuten eine deutliche Entfärbung der Methylenblau-Lösung beobachtet werden. Mit dieser Optimierung lassen sich die beiden Versuche auch hintereinandergeschaltet innerhalb einer Schulstunde umsetzen, sodass mit der Auswertung beider Versuche begonnen werden kann.

Allerdings ist der Versuch aus mehreren Gründen nicht in den Baustein „Photokatalytische Eigenschaften“ integriert worden. Zum einen handelt es sich bei dem Versuch um ein Demonstrationsexperiment, das aufgrund der Verwendung von Gasflaschen nicht von Schüler\*innen durchgeführt werden darf. Da aber die didaktische Konzeption des Koffers ein möglichst induktives und selbstständiges Erarbeiten der Themen vorsieht, werden Versuche bevorzugt, die eine eigenständige Durchführung ermöglichen. Zum anderen werden durch die verschiedenen Atmosphären und die daraus resultierenden Beobachtungen für den geplanten Baustein zu viele fachliche Fragen aufgeworfen, die aufgrund der vorgesehenen Zeitspanne nur hinreichend beantwortet werden können. Der Fokus des Bausteins soll auch weiterhin auf der Photomineralisierung von Schadstoffen im wässrigen Medium liegen, sodass sich der Versuch aber gut eignet, um die Bedingungen für eine Photomineralisierung aufzuzeigen. Da in diesem Beispiel eine irreversible Degradation nur unter Luftsauerstoff erfolgt, scheint diese für die Photokatalyse relevant zu sein. Die Schüler\*innen können mit dem Versuch somit auf Sauerstoff als an der Reaktion beteiligten Stoff schließen.

Letztlich wurde nicht nur die oxidative Zersetzung von Methylenblau, sondern auch von 2,6-Dichlorphenolindophenol-Dinatriumsalz (DCIP) (Abb. 127), auch bekannt als Tillmanns Reagenz, in diesem Versuchsaufbau untersucht. Dieser ebenfalls blaue Farbstoff ist sehr gut in Wasser löslich und wurde im Rahmen der Promotion zur Beobachtung der photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid eingesetzt (siehe Kap. 5.2.3). Wird zu 10 mL einer blauen DCIP-Lösung 30 mg Titandioxid hinzugegeben, ist die entstehende Suspension violett. Für die farbliche Veränderung kann nur eine Hypothese aufgestellt werden, die noch nicht verifiziert werden konnte: Möglicherweise könnte eine Adsorption der DCIP-Moleküle auf den Titandioxid-Partikeln stattfinden, die zur Folge hat,



**Abbildung 127: Strukturformeln von Dichlorphenolindophenol (DCIP) und seiner reduzierten Leuko-Form (DCIPH<sub>2</sub>).**

dass durch die Wechselwirkung sich der Absorptionsbereich zu höheren Längswellen verschiebt.<sup>39</sup> Im Gegensatz zu Methylenblau wird DCIP durch die Photokatalyse irreversibel entfärbt sowohl in einer Schutzgas-, als auch in einer Sauerstoffatmosphäre (Abb. 126). Tillmanns Reagenz wird häufig als Redox-Indikator verwendet, da es durch Reduktion wie auch Methylenblau in eine farblose Leukoform (DCIPH<sub>2</sub>) überführt werden kann [228]. Allerdings kann diese nicht unter Zugabe von Sauerstoff zum DCIP-Molekül zurückgeführt werden, so ist die Reduktion irreversibel. Das konnte bereits in Arbeiten von Rajchakit et al. gezeigt werden, die unter anderem DCIP als möglicher Redoxindikator für das Blue-Bottle-Experiment testeten. Vermutlich erfolgen bei der photokatalytischen Zersetzung von DCIP folgende Reaktionsschritte: Einerseits kommt es zur Reduktion von DCIP zur farblosen Leukoform durch die Abgabe von Elektronen zum Ausgleich der bei der Bestrahlung entstehenden Löcher im Titandioxid. Andererseits findet gleichzeitig eine oxidative Zersetzung des Farbstoffs statt. Aufgrund der beiden gleichzeitig ablaufenden Reaktionen, entfärbt sich die Lösung unter Sauerstoffatmosphäre erheblich schneller als beim Methylenblau, dessen reduzierte Form immer wieder aus der Leukoform zum farbigen Molekül zurückreagiert. So ist bereits nach 5 Minuten unter Zufuhr von Sauerstoff die DCIP-Lösung von lila zu farblos entfärbt.



**Abbildung 126: Versuchsergebnisse, links: Blindprobe, rechts: nach Bestrahlung.**

### 5.2.3 Degradation von organischen Farbstoffen im wässrigen Medium

In einem einfachen Handversuch beschreiben Pitcher et al. einen Demonstrationsversuch, mit dem im Sonnenlicht eine photokatalytische Zersetzung des Farbstoffs DCIP demonstriert werden kann [229]. Im Rahmen der Promotionsarbeit wurde diese Durchführung nachvollzogen, um in Hinblick auf einen Einsatz im didaktischen Kofferset Optimierungen am Experiment vorzunehmen. Ziel der eigenen Untersuchungen war es, dass aufgrund der Beobachtung eines einfachen Schülerversuchs die Photomineralisierung als Methode der Wasserreinigung erschlossen werden kann.

<sup>39</sup> Diese Beobachtung ist dann vergleichbar mit der Sensibilisierung von Titandioxid mit Anthocyanen.

In der Vorschrift von Pitcher et al. werden in drei Reagenzgläser zu 1mL DCIP-Lösung (0,5 mg/mL) folgende Chemikalien gegeben:

1. 5 mL destilliertes Wasser, 0,3 g Glycerin, 10 mg nanoskaliges Titandioxid
2. 5 mL destilliertes Wasser, 0,3 g Glycerin

sowie in ein drittes Reagenzglas 5mL destilliertes Wasser, 0,3 g Glycerol, 10 mg Siliciumdioxid. Dieses Reagenzglas wurde weggelassen. Weitere Modifikationen waren, dass zu zwei weiteren Reagenzgläsern Methylenblau-Lösung ( $c = 0,2 \cdot 10^{-5}$  mol/L) gegeben wurde sowie die oben genannten Chemikalien:

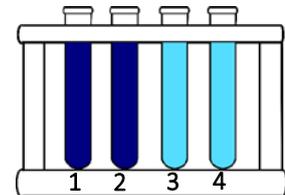


Abbildung 128: Aufbau des Versuchs

3. 5 mL destilliertes Wasser, 0,3 g Glycerin, 10 mg nanoskaliges Titandioxid
4. 5 mL destilliertes Wasser, 0,3 g Glycerin

Glycerin wird wie EDTA in den photogalvanischen Zellen in der Versuchsreihe als Opferdonor eingesetzt. Seine Funktion ist es, die bei Belichtung entstehenden Löcher im Titandioxid zu stopfen, damit die angeregten Elektronen an der Titandioxid-Oberfläche zur Radikalbildung zur Verfügung stehen. Da Methylenblau als blauer Farbstoff ein Standard für die Schulchemie ist und er auch in den vorherigen Untersuchungen verwendet wurde, sollte dessen Degradation der vom DCIP gegenübergestellt werden. Die vier vorbereiteten Reagenzgläser wurden in einen Reagenzglasständer gestellt (Abb. 128) und in direkter Sonneneinstrahlung platziert. Alle fünf Minuten wurde dann in den Reagenzgläsern eine mögliche Veränderung beobachtet. Wie in Abb. 129 deutlich wird, war innerhalb von 15 Minuten ein erhebliches Ausbleichen der Farbstoff-Lösungen, zu denen Titandioxid hinzugegeben worden war, ersichtlich. Dagegen waren bei den anderen Farbstoff-Lösungen keine Veränderungen zu beobachten.

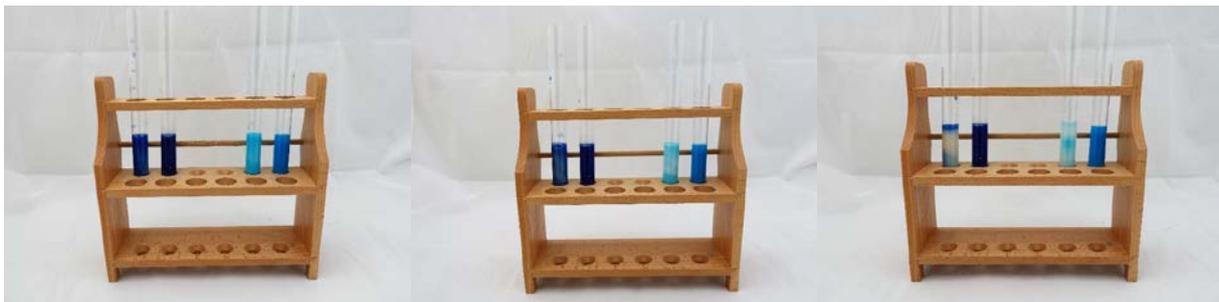


Abbildung 129: Die photokatalytische Zersetzung von DCIP- und Methylenblau-Lösung (links: zu Beginn, Mitte: nach 5 Minuten, rechts: nach 15 Minuten).

Da aber nicht immer die Möglichkeit besteht, dass der Versuchsaufbau in direkter Sonneneinstrahlung aufgebaut wird, wurde der Versuch vergleichsweise mit UV-Taschenlampen wiederholt. Dazu wurden mit einer UV-Taschenlampe zwei Reagenzgläser gleichzeitig bestrahlt und alle zwei Minuten die Veränderungen beobachtet. Genauso schnell wie bei der Sonneneinstrahlung lassen sich bereits nach zwei Minuten Belichtung ein Ausbleichen der mit Titandioxid versehenen Farbstofflösungen beobachten. Wird die UV-Taschenlampe direkt an das Reagenzglas gehalten, ist sogar ein Ausbleichen der bestrahlten Stelle ersichtlich (Abb. 130). Da die UV-Taschenlampen als Bestandteil des Koffersets vorgesehen sind, bieten diese die Möglichkeit den Versuch auch bei schlechtem Wetter durchzuführen. Im Gegensatz zum Vorschlag von Pitcher et al. sollte er aber als Schülerexperiment

eingesetzt werden, da die verwendeten Materialien und Chemikalien eine Handhabung durch Schüler\*innen zulassen.



Abbildung 130: Bestrahlung einer punktuellen Stelle des Reagenzglases mit einer UV-Taschenlampe.

In weiteren Untersuchungen wurde dann überprüft, inwiefern der Opferdonor Glycerin durch eine EDTA-Lösung ausgetauscht werden könnte. Die Vorteile der Verwendung einer EDTA-Lösung im Hinblick auf den Koffer wäre, dass Glycerin nicht als weitere Chemikalie von der Schule zur Verfügung gestellt werden muss. Des Weiteren sind die EDTA-Moleküle als Opferdonoren aus der photogalvanischen oder photosensibilisierten Solarzelle bekannt. Auch wenn der Baustein für sich steht, können die Bausteine nacheinander durchgeführt werden und so könnten Schüler\*innen für die Funktion des Glycerins auf bestehendes Wissen zurückgreifen. Parallel wurden deshalb zwei Reagenzgläser wie oben beschrieben mit Methylenblau-Lösung und Titandioxid angesetzt: In eines wurde 1 g Glycerin dazu gegeben und in das andere 1 mL EDTA-Lösung ( $c = 0,5 \text{ mol/L}$ ). Anschließend wurden die Reagenzgläser mit je einer UV-Taschenlampe aus 5 cm-Abstand bestrahlt und Veränderungen beobachtet. Bereits nach zwei Minuten hatten sich beide Lösungen entfärbt. Da der Versuch repliziert werden konnte, wurde die Vorschrift dahingehend optimiert, dass in der Durchführung eine EDTA-Lösung anstatt Glycerin verwendet wird.

Der Versuch ermöglicht letztlich eine klare Beobachtung, aus der sich schließen lässt, dass die Zugabe von Titandioxid dazu führt, dass der Farbstoff irreversibel degradiert. Die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid können anhand des Versuchs weiter ausgewertet werden und der Bezug zur Abwasserreinigung wird deutlich. Allerdings beantwortet der Versuch nicht die Frage, welche Funktion das Glycerin bei der Photokatalyse übernimmt. Dass das Glycerin als Opferdonor agiert, wird aus der Beobachtung für Schüler\*innen nicht deutlich ersichtlich. Den Schüler\*innen könnte bei der Diskussion von Vor- und Nachteilen der photokatalytischen Zersetzung sogar zurecht negativ auffallen, dass für die Durchführung der Photokatalyse ein weiterer organischer Stoff hinzugegeben werden musste, auch wenn dieser nicht umweltschädlich ist.

Aus diesem Grund wurde in mehreren Messreihen untersucht, unter welchen Bedingungen eine Entfärbung stattfindet. Für die Messreihen wurden vier verschiedene Farbstoff-Lösungen verwendet, deren Degradation am Titandioxid durch die Bestrahlung mit UV-Licht sichtbar gemacht werden sollte: Himbeersaft-, Crocin-, EDTA- und Methylenblau-Lösung. Für jede Farbstoff-Lösung wurden sechs Reagenzgläser vorbereitet, die je einen Parameter und dessen Auswirkung auf eine verlangsamte oder beschleunigte Degradation aufzeigen sollten. Zum einen war das Ziel der Untersuchungen festzustellen, inwiefern der Opferdonor für die Degradation eine beschleunigende Funktion hat. Zum anderen sollte untersucht werden, ob der Luftausschluss durch einen Korken zu einer Veränderung der Ergebnisse führt. Folgende Reagenzgläserinhalte wurden für jeden Durchlauf mit einer Farbstoff-Lösung vorbereitet:

1. 2 mL Farbstofflösung + 6 mL Wasser **(0)**
2. 2 mL Farbstofflösung + 6 mL Wasser + 10 mg Titandioxid **(+)**
3. 2 mL Farbstofflösung + 5 mL Wasser + 10 mg Titandioxid + 1 mL EDTA-Lösung ( $c = 0,5 \text{ mol/L}$ ) **(+E)**
4. 2 mL Farbstofflösung + 6 mL Wasser mit Korken **(OK)**
5. 2 mL Farbstofflösung + 6 mL Wasser + 10 mg Titandioxid mit Korken **(+K)**

6. 2 mL Farbstofflösung + 5 mL Wasser + 10 mg Titandioxid + 1 mL EDTA-Lösung (c = 0,5 mol/L) mit Korken (+EK)

Die Proben wurden für fünfzehn Minuten mit UV-Taschenlampen aus einem Abstand von 5 cm bestrahlt und alle fünf Minuten mögliche Veränderungen der Farbstofflösungen beobachtet. Im Fall der Methylenblau- und DCIP-Proben ließen sich bereits nach fünf Minuten Unterschiede zwischen den Reagenzgläsern feststellen. In Tab. 54 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

	Proben mit DCIP-Lösung	Proben mit Methylenblau-Lösung
Zu Beginn		
nach 5 Min. Bestrahlung mit UV-Licht		
nach 15 Min. Bestrahlung mit UV-Licht		
Nach dem Schütteln		

Tabelle 54: Die photokatalytische Zersetzung von DCIP- und Methylenblau-Lösung unter verschiedenen Bedingungen.

Zu Beginn zeigt sich, dass durch die Zugabe von Titandioxid in beiden Fällen die Farbstofflösung aufgehellt wird. Dabei überrascht, dass die Methylenblau-Lösung zu der die EDTA-Lösung und das Titandioxid gegeben wurde, dunkler ist als die nur mit Titandioxid, möglicherweise zurückzuführen auf

Komplexbildung. Dahingegen unterscheiden sich sämtliche DCIP-Lösungen nicht voneinander. Nach fünfminütiger Bestrahlung ist bei den Reagenzgläsern, in denen nur das Titandioxid zugegeben wurde, bereits ein Verblässen zu erkennen. In beiden Fällen scheint die Degradation in den Proben mit Korken und somit ohne Luftaustausch langsamer abzulaufen.

Allerdings verändert sich dieser Eindruck bei weiterer Bestrahlung. Nach 15 Minuten zeigt sich, dass zwischen dem DCIP und dem Methyleneblau unterschiedliche Zersetzungsvorgänge am Titandioxid ablaufen. DCIP benötigt zur photokatalytischen Zersetzung keine Zugabe eines Opferdonors, denn es zersetzt sich in Gegenwart von Luftsauerstoff und Titandioxid. Auch nach dem Schütteln ist die blassere Farbstofflösung im Vergleich zu den anderen Farbstofflösungen deutlich zu erkennen. Die Zugabe des Opferdonors führt zu keiner Beschleunigung der Degradation. Wie bereits erläutert, erfolgt somit einerseits eine irreversible Reduktion von DCIP zur farblosen Leukoform und andererseits eine oxidative Zersetzung des Farbstoffs durch die angeregten Elektronen des Titandioxids. Diese gleichzeitig ablaufenden Reaktionen könnten der Grund dafür sein, dass unter Luftatmosphäre die Zersetzung der DCIP-Lösung relativ schnell abläuft. Ein Luftaustausch wird in der Reaktion benötigt, da der reagierende Luftsauerstoff zu Hydroperoxid-Radikale reduziert wird und somit die Zersetzung des organischen Farbstoff-Moleküls beschleunigt.

Hingegen ist bei der Methyleneblau-Lösung eine gänzlich andere Tendenz zu beobachten. Am schnellsten erfolgte eine Entfärbung unter der Zugabe von EDTA-Molekülen unter Luftausschluss durch den Korken. Zwar konnte auch nach dem Schütteln in allen Reagenzgläsern mit Titandioxid ein Verblässen der Farbstofflösungen beobachtet werden, aber die beiden Proben mit Korken haben sich deutlich schneller aufgehellt. Dass die Degradation unter fehlendem Luftaustausch schneller vorstättengeht, hängt damit zusammen, dass die reduzierte Form, das Leuko-Methyleneblau, unter Luftsauerstoff immer wieder zum farbigen Molekül zurückreagiert. Der erste Schritt der oxidativen Zersetzung am Titandioxid ist somit reversibel und verlangsamt den Vorgang. Im Gegensatz zu den Proben mit DCIP beschleunigt der Opferdonor die photokatalytische Reaktion. Das könnte durch die reversible Reaktion erklärt werden, die zwischen Methyleneblau und seiner reduzierten Form vorliegt. Wenn ein Opferdonor durch das Stopfen der Löcher im Titandioxid dafür sorgt, dass genügend angeregte Elektronen im Titandioxid zur Verfügung stehen, wird die Reaktion auf die Seite der Leukoform gezwungen.<sup>40</sup> Wird kein Opferdonor eingesetzt, kann somit mit dem vorliegenden Sauerstoff immer wieder eine Rückreaktion stattfinden, wodurch die Degradation der Farbstoff-Moleküle verlangsamt wird. Deshalb wird in der Probe mit Titandioxid und ohne Korken im Abgleich zur Blindprobe nach 15 Minuten keine Veränderung sichtbar (Abb. 131).



Abbildung 131: links: Blindprobe, rechts: nach 15 Minuten Bestrahlung.

Die Idee zur Untersuchung der Degradation von Crocin und Cyanidin durch den Photokatalysator Titandioxid in wässrigen Proben war, dass dieser Versuch den ersten Versuch des zweiten Bausteins gut ergänzen würde. Die vorbereiteten Proben wurden äquivalent zur Methyleneblau- und DCIP-Lösung für fünfzehn Minuten mit UV-Licht bestrahlt und in fünf Minuten Schritten eine mögliche Veränderung beobachtet. Allerdings konnten bei beiden Farbstofflösungen auch nach 45 Minuten keine Veränderungen wahrgenommen werden (Tab. 55). Der Versuch wurde an diesem Punkt abgebrochen, da es nicht möglich ist, ihn innerhalb einer Schulstunde durchzuführen. Der Grund dafür, dass dagegen

<sup>40</sup> Vgl. Kap. 2.2.4.

die Degradation der Farbstoffe auf einer sensibilisierten Titandioxid-Photoelektrode innerhalb weniger Minuten abläuft, liegt in der deutlich niedrigeren Konzentration des Farbstoffs auf der Photoelektrode. In den verwendeten Farbstoff-Lösungen liegt eine deutlich höhere Konzentration an Farbstoff im Vergleich zum eingewogenen Titandioxid vor.

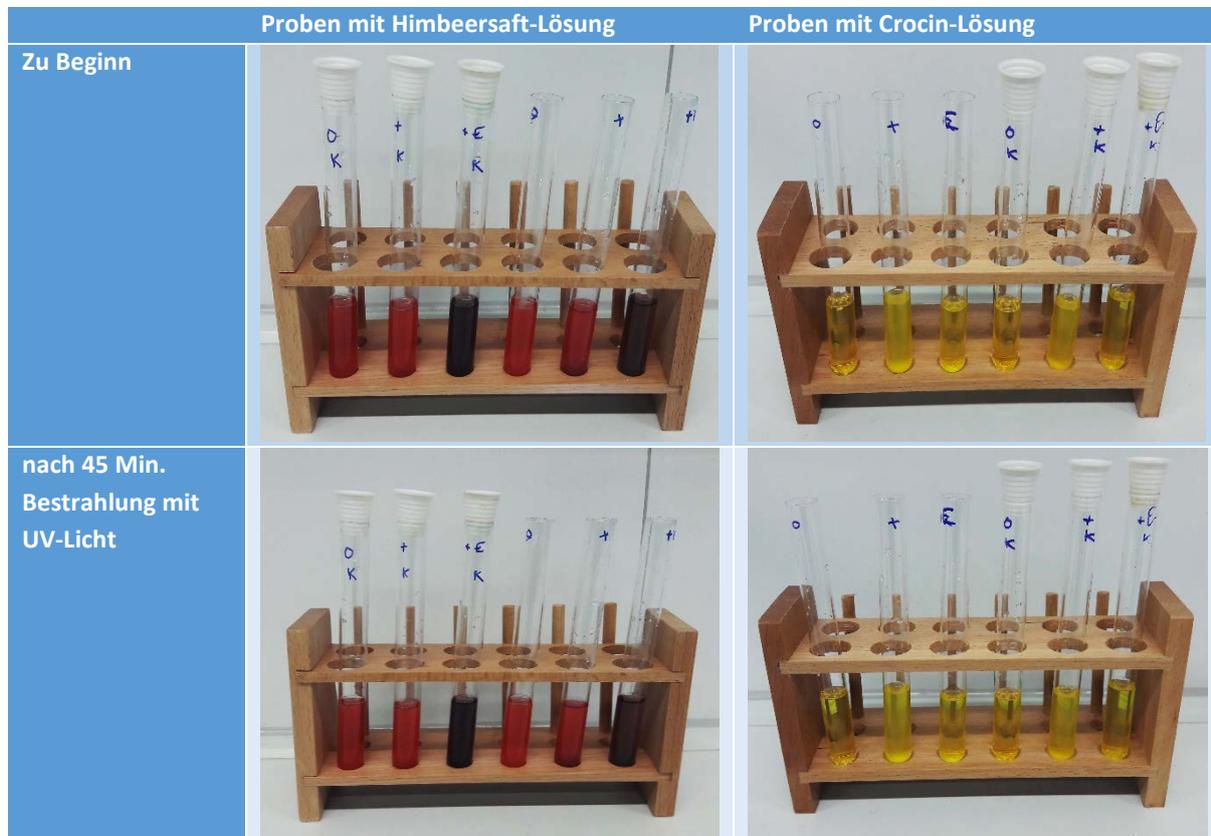


Tabelle 55: Die photokatalytische Zersetzung von Himbeer- und Crocin-Lösung unter verschiedenen Bedingungen.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse wurde letztlich ein optimierter Modellversuch entwickelt, mit dem die Beobachtung der Photomineralisierung von organischen Farbstoffen im wässrigen Medium optimal gelingt. Die Durchführung des optimierten Versuchs soll an dieser Stelle ausgeführt werden: Zunächst werden zwei Reagenzglasständer mit jeweils vier Reagenzgläsern wie in Abb. 128 vorbereitet:

1. 2 mL DCIP-Lösung und 6 mL Wasser
2. 2 mL DCIP-Lösung, 6 mL Wasser und eine Spatelspitze Titandioxid
3. 2 mL Methylenblau-Lösung und 6 mL Wasser
4. 2 mL Methylenblau-Lösung, 6 mL Wasser und eine Spatelspitze Titandioxid

Anschließend wird der eine Reagenzglasständer als Blindprobe ins Dunkle gestellt und die Reagenzgläser in dem anderen Ständer mit UV-Taschenlampen aus einem Abstand von 5 cm bestrahlt. In von den Schüler\*innen selbst festgelegten zeitlichen Abständen sollen die Veränderungen der Farbstofflösungen beobachtet werden. Für die optimierte Version wird kein Opferdonor verwendet, da auch ohne diesen ein Verblässen beider Farbstofflösungen nach wenigen Minuten erkenntlich ist. Da der Opferdonor nur für Methylenblau beschleunigend wirkt, werden bei den divergierenden Beobachtungen im Vergleich zum DCIP viele Fragen aufgeworfen. Da der Versuch vor allem als ein Modellversuch für die Photomineralisierung entwickelt wurde, würde die Reduktion zur Leukoform an dieser Stelle fachlich zu weit führen und kann von Lehrkräften optional aufgegriffen werden.

### 5.3. Baustein: Reflexion von sichtbarem Licht

Wie bereits im Kap. 3.2 ausgeführt wurde, lag der Schwerpunkt der didaktischen Vorarbeiten vor allem auf die Verwendung von Titandioxid als Weißpigment. Aus diesem Grund sind in der Chemiedidaktik schon zahlreiche Versuche entwickelt und erprobt worden, die das Hauptanwendungsgebiet von Titandioxid erschließen. Für die Gestaltung dieses Bausteins lag deshalb der Schwerpunkt weniger auf der experimentellen, sondern auf der didaktischen Entwicklung. Die Wahl fiel auf Versuche, die einen didaktischen Gang durch den Baustein ermöglichen und die Eigenschaft Titandioxids, die Reflexion von sichtbarem Licht, vorstellen. Da die Versuche schon in der Beschreibung des Moduls FACTiO<sub>2</sub> vorgestellt wurden, sollen an dieser Stelle lediglich Optimierungen bestehender oder Entwicklung eigener Versuche in den Blick genommen werden. Die schulgeeignete Vorschrift für den zweiten Versuch des Bausteins, der Nachweis der Titan-Kationen, wurde von Dege et al. übernommen, da sich diese Version für einen didaktischen Gang durch den Baustein eignet und aufzeigt, in welchen Alltagsgegenständen Titandioxid-Partikel enthalten sind. Im Rahmen des Schülerprojekts ALSO-TiO<sub>2</sub> (Kap. 7) wurden mithilfe des Nachweises Titandioxid-Pigmente in Zahnpasta und Sonnenschutzprodukten identifiziert und extrahierte Partikel zum Bau von alternativen Solarzellen verwendet.



Abbildung 132: Deckvermögen von verschiedenen Weißpigmenten.

Der erste Versuch des Bausteins stellt Pigmente und Farbstoffen gegenüber, mit dem Ziel Titandioxid als Weißpigment sowie den Unterschied zwischen den beiden Kategorien Pigment und Farbstoff, in die farbgebende Mittel unterteilt werden, zu erschließen. Durch die einfache und schnelle Durchführung des Versuchs gelingt es, dass der Baustein innerhalb von vier Schulstunden durchführbar ist, vgl. Kap. 3.5.2. Der dritte Versuch

des Moduls besteht aus zwei einzelnen Experimenten, die anschließend gemeinsam ausgewertet werden. Ziel des Versuchs und seiner Optimierung war es zu verdeutlichen, dass Titandioxid sehr gut als Weißpigment geeignet ist. Das Deck- und Aufhellvermögen sollten dafür getrennt voneinander betrachtet werden. Der Versuch zum Deckvermögen basiert auf einer Anleitung von Griebler und Gesenheus für ein Demonstrationsexperiment.<sup>41</sup> Die Untersuchungen für die Versuchsbestandteile sollten zu einem optimierten Mischungsverhältnis zwischen Weißpigment und Öl führen. Es wurden für die Untersuchungen pastose, aber nicht zu dicke Pasten angerührt (Abb. 132). Beim Aufstreichen der verschiedenen Pasten auf einen schwarzen Karton sollte in Hinblick auf das Deckvermögen ein Unterschied zwischen den Weißpigmenten erkennbar sein. Letztlich konnten mit einem Verhältnis von 0,4 g Weißpigment zu 1 mL Leinöl die besten Ergebnisse erzielt werden.

Für den Versuch des Aufhellvermögens wurden die gleichen Weißpigment-Pasten als Basis und auf den vorherigen Versuch aufbauend weiterentwickelt. Durch das Unterrühren von je einer Spatelspitze eines farbigen Pigments konnte das Aufhellvermögen der verschiedenen Weißpigmente miteinander

<sup>41</sup> [87], ähnliche Versuche auch publiziert von: [107]; [37] S. 269.

verglichen werden. Durch das Ausstreichen der farbigen Pasten auf einem weißen Karton war es möglich zu beobachten, dass nur Titandioxid und Zinksulfid das benötigte Aufhellvermögen besitzen, um eine Farbe aufzuhellen. Wie in Abb. 133 veranschaulicht, liefert das einfache Schülerexperiment klare Beobachtungen. Anhand der Untersuchungsergebnisse wurden die Versuchsvorschriften für den Koffer erstellt.

Als letzter Versuch wird eine Deckweißfarbe mit Titandioxid angemischt. Als Deckweiß aus der Tube im Malfarbenkasten oder als TIPP-EX® RAPID begegnet den Schüler\*innen Titandioxid im eigenen Schulunterricht. Als Bindemittel für das Deckweiß wurde Gummi arabicum verwendet, das schon als fertige Lösung gekauft werden kann. Für die eigene Herstellung einer Gummi arabicum-Lösung im richtigen Mischungsverhältnis zum Titandioxid als Weißpigment wurden Reihenuntersuchungen vorgenommen. Die optimierte Durchführung soll an dieser Stelle skizziert werden. Für die Herstellung einer Gummi arabicum-Lösung wurden 20 g Gummi arabicum in 50 mL destilliertem Wasser gelöst. Die Mischung musste gut durchgerührt werden und wurde dann für mindestens vier Stunden stengelassen. Das Ergebnis war eine dickflüssige, braun-klare Lösung sein, mit der anschließend ein Pigment angerührt wird. Für eine pastose aber mit dem Pinsel auftragbare Deckweiß wurden in einer Petrischale mit einem Spatel 5 g Gummi arabicum-Lösung mit 4 g Titandioxid-Weißpigment vermischt. Die fertige Deckweißfarbe konnte dann probeweise auf verschiedenen Untergründen aufgetragen werden.



**Abbildung 133:** Aufhellvermögen von verschiedenen Weiß-pigmenten (von oben nach unten: mit Bariumsulfat, Titandioxid, Zinksulfid und Zinkoxid).

In den Untersuchungen wurde auch mit einer Deckweißfarbe aus nanoskaligem Titandioxid experimentiert. Dieser Versuch eignet sich insbesondere, wenn Lehrkräfte auf die Eigenschaften von Nanomaterialien eingehen möchten. Die Erweiterung des Versuchs um diesen Aspekt wird auf der



**Abbildung 134:** Herstellung von Deckweißfarben (oben: Titandioxid-Weißpigment, unten: Titandioxid-Nanopartikel).

Version für Lehrkräfte beschrieben und ist in Hinblick auf die Verwendung in dem Baustein optional. Für das Anrühren einer Deckweißfarbe in gleicher Konsistenz zu der mit dem Weißpigment werden 1,5 g nanoskaligem Titandioxid (P25) in 5 g Gummi arabicum gerührt. Die beiden Deckweiß-Farben können dann in ihrer Deckkraft auf schwarzen Karton verglichen werden (Abb. 134). Da die Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Primärpartikelgröße von unter 21nm kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts sind und kein sichtbares Licht reflektieren können, sind sie für das menschliche Auge transparent. Aus diesem Grund kann beobachtet werden, dass das Weißpigment eine hohe Deckkraft besitzt,

wohingegen sich Nanopartikel nicht für einen Einsatz in Deckweißfarbe eignen. Jedoch sind Nanopartikel ideal geeignet, um in Sonnenschutzprodukten eingesetzt zu werden, denn so wird kein weißer Film auf der Haut hinterlassen. Mit dieser Ergänzung des in das Kofferset integrierte Experiment können die unterschiedlichen Anwendungsgebiete für Mikro- und Nanopartikel thematisiert werden. Diese Erweiterung wird aber nur als fakultativ in diesem Baustein betrachtet, da das Thema

Nanomaterialien den Fokus des Bausteins verschiebt. Allerdings ist der Versuch ein gelungener Abschluss des didaktischen Gangs, da der Versuch auch einen Bogen zu dem zweiten Versuch, der Nachweis der Titan-Kationen, spannt. Aus diesem Grund wird die Erweiterung den Lehrkräften empfohlen, für die sie sich je nach Zeitdruck und fachlichem Interesse entscheiden können.

# 6 Gestaltete Medien

---

Im Sinne der curricularen Innovationsforschung werden neben den didaktischen Konzepten und Experimenten Medien entwickelt, die den Zugang zu den fachlichen Inhalten erleichtern und den Transfer zu aktuellen Forschungs- sowie Anwendungsgebieten der Chemie um Titandioxid unterstützen. Dabei galt es im Vorfeld der Entwicklung der Materialien und Medien zu berücksichtigen, welche aktuellen bildungspolitischen Debatten zum Medieneinsatz im Chemieunterricht stattfinden. Nachdem diese vorgestellt werden (Kap. 6.1.1), wird der aktuelle Forschungsstand zum Einsatz von Medien im Chemieunterricht erläutert (Kap. 6.1.2). Die Erkenntnisse aus der empirischen Forschung zur Gestaltung von Medien sind grundlegend für die didaktische Konzeption der Medien. Die für das didaktische Kofferset gestalteten Materialien und Medien werden in Kapitel 6.2 detailliert vorgestellt werden.

## 6.1 Medieneinsatz im Chemieunterricht

### 6.1.1 Bildungspolitische Diskussionen zum Medieneinsatz

Aus Sicht der Bildungspolitik stellen die zunehmende Digitalisierung und die damit einhergehenden gesellschaftlichen Veränderungen eine zentrale Herausforderung für die Zukunft der Bildung dar. Um einen modernen Unterricht in den Fächern zu ermöglichen, müssen neue Medien einen Einzug in die Klassenzimmer aller Schulformen finden. Das bedeutet nicht nur, dass digitale Formate als Medien für die Gestaltung des Unterrichts eingesetzt werden, sondern auch, dass Schüler\*innen in einem selbstständigen sowie gleichzeitig kritisch reflektierten Umgang mit digitalen Medien geschult werden. Aus Sicht der Kultusministerkonferenz aller Länder (KMK) beginnt deshalb die Arbeit mit digitalen Medien bereits in der Primarstufe. Wie in der Digitalisierungsstrategie von 2016 beschrieben, müssen die sechs Kompetenzbereiche für „Kompetenzen in einer digitalen Welt“ von allen Fächern erfüllt werden [230]. Die genannten Kompetenzen werden und wurden bereits in die Bildungspläne der Bundesländer integriert. So gibt beispielsweise Nordrhein-Westfalen einen Medienkompetenzrahmen vor, der sich an den Vorgaben der KMK orientiert. Die Anpassung der fachbezogenen Bildungspläne an den Rahmen wird in Nordrhein-Westfalen in den nächsten Jahren für alle Fächer erfolgen [231].

Mit dem 2019 verabschiedeten DigitalPakt Schule [232] werden dazu durch die Unterstützung von Bund und Ländern die Schulen mit einem besseren digitalen Equipment ausgestattet werden können, sodass das Arbeiten mit neuen Medien an einigen Schulen überhaupt erst möglich wird.<sup>42</sup> Dabei wird aber nicht angestrebt, dass die analogen Medien durch die digitalen Formate ersetzt werden. Vielmehr bieten digitale Medien eine bessere Individualisierung der Lernangebote auf die Bedürfnisse der Schüler\*innen. Dass für Schüler\*innen neue Medien eine sehr wichtige Rolle beim Lernen einnehmen, zeigt sich in der YouTube-Studie, die vom Rat für kulturelle Bildung 2019 veröffentlicht und in den Medien umfangreich diskutiert wurde [234]. Von 520 Schüler\*innen verschiedener Schulformen in einem Alter zwischen 12 und 19 Jahren gaben 47% an, YouTube für das Lernen von schulischen Themen

---

<sup>42</sup> Den aktuellen Stand zur Digitalisierung deutscher Schulen erfasst der „Monitor Digitale Bildung“ der Bertelsmann Stiftung [233].

einsetzen. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass YouTube als Lernhilfe verwendet und vor allem als Ergänzung zum eigentlichen Schulunterricht verstanden wird.<sup>43</sup>

In Hinblick auf eine Differenzierung und Inklusion sind durch den Einsatz von digitalen Medien zusätzliche Lernformen möglich, die als komplementär zu den bestehenden analogen Medien zu sehen sind. Heterogenen Lerngruppen kann durch einen Medienmix eine Bandbreite an Zugängen zu fachlichen Inhalten geboten werden. Aus diesem Grund wurden für das didaktische Kofferset analoge Medien entwickelt, die durch digitale Medien wie eine Animation unterstützt werden. Ziel war es, den Lehrkräften, mit dem Koffer die Wahl aus einem Medienpool zu ermöglichen, aus dem Material entsprechend des Vorwissens und der Bedürfnisse der Lerngruppen entnommen werden kann. So beschreibt der Referenzrahmen Schulqualität für Nordrhein-Westfalen im Kriterium 2.2.3 für eine „gute Schule“, dass der Einsatz von Medien und die Gestaltung der Lernumgebung eine Unterstützung für den Kompetenzerwerb der Schüler\*innen gestatten soll. Dieses Kriterium zeigt deutlich, dass ein gelungener Einsatz von Medien im regulären Unterricht bedingt, dass ein Kompetenzerwerb der Lernenden möglich ist. Aus diesem Grund sind die entwickelten Medien fest in ein didaktisches Modul eingebunden und dienen als Grundlage für den Erwerb fachlicher und prozessbezogener Kompetenzen. Welche empirischen Forschungsergebnisse für die Gestaltung der Medien und die Einbindung in ein schlüssiges Konzept grundlegend waren, soll im Folgenden erläutert werden.

### 6.1.2 Aktueller Forschungsstand zum Medieneinsatz im naturwissenschaftlichen Unterricht

Die Verwendung von Medien ist im Chemieunterricht seit vielen Jahren selbstverständlich und wie Studien zeigen, kann ein gelungener Einsatz die Qualität des Unterrichts positiv beeinflussen [235,236]. Medien sind kognitive und kommunikative Werkzeuge, die als Mittler zwischen fachlichen Inhalten, Lehrperson und Lernenden agieren. Dabei können in jedem Fach fächerübergreifende und fächerspezifische Medien in einer großen Bandbreite eingesetzt werden [237,238]. Die aktuellen bildungspolitischen Debatten zeigen, dass der Einsatz von digitalen Medien an den Schulen zunehmend verstärkt werden soll [239]. Da der Vorteil für den binnendifferenzierten Unterricht vor allem darin liegt, eine Bandbreite an Medien für den Lernprozess zur Verfügung zu stellen, wurden für die didaktischen Module Printmedien und digitale Formate erstellt. So zeigt die Metastudie von Hillmayr et al., dass digitale Medien einen zukunftsweisenden naturwissenschaftlichen Unterricht ausmachen. Allerdings ist eine Mischung zwischen traditionellen und digitalen Medien erfolgsversprechend, wobei immer entscheidend ist, wie die Medien in den Unterricht eingebunden werden [240]. Aufgrund von empirischen Befunden sind hierfür in den naturwissenschaftlichen Didaktiken schon Gelingensbedingungen formuliert worden, die einen erfolgreichen Einsatz von digitalen Medien im naturwissenschaftlichen Unterricht voraussetzen [241]. Im Vordergrund beim Einsatz von Medien sollte sein, welche fachlichen Lernziele damit erreicht werden können. Das gilt sowohl für die „klassischen“ Medien als auch für digitale Formate [242]. Deshalb erweitern Huwer et al. das TPaCK-Modell nach Koehler und Mishra [243] (Technological, Pedagogical and Content Knowledge) zum DPaCK-Modell (Digital-related Pedagogical and Content Knowledge), da die Vernetzung von digitalen und analogen Wirklichkeiten weit über ein rein technisches Wissen hinausgeht [244]. Im DPack-Modell wird das technologische Wissen durch das auf Digitalität bezogene

---

<sup>43</sup> So wurden auch Teilnehmer\*innen auch nach ihren Perspektiven, inwiefern sie YouTube oder die Schule als Vermittler besser finden, befragt. Die Antworten sind gespalten: Während 54% der Befragten angaben, dass sie mit YouTube besser als in der Schule lernen können, waren in einem weiteren Item 50% der Meinung, dass in der Schule besser gelernt werden könne. Vgl. [234], S. 28 ff.

Wissen ersetzt, wobei sich neue Schnittmengen mit dem pädagogischen und inhaltsbezogenen Wissen ergeben und somit auch fächerübergreifende Facetten (z. B. soziale, ethische etc.) berücksichtigt. Auf einer Meta-Ebene werden die Wissensbereiche zu den Aspekten der Digitalität durch die digitalitätsbezogene Analysekompetenzaspekte erweitert. Diese beschreiben, dass durch die Lehrkräfte in der sich rasant verändernden Welt der Digitalisierung das professionelle Wissen stetig mit aktuellen Problemstellungen verknüpft werden muss. Lehrkräfte müssen somit über ein erweitertes Verständnis über Digitalisierung und Digitalität verfügen, um kompetente Entscheidungen über den Einsatz sowie Verknüpfung von analogen und digitalen Medien treffen zu können.

Für die Entwicklung von Medien gilt nach Studien der kognitionspsychologischen und fachdidaktischen Lehr-Lern-Forschung, dass die Lernwirksamkeit von Medien von deren Gestaltung sowie von zentralen Merkmalen abhängt. Bilder allein aus ästhetisch-dekorativen Gründen einzusetzen, führt zu einer Behinderung des Lernprozesses, da von ihnen bei der Informationsverarbeitung einer Lernumgebung kognitive Ressourcen des Arbeitsgedächtnisses beansprucht werden, ohne lernrelevante kognitive Prozesse auszulösen [237]. Die Cognitive Theory of Multimedia Learning von Mayer beschreibt die Verschränkung von Gestaltung eines Mediums und dessen Lernwirksamkeit. Lernende müssen sich aktiv mit den im Medium transportierten Informationen auseinandersetzen, damit ein Lernerfolg erzielt werden kann. Da durch Medien komplexe kognitive Vorgänge vom kognitiven Gedächtnis ins Langzeitgedächtnis überführt werden sollen, muss bei der Gestaltung von Medien die begrenzte Aufnahmefähigkeit von Informationen berücksichtigt werden [245]. Von Mayer wurden aus diesem Grund Gestaltungsprinzipien für Medien ausgearbeitet, die für die vorliegende Arbeit grundlegend waren [246].

- 1) Multimedia-Prinzip: Die Kombination von Text und Bildern ist lernwirksamer als Texte allein.
- 2) Kontiguitäts-Prinzip: Die Verschränkung von Texten und Bildern ohne räumliche Trennung ist lernwirksamer.
- 3) Kohärenz-Prinzip: Dekorative oder überflüssige Texte oder Bilder sollten aus den Medien entfernt werden.
- 4) Modalitäts-Prinzip: Wenn neben dem visuellen Kanal auch der auditive Kanal angesprochen wird, sind Medien lernwirksamer.

Insbesondere die ersten drei genannten Gestaltungsprinzipien wurden berücksichtigt, um die Printmaterialien und die Animation für das didaktische Kofferset anzufertigen. Besonders die Text-Bild-Verschränkung, wie sie im sogenannten Multimedia-Prinzip genannt wird, ist eine entscheidende Grundlage für die Entwicklung der Materialien. Das integrative Modell des Text- und Bildverständnisses von Schotz & Bannert geht davon aus, dass Informationen unterschiedlich im Arbeitsgedächtnis verarbeitet werden, je nachdem in welcher Repräsentationsform sie vorliegen. Aus diesem Grund sollten zur Vermittlung von Inhalten immer deskriptive (Textpassagen) und depiktionale (Bildern, Zeichnungen) Repräsentationsformen genutzt werden [247].

## **6.2 Didaktische Konzeption der Medien für das didaktische Kofferset**

Für einen erfolgreichen Einsatz im Chemieunterricht wurden im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit Medien in analogen und digitalen Formaten entwickelt, die die Vermittlung der

innovativen Lerninhalte im regulären Chemieunterricht unterstützen sollen. In diesem Kapitel werden zunächst die Materialien im Printformat vorgestellt, um anschließend auf die Animation „Photogalvanische Zelle“ einzugehen. Die Arbeitsmaterialien werden nach ihrer Funktion in verschiedene Materialtypen unterteilt:

1. Versuchsvorschriften, mit denen die Schülerversuche durchgeführt, beobachtet und ausgewertet werden (Kap. 6.2.1.2).
2. Informationsmaterialien, die Sachtexte für fachliche Hintergrundinformationen enthalten und durch dazugehörige Aufgaben zur Vertiefung der fachlichen Inhalte angelegt sind (Kap. 6.2.1.3).
3. Hilfekarten als Zusatzmaterial für eine erfolgreiche Binnendifferenzierung der Lerngruppe bei der Durchführung des Moduls (Kap. 6.2.1.4).
4. Material für Lehrkräfte, das nicht nur die Lösungen zu den Aufgaben umfasst, sondern auch Ergänzungsmaterial für die Durchführung der Unterrichtseinheit bereithält (Kap. 6.2.1.5).

Die hier vorgestellten Arbeitsmaterialien sind Bestandteil der evaluierten Materialien und wurden partizipativ im Sinne der partizipativen fachdidaktischen Aktionsforschung mit den Rückmeldungen von Lehrkräften in Lehrerfortbildungen oder von Schüler\*innen bei Schülerlabortagen überarbeitet, vgl. Kap. 8. Die partizipative fachdidaktische Aktionsforschung beschreibt einen Prozess zur Entwicklung von Unterrichtseinheiten, der auf einer engen Kooperation von Fachdidaktikern mit Lehrkräften aus der Unterrichtspraxis vorsieht [8]. Durch den iterativen Prozess konnten die gestalteten Materialien für Einsatz im Chemieunterricht optimiert werden. Die gesamten Materialien befinden sich im elektronischen Anhang dieser Arbeit.

## 6.2.1 Printmedien

### 6.2.1.1 Kriterien zur Gestaltung der Arbeitsmaterialien

Für die Gestaltung der Arbeitsmaterialien im Printformat mussten zentrale Kriterien beachtet werden, damit sie ohne Mehraufwand von Lehrkräften in den Chemieunterricht eingesetzt werden können.<sup>44</sup> Das erste Kriterium war, ein einheitliches Layout zu verwenden. Das gestattet zum einen, dass die Arbeitsblätter einer Lehrkraft, einem Thema oder wie in diesem Fall einer Lerneinheit zugeordnet werden können. Zum anderen können sich Schüler an ein Layout gewöhnen und sich dann besser beim Erarbeiten der Inhalte zurechtfinden. Des Weiteren sollten die Arbeitsmaterialien intuitiv zugänglich sein, das heißt übersichtlich in ihrem Inhalt sowie in klarer und verständlicher Sprache verfasst. Dabei haben sie die Funktion, die Lernenden zu aktivieren und Denkprozesse anzustoßen.

Für den Entwurf eines einheitlichen Layouts lag das Corporate Design der Bergischen Universität Wuppertal zugrunde. Das Universitäts-Grün wurde zum Absetzen der gliedernden Elemente verwendet: Titel, Untertitel, Abbildungsnummerierungen und Rahmen. Jede Seite ist mit einer Kopf- und Fußzeile versehen, um das Material als zusammengehörig zu kennzeichnen. In der Kopfzeile befindet sich das Logo der Bergischen Universität Wuppertal sowie der Titel der Kofferhälfte und der des aktuellen Versuchs oder Materials. In der Fußzeile ist der Arbeitskreis genannt sowie die Autorinnen der Materialien zusammen mit einer Seitenzahl. Für die Gestaltung wurde Microsoft Word 2019 verwendet und anschließend in eine pdf-Datei überführt. Als Schriftart wurde die serifenlose Calibri gewählt, da sie auch in kleinen Schriftgrößen im Gegensatz zu Serifenschriften noch gut lesbar

---

<sup>44</sup> Als Grundlage für die Mediengestaltung dient [248].

ist. Durch Bildelemente, Rahmen oder Überschriften wurden die verschiedenen Abschnitte voneinander separiert. Insbesondere bei den Versuchsvorschriften wird ein grüner Rahmen um die Nachzeichnung des Aufbaus gelegt sowie zusammenhängende Beobachtungen durch graue Rahmen abgesetzt. Auch die einzelnen Versuchsschritte werden durch die Verwendung von Aufzählungsschritten übersichtlicher gestaltet. Bei groben Schritten wird eine Aufzählung im Zahlenformat verwendet sowie diese bei feineren Angaben durch Kleinbuchstaben ergänzt. Die eingesetzten Bild- und Abbildungen wurden explizit für die Verwendung in den Arbeitsmaterialien angefertigt.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt ist eine konsistente bildliche Einheitlichkeit der Materialien. So erfolgt die Darstellung der Zellaufbauten stets gleich, mit reduzierten Linien und klar verständlichen Einzelementen. Auch wird in den Arbeitsmaterialien ein einheitlicher Colour Code verwendet, das heißt, dass beispielsweise am Prozess beteiligte Teilchen wie Elektronen oder Löcher immer mit den gleichen Farben umgesetzt werden. Auch werden in Modelldarstellungen die am Prozess beteiligten Teilchen dargestellt, während andere Teilchen wie Wasser-Moleküle in der Elektrolytlösung als Kontinuum abgebildet werden. Mehr zur Darstellung von chemischen Prozessen in den Solarzellen mit Titandioxid wird unter Kap. 6.2.2 Animation erläutert werden.

### 6.2.1.2 Versuchsvorschriften

Für die Gestaltung von Versuchsvorschriften gibt es einige zentrale Aspekte zu beachten, damit diese erfolgreich im Unterricht eingesetzt werden können. Für die Module des didaktischen Koffersets ist es dabei wichtig, dass anhand der Versuchsvorschriften ein weitestgehend induktives Vorgehen ermöglicht wird und die Schüler\*innen zunehmend selbstständiger die Versuche planen und durchführen können. In Hinblick auf den Einsatz in einem naturwissenschaftlichen Fach und für ein wissenschaftspropädeutisches Arbeiten sollten die klassischen Schritte eines naturwissenschaftlichen Versuchsprotokolls nachvollzogen werden. Das heißt, durch die starken Parallelen kann ein am naturwissenschaftlichen Erkenntnisweg orientierter Unterricht durchgeführt werden. Beginnend mit geschlossenen Lernsettings in Form von stark anleitenden Versuchsvorschriften bis halboffenen Lernsettings bei FACTIO<sub>2</sub> sowie bis hin zur freien Versuchsplanung bei ALSO-TiO<sub>2</sub> (Kap. 3) sind die Materialien grundlegend für den didaktischen Gang innerhalb der Module. Der Aufbau der Versuchsvorschriften erfolgt dennoch in der Regel nach dem gleichen Schema: Titel, Listen der Chemikalien und Materialien, Aufbau, Durchführung, Beobachtung und Auswertung. Die Dokumentation der Versuche erfolgt auf den Arbeitsblättern selbst. So wurde für Beobachtungen und Auswertungsaufgaben freier Platz auf den Materialien vorgesehen.

Der erste Absatz nach dem Titel der Versuchsvorschrift beinhaltet alle erforderlichen Materialien und Chemikalien mit Sicherheitshinweisen und Gefahrensymbolen. In den Indizes sind die Kategorien der GefahrstoffEinstufung vermerkt. Wichtig ist hier, dass neben dem chemischen Namen des Stoffs auch die Summenformel mit Aggregatzustand eingeführt wird. Die Schüler\*innen können dann im Auswertungsteil beim Aufstellen von Reaktionsgleichungen auf diese zurückgreifen. Eine Ausnahme stellt die Ethylendiamintetraacetat-Lösung dar. In den Versuchsdurchführungen wird der Elektrolyt mit **EDTA-Lösung** benannt und mit der Abkürzung EDTA (aq) bezeichnet. Hierbei handelt es sich nicht um eine Summenformel, sondern um eine in der Laborsprache gängige Abkürzung zur Verkürzung des Labornamens, die die Schüler\*innen auch für die Reaktionsgleichungen verwenden sollen. Ebenso können sie dann bereits zu Beginn des Versuchs erkennen, dass es sich bei der Chemikalie um eine Lösung von EDTA in Wasser handelt und daraus schließen, dass sie als Elektrolyt eingesetzt werden kann. Ergänzt werden die Materialien- und Chemikalienlisten durch Sicherheits- und

Entsorgungshinweise am Ende des Arbeitsblattes. Die Hinweise wurden nach den Rückmeldungen aus dem ersten Labortag mit Schüler\*innen (20.12.2017) ans Ende des Arbeitsblattes gesetzt, da die Entsorgungshinweise vor der Durchführung des eigentlichen Experiments dazu führte, dass die Schüler\*innen diese zunächst ignorierten und nach dem Experiment sich nicht mehr an diese Informationen zurückerinnerten.

Nach den Materiallisten ist im nächsten Abschnitt der Aufbau der Versuche beschrieben. Grundlegend für die Gestaltung war eine starke Verschränkung von Bild- und Textelementen im Sinne von Mayer [246], sodass neben einer Zeichnung des Aufbaus auch ein Realbild auf dem Arbeitsblatt integriert wurde (Abb. 135). Der beschreibende Text wurde auf nur wenige Anweisungen reduziert, damit die Abbildungen zusätzlich zum Text einbezogen werden müssen und der Versuch erfolgreich aufgebaut werden kann. Abbildungen sind zentral für das Fach und die Naturwissenschaft Chemie, um Zusammenhänge oder Verfahren zu veranschaulichen. Diese gezielte Verschränkung von Bild und Text soll das Text-Bild-Verständnis der Schüler\*innen fördern. Dabei sind die Abbildungen so gewählt worden, dass sie den experimentellen Aufbau vorbereiten, ohne Beobachtungen vorwegzunehmen. Gleichzeitig wurde bei den sich öffnenden Lernsettings zunehmend auf Abbildungen verzichtet, um den Erkenntnisweg der Schüler\*innen bei der Planung der Experimente komplexer zu gestalten. Zeitgemäß soll dadurch die Experimentierkompetenz gezielt gestärkt werden [249]. Sowohl der Aufbau des Versuchs, als auch die sich daran anschließende Durchführung sind mit klaren und knappen Sätzen formuliert. Wie in der Sekundarstufe II üblich werden die Schüler\*innen in den Aufgabenstellungen gesiezt.

1 Photogalvanische Zellen im Chemieraumricht  
Versuch 1: Photogalvanische 2-Topfzelle

**Sicherheitsmaßnahmen:**

**Chemikalien:**

- Phosphorsäure mit Titandioxid, TiO<sub>2</sub> (s)
- Platin-Elektrode oder Graphit-Elektrode
- Kaliumiodid-Lösung, KI (aq), c = 1 mol/l
- Kaliumhexacyanoferrat-Lösung, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (aq), c = 1 mol/l
- Kaliumnitrat-Lösung (3M)

**Materialien:**

- 1 Glasvorte
- 1 Becherglas
- 2 Zellen
- 1 Erdbildklemme
- 1 Erdanschlußkabel
- 1 Multimeter
- 1 UV-Taschenlampe
- 2 Pipetten
- 1 Spatel
- 1 Topfzelle
- 1 Stativ mit Klemmen + Mülfen

**Versuch 1 – Die Photogalvanische 2-Topfzelle**

**Aufbau:**

Baum Sie die 2-Topf-Zelle gemeinsam gemäß Abb. 1 auf. Achten Sie darauf, dass die Elektroden weder die Salzbrücke, noch die Glaswand der Zelle oder das Becherglas berühren. Befestigen Sie die Glasvorte und die beiden Elektroden am Stativ.

Abb. 1

Quelle: Der Chemiker – All. Bismann-Linde, Dana Zeltner/Prof. Dr. Bismann-Linde

Photogalvanische Zellen im Chemieraumricht  
Versuch 1: Photogalvanische 2-Topfzelle

**Durchführung:**

1. Bestrahlen Sie die Photoelektrode mit der Taschenlampe mit UV-Licht aus einem Abstand von 25 cm und messen Sie die Spannung U [mV].
  - a) Bestrahlen Sie die Elektrode solange, bis sich ein Spannungsmaximum eingestellt.
  - b) Messen Sie die Spannung bei Intervallbestrahlung (30 Sekunden belichten, 30 Sekunden abdecken). Notieren Sie Ihre Beobachtungen!
2. Messen Sie anschließend die Stromstärke I [mA] der Zelle auf gleiche Weise und notieren Sie die Messergebnisse.
3. Testen Sie an der Kompartimente anschließend Taschenlampen mit verschiedenen Lichtfarben. Messen Sie dabei die Spannung U.

**Beobachtung:**

1a)  $U_{max} = \dots$  mV

1b) Notieren Sie Ihre Messergebnisse in die Tabelle. Ergänzen Sie, ob es sich um eine Bestrahlung (B) oder Abdarkung (A) handelt.

Zeit (t) in s	30	60	90	120	150	180	210	240
Spannung (U) in mV	( )	( )	( )	( )	( )	( )	( )	( )

2a)  $I_{max} = \dots$  mA

2b) Notieren Sie Ihre Messergebnisse in die Tabelle. Ergänzen Sie über der entsprechenden Spalte, ob es sich um eine Bestrahlung (B) oder Abdarkung (A) handelt.

Zeit (t) in s	30	60	90	120	150	180	210	240
Stromstärke (I) in mA	( )	( )	( )	( )	( )	( )	( )	( )

Quelle: Der Chemiker – All. Bismann-Linde, Dana Zeltner/Prof. Dr. Bismann-Linde

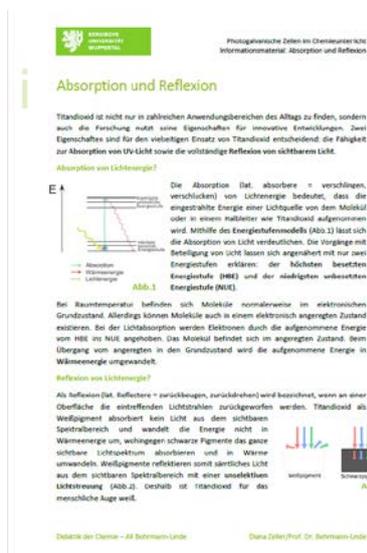
Abbildung 135: Versuchsvorschrift zur 1-Topfzelle ohne Auswertung.

Für die Beobachtung der Versuche sind zunächst klare Beobachtungsaufträge formuliert. Tabellen oder Koordinatensysteme strukturieren die Beobachtungen der Schüler\*innen vor, aber mit steigendem Schwierigkeitsgrad der Module von ALSO-TiO<sub>2</sub> sind die Dokumentationsformen frei wählbar. Ebenso werden auch in FACTiO<sub>2</sub> an vielen Stellen keine Beobachtungsaufträge vorgegeben, stattdessen müssen die Schüler\*innen sich für eine sinnvolle Dokumentation des Versuchs (durch bspw. Skizze, Tabelle, Text oder Fotos) entscheiden. In beiden Modulen werden die Schüler\*innen mit vorgegebenen Aufgaben durch die fachliche Auswertung des Versuchs geführt. Mit der Beantwortung der Aufgaben kann es den Schüler\*innen gelingen, möglichst eigenständig in Anknüpfung an bekannte Inhalte die neuen teils sehr komplexen Sachzusammenhänge zu erschließen. Aus diesem Grund sind die neuen fachlichen Inhalte auf kleine Einzelschritte heruntergebrochen, sodass sich der Komplexität der Inhalte schrittweise angenähert wird. Die Auswertungsaufgaben knüpfen direkt an die Beobachtungsaufträge an und setzen einen Fokus auf die wichtigsten Sachverhalte. Im Sinne der Binnendifferenzierung ermöglicht der Aufgabenpool die gezielte Unterstützung von leistungsschwächeren und eine Vertiefung für leistungsstarke Schüler\*innen (Kap. 6.2.1.4). Entsprechend der Bildungspläne werden für die Auswertungsaufgaben Operatoren verwendet und aus

den drei Anforderungsbereichen (AFB) entnommen. Im Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> wird innerhalb der Module der Schwierigkeitsgrad der Auswertungsaufgaben zunehmend gesteigert, sodass ein mehrschrittiger Übergang zu überwiegend AFB III erfolgt.

### 6.2.1.3 Informationsmaterialien

Die Informationsmaterialien für Schüler\*innen fassen in Sachtexten die wesentlichen Punkte der fachlichen Grundlagen zusammen. Informationsmaterialien sind durch ein „i“ als Kleinbuchstabe vor der Überschrift gekennzeichnet. Wie auch bei den Versuchsvorschriften wurde besonderer Wert auf die sprachliche Gestaltung der Informationsmaterialien gelegt. Die komplexen Prozesse, die durch die Interaktion von Titandioxid mit Lichtenergie ausgelöst werden, müssen für ein besseres Verständnis sprachsensibel erschlossen werden. Wichtig ist dafür, beispielsweise in den Informationstexten Teilchen- und Stoffebene scharf voneinander zu trennen, um keine fachlichen Fehlvorstellungen hervorzurufen. Deshalb werden Sachverhalte auf der Teilchenebene so beschrieben, dass die Teilchen immer deutlich als Moleküle, Ionen oder Atome benannt werden. Wichtige und möglicherweise fremde Fachbegriffe sind dick gedruckt, sodass sie bei der Bearbeitung des Materials sofort ins Auge fallen und für den Leser zur besseren Strukturierung der neuen Informationen dienen. Wie in Abb. 136 deutlich wird, wird eine starke Text-Bild-Verschränkung genutzt, um die komplexen fachlichen Inhalte zu veranschaulichen. Für die meisten Informationsmaterialien wurden moderne Modelldarstellungen oder Schemata angefertigt, die mit wenigen anschaulichen Elementen und im einheitlichen Colour Code des Koffers einen weiteren Vermittlungszugang bieten. Die Modelldarstellungen zeigen beispielsweise die submikroskopische Ebene, Teilchenvorgänge oder energetische Prozesse. Einige der Informationsmaterialien sind mit Arbeitsaufträgen versehen und können somit als Arbeitsblätter im Unterricht eingesetzt werden. Die Arbeitsaufträge wiederum steigern sich in ihrem Anforderungsbereich von I zu III. Abgesetzt davon sind die Arbeitsblätter, die zur Erarbeitung der Prozesse in der Zelle anhand einer Animation und eines Schemas konzipiert wurden. Da diese nicht wie die anderen Informationsmaterialien zur Erarbeitung von fachlichen Grundlagen dienen, sind sie nicht mit einem „i“ gekennzeichnet. Als vertiefendes Material sind sie vielmehr integraler Bestandteil des didaktischen Moduls ALSO-TiO<sub>2</sub>. Auch hier geben schrittweise aufeinander aufbauende Aufgaben ein langsames Erschließen der Fachinhalte vor.



**Abbildung 136: Informationsmaterial zur Absorption und Reflexion.**

### 6.2.1.4 Differenzierung

Für den Einsatz der Materialien im regulären Chemieunterricht wurden für eine Binnendifferenzierung der Lerngruppe Zusatzaufgaben und Hilfekarten entwickelt, die ein selbstverantwortliches Lernen ermöglichen. Eine Differenzierung der Materialien erfolgte nach dem Leistungsvermögen, da keine konkrete Lerngruppe für die Nutzung des Koffers vorgesehen ist. Allerdings wurde die Binnendifferenzierung der Materialien so vorgenommen, dass sie sich an einen Einsatz in einen heterogenen Grundkurs des Fachs Chemie in der Oberstufe mit unterschiedlichen Lernständen orientiert. Wie bereits diskutiert, ist einerseits die Umsetzung von Differenzierung fachlicher Inhalte

für eine heterogene Lerngruppe im Unterricht bildungspolitisch erwünscht. Andererseits gelingt es durch eine sinnvolle Binnendifferenzierung im Unterricht, dass die fachlichen Inhalte für mehrere Lernniveaus präsentiert werden und der Kompetenzerwerb des Einzelnen in den Vordergrund rückt. Dabei sollen die Schüler\*innen die Differenzierung nicht als Hindernis oder Einstufung verstehen, sondern als ein Angebot für einen effektiveren Lernprozess. Es wurden Symbole und Bezeichnungen gewählt, die nicht als diskriminierend oder kategorisierend wahrgenommen werden können. Betont werden muss, dass neben den in den Materialien bereits vorgenommenen Differenzierungen von der Lehrkraft in Anbetracht der Voraussetzungen der Lerngruppe weitere Anpassungen an den Materialien vorgenommen werden können. Dabei müssen die Lernvoraussetzungen im Mittelpunkt der Unterrichtsplanung stehen und weitere entsprechende differenzierende Maßnahmen vorgenommen werden [250].

Die Binnendifferenzierung mithilfe der Hilfekarten ist für alle Bausteine der beiden Kofferhälften vorgesehen. So sind nicht nur Hilfekarten zu den Versuchsauswertungen entstanden, sondern auch als Hilfestellungen zur Bearbeitung der Informationsmaterialien. Sie unterstützen die Lernenden bei der eigenständigen Aneignung der fachinhaltlichen Basis und bei einer Strukturierung der Bearbeitung der Auswertungsaufgaben. Die Hilfekarten sind als gezielte Hinweise zum Lösen der Auswertungsfragen gedacht, auf die die Schüler\*innen jederzeit zugreifen können. Wichtig ist, dass die Hilfekarten als fakultatives Angebot wahrgenommen werden. Durch gezielte Impulse regen sie Denkprozesse an, ohne dass Antworten vorweg genommen werden [251]. Die Hilfekarten agieren somit als Prompts: Die Grundannahme vom Prompting ist, dass die Schüler\*innen bereits über die Problemlösestrategie verfügen, diese aber nicht abrufen können. Die Hilfekarte ist somit ein externer Impuls, der das Abrufen erleichtert [252]. Als Symbol wurde ein Rettungsring gewählt, der die Assoziation der Hilfekarte als Unterstützungsangebot wecken soll. Jeder Schüler/jede Schülerin muss sich beim Bearbeiten der Aufgaben selbst einschätzen, ob er/sie auf den Lösungshinweis zurückgreifen möchte. Bei weiteren Aufgaben kann von den Lernenden wiederum neu entschieden werden, ob auf eine Hilfestellung zurückgegriffen werden muss.

Die Hilfekarten wurden mit einer Vor- und Rückseite gestaltet mit jeweils drei Hilfekarten auf einem Din-A4-Blatt. Für die Lehrkraft ist es am einfachsten die Hilfekarten einmal zu laminieren und für jede weitere Durchführung der Unterrichtseinheit wiederzuverwenden. Auf der Rückseite sind das Material und die Aufgabe genannt, zu der die Hilfekarte gehört. Auf der Vorderseite wird in jeder Hilfekarte zunächst die Aufgabe ausgeschrieben und darunter in wenigen Sätzen ein Hinweis auf eine Lösungsstrategie gegeben (Abb. 137). Ergänzende Abbildungen, Schemata oder Tabellen unterstützen die Schüler\*innen beim Verständnis des Hinweises oder setzen Erinnerungshilfen zu bestehendem Vorwissen. Weitere Stufen für die Hilfekarten sind nicht vorgesehen, da es gewinnbringender ist, wenn diese von der Lehrkraft individuell an die Bedürfnisse der Lerngruppe angepasst werden.

Doch nicht nur individuelle Hilfsangebote für leistungsschwache Schüler\*innen bedingen eine Binnendifferenzierung, sondern auch leistungsstärkere müssen von den Lernmaterialien profitieren [147]. Die Zusatzaufgaben bieten für leistungsstarke Schüler\*innen den Anreiz die fachlichen Inhalte

1. Vergleichen Sie die photogalvanische 2-Topfzelle mit dem bereits bekannten Aufbau der Galvanischen Zelle.

Zur Erinnerung: Die Galvanische Zelle

2.3. Welche Produkte entstehen? Formulieren Sie nun die Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Prozesse in der 2-Topfzelle.

In der Pt/HCl: Stochwert „Standardwasserstoffelektrode“  
Nützen Sie hierbei Ihre Kenntnisse zur elektrochemischen Spannungsreihe und den Standardpotentialen.

Überlegen Sie, welcher Stoff oxidiert, welcher reduziert wird?

Elektrochemische Spannungsreihe

Zusatzaufgabe 1: Stellen Sie aufgrund Ihrer Beobachtungen eine Hypothese auf, welche Funktion das Titanoxid haben könnte und für welchen Prozessschritt es relevant zu sein scheint.

Titanoxid ist ein Halbleiter. In Halbleiter-basierten Solarzellen entstehen bei Energiezufuhr Elektron-Loch-Paare. Diese werden in einem zweiten Schritt getrennt.

Bändermodell eines Halbleiters

**Abbildung 137: Hilfekarte zum Versuch „Photogalvanische 2-Topfzelle“.**

zu vertiefen. Als Symbol für die Zusatzaufgaben wurde eine Glühbirne und die Bezeichnung „Zusatzaufgaben für die Schnelleren“ gewählt. Die Glühbirne soll verdeutlichen, dass diese als Denksportaufgaben angesehen werden können, die auch von allen Schüler\*innen bewältigbar ist. Die Zusatzaufgaben entsprechen in der Regel dem AFB III und befinden sich immer als letzte Aufgabe am Ende der Versuchsauswertungen oder Informationsmaterialien. Wichtig war es, dass die Zusatzaufgaben, als solche gekennzeichnet, in die Materialien integriert werden und nicht separiert vorliegen. So kann jeder Schüler/jede Schülerin individuell entscheiden, ob sie die Aufgabe bearbeitet oder nicht.

### 6.2.1.5 Materialien für Lehrkräfte

**Photogalvanische Zellen im Chemieunterricht**  
**Versuch 3: Photogalvanische 2-Topfzelle**  
 Material für Lehrkräfte mit Lösungen

Photogalvanische Zellen sind eine wirtschaftliche Variante der Solarzelle. Sie bestehen aus zwei Halbleitern, die durch die Oxidation der Bromidionen der Lösung, in der Halbzelle mit der Platin-Elektrode werden, an der die reduzierende Lösung vorliegenden Protonen zu Wasserstoffgas zu reduzieren.

**3. Formulieren Sie nun die Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Prozesse in der 2-Topfzelle.**

In der Photokathode/ $\text{Ni}$ -Halbzelle:  $\text{Ni}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}(\text{s}) + 2 \text{e}^-$   
 In der Gegenkathode/ $\text{Pt}$ -Halbzelle:  $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

**Reaktionsgleichung:**  $\text{Ni}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$

**4. Ergänzen Sie die Graphik mit dem Energiefluss, der in der 2-Topfzelle in hinreichender Umgenauigkeit vorliegt.**

Lichtenergie → Chemische Energie → Elektrische Energie

**Zusatzaufgabe**  
 1. Stellen Sie aufgrund Ihrer Beobachtungen eine Hypothese auf, welche Funktion das Titandioxid haben könnte und für welchen Prozessschritt es relevant zu sein scheint.

Aufgäbelösung: Titandioxid ist ein Halbleiter. Durch die Energie des UV-Lichts werden Elektronen angeregt und können von dem Titandioxid weg (z.B. zurück in den anodischen Stromkreis, an dem ein Elektronenfluss vorliegt, ein sogenanntes Loch  $\text{h}^+$ ). Das heißt durch das UV-Licht sind Elektronen-Loch-Paare entstanden (2).

Details der Chemie - A.K. Schramm-Linder, Diana Zetler/Prof. Dr. Schramm-Linder

**Abbildung 138: Material für Lehrkräfte von „Photogalvanische 2-Topfzelle“.**

Neben den Schülermaterialien wurden auch Materialien für Lehrkräfte entwickelt, die das didaktische Kofferset begleiten. Diese Materialien lassen sich in drei verschiedene Typen einteilen: Die Lösungen sowie Hinweise zu den Schülermaterialien, ergänzende Materialien für den Einsatz der Inhalte im Chemieunterricht sowie Informationsmaterialien, die fachliche Hintergründe zu den Solarzellen bereithalten.

Zunächst solle das Layout für die Version für Lehrkräfte näher erläutert werden. Die Materialien unterscheiden sich dadurch, dass nicht das Grün, sondern das Grau der Bergischen Universität Wuppertal zum Absetzen der Bildelemente verwendet wurde. In der Kopfzeile wurde neben dem Titel der Kofferhälfte und des Arbeitsmaterials die Bezeichnung „Material für Lehrkräfte mit Lösung“ integriert, vgl. Abb. 138.

In den Versuchsvorschriften sind direkt die Lösungsvorschläge für die Auswertungsfragen integriert. Des Weiteren werden didaktische Hinweise zur Unterrichtsgestaltung gegeben, beispielsweise welche Übergänge zur Verknüpfung der Experimente gewählt und welche experimentellen Tipps und Tricks zum Bau der verschiedenen Zellaufbauten genutzt werden können. Anwendungsorientiert sind zum Beispiel die Hinweise, welche Spannungs- oder Stromstärkebereiche von den verschiedenen Zellaufbauten erwartet werden dürfen. Aus den durchgeführten Lehrerfortbildungen konnte die Erfahrung gewonnen werden, dass eine Information zu den erwarteten Messbereichen für die Lehrkräfte entscheidend war, damit sie den Erfolg ihrer Messwerte beurteilen konnten. Die Lösungen und Hinweise sind mit grauer Schriftfarbe ergänzt worden und somit vom eigentlichen schwarzen Text der Aufgaben abgesetzt. Die Lehrkräfte können sich anhand der Lösung nicht nur auf die Durchführung der Unterrichtseinheit vorbereiten, sondern sich auch Hilfe für die Gestaltung von Lösungsbeispielen [253,254] holen. Ebenso befinden sich unter den Versuchsvorschriften Versuchsanleitungen zur Vorbereitung der Experimente, die lediglich von Lehrkräften durchgeführt werden kann. So sollten die EDTA-Lösung und auch die Titandioxid-Suspension im Vorfeld angesetzt werden (Kap. 3.5).

Aufgrund der Auswertung der Befragung von Lehrkräften bei Lehrerfortbildungen wurden die Begleitmaterialien konzipiert, die den Lehrkräften die Anknüpfung des Themas an die Elektrochemie erleichtern sollen. So wurde beispielsweise eine Anleitung gestaltet, die die Verwendung eines Multimeters erläutert. Auch kamen in Fortbildungen immer Fragen zu den verwendeten Materialien wie leitfähiges Glas oder die UV-Taschenlampe auf, sodass ein Informationsblatt mit Tipps zum Kauf dieser gestaltet wurde. Ergänzt werden diese Materialien durch Informationstexte, die ausschließlich

für die Lehrkräfte entwickelt wurden und detaillierte fachliche Hintergrundinformationen liefern, die über das Niveau der Sekundarstufe II hinausgehen. Sie dienen zur Vorbereitung der Lehrkräfte, die in der Regel die im Koffer thematisierten Inhalte nicht im Rahmen ihrer Ausbildung behandelt haben, im Vorfeld zur Durchführung des eigenen Unterrichts. So ist zum Beispiel die Halbleitertechnologie oftmals kein umfassender Inhalt in der Ausbildung von Chemie-Lehrkräften, sodass sich Lehrkräfte mit den Materialien eine fachlich fundierte und vertiefte Basis aneignen können.

## 6.2.2 Animation „Die Photogalvanische Zelle“

Bewegte Bilder wie Animationen oder Videos stellen aus Sicht der Lernpsychologie einen höheren Bezug zur Realität als statische Graphiken dar. Die Metaanalyse von Höffler und Leutner zeigt, dass eine durchschnittliche Überlegenheit von Animationen gegenüber statischen Darstellungen hinsichtlich des Lernerfolgs vorliegt [255]. Aus diesem Grund sollte für das didaktische Kofferset eine komplexe interaktive Animation, in Anlehnung an den Flash-Multimedia-Baustein von Bohrmann-Linde [112] gestaltet werden, mit der die Prozesse, die in der photogalvanischen Zelle ablaufen, von Schüler\*innen eigenständig erschlossen werden können. Allerdings sind die bewegten Bilder im Gegensatz zu statischen anspruchsvoller in der kognitiven Verarbeitung. Die Bewegungen in Animationen oder Filmen sind schnell flüchtig, sodass Lernende bei Filmen und Animationen im Arbeitsgedächtnis über eine längere Zeitspanne hinweg aktuelle Bilder fortlaufend integrieren müssen [237]. Aus diesem Grund gilt als ein lernwirksames Kriterium für eine Animation, dass sich Bewegungen stetig wiederholen müssen, damit die Vorgänge schrittweise erschlossen werden können. Jedoch gab es bis zuletzt keine weiteren empirischen Befunde zur lernwirksamen Gestaltung einer Animation, da die Effektivität der Verbindung von Animationen und Text im Fokus der Forschung stand. Allerdings untersuchten Richard Lowe und Rolf Ploetzner in zwei Forschungsprojekten 2011 bis 2014, welche Gestaltungsprinzipien sich bei Animationen als lernfördernd oder -hinderlich erweisen [256]. Die Ergebnisse aus der Bildungsforschung von Lowe und Ploetzner sind zwar für die Gestaltung von Animationen eine allgemeine Grundlage, jedoch sind die entwickelten Prinzipien nicht in Hinblick auf die Darstellung chemischer Prozesse oder anderer chemischer Sachverhalte untersucht worden. Für die Optimierungen wurde deshalb mit dem Eye-Tracking-Verfahren untersucht, wie intuitiv der Umgang mit der alten Version der Animation abläuft. Die evidenzbasierten Ergebnisse der Untersuchungen werden in Kap. 6.2.2.1 vorgestellt. Anschließend wird das allgemeine Layout der Animation beschrieben (Kap. 6.2.2.2), bevor in Abschnitt 6.2.2.3 auf die einzelnen Kapitel der Animation eingegangen wird. Schließlich wird beschrieben, wie die Darstellung der Teilchenebene bei der Spannungs- oder Stromstärkemessung erfolgt und welche Optimierungen zur Version von Bohrmann-Linde vorgenommen wurden (Kap. 6.2.2.4).

### 6.2.2.1 Untersuchungen zum Umgang mit Animationen durch das Eye-Tracking-Verfahren

In seiner Staatsexamensarbeit am Arbeitskreis Bohrmann-Linde an der Universität Tübingen untersuchte Sebastian Kläger den Umgang von Studierenden mit der Animation „Photogalvanisches Element“ von Bohrmann-Linde [257]. Die Studie entstand in Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut für Wissensmedien (IWM) in Tübingen. Für die Studie wurde das Eye-Tracking-Verfahren verwendet und als Stichprobe dienten Studierende des Lehramtsstudiums Chemie vom zweiten bis zum zehnten Semester (n = 12). Aus der Auswertung der Areas of Interest („AOIs“) sowie mit den Feedbackbögen

des Posttests wurden von Kläger Handlungsempfehlungen zu möglichen Modifikationen an der Animation ermittelt.

Für die Berechnung der AOIs werden verschiedene Daten in Beziehung gesetzt wie die Verweildauer, mehrfache Fixation etc. Mit AOIs kann nachvollzogen werden, welche Elemente einer Animation vom Benutzer angeschaut werden, in welcher Beziehung sie stehen und welche Bereiche des Bildausschnitts keine Beachtung finden. Über diese Methode können neue Schlussfolgerungen zu Beobachtungs- und daraus resultierende Erkenntnisprozesse gezogen werden. So hat das Eye-Tracking-Verfahren bereits in der Chemiedidaktik im Kontext der Durchführung und der Beobachtung von Experimenten Einzug gefunden [258,259]. Auch für die Hochschuldidaktik wurde in der chemiedidaktischen Forschung von Graulich et al. die Blickbewegungen von Studierenden im Umgang mit organischen Reaktionsmechanismen nachvollzogen, um Einblicke über die Lösestrategien bei mechanistischen Problemen zu bekommen [260]. Ebenso wurden in der Physikdidaktik durch Fäth et al. die Gestaltungsprinzipien von Animationen zur Mechanik mit dem Eye-Tracking-Verfahren überprüft [261].

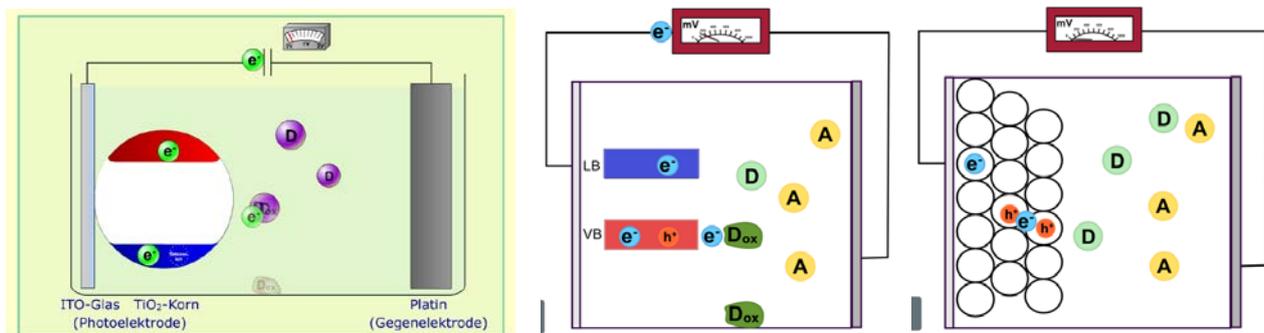
Ergänzend zu den AOIs konnten durch den Posttest aufgrund der zusätzlich gestellten Feedback-Fragen (Was war gut? Was könnte man noch verbessern? Was blieb unklar?) konkrete Hinweise auf mögliche Modifikationen der Animationen übernommen werden. Diese Handlungsempfehlungen waren Grundlage für die Neukonzeption der Animation zum photogalvanischen Element. Einige konkrete Modifikationswünsche der Studierenden wurden allerdings bewusst nicht in die Animation integriert, um das Aktionsfeld in der Animation nicht zu überfrachten. Diese wurden stattdessen als Aufgaben in das Begleitmaterial eingefügt. Im Folgenden soll erläutert werden, welche Handlungsempfehlungen sich ergaben und wie sie in Animation und Begleitmaterial umgesetzt wurden.

Ein Teilnehmer äußerte in seinen Rückmeldungen zur Animation, dass er sich gewünscht hätte, in den Ablauf der Animation eingreifen zu können. Insbesondere die Teilchenbewegungen seien so schnell abgelaufen, dass er die vielen gleichzeitig stattfindenden Vorgänge in der Zelle nicht beobachten konnte. Diese Aussage deckt sich auch mit der mediendidaktischen Forschung: Nach Petko sollte bei ablaufenden Bewegungen in einer Animation ein Pause- und ein Play-Button integriert werden, damit der Betrachter den Ablauf der Animation auf seine individuellen Bedürfnisse anpassen kann [262]. Auch zeigen aktuelle Forschungsergebnisse von Wagner und Schnotz, dass eine flexible Kombination von dynamischen und statischen Bildern durch einen Pause-Button die individuellen Lernvoraussetzungen der Betrachter berücksichtigt und somit die Lernziele auch von einer heterogenen Lerngruppe besser absolviert werden könnten [263]. Für die Entwicklung einer neuen Animation wurden deshalb bei den ablaufenden Teilchenbewegungen drei Buttons integriert, mit denen die Beobachtung durch den Benutzer individuell angepasst werden kann: Ein Play- und ein Pause-Button sowie ein Zurück-Button, mit dem die Animation von vorne beginnt.

Einige Teilnehmer äußerten sich auch dahingehend, dass sie in der Animation gerne eine Kombination aus erklärenden Textelementen und Animation gehabt hätten. Auch wenn in der Medienforschung wie in Mayer und Moreno (2002) das gleichzeitige Präsentieren von Text und Bild empfohlen wird, wurde in der Gestaltung der elektrochemischen Prozesse weitestgehend auf Text verzichtet [264]. Eine zeitgleiche Präsentation von Text und Animation würde den dargestellten, für das Verständnis wichtigsten Teilchen zu wenig Raum für deren Bewegungen geben. Eine deutlich kleinere Darstellung der Teilchen hätte wiederum zur Folge, dass die Bewegungen kaum unterschieden werden können. Aus diesem Grund wurde ein begleitendes Arbeitsblatt gestaltet, das die Schüler\*innen durch die Animation führt und durch gezielte Arbeitsaufträge einen Erkenntnisgewinn einleitet. Die Animation und das Arbeitsblatt sind für den Einsatz im Unterricht als komplementär zu betrachten.

Die Modifikationsvorschläge von den Teilnehmenden zu den Teilchenbewegungen im Fragebogen decken sich größtenteils mit den Ergebnissen der AOIs. Die Teilchen bewegen sich zu schnell und die Schritte erfolgen nicht hintereinander, sondern parallel. Letzteres wäre zwar fachlich richtiger, aber die Darstellung der Abläufe in Einzelschritten hat den Vorteil, dass diese einzeln in den Blick genommen und kognitiv verarbeitet werden können. Die AOIs zeigten bei den Studierenden hierbei ein sprunghaftes Verweilen auf den einzelnen Elementen des Bildes, ohne den Bewegungsabläufen zu folgen. Auch in Studien von Ploetzner et al. konnte festgestellt werden, dass schnelle Blickfolgen bei simultan ablaufenden Prozessen stattfinden. Allerdings konnte ebenso festgestellt werden, dass das Lernen von Korrelationen zwischen den Bildelementen durch simultane Prozesse besser erfolgt als in sequenzierten Animationen. Die Autoren empfehlen aber eine Verwendung von simultanen und gleichzeitig sequenzierten Abläufen, um die Hemmschwelle für den Lernenden möglichst niedrig und den Lernerfolg möglichst hoch ausfallen zu lassen [265]. Aus diesem Grund wurde sich in der Neukonzeption der Animation dafür entschieden, die Bewegungen deutlich langsamer und schrittweise erfolgen zu lassen.

Des Weiteren war den Studierenden die Darstellung eines einzelnen Titandioxid-„Korns“ und der Zusammenhang mit dem Bändermodell nicht schlüssig. Dabei empfanden sie das Bändermodell als ein allgemein schwieriges Modell, bei dem die Übertragung auf die Prozesse auf der Teilchenebene eher schwerfällt. Aus diesem Grund wurden zwei Modelldarstellungen entwickelt, die je nach Kenntnisstand der Schüler\*innen unterschiedliche Zugänge bieten. In der neugestalteten Animation ist einerseits eine Darstellung mit dem Bändermodell konzipiert worden, wobei dabei auf die Darstellung eines Korns verzichtet und die Titandioxid-Schicht als Ganzes betrachtet wird. In die Darstellung des Bändermodells sind dennoch die Ladungsträger (Elektronen und Löcher) als Teilchen dargestellt. Andererseits ist eine Darstellung auf der Teilchenebene entwickelt worden, um die Bewegungen der Ladungsträger im Halbleiter zu verdeutlichen (vgl. Abb. 139).



**Abbildung 139: Links: Der Reaktionsraum der Animation „Das photogalvanische Element“ von Bohrmann-Linde, Mitte: Der Reaktionsraum mit Bändermodell der überarbeiteten Version, Rechts: Der Reaktionsraum im Teilchenmodell der überarbeiteten Version.**

Weitere Veränderungen waren, dass bei der Spannungsmessung die Akzeptor-Teilchen im Reaktionsraum dargestellt werden, obwohl sie keine chemische Reaktion eingehen. Die Studierenden hatten darauf hingewiesen, dass es unverständlich sei, warum in der ursprünglichen Animation bei der Spannungsmessung die Akzeptor-Teilchen ausgelassen werden, wobei sie dann bei der Stromstärkemessung wieder „auftauchen“. Durch diese Darstellungsweise könnten Fehlvorstellungen provoziert werden, sodass als Optimierung die fachlich richtigere Variante mit einer kontinuierlichen Darstellung der Teilchen umgesetzt wurde.

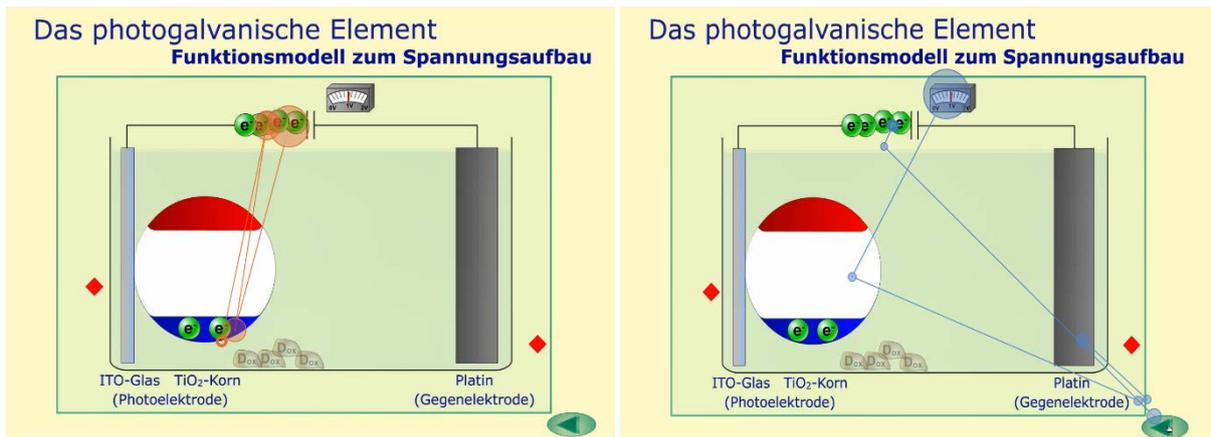


Abbildung 140: Die Augenbewegungen von zwei Studierenden zum gleichen Zeitpunkt.

Schließlich konnten durch die Aufnahme der Augenbewegung und der AOIs Rückschlüsse zur Darstellung der Messungen getroffen werden. Eine Fragestellung war dazu im Vorfeld, wie deutlich beim Funktionsmodell zum Spannungsaufbau das abgebildete Multimeter von den Usern überhaupt wahrgenommen wird. Wie die Augenbewegung des rechten Users in Abb. 140 zeigt, wird das Multimeter zwar wahrgenommen, aber der Elektronendruck, dargestellt durch die Kumulation an Elektronen, ist deutlich mehr im Fokus des linken Users. Aus diesem Grund wurde in der neuen Animation das Multimeter direkt als Bestandteil des äußeren Stromkreises integriert, damit die Messung als zusammenhängend und das Messgerät nicht als abgesetztes Element betrachtet wird (vgl. S. 219). Zusätzlich wurde die Anzahl der Donator- beziehungsweise Akzeptor-Teilchen von vier auf drei reduziert. Wie sich durch das Eye-Tracking-Verfahren zeigte, reichte eine dreimalige Wiederholung der Prozesse, damit diese von dem User verstanden wurden. Aus diesem Grund wurde ebenfalls, um einen „cognitive overload“ [139] oder Langeweile vorzubeugen, die Anzahl der Teilchen um eins reduziert.

### 6.2.2.2 Allgemeines Layout

Für die Gestaltung der Animation wurde die Software Animate CC des Herstellers Adobe Inc. verwendet. Es wurde sich für ein sogenannte HTML5-Canvas entschieden, mit dem auf HTML5 und Javascript basierende Animationen erstellt werden können. Der Vorteil im Vergleich zur Programmierung im Flash-Format ist, dass HTML5 ein betriebssystemunabhängiges Format ist und auch von mobilen Endgeräten abgerufen werden kann. Für die Konzeption der Animation wurde ein bildschirmfüllendes Format (800 x 450) gewählt, das seine Größe an den Bildschirm des abrufenden Mediums anpasst.

Anhand der Startseite (Abb. 141) soll erläutert werden, wie im Allgemeinen das Layout der Animation gestaltet wurde. Die Farbgebung des Layouts orientiert sich an dem Corporate Design der Bergischen Universität Wuppertal. So wurde zur Umgrenzung der Bühne ein grauer Rahmen gewählt, der einen deutlichen farblichen Kontrast zu den Inhalten der Bühne setzt. In diesem sind in der Fußzeile die Institution und die Namen der Autorinnen genannt. In der Mitte der Fußzeile wurde das Logo der Universität platziert. Auf der Bühne wird das aufgerufene Kapitel durch eine Überschrift betitelt, die mit einem grünen Strich unterstrichen wurde. Darunter befindet sich ein Arbeitsauftrag, der den Betrachter darauf hinweist, welche Inhalte in dem angewählten Kapitel bearbeitet werden können. Rechts oben im Bild befindet sich der Menü-Button, ein sogenanntes Hamburger-Menü-Icon, über den das Roll-Up-Menü aufgerufen werden kann. Bei einer Mouse-Over-Bewegung (Darüberfahren mit der

Maus) klappt das Menü schrittweise aus und die einzelnen Kapitel können dann angeklickt werden. Die Elemente des Menüs sind im gleichen Grau wie der Rahmen gestaltet.



Abbildung 141: Die Startseite der Animation „Die Photogalvanische Zelle“.

Für die Bühne, auf der die Animation eingebunden wird, wurde ein weißer Hintergrund gewählt, damit sich die farbigen Teilchen scharf vom Hintergrund abheben. Weitere Buttons, wie der Zurück-Button, sind farblich kontrastreich im Corporate-Design grün gestaltet worden.

### 6.2.2.3 Einzelkapitel der Animation

Insgesamt wurden für die Animation inklusive Titel sechs Abschnitte gestaltet, die einzeln über das Menü angewählt werden können. Der Aufbau der interaktiven Animation wurde gemäß Abb. 142 gegliedert.

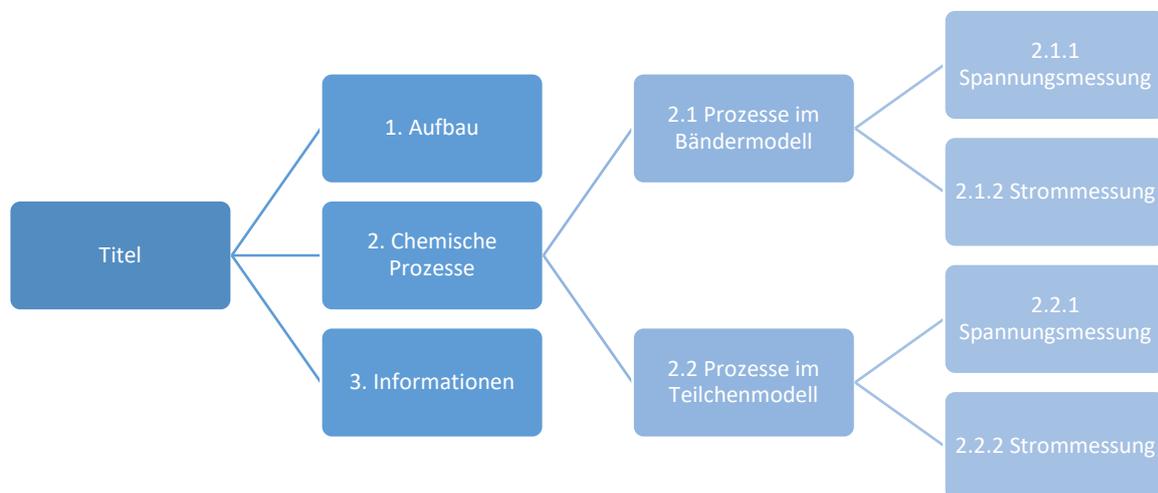


Abbildung 142: Übersicht über die Hierarchie der Animation.

Die Inhalte der einzelnen Kapitel sollen an dieser Stelle kurz vorgestellt werden. Beginnend mit dem Titel werden die Schüler\*innen in die beiden Aufbauten der photogalvanischen Zelle, 2- und 1-Topfzelle, eingeführt. Durch einen Klick auf die Realdarstellungen der beiden Aufbauten der photogalvanischen Zelle, werden die Realdarstellungen den schematischen Zeichnungen gegenübergestellt. Nach Verlauf des didaktischen Moduls ALSO-TiO<sub>2</sub> sollten die Lernenden diese Darstellung bereits kennen, aber für das Modul FACTiO<sub>2</sub>, bei dem lediglich Kompaktzellen gebaut werden, werden die Zellen an dieser Stelle neu eingeführt. Dadurch, dass in der Animation ansonsten in schematischen oder modellhaften Darstellungen gearbeitet wird, soll zu Beginn noch einmal der Bezug zum realen Experiment betont werden. Mit einem weiteren Klicken kann die Realdarstellung wieder in die ursprüngliche Größe überführt werden.

Im Abschnitt „1. Aufbau der Zellen“ können die Nutzer die einzelnen Komponenten der 2-Topf- und 1-Topfzelle erkunden. Die Bühne besteht aus den beiden schematischen Darstellungen der Zellen. Dazwischen wurde ein grauer Informationskasten platziert, in dem die Texte zu den verschiedenen Materialien und Chemikalien der Zelle eingeblendet werden. Über die Mouse-Over-Bewegung werden die Informationen zu dem jeweiligen Bestandteil der Zelle abgerufen. Sobald die Maus über beispielsweise den Küvettenraum der 1-Topfzelle fährt, wie in Abb. 143 gezeigt, wird im Informationskasten der Name des Materials (weiße Schrift auf grünem Grund) und darunter ein beschreibender Text eingeblendet. Gleichzeitig wird ein grüner Rahmen um die Komponente gesetzt, die ausgewählt wurde. Die Verknüpfung zwischen der umrahmten Komponente mit dem Text führt zu einer Text-Bild-Verschränkung, die für das Verständnis der Animation entscheidend ist. Auch in weiteren Kapiteln wird zum Erschließen der Bildelemente diese Verknüpfung hergestellt. Durch die direkte Gegenüberstellung von 2-Topf- und 1-Topfzelle können im Gegensatz zur ursprünglichen Animation die Komponenten der beiden Aufbauten miteinander verglichen werden. Die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den Zellen lassen sich somit einfacher erkunden und werden im Informationstext noch einmal ausgeführt. Wichtig war an dieser Stelle, die an den chemischen Prozessen beteiligten Teilchen zu benennen, wobei Stoff- und Teilchenebene voneinander getrennt werden. In den knappen, dennoch prägnanten Texten werden die wichtigsten Schlagwörter fett dargestellt, damit diese schnell erfasst werden können.

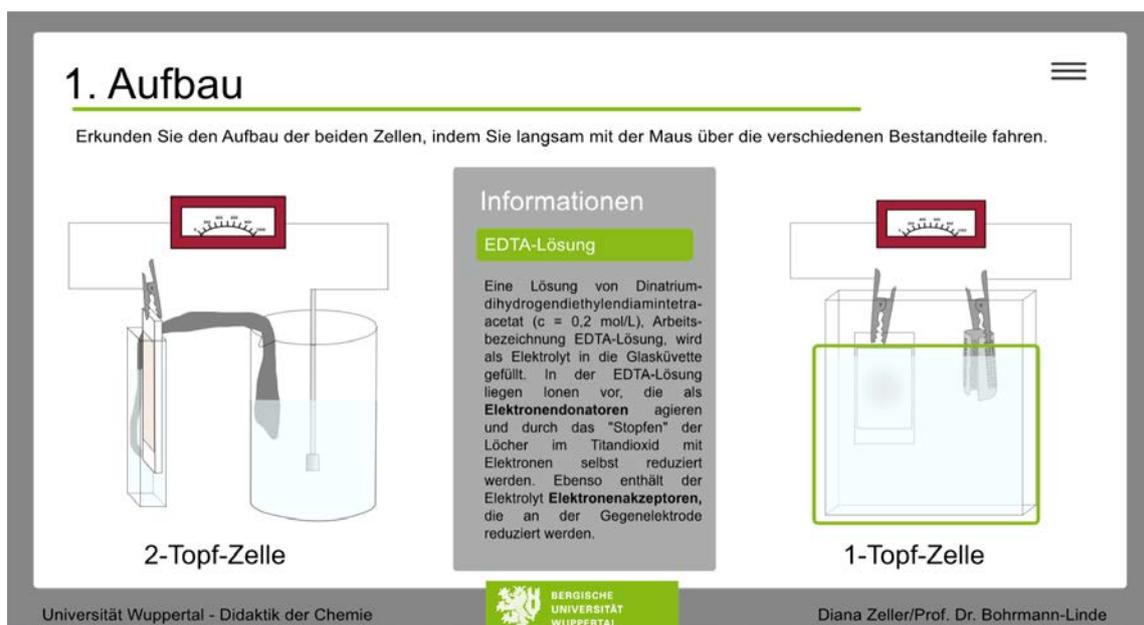


Abbildung 143: Erkundung des Aufbaus der beiden photogalvanischen Zellen.

Die Erkundung der Aufbauten ist nicht notwendig, wenn die Experimente bereits von den Schüler\*innen durchgeführt wurden, so wie es im didaktischen Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> vorgesehen ist. Allerdings ist dieses Kapitel eine Möglichkeit, den Aufbau der Zellen zu wiederholen oder für leistungsschwächere Schüler\*innen in Hinblick auf eine Differenzierung die beiden Zellen durch einen anderen Zugangskanal zu erschließen. Da die Lernenden sich die Animationen selbstständig erarbeiten, kann diese zusammen mit dem Informationsmaterial auch als Hausaufgabe mit nach Hause mitgegeben werden. Folgende Elemente können über die Mouse-Over-Bewegung angesteuert werden: Photoelektrode mit Titandioxid, Messgerät, Gegenelektrode, Salzbrücke, Salzsäure-/Kaliumbromid-Lösung oder EDTA-Lösung.

Unter Abschnitt „2. Chemische Prozesse“ kann zwischen zwei verschiedenen Darstellungsformen für die Prozesse ausgewählt werden. Die beiden Darstellungsformen zeigen die Teilchenbewegung in zwei verschiedenen Modelldarstellungen. Einerseits erfolgt eine Darstellung ausschließlich auf der Teilchenebene und andererseits anhand des Bändermodells auf der energetischen Ebene. Mit dem sogenannten Hopping-Prozess wird beschrieben, wie negative Ladungen im Halbleiter durch das „Springen“ der Löcher transportiert werden. Für das Verstehen der Prozesse auf der Teilchenebene werden als Vorwissen lediglich die Elektron-Loch-Paare als Ladungsträger im Halbleiter vorausgesetzt. Bei der Darstellung auf energetischer Ebene muss das Bändermodell als Vorwissen vorliegen. Das dazugehörige Arbeitsmaterial zum didaktischen Modul gibt die Darstellung mit dem Bändermodell vor. Denn dieses wird vorausgesetzt, um die Beobachtungen aus den Experimenten vollständig auswerten zu können. Die Lehrkraft kann aber die Darstellung auf der Teilchenebene als sinnvolle Ergänzung einführen, da sich durch die Betrachtung des bipolaren Leitungsmechanismus in einem Halbleiter das Verständnis zu dieser Stoffgruppe vertiefen kann. Anhand einer Gegenüberstellung der beiden Modelle gelingt eine Wiederholung, warum in der Chemie zur Beschreibung von halbleitenden Eigenschaften das Bändermodell herangezogen wird.

Abbildung 144: Die Erkundung der schematischen Darstellung der Prozesse mit Bändermodell.

Bevor die Spannungs- oder Stromstärkemessung in den beiden Modelldarstellungen gezeigt wird, müssen von den Lernenden die Bildelemente der Schemata erkundet werden. Die Bühne ist so gestaltet, dass sich auf der linken Seite die schematische Darstellung und rechts ein Informationskasten

befindet. So wird in diesem Kasten der Informationstext eingeblendet, wenn ein Bildelement mit der Maus ausgewählt wurde. Mit der Mouse-Over-Bewegung werden die Textfelder eingeblendet und verschwinden beim Mouse-Out wieder. Auch hier wird die Text-Bild-Verschränkung dadurch unterstützt, indem das Bildelement, wie in Abb. 144 gezeigt, durch einen grünen Rahmen hervorgehoben wird.

Ergänzend sind im Kasten weitere Bildelemente anwählbar, die in der Animation eine Rolle spielen. Abschließend können rechts unten über zwei Buttons Teilanimationen zum Messen der Spannung oder des Stroms angewählt werden. In beiden Varianten wurde eine 1-Topfzelle als Reaktionsraum gewählt, um die Teilchenbewegungen so übersichtlich wie möglich zu gestalten. Um die Gemeinsamkeiten der ablaufenden Prozesse in 2-Topf- und 1-Topfzelle zu verdeutlichen, sind die Teilchen mit allgemeinen Bezeichnungen wie D für Donator-Teilchen oder  $D_{ox}$  für das oxidierte Donator-Teilchen abgekürzt. Die beteiligten Teilchen werden aber beim Darüberfahren mit der Maus für beide Zellen mit ihren jeweiligen Summenformeln benannt. Zum Beispiel sind die Elektronendonator-Teilchen in der 2-Topfzelle die Bromid-Ionen, wohingegen in der 1-Topfzelle es die EDTA-Moleküle sind. Die Teilchen sind nicht ausschließlich als Kugelteilchen dargestellt. Die oxidierten beziehungsweise reduzierten Teilchen haben eine neue andersartige Form angenommen und sind mit einem dunkleren Farbton gezeichnet. Wie auch bereits beschrieben wurde, sind die Darstellung der Teilchen nur ein Modell, ohne Anspruch auf beispielsweise das richtige Verhältnis in der Größe der Teilchen zueinander. Durch die veränderte Form des Teilchens nach einer chemischen Reaktion soll deutlich werden, dass durch die Reduktion oder Oxidation eine strukturelle Veränderung des Moleküls oder des Ions stattgefunden hat.

Deutlich wird in Abb. 144 auch, dass der Reaktionsraum als „hybrides“ Modell gezeigt ist. Auf der einen Seite sind Teilchen wie Elektronen, Löcher usw. dargestellt und auf der anderen Seite sind in der Titandioxid-Schicht die Bänder abgebildet, die ein rein energetisches Modell sind. Trotz der verschiedenen Ebenen im hybriden Modell ist für ein Verständnis der chemischen Vorgänge eine Verknüpfung von Bändermodell und Teilchen unerlässlich, sodass diese Darstellung den Schüler\*innen den Zugang erleichtern könnte. So wird für die Darstellung des Hopping-Prozesses nur die Teilchenebene abgebildet, wobei die Titandioxid-Körner gezeigt werden, während auf die Wasser-Moleküle der Elektrolytlösung verzichtet wurde. So sind alle für die chemischen Reaktionen benötigten Teilchen Bestandteil der Animation und es findet keine Überfrachtung der Animation durch nicht an der Reaktion beteiligte Teilchen statt.

Unter Abschnitt „3. Informationen“ können weitere Informationen zum didaktischen Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> abgerufen werden, in das die Animation eingebettet wurde. Die Bühne ist so gestaltet, dass im Einleitungstext auf das Konzept, weitere Medien und Experimente für den Chemieunterricht verwiesen wird. Darunter sind verschiedene Abbildungen integriert worden, über die mit Mouse-Over-Bewegungen Textfelder aufgerufen werden können. Dazu befindet sich links auf der Bühne wie in vorherigen Kapiteln ein grauer Informationskasten. Das REM-Bild sowie die Fotografie eines Pulverhaufens von Titandioxid öffnet einen ausführlichen Hintergrundtext zu den Eigenschaften und Anwendungsgebieten von Titandioxid. Ebenso können Informationen über die Arbeitsmaterialien ausgewählt werden, die ebenso als Screenshots integriert wurden. Diese verweisen auf die Materialien, die für die Unterrichtseinheit ALSO-TiO<sub>2</sub> erstellt wurden und geben Hinweise auf einen möglichen Einsatz in Anknüpfung an reguläre Inhalte des Chemieunterrichts. An den Inhalten interessierte Lehrkräfte bekommen an dieser Stelle eine Kontaktadresse, an die sie sich für weitere Informationen wenden können.

## 6.2.2.4 Animation der chemischen Vorgänge

In diesem Abschnitt soll die Animation der chemischen Vorgänge in den photogalvanischen Zellen erläutert werden. Für die Darstellung der Messung wurde sich an dem Multimedia-Baustein von Bohrmann-Linde [111] orientiert, um mit den oben genannten Optimierungen eine Neukonzeption vorzunehmen. Erst wird die Animation der Spannungsmessung anhand der Darstellungsvariante mit Bändermodell vorgestellt, um dann die Stromstärkemessung in der Variante des Hopping-Prozesses zu beschreiben. Für die Neugestaltung der Animation war wie auch in der Vorgängerversion entscheidend, dass die Unterschiede zwischen einer Spannungs- und Stromstärkemessung auf der Teilchenebene dargestellt werden. Die empirische Forschung [266], aber auch die umfangreiche Erfahrung aus Lehre im Schülerlabor und Hochschullehre zeigen, dass sowohl Schüler\*innen als auch Lehramtsstudierende des Fachs Chemie Schwierigkeiten haben, die in der Elektrizitätslehre die physikalischen Größen Stromstärke und Spannung zu unterscheiden. Für die Betrachtung der Prozesse mit dem Bändermodell werden wie auch in der Vorgängerversion im Valenzband zwei Valenzelektronen dargestellt, auf die die Animation der chemischen Vorgänge reduziert wird. Die Lichteinstrahlung wird durch einen gewellten Pfeil dargestellt, der auf ein Valenzelektron im Valenzband des Titandioxids trifft. Das angeregte Elektron wird ins Leitungsband angehoben, während im Valenzband ein Loch zurückbleibt. Im Gegensatz zur Animation von Bohrmann-Linde ist das Loch als Teilchen dargestellt, um es als unabhängigen Ladungsträger zu kennzeichnen (vgl. Abb. 145). Das Loch wird anschließend durch ein Elektron von einem Donator-Teilchen gestopft, während das Donator-Teilchen oxidiert wird und zu Boden sinkt. Das Elektron im Leitungsband geht gleichzeitig in den äußeren Stromkreis über.

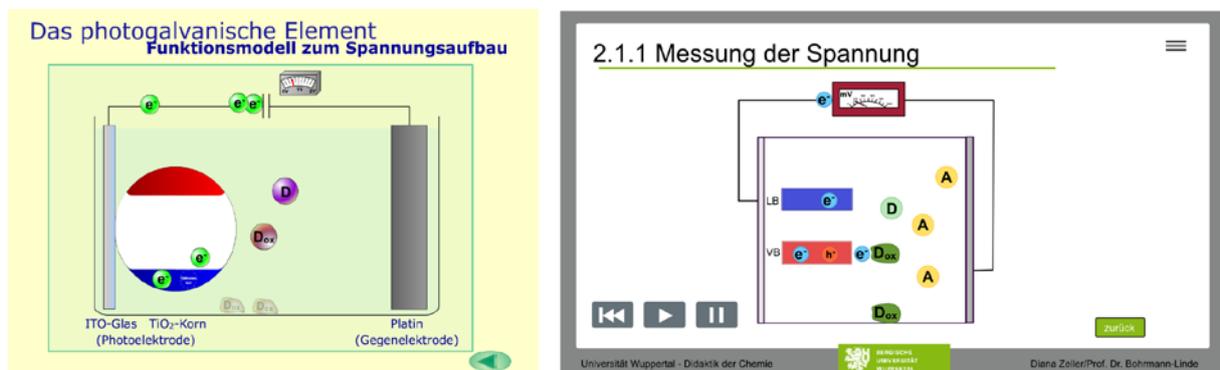


Abbildung 145: Die Messung der Spannung in der Variante mit Bändermodell (links: die Vorgängerversion von Bohrmann-Linde, rechts: die neugestaltete Version).

Der Unterschied zwischen Spannungs- und Stromstärkemessung erfolgt an dieser Stelle. Bei der Spannungsmessung bleibt das Elektron am Multimeter „hängen“ und es kommt zu einem Anstieg der gemessenen Spannung, der durch das Ausschlagen eines Zeigers sichtbar wird. Der Elektronendruck, der sich bei der Spannungsmessung durch den hohen Innenwiderstand eines Multimeters aufbaut, wird in der Animation durch die Kumulation von mehreren Elektronen am Messgerät dargestellt. Im Gegensatz zum kontinuierlichen Spannungsanstieg in der Vorgängerversion führt nun der Druck jedes einzelnen Elektrons zum Anstieg der Spannung um einen bestimmten Betrag. Im Gegensatz zur Stromstärkemessung werden die Akzeptor-Teilchen nicht reduziert und die Messung gilt dann als beendet, wenn alle Donator-Teilchen oxidiert wurden. Weitere Veränderungen in der Neugestaltung waren einerseits, dass die oxidierten Donator-Teilchen zwar absinken, aber sich dennoch während der Animation leicht hin- und herbewegen. Andererseits werden die Akzeptor-Teilchen als Bestandteil des

Reaktionsraums dargestellt, da sie für die Animation der Stromstärkemessung und auch für das Aufstellen einer Reaktionsgleichung benötigt werden. Die Animation endet mit der Einblendung „Versuch gestoppt“, um das Ende der Animation kenntlich zu machen.

Für die Darstellung des Hopping-Prozesses sollte die Entstehung von Elektron-Loch-Paaren und der anschließende Ladungstransfer im Halbleiter auf der Teilchenebene animiert werden. Zunächst wird die Belichtung mit UV-Licht so dargestellt, dass der oben genannte gewellte Pfeil auf ein einzelnes Titandioxid-Korn trifft. Von diesem aus geht ein angeregtes Elektron zum benachbarten Korn über, während ein Loch im Korn zurückbleibt. Aus einem weiteren benachbarten Titandioxid-Korn wandert ein weiteres Elektron zum Loch und stopft dieses. Zurück bleibt wiederum ein Loch, das von einem anderen Elektron aus einem benachbarten Titandioxid-Korn gestopft wird. Dieser Hopping-Prozess findet solange statt, bis das Loch, das sich am Rand der Titandioxid-Schicht befindet, durch ein Elektron eines Donator-Teilchens aus der Elektrolytlösung gestopft wird. Das oxidierte Donator-Teilchen sinkt anschließend zum Boden des Reaktionsraums ab. Gleichzeitig geht das angeregte Elektron in den äußeren Stromkreis über. Für die Stromstärkemessung (Abb. 146) wird wie in der Vorgängerversion kein Multimeter, sondern ein Propeller als Verbraucher mit geringem Innenwiderstand dazwischengeschaltet. Das angeregte Elektron wandert dann über den Verbraucher, was zu einer vollständigen Drehung des Propellers führt, zur Gegenelektrode. Diese Darstellung ist für eine höhere Anschaulichkeit stark vereinfacht worden. An der Gegenelektrode wird das Elektron von einem Akzeptor-Teilchen aufgenommen, das als reduziertes Teilchen auf den Boden absinkt. Auch wenn das Titandioxid nach dem Prozess regeneriert vorliegt, enden die Prozesse, wenn der Opferdonor aufgebraucht wird. So werden insgesamt drei Donator-Teilchen oxidiert sowie drei Akzeptor-Teilchen reduziert und der Versuch danach gestoppt.

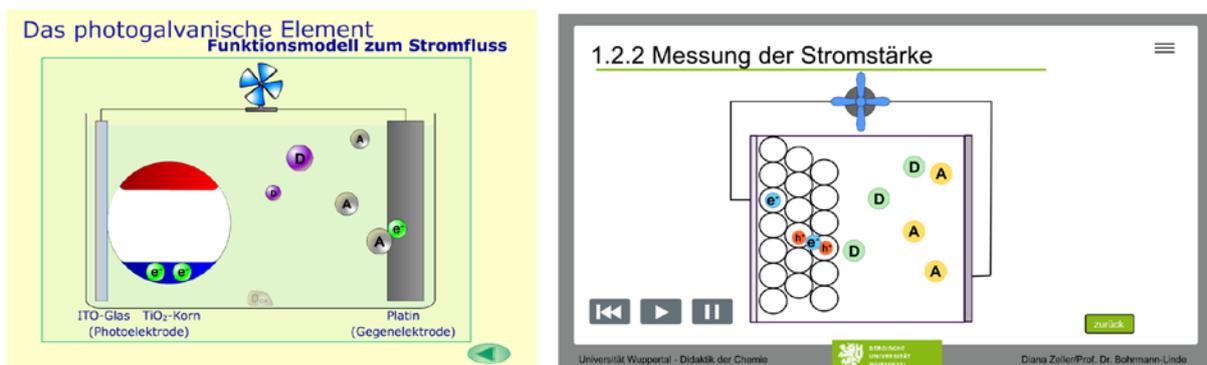


Abbildung 146: Die Messung der Stromstärke (links: die Vorgängerversion von Bohrmann-Linde, rechts: die neugestaltete Version auf der Teilchenebene).

# 7. Schülerprojekt ALSO-TiO<sub>2</sub>

---

In diesem Kapitel wird das vom FCI geförderte Mentoring-Projekt „ALSO TiO<sub>2</sub> – Alternative Solarzellen mit Titandioxid“ vorgestellt, das über zwei Laufzeiten in Kooperation mit dem Kepler-Gymnasium Tübingen unter der Leitung von Frau Prof. Bohrmann-Linde durchgeführt und im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit begleitet wurde. In diesem Projekt setzten sich Schüler\*innen der Sekundarstufe II sowie Lehramtsstudierende der Chemie mit dem Energiebegriff auseinander. Im Fokus des Projekts stand die Erschließung des zukunftssträchtigen Themas Solarzellen, beispielhaft an den alternativen Solarzellen mit Titandioxid. Die Durchführung des Schülerprojekts ermöglichte in Hinblick auf die für das didaktische Kofferset optimierten Experimente sowie entwickelten Materialien ein Feedback von den teilnehmenden Schüler\*innen. Bei den Teilnehmenden handelt es sich um Schüler\*innen zwischen 15 und 18 Jahren aus der Sekundarstufe II. Durch einen aufgrund der Rückmeldungen einsetzenden iterativen Prozess konnten mehrere Optimierungs- und Erprobungsphasen erfolgen. Im ersten Abschnitt des Kapitels (Kap. 7.1) werden die zwei Laufjahre des Schülerprojekts detailliert vorgestellt, indem zunächst die Ziele, das Projektdesign und anschließend ausgewählte Ergebnisse der Micro-Teaching-Teams vorgestellt werden (Kap. 7.2 + 7.3). Das Schülerprojekt ALSO-TiO<sub>2</sub> wurde umfangreich durch fünf Fragebögen evaluiert, dessen Ergebnisse im zweiten Abschnitt (Kap. 7.4) in Auswahl vorgestellt werden soll. Dabei liegt der Schwerpunkt der Evaluation einerseits auf dem Vorwissen der Schüler\*innen zum Energiebegriff, zu Solarzellen im Allgemeinen und zu dem Themenkomplex Halbleiter. Andererseits wird ausgeführt, wie sich die Experimentierkompetenzen während der Laufzeit des Projekts entwickelt haben und inwiefern mit dem Projekt eine Studien- oder Berufsorientierung ermöglicht werden konnte.<sup>45</sup>

## 7.1 Ziele des Projekts

Zentrales Ziel des Projekts war zunächst, dass sich die Teilnehmenden mit den Themen Nachhaltigkeit, Energie und Nutzung von Lichtenergie vertieft auseinandersetzen. Dabei soll für Schüler\*innen und Lehramtsstudierende eine forschende Auseinandersetzung mit den fachlichen Inhalten erfolgen. Deshalb treten sie im Laufe des Projekts in einen Forschungsprozess in Kooperation mit verschiedenen Akteuren der Universität ein. Des Weiteren war ein Ziel, dass ein wissenschaftspropädeutisches Arbeiten ermöglicht wird. Dazu sollten die Experimentier- und Recherchefähigkeiten der Schüler\*innen verbessert werden. Auch die Förderung der kommunikativen Kompetenzen war ein Anliegen, wie das Interesse an Chemie sowie anderen Naturwissenschaften zu wecken. Letztlich sollte mit dem Projekt den Schüler\*innen ein Blick in das Arbeiten in der Forschung gewährt werden, der ihnen mögliche Studien- und Berufsperspektiven im Fach Chemie oder in benachbarten Fächern aufzeigt.

---

<sup>45</sup> Inhaltliche Teilaspekte dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht [267].

## 7.2 Projektdesign

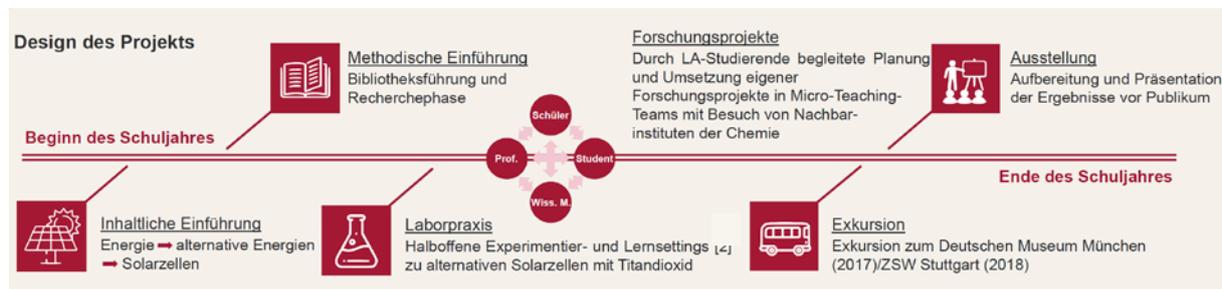


Abbildung 147: Das Projektdesign des Schülerprojekts ALSO-TiO<sub>2</sub>.

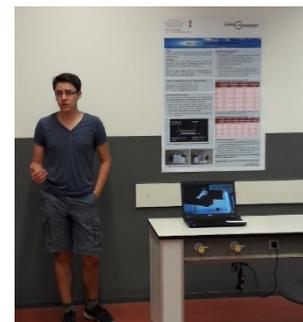
Das Projektdesign orientiert sich an den typischen Phasen des naturwissenschaftlichen Forschungsprozesses: Recherche, Entwicklung einer Fragestellung, die Durchführung von eigenen Forschungsprojekten und die anschließende Präsentation der Ergebnisse vor einem Publikum. Die einzelnen Abschnitte der Projektlaufzeit sind in Abb. 147 zusammengefasst. Dabei war als Laufzeit ein gesamtes Schuljahr vorgegeben. Das Projekt beinhaltete drei aufeinander aufbauende Phasen: Eine Einführungs-, eine Forschungs- und eine Präsentationsphase. In der Einführungsphase erhalten die Schüler\*innen eine inhaltliche und eine methodische Einführung. Die erste Phase begann mit Vorträgen und gemeinsamen Diskussionen zum Energiebegriff und zu der „Wertigkeit“ verschiedener Energiequellen. Dabei setzten sich die Schüler\*innen insbesondere mit Solarzellen als alternative Energiequellen sowie deren Ökobilanz bei Herstellung und Recycling auseinander. Für die Stärkung der Recherchefähigkeiten verschaffte danach eine Mitarbeiterin der Universitätsbibliothek den Teilnehmer\*innen einen Überblick die Nutzung des Bibliotheksystems und über die in den Naturwissenschaften gängigen Datenbanken. Für die anschließende Laborpraxis wurden halboffene Experimentier- und Lernsettings gestaltet, in denen bereits bestehende Experimente zu alternativen Solarzellen mit Titandioxid durchgeführt wurden. Beginnend mit Versuchen zur Leitfähigkeit von Metallen, Halbleitern und Lösungen wurde der Mehrschritt von der photogalvanischen Zelle bis hin zur photosensibilisierten Zelle des Moduls ALSO-TiO<sub>2</sub> durchgeführt. Dem didaktischen Modul folgend sollte durch eine zunehmend offenere Formulierung der Durchführung eine Förderung der Experimentierfähigkeiten und des selbstständigen Arbeitens erfolgen. Die Experimentiersequenzen wurden zum Schluss nicht mehr angeleitet, sodass anhand der Bereitstellung von Materialien die Schülergruppen eigene Versuchsplanungen vornehmen mussten. Beim Experimentieren entwickelten die Schüler\*innen bereits eigene Fragestellungen, denen sie in der zweiten Phase zusammen mit den betreuenden Lehramtsstudierenden in sogenannten Micro-Teaching-Teams nachgehen konnten.

In der zweiten Phase begann für die Schülergruppen die Arbeit an den eigenen Forschungsprojekten. Aus den eigenen Fragestellungen wurden in den Micro-Teaching-Teams in Absprache mit der betreuenden Doktorandin und Professorin Hypothesen entwickelt, die in Messreihen experimentell überprüfbar waren. Die Micro-Teaching-Teams bestanden durchschnittlich aus drei bis vier Schüler\*innen und einem Lehramtsstudierenden des Fachs Chemie. Die Durchführung von Messreihen im Labor wurde in Rücksprache selbstständig umgesetzt. Da die Photochemie im Lehramtsstudium an der Universität Tübingen nur in einem geringen Anteil integriert ist, mussten sich auch die Studierenden, unterstützt durch die Didaktik der Chemie, in das ihnen unbekannte Thema einarbeiten, um die Schülergruppen anleiten und unterstützen zu können. Dabei hatten sie die Aufgabe, die Labortage in der Forschungsphase vorzubereiten, und bekamen ein direktes Feedback von den

betreuten Schüler\*innen [235]. Die Lehramtsstudierenden spiegelten uns am Ende des Projekts wider, dass die Arbeit in den Micro-Teaching-Teams eine bereichernde Erfahrung war. Einerseits galt es, Schüler\*innen zum Arbeiten an eigenen Forschungsfragen und sie trotz Rückschläge zum Weiterforschen zu motivieren. Andererseits konnten durch die enge Zusammenarbeit praktische Erfahrungen gesammelt werden, die sich als wertvolle Erfahrung für die zukünftige Ausübung des Lehrerberufs gestaltet. So soll an dieser Stelle als Konsequenz für die Hochschullehre festgehalten werden, dass der Kontakt zwischen Lehramtsstudierenden und Schüler\*innen als Bestandteil der universitären Ausbildung fest integriert werden sollte. Die Theorie-Praxis-Verzahnung und die daraus resultierende Reflektion können somit schon in der ersten Ausbildungsphase einen entscheidenden Entwicklungsbeitrag leisten.

Sobald die Gruppen ihre Versuchsplanung eingereicht hatten, konnten sie selbstständig experimentieren. Aufgrund der Unterstützung durch wissenschaftliche Mitarbeiter\*innen aus den fachwissenschaftlichen Instituten hatten die Micro-Teaching-Teams die Möglichkeit, schulunübliche Messgeräte wie das Rasterelektronenmikroskop oder das UV/VIS-Spektrometer für weitere Untersuchungen kennenzulernen. Zum einen ermöglichte der Kontakt zu den wissenschaftlichen Mitarbeiter\*innen den Teilnehmenden einen Blick in die Forschungsbereiche des jeweiligen Arbeitskreises, zum anderen konnten an die Praktiker\*innen auch Fragen zu fachlichen Hintergründen sowie beruflichen Aspekte gestellt werden.

In der letzten Phase des Projekts war in beiden Jahren eine Exkursion vorgesehen: Im ersten Jahr zum Deutschen Museum München, im zweiten Jahr zum Zentrum für Solar- und Wasserstofftechnologie (ZSW) in Stuttgart. Das Ziel war es, einen fachlichen Austausch zum Thema „Nachhaltige Energie“ zu ermöglichen sowie Ideen für die Aufbereitung und Präsentation der eigenen Forschungsergebnisse für eine interessierte Öffentlichkeit zu sammeln. Im ersten Jahr präsentierten die Schüler\*innen mittels selbst erstellter Poster und Exponate ihre Ergebnisse im Rahmen einer mehrtägigen Ausstellung an der Schule, siehe Abb. 148. Das Publikum bestand aus Lehrkräften, Mitschüler\*innen und Eltern, die sich die Ausstellung im Rahmen des Schulfests anschauten. Im zweiten Jahr stellten die Schülergruppen ihre Poster Lehramtsstudierenden des Fachs Chemie im Bachelor-Studiengang in Form eines Kurzvortrags vor. Während der beiden Laufzeiten entstanden insgesamt sieben Forschungsprojekte, von denen ausgewählte Ergebnisse im Folgenden ausführlicher vorgestellt werden sollen.



**Abbildung 148:** Ein Schüler präsentiert die Forschungsergebnisse seiner Gruppe anhand eines Posters.

## 7.3 Ausgewählte Ergebnisse

### 7.3.1 Ausgewählte Ergebnisse der Micro-Teaching-Teams: Laufzeit 2016/17

In der ersten Laufzeit (2016/17) wurden folgende Aspekte zu den alternativen Solarzellen mit Titandioxid näher untersucht: Ein Micro-Teaching-Team vermaß eine Auswahl an Lichtquellen mit einem Spektrometer und untersuchte diese in Messreihen durch den Vergleich von Zelleistungen der 1-Topfzelle. Ein weiteres Team variierte die Dicke der Titandioxid-Schicht auf den Photoelektroden, um möglicherweise höhere Zelleistungen zu erhalten. Das Ziel dieser Gruppe war, zu identifizieren, mit welcher Titandioxid-Sorten sich letztendlich die leistungsstärksten Zellen zusammensetzen lassen. Das dritte Team war auf der Suche nach alternativen Farbstoffen als Photosensibilisatoren für die

Titandioxid-Photoelektroden. In dieser Arbeit sollen die beiden Projekte, Photosensibilisierung und Vermessung von Lichtquellen, exemplarisch vorgestellt werden.



**Abbildung 149: Eine Photosensibilierungsreihe der Schüler-Gruppe.**

Im Schülerprojekt war von den Schüler\*innen die Photosensibilisierung der Titandioxid-Photoelektroden mithilfe einer Himbeersaft-Lösung durchgeführt worden. Bei der Vermessung der mit Himbeersaft sensibilisierten Photoelektroden konnten die Schüler\*innen feststellen, dass bereits nur wenige Minuten Bestrahlung mit weißem Licht zu einer Zersetzung der Farbstoffe auf der Photoelektrode führten. Aus diesem Grund entwickelten die Schüler\*innen die Fragestellung, inwiefern natürliche Farbstoffe aus Lebensmitteln als

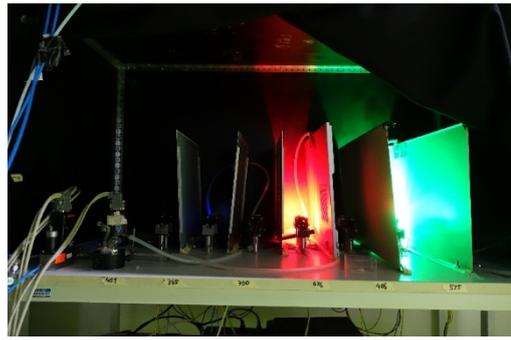
Photosensibilisatoren gefunden werden können, die bei Bestrahlung lichtstabiler als die im Himbeersaft enthaltenen Anthocyane sind und ebenso sensibilisieren. Dazu recherchierte die Gruppe im ersten Schritt nach Farbstoff-Molekülen, die die strukturellen Voraussetzungen für die Bindung auf der Titandioxid-Oberfläche erfüllen. Aus dem Theorieteil des Schülerprojekts wussten sie, dass für einen Einsatz als Photosensibilisator ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronen-System, das sich durch mesomere Grenzstrukturen über das ganze Molekül erstreckt, grundlegend ist. Des Weiteren suchten sie Farbstoffen deren Moleküle optimalerweise über benachbarte Hydroxy- oder Carboxy-Gruppen verfügen, sodass unter Abgabe von Wasser-Molekülen eine kovalente Bindung zwischen der Titandioxidoberfläche und dem Farbstoff aufgebaut werden kann. Aus der Recherche ergab sich eine Auswahl an zu untersuchenden Farbstoffen: Das Crocin des Safrans, das Betanin der Rote Beete und das Curcumin in Kurkuma. Diese sind als Schulchemikalien einsetzbar und besitzen die in Kap. 4.4 genannten Stoffeigenschaften, die als Voraussetzungen für den Einsatz in der Schule gelten. Ergänzend wurden die Lebensmittelfarbstoffe wie Brillianblau (E133) oder Lutein (E161b) sowie verschiedene eingefärbte Lebensmittel getestet, deren Farbstoffe im Wasser löslich sind, vgl. Abb. 149.

Zunächst wurde von den Gruppen qualitativ untersucht, inwiefern die Titandioxid-Photoelektroden durch die Farbstofflösungen eingefärbt werden konnten. So wurden wässrige Lösungen angesetzt, wobei das Kurkuma aufgrund seiner schlechten Wasserlöslichkeit in Ethanol gelöst wurde. Die im Vorfeld hergestellten Titandioxid-Photoelektroden wurden für fünf Minuten in die Lösungen getaucht, abgespült und mit einem Föhn auf Kaltstufe getrocknet. Eine deutliche Einfärbung der Titandioxidschicht nach dem Abwaschen zeigte sich insbesondere bei der Kurkumin- und Crocin-Lösung (Abb. 150). Im Anschluss daran wurden die verschiedenen photosensibilisierten Photoelektroden in Messreihen im Aufbau der Kompaktzelle unter Bestrahlung mit Lichtfarben des sichtbaren Lichts (rot, grün, blau und weiß) vermessen. Der Farbstoff Crocin erzielte mit weißem Licht sogar höhere Spannungen als Photoelektroden, die mit Himbeersaft sensibilisiert worden waren. Auf den interessanten Ergebnissen der Schüler\*innen aufbauend, sind im Rahmen dieser Promotionsarbeit weitere Untersuchungen zum Farbstoff Crocin vorgenommen worden (Kap. 4.4.2.1).



**Abbildung 150: Die eingefärbten Photoelektroden nach der Photosensibilisierung.**

Eine zweite Schülergruppe machte sich zum Ziel, für den Einsatz im Schulunterricht kostengünstige und leicht handhabbare UV-Taschenlampen zu finden, die sich für Intervallbestrahlung der unsensibilisierten photogalvanischen Zellen eignen. Im Handel erwerbbar UV-Taschenlampen weichen in Intensität und dem emittierten Wellenlängenbereich häufig von Herstellerangaben ab. Aus diesem Grund überprüften die Schüler\*innen diese in ihren Untersuchungen anhand einer Auswahl an UV-Taschenlampen, die im Arbeitskreis vorrätig waren. Es wurden Spannungs- und Stromstärkemessungen bei Intervallbestrahlung in der 1-Topfzelle vorgenommen. Durch die Ergebnisse konnten sie feststellen, dass trotz gleicher Herstellerangaben zu gleicher Leistung und emittierten Wellenlängenbereichen sehr unterschiedliche Zelleistungen erzielt werden konnten. Um genauere Aussagen über den emittierten Wellenlängenbereich der Taschenlampen machen zu können, wurden sie mithilfe eines Spektrometers untersucht (Abb. 151). Die Messergebnisse der Schülergruppe wurden bereits in Kap. 4.2 ausführlich vorgestellt, sodass sie an dieser Stelle nicht noch einmal ausgeführt werden. Ein wichtiges Ergebnis der Untersuchungen war aber, dass letztlich aus der Auswahl nur die SDO-365 von SiDiOU-Group mit einem Emissionsmaximum bei 370 nm dem benötigten Wellenlängenbereich entsprach.



**Abbildung 151: Aufbau des Spektrometers (Ocean Optics, Maya2000 Pro).**

### **7.3.2 Ausgewählte Ergebnisse der Micro-Teaching-Teams: Laufzeit 2017/18**

In der zweiten Laufzeit (2017/18) entstanden in den Micro-Teaching-Teams folgende vier Forschungsprojekte: Aus Sonnencreme und Zahnpasta wurden die darin enthaltenen Titandioxid-Partikel extrahiert, die Titankationen nach der Vorschrift von Dege et al. nachgewiesen und dem erhaltenen Titandioxid-Pulver eine photogalvanische Kompaktzelle gebaut [54]. Die hergestellten Photoelektroden wurden anschließend in Kooperation mit dem Arbeitskreis Chassé unter dem Rasterelektronenmikroskop<sup>46</sup> betrachtet und ein EDX-Spektrum aufgenommen. Eine weitere Gruppe machte sich zur Aufgabe ein „Schlaues Haus“ zu basteln, an dem verschiedene Forschungsprojekte des Chemiedidaktik-Arbeitskreises Bohrmann-Linde demonstriert werden könnten. Beispielsweise konnte die Wärmedämmung des Hauses mit einer Wärmebildkamera sichtbar gemacht werden. Auch in der zweiten Runde des Schülerprojekts stand die Untersuchung geeigneter Farbstoffe für die Photosensibilisierung im Fokus. Ein Team entschied sich für die Suche nach Alltagsprodukten zur Sensibilisierung, während das andere sich für die Sensibilisierung mit Spinat- und Spirulina-Extrakten entschied. An dieser Stelle soll das Forschungsprojekt der letztgenannten Gruppe näher vorgestellt werden.

Wie bereits beschrieben, wurde Spinat als Naturstoff schon vielfältig in der Solarzellen-Forschung genutzt, um Titandioxid-Photoelektroden zu sensibilisieren (siehe Kap. 4.4). Ein Micro-Teaching-Team entwickelte durch eine Recherche zu dem Thema die Fragestellung, inwiefern die Extrakte von Spirulina und Spinat als Photosensibilisatoren genutzt werden könnten. Anhand der bereits im Vorfeld entwickelten Versuchsdurchführungen wurden Extrakte der beiden Naturstoffe mit Aceton und mit

<sup>46</sup> Detaillierte Angaben zum Rasterelektronenmikroskop, siehe Kap. 4.1.3.2.

Ethanol als Lösemittel hergestellt. Die Titandioxid-Photoelektroden wurden anschließend mit den grünen Extrakten photosensibilisiert (vgl. Anhang, S. 308). In einer Kompaktzelle verbaut, wurden die sensibilisierten Photoelektroden bei Intervallbestrahlung mit sichtbaren Lichtfarben vermessen. Verglichen wurden diese Ergebnisse mit den Werten einer weißen Titandioxid-Photoelektrode. Durch diesen Vergleich konnten die Schüler\*innen feststellen, dass beide Extrakte photosensibilisierend wirken. Um die absorbierten Wellenlängenbereiche der beiden Naturstoff-Extrakte genauer

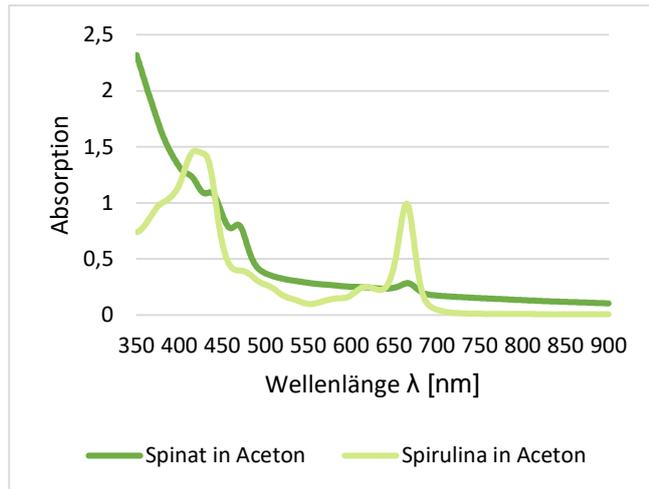


Abbildung 152: Absorptionskurven von Spinat- und Spirulina-Extrakten mit Aceton als Lösemittel (UV/VIS-Spektrometer, Jasco V730).

bestimmen zu können, wurde das Micro-Teaching-Team durch Mitarbeiter der physikalischen Chemie bei der Aufnahme von Absorptionsspektren an einem UV/VIS-Spektrometer unterstützt. Anhand der Absorptionsspektren konnten die Schüler\*innen Unterschiede zwischen den beiden Extrakten ableiten. Zwar absorbieren beide rotes und blaues Licht, doch ist der Kurvenverlauf des Spirulina-Extrakts mit seiner „Grün-Lücke“ für Chlorophyll-Farbstoffe charakteristisch (Abb. 152). Im Spinat-Extrakt hingegen, so die Hypothese der Schüler\*innen, wirken neben den Chlorophyllen weitere in der Lösung vorhandene Farbstoffe absorbierend. Diese Hypothese konnte durch die vorliegende Promotionsarbeit verifiziert werden (Kap. 4.4.2.3).

## 7.4 Evaluation des Schülerprojekts

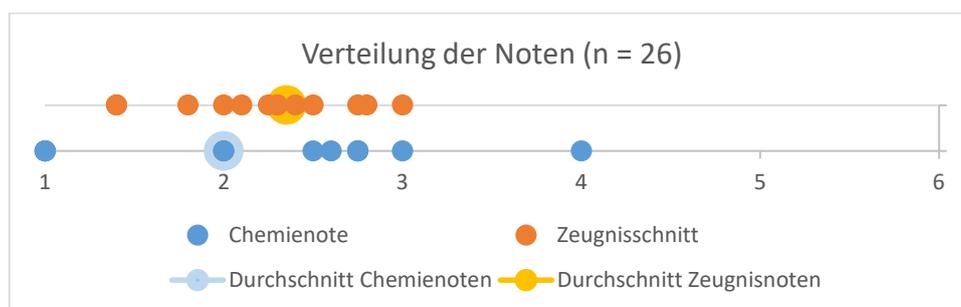
Eine Evaluation des Projekts wurde durch vier Fragebögen im Verlauf der ersten Phase und einen am Ende der Laufzeit durchgeführt. Der Stichprobenumfang der ersten Laufzeit des Projekts ALSO-TiO<sub>2</sub> 2016/2017 war n = 13 mit drei Schülerinnen und zehn Schülern. In der zweiten Laufzeit 2017/18 nahmen drei Schülerinnen und zehn Schüler teil, sodass der Stichprobenumfang n = 13 betrug. Der Gesamtumfang beträgt somit 26 Teilnehmenden zu Beginn des Projekts, wobei nur n = 22 an der Endumfrage teilnahmen. Diese Stichprobe ist für eine quantitative Studie vergleichsweise klein. Trotz der fakultativen Teilnahme, den infrastrukturellen Bedingungen, der langen Laufzeit und der Abiturphase war sie erstaunlich groß. Mit der Evaluation sollten die Zielsetzungen des Projekts wie ein möglicher Wissens- oder Kompetenzerwerb mit Laufzeit des Projekts überprüft werden. Aus diesem Grund war zu Beginn der Laufzeit die Erfassung des Vorwissens der Schüler\*innen zum Energiebegriff, zu Solarzellen und zu Halbleitern entscheidend. Am Ende des Projekts wurde der Kompetenzerwerb auf fachlicher Ebene zum Thema Solarzellen sowie auf experimenteller Ebene mit dem abschließenden Fragebogen erfasst. Gleichzeitig sollte ermittelt werden, inwiefern durch das Schülerprojekt eine Studien- und Berufsorientierung erfolgt war.

Die eingesetzten Fragebögen werden kurz zusammengefasst, wobei diejenigen fettgedruckt sind, deren Ergebnisse in Auswahl in dieser Promotionsarbeit vorgestellt werden.

- **Fragebogen I:** Persönlicher Hintergrund, 25 Items (22 Likert-Typ, 3 Freifelder)
- **Fragebogen II:** Vorwissen – allgemein (z.B. Energiebegriff, Nachhaltigkeit etc.), 9 Items (8 Freifelder, 1 Mindmap)
- **Fragebogen III:** Vorwissen – Ladungsträger, 6 Items, (4 Freifelder, 1 Zeichenfeld, 1 Item vom Likert-Typ)
- **Fragebogen IV:** Experimentierkompetenz, 28 Items (27 Likert-Typ, 1 Freifeld)
- **Fragebogen V:** Kompetenzerwerb (z.B. Experimentierkompetenz), 20 Items (17 Likert-Typ, 1 Mindmap, 2 Freifelder)

#### 7.4.1 Fragebogen I: Persönlicher Hintergrund

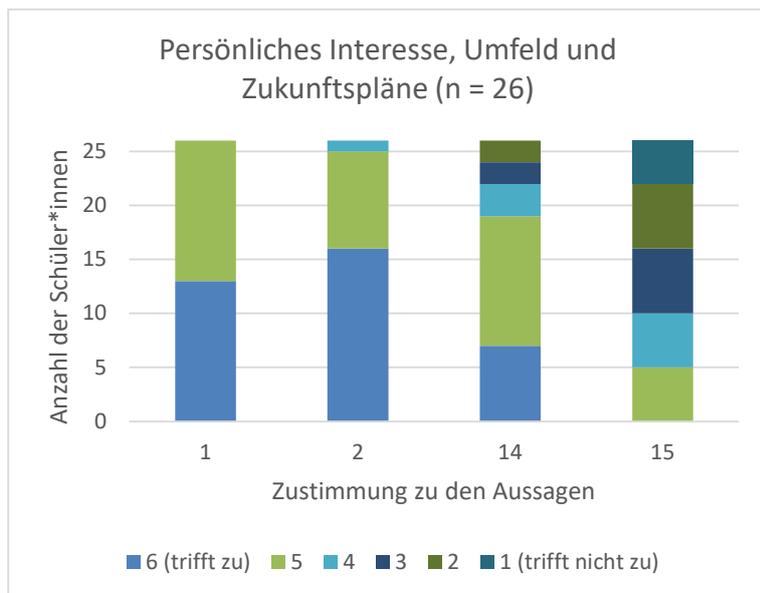
In Fragebogen I wurde der persönliche Hintergrund der Teilnehmenden ermittelt. In Form von Items im Likert-Typ wurden einerseits das persönliche Interesse, Umfeld und Zukunftspläne befragt sowie andererseits die Gründe für die Teilnahme am Projekt evaluiert. Anschließend sollten die Schüler\*innen ihre letzte Chemienote nennen, den Notendurchschnitt des letzten Zeugnisses und ein eventuell geplantes Studienfach. Zunächst soll die Verteilung der Noten, Chemienote und Durchschnitt der Zeugnisnoten vorgestellt werden.



**Graphik 35:** Die Verteilung der genannten Noten beider Laufzeiten für die letzte Chemienote und dem letzten Zeugnischnitt sowie deren Durchschnittswerte.

Die Verteilung der Noten, siehe Graph. 35, zeigt, dass die Teilnehmenden im Durchschnitt gute Leistungen im Fach Chemie erbringen. Insgesamt bewegt sich der Durchschnitt beider Laufzeiten bei 2,09 als Note für das Fach Chemie. Der durchschnittliche Zeugnischnitt beider Laufzeiten ist mit 2,34 ebenso im unteren guten Bereich. Die Durchschnittsnote der beiden Kohorten unterscheiden sich allerdings voneinander: Während in der ersten Laufzeit die durchschnittliche Chemienote mit 2,18 schlechter war als bei der Gruppe der zweiten Laufzeit (2,0), hatte die erste Gruppe mit 2,23 einen besseren Durchschnitt im Zeugnis als die der zweiten Laufzeit (2,44). Letztlich zeigt sich in der Verteilung des Zeugnischnitts, dass es sich bei den Teilnehmenden nicht um leistungsschwache, sondern in der Regel um leistungsstarke Schüler\*innen handelt.

Inwiefern die Schüler\*innen auch ein persönliches Interesse an den Naturwissenschaften und insbesondere an Chemie haben, wurde in den Fragebögen anhand von Items im Likert-Typ erfragt. Es wurden von 15 Items vier ausgewählt, die in Hinblick auf ein persönliches Interesse an den Fächern ausgewertet werden sollen. Neben diesen können Aussagen über die Zukunftspläne der Schüler\*innen getroffen werden sowie über das Interesse an einem Studium eines naturwissenschaftlichen Fachs. In Graph. 36 ist die Auswahl der vier Items als Balkendiagramm dargestellt, wobei die Antworten der Teilnehmenden als absolute Nennungen mit einer Gesamtzahl von insgesamt 26 Personen angegeben sind.



**Persönliches Interesse, Umfeld und Zukunftspläne**

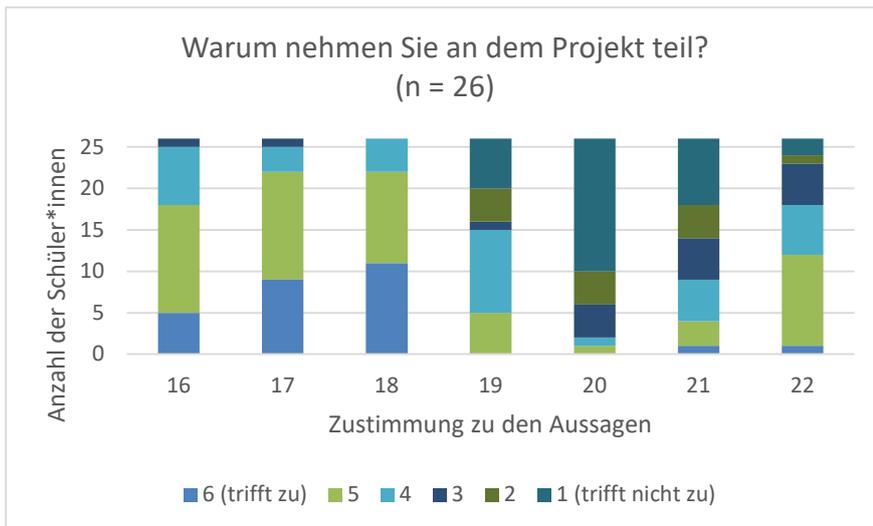
- 1 Ich mag das Fach Chemie.
- 2 Ich mag Naturwissenschaften.
- 14 Ich möchte ein naturwissenschaftliches Studium aufnehmen.
- 15 Ich möchte später einen naturwissenschaftlich geprägten Beruf ergreifen.

**Graphik 36: Ausgewählte Items des Themenfelds „Persönliches Interesse, Umfeld und Zukunftspläne“ im Likert-Typ.**

Die Nennungen zum ersten Item „*Ich mag das Fach Chemie*“ zeigen, dass die Aussage einer Zustimmung durch die gesamte Gruppe erfährt. 50% der Gruppe stimmen der Aussage voll zu und die anderen 50% geben 5 von 6 Punkten in der Zustimmung an. Ähnliche Aussagen werden von der Gruppe auch im zweiten Item „*Ich mag Naturwissenschaften*“ getroffen. 16 Teilnehmenden stimmen der Aussage voll zu, 9 weitere nennen als Antwort 5 Punkte sowie eine Person 4 von 6 Punkten. Insgesamt lässt sich daraus schließend, dass alle Schüler\*innen beider Laufzeiten an dem Fach Chemie und auch an Naturwissenschaften im Allgemeinen interessiert sind. In Hinblick auf eine geplante berufliche Zukunft differenzieren sich die Antworten stärker aus. Beim Item „*Ich möchte ein naturwissenschaftliches Studium aufnehmen*“ geben noch 22 Teilnehmende an, dass sie der Aussage zustimmen. Dabei stimmen bereits 7 Schüler\*innen der Aussage sogar vollständig zu. Beim nächsten Item „*Ich möchte später einen naturwissenschaftlich geprägten Beruf ergreifen*“ stimmen allerdings nur 10 Teilnehmende zu. Der Großteil der Schüler\*innen (72%) sprechen sich sogar gegen die Aussage aus. In Korrelation sind die beiden Items sehr interessant, denn obwohl eine Mehrheit der Schüler\*innen ein naturwissenschaftliches Studium ins Auge fasst, möchte wiederum eine Mehrheit anschließend keinen naturwissenschaftlichen Beruf ergreifen.

Ebenso wurde im Item „*Warum nehmen Sie an dem Projekt teil?*“ nach der Interessensverteilung und einer möglichen Studienperspektive gefragt. Die Vielfalt der genannten Studienfächer ist sehr hoch, wobei die meisten Fächer (69%) einen naturwissenschaftlichen oder naturwissenschaftsnahen Bereich wie Informatik, Ingenieurwesen oder Medizin bedienen. Die drei Studienfächer, die am häufigsten genannt werden, sind Physik mit acht Angaben, Informatik mit fünf und Chemie mit vier Angaben.

Eine wichtige Frage im Vorfeld des Schülerprojekts war es, aus welchen Gründen die Schüler\*innen an dem Schülerprojekt teilnehmen. Hierzu wurden sechs Items im Likert-Typ erstellt. Anhand der Aussagen, dargestellt im Balkendiagramm (Graph. 37), wird deutlich, dass die Motivation der Schüler\*innen zur Teilnahme vor allem aus dem Interesse am Thema Nachhaltigkeit und aus allgemeiner Neugier entsteht. Alle stimmen der Aussage zu, dass Sie sich wegen der Experimentierphasen zur Teilnahme entschlossen haben. Als weitere wichtige Motivation wurde die Suche nach einer Studienperspektive angegeben, denn dieser Aussage stimmten 18 Schüler\*innen zu.



### Warum nehmen Sie an dem Projekt teil?

- 16 aus Interesse am Thema Nachhaltigkeit
- 17 aus allgemeiner Neugierde
- 18 wegen der Experimentierphasen
- 19 wegen eines teilnehmenden Freundes / einer teilnehmenden Freundin
- 20 weil meine Eltern es möchten
- 21 wegen des Vermerks auf dem Zeugnis
- 22 weil ich nach einer möglichen Studienperspektive suche

Graphik 37: Items der Frage „Warum nehmen Sie am Projekt teil?“ im Likert-Typ.

## 7.4.2 Fragebogen II: Ermittlung des Vorwissens zu Energie und Energiequellen

In Fragebogen II erfolgte die Ermittlung des allgemeinen Vorwissens der Schüler\*innen zu den Themenbereichen Energie und Energiequellen sowie zu Nachhaltigkeit und nachhaltigem Handeln. Hierzu wurden Freifeld-Items verwendet, in denen beispielsweise die Begriffe „Energie“ oder „Nachhaltigkeit“ definiert werden sollten. Die Fragestellung für den Fragebogen war, welches Vorwissen bei den Schüler\*innen zum Energiebegriff und zur Solarzelle im Allgemeinen vorliegt und ob möglicherweise zu Beantwortung der Items auf Fehlvorstellungen zu diesen Aspekten zurückgegriffen wird. Die Hypothese ist, dass die Schüler\*innen zwar Aussagen zum Themenkomplex Energie treffen können, aber nur über wenig fachliches Wissen über die Solarzelle verfügen. Da eine vollständige Evaluation des Fragebogens im Rahmen der Promotion in Hinblick auf die Fragestellung der Arbeit nicht zielführend ist, werden nur zwei Items ausführlich vorgestellt. Im dritten Item sollten die Schüler\*innen den Begriff Energie definieren, wobei ihnen außer diesem Arbeitsauftrag keine weiteren Vorgaben gemacht wurden. Dieses Item wird hier hervorgehoben, da der Energiebegriff und die Umwandlungen von Energieformen grundlegende Konzepte für das Verständnis von Solarzellen sind [268]. Der Energiebegriff ist für die Erschließung von chemischen Konzepten so zentral, dass er in zwei Basiskonzepten der nationalen Bildungsstandards für das Fach Chemie erwähnt wird [96]. Nach Rehm und Stäudel zählt die Energie auch zu den fünf Grundbegriffen für den Chemieunterricht, mit denen Phänomene und Zusammenhänge erläutert werden können [269]. Die Antworten der Schüler\*innen geben somit einen ersten Eindruck von dem Energiekonzept der Teilnehmenden sowie möglichen Fehlvorstellungen. Allgemeine Aussagen in Hinblick auf Energievorstellungen bei Schüler\*innen der Sekundarstufe II lassen sich aufgrund der geringen Stichprobengröße nicht treffen. Alle Aussagen werden somit nur bezogen auf die Teilnehmenden am Schülerprojekt geäußert.

In Tab. 56 sind die Aussagen mit der entsprechenden Anzahl an Nennungen vermerkt. Die Antwort, Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu verrichten, wurde in verschiedenen Varianten von den meisten Teilnehmenden genannt. Diese Definition von Energie ist auch in Schulbüchern für Chemie oder Physik am häufigsten vertreten und beschreibt diese fundamentale Größe anschaulich. Allerdings ist diese Definition aus der klassischen Mechanik entlehnt und nicht für alle Energieprozesse allgemeingültig.

Jedoch ist sie fachlich richtig und wird im Unterricht gerne übernommen, da diese Definition für die meisten Fälle Gültigkeit besitzt.

3. Definieren Sie „ENERGIE“.	Anzahl
Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu verrichten.	16
Energie kann weder vernichtet, noch gewonnen werden; es werden verschiedene Energieformen ineinander umgewandelt.	3
Energie beschreibt Kräfte, mit welchen sich Objekte bewegen und verformen lassen.	1
Energie wird in allen Bereichen des Lebens benötigt.	1
Energie ist nicht messbar, man kann nur die Auswirkungen detektieren.	1

Tabelle 56: Antworten der Schüler\*innen zum Freitext-Item „Definieren Sie „ENERGIE“. Es gab 2 Enthaltungen.

Ebenso völlig richtig ist die zweite Aussage, es werden verschiedene Energieformen ineinander umgewandelt, die auf den Energieerhaltungssatz zurückzuführen ist. Er wird von insgesamt drei Schüler\*innen genannt. Die Definition von Energie als Kräfte, mit welchen Objekten bewegt und verformt werden können, wird nur einmal genannt und ist in vielen Fällen nicht ausreichend. So trifft diese Definition bereits auf die chemischen Prozesse in der Solarzelle nicht zu, sodass für die durchgeführten Versuche eine andere benötigt wird. Die beiden anderen Antworten wurden von jeweils einem Teilnehmenden genannt. Sie sind fachinhaltlich nicht falsch, bilden aber den Begriff „Energie“ nicht annähernd vollständig ab. Doch insgesamt zeigt sich, dass bei den Teilnehmenden des Projekts insgesamt keine gravierende Fehlvorstellungen zur „Energie“ vorliegen. Da es sich bei der Gruppe um ausgewählte naturwissenschaftlich interessierte Schüler\*innen handelt, könnte erklären, weshalb bei dieser Stichprobe keine fachlich falschen Definitionen zum Energiebegriff vorliegen. Mit dem Item zur Definition von Energie wurden vom Arbeitskreis Bohrmann-Linde nicht nur die Teilnehmenden des Schülerprojekts, sondern zahlreiche andere Kohorten wie Lehramtsstudierende verschiedener Schulformen, Schüler\*innen verschiedener Altersstufen und auch deren Eltern befragt. Aus den Ergebnissen dieser Befragungen muss auch bei den Schüler\*innen des Projekts die Frage gestellt werden, inwiefern die Konzepte zum Energiebegriff verankert sind und auch sinnvoll angewendet werden können, oder ob die Antworten zu diesem Item nur durch Rückgriff auf die auswendig gelernte Definition zur Energie erfolgte.

Ø Anzahl Items		Ø Anzahl Fachbegriffe	
vorher	nachher	vorher	nachher
5,7	9,4	2,65	5,65

Tabelle 57: Zusammenfassung des Mindmap-Items „Erstellen Sie eine Mindmap zum Thema SOLARZELLEN.“, Durchschnitt beider Laufjahre, vorher: Fragebogen II, nachher: Fragebogen V.

In einem weiteren Item „Erstellen Sie eine Mindmap zum Thema SOLARZELLEN.“ sollten Schüler\*innen zur Ermittlung von Präkonzepten eine Mindmap mit dem Überbegriff „Solarzellen“ anfertigen [270]. Der Begriff Solarzellen war mit einem Kreis in dem Freifeld vorgegeben und sollte dann durch alle dazu assoziierten Begriffe verknüpft werden. Die Ergebnisse der beiden Laufzeiten sind in Tab. 57 zusammengefasst. Die genannten Begriffe wurden für die Erfassung des Vorwissens in „Items“ und „Fachbegriffe“ unterschieden sowie jeweils der Durchschnittswert der Nennungen für vor und nach der Laufzeit des Projekts ermittelt. In beiden Laufzeiten offenbarte die Anzahl der genannten Items und Fachbegriffe zu Beginn des Projekts ein eher globales Grundwissen mit nur geringen Kenntnissen über Materialien und die Funktionsweise einer Solarzelle. So bestätigte sich die oben genannte Hypothese, dass nur ein geringes Allgemeinwissen bei den Teilnehmenden zu der Solarzelle vorliegt. Die Mindmaps eines Schülers aus dem ersten Laufjahr 2016/17 in Abb. 153 sind an dieser Stelle

exemplarisch gewählt. Als Vorwissen zu Solarzellen zeigt die ausgewählte Mindmap, dass bereits der Halbleiter Silicium als Bestandteil der „klassischen“ Solarzellen genannt wird. Als weiterer Fachbegriff wäre „erneuerbare Energien“ zu werten, der in vielen Schulbüchern (vgl. Kap. 3.3.2) als solcher verwendet wird. Allerdings ist die Begrifflichkeit „erneuerbar“ falsch, da sie dem Energieerhaltungssatz widerspricht und somit eine Fehlvorstellung gegenüber der Verwertbarkeit von Energie(n) suggeriert. Mit einem Blick auf die Mindmap, die nach der Laufzeit umgesetzt wurde, zeigt sich, dass der Begriff erneuerbare Energien durch die fachlich passendere Bezeichnung alternative Energien abgelöst wurde. Auch wurden von dem Schüler deutlich mehr Fachbegriffe wie Elektron-Loch-Paar, Valenz-/Leitungsband und Bandlücke genannt, die in einem Kontext zu Solarzelle stehen. Insgesamt ergab der Vergleich der Mindmaps in beiden Laufzeiten, dass sich die Anzahl an Items und Fachbegriffen verdoppelt hat. Jedoch lassen sich aus der Untersuchung keine genaueren Aussagen darüber treffen, ob die Begriffe auch in einen richtigen Kontext gesetzt und fachlich angewandt werden können.

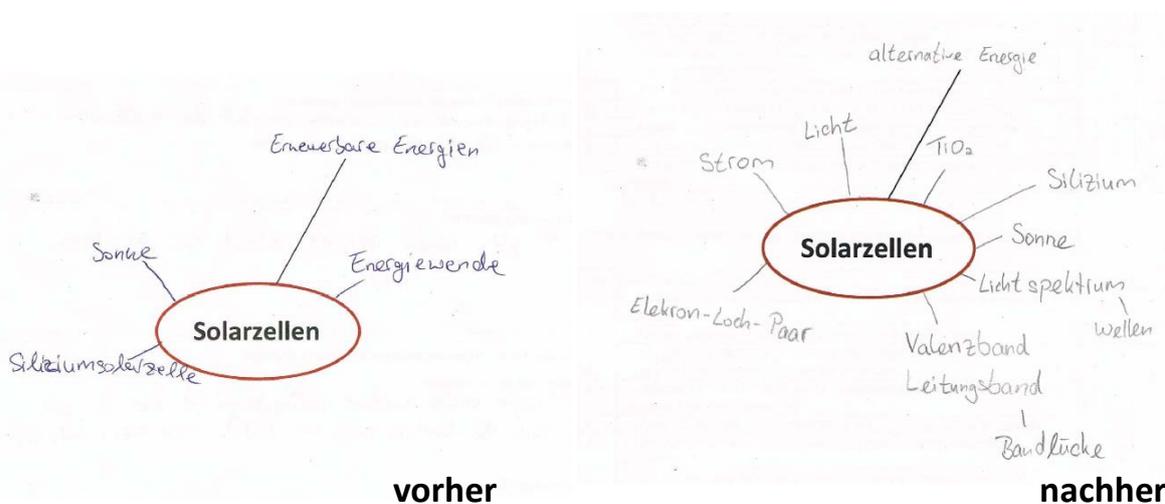


Abbildung 153: Vergleich der Mindmaps eines Schülers zum Thema Solarzelle.

### 7.4.3 Fragebogen III: Ermittlung des Vorwissens zu Ladungsträgern

Im dritten Fragebogen wurde das Vorwissen zu Ladungsträgern mit dem Schwerpunkt auf die Stoffgruppe Halbleiter erfragt. Das Wissen um Ladungsträger ist eine Grundlage für das Erschließen der ablaufenden Prozesse in den Solarzellen mit Titandioxid. Die Fragestellung für den Fragebogen war, welches Vorwissen bei den Teilnehmenden zum Thema Halbleiter und ihren Ladungsträgern vorliegt und inwiefern diese Stoffgruppe von Metallen und Lösungen abgegrenzt werden kann. Die Hypothese ist, dass die Schüler\*innen Schwierigkeiten haben, Ladungsträger den Stoffgruppen zuzuordnen und die Unterschiede zwischen ihnen zu beschreiben. Wie bereits in Kapitel 3.3.1 erwähnt, sind Halbleiter kein obligatorisches Thema im Lehrplan des Fachs Chemie, sodass in der Regel fachliche Kenntnisse nur über den Physik- oder NwT-Unterricht der Sekundarstufe I vorliegen könnten. Die Ladungsträger des Halbleiters, Elektron-Loch-Paare, unterscheiden sich von den aus dem Chemieunterricht bekannten Ladungsträgern der Metalle oder Salzlösungen. Ionen- und Elektronenwanderung ermöglichen die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie in der galvanischen Zelle. Auch wenn die galvanische Zelle ein klassisches Thema im Schulcurriculum des Fachs Chemie ist, hatten die teilnehmenden Schüler\*innen mit zwei Ausnahmen das Thema Elektrochemie noch nicht in der Schule.

Das erste Item des Fragebogens III erfragte mit einem Textfeld folgenden Aspekt: „1. Erklären Sie in 1-2 Sätzen, was Sie unter einem Halbleiter verstehen.“ Die Antworten der Schüler\*innen aus der ersten Runde **2016/17** sind unten aufgelistet:

1. Leitet nur unter gewissen Umständen
2. Leitet nur unter bestimmten Bedingungen, z.B. bei Energiezufuhr, steigende Temperatur, Licht
3. Stoffe, die normalerweise nicht leiten, nur unter Energiezufuhr
4. Leiter, die die elektrische Ladung nur in eine Richtung durchlassen und nur bei speziellen Bedingungen wie z.B. Energiezufuhr oder Ladungszufuhr leiten
5. Leitet nur die Hälfte weiter

Dabei ist auffällig, dass sieben Schüler\*innen der Stichprobe als Antwort 1. angegeben haben, „Leitet unter gewissen Umständen“. Aus dieser Aussage lässt sich eine gewisse Unsicherheit herauslesen, die gestellte Aufgabe zu beantworten. Sie ist fachlich nicht falsch, reicht aber auch nicht aus, um Halbleiter und ihre Eigenschaften zu kategorisieren sowie von anderen Stoffgruppen abzugrenzen. Die zweite Aussage „normalerweise nicht leiten(d)“ reicht ebenso nicht aus, um den Halbleiter von den anderen Stoffgruppen abzugrenzen, da die Bedingungen nicht näher definiert werden und nicht deutlich wird, was „normal“ aus Sicht des Teilnehmenden bedeutet. Antworten 4 und 5, jeweils einmal genannt, sind fachlich falsch. Insgesamt haben zwei Teilnehmende keine Antwort abgegeben.

Die Schüler\*innen der zweiten Laufzeit **2017/18** haben das Item mit folgenden Aussagen beantwortet.

1. Leiter, der aus zwei verschiedenen dotierten Metallen zusammengesetzt ist
2. Stoffe, die nur unter Energiezufuhr leiten
3. Leiter, die nur in eine Richtung den Strom leiten
4. Stoffe, die nur unter bestimmten Bedingungen leiten

Fünf der Befragten haben Antwort 1, „Leiter aus zwei verschieden dotierten Metallen“ angegeben. Bei dieser Antwort ist auffällig, dass an dieser Stelle zwar der Fachbegriff „Dotierung“ genannt wird, der im Zusammenhang Solarzelle oder Halbleitertechnologie im Schulunterricht gefallen sein könnte. Dennoch ist der Fachbegriff falsch angewendet. Mit dieser Antwort werden Halbleiter als Metalle beschrieben, die verschieden dotiert und dann zusammengesetzt wurden. Hier scheint ein Fehlkonzept vorzuliegen, sodass die Befragten Halbleiter nicht als eigene Stoffklasse in Abgrenzung zu Leitern wie Metallen identifizieren. Zwei weitere Schüler\*innen gaben Antwort 2 an: „Stoffe, die nur unter Energiezufuhr leiten“. Diese Aussage ist fachlich richtig. Die beiden anderen Antworten sind jeweils einzeln genannt worden. „Stoff, der nur unter bestimmten Bedingungen leitet“ ist fachlich ebenso richtig, auch wenn die Bedingungen spezifiziert werden müssten. Antwort 3 ist fachlich falsch. Zwei Befragte beantworteten die Aufgabe nicht.

Das zweite Item war eine Tabelle mit Text- und Zeichenfeldern. „2. Nennen Sie die Ladungsträger in den folgenden Materialklassen und zeichnen Sie die Ladungsträger in einer Stoffportion der Materialklasse.“ Da im Vorfeld zu möglichen Antworten keine Kategorienbildung vorgenommen werden konnte, wurde eine induktive Kategorienentwicklung durchgeführt, orientiert an einem systematischen Reduktionsprozess. Hierfür wurden erst beim Betrachten der Zeichnungen Kategorien gebildet, in die die Einzelaussagen verbal sprachlich abstrahiert wurden. Da in dieser Arbeit aber keine qualitative Inhaltsanalyse nach Mayring erfolgt, wird keine Codierung des Kategoriensystems

vorgenommen [271]. In Tab. 58 sind die Antworten der Schüler\*innen aus beiden Laufzeiten unterteilt in die drei Materialklassen als absolute Häufigkeiten zusammengefasst.

Materialklasse		Metall	Halbleiter	Salzlösung
	Kategorie $X_i$	absolute Häufigkeit $f_i$	absolute Häufigkeit $f_i$	absolute Häufigkeit $f_i$
Name der Ladungsträger	Elektronen	12	3	0
	Positron	0	1	0
	Ionen/Salze	0	0	10
	Wasserstoff	0	0	1
	keine	1	8	2
Zeichnungen	Hopping	1	1	0
	negativ (-)	7	1	0
	positiv (+)	0	1	0
	negativ/pos.	0	0	6
	keine	5	10	7

**Tabelle 58:** In Kategorien gegliederte Nennungen und Zeichnungen der Schüler\*innen beider Laufzeiten zum Item „Nennen Sie die Ladungsträger in den folgenden Materialklassen und zeichnen Sie die Ladungsträger in einer Stoffportion der Materialklasse.“

Deutlich wird, dass die Ladungsträger in Metallen (Elektronen) und in Salzlösungen (Ionen) von circa 80% der Schüler\*innen richtig benannt werden können. Dagegen zeigt sich, dass bei der Nennung der Ladungsträger in Halbleitern eine große Unsicherheit herrscht. Durch keinen der Befragten werden Elektron-Loch-Paare als Ladungsträger im Halbleiter angegeben. 32% der Befragten ordnen dem Halbleiter Elektronen als Ladungsträger sowie 16% „Löcher“ zu. Die Mehrheit der Befragten mit 36% gaben allerdings keine Antwort auf die Aufgabe. Das fehlende Vorwissen zur Stoffgruppe der Halbleiter zeigt sich auch in den Zeichnungen der Ladungsträger in den Stoffportionen. Allgemein wurden von den meisten Schüler\*innen auch für die bekannteren Stoffgruppen Metall (60%) und Salzlösung (60%) keine Zeichnung umgesetzt wurden. Für den Halbleiter wurden sogar von 80% der Teilnehmer keine Zeichnung angefertigt. Immerhin haben drei Schüler\*innen versucht, einen Hopping-Prozess darzustellen.

Im dritten Item des Fragebogens III im Likert-Typ wurden die Teilnehmenden zu ihrem Vorwissen zur elektrischen Leitfähigkeit der drei Materialklassen Metalle, Halbleiter und Salzlösungen befragt: „3. Kreisen Sie ein, ob ein Vertreter der folgenden Materialklassen elektrisch leitfähig ist“. In einer Tabelle sollten die Teilnehmer\*innen (++,+,0,-,-) einkreisen, wie sie die Leitfähigkeit der Stoffportionen bei Raumtemperatur oder bei Energiezufuhr einschätzen. Die Ergebnisse der Befragten sind in Tab. 59 als absolute Zahlen dargestellt. Bei der Stoffklasse Metall sind sich 97% der Schüler\*innen fachlich richtig sicher, dass sie bei Raumtemperatur Strom leiten. Allerdings geben auch 67% fachlich falsch an, dass Metalle bei Energiezufuhr gut bis sehr gut leitfähig sind. Ungefähr ein Fünftel stimmt dieser Aussage wiederum nicht zu.

Bei der Stoffklasse Halbleiter ergibt sich aus den Antworten zur Leitfähigkeit bei Raumtemperatur kein eindeutiges Bild. Die Aussagen teilen sich beinahe gleichmäßig auf, sodass sie weder abgelehnt, noch ihr zugestimmt wird. Insgesamt stimmen dennoch mit drei Stimmen mehr Schüler\*innen der Aussage zu. Die Unsicherheiten in der Beantwortung der Aufgabe stimmt mit den Erkenntnissen aus den bereits

ausgewerteten Items überein. Die Schüler\*innen besitzen wahrscheinlich nur ein geringes Vorwissen zu Halbleitern und können somit auch keine Rückschlüsse zu der Leitfähigkeit treffen. Dennoch geben 83% fachlich richtig an, dass die Leitfähigkeit von Halbleitern zunimmt, wenn Energie zugeführt wird.

Metalle	++	+	0	-	--	Keine Angabe
leitfähig bei Raumtemperatur	17	6	1	0	0	0
leitfähig bei Energiezufuhr	14x	2	2	4	1	1

Halbleiter	++	+	0	-	--	Keine Angabe
leitfähig bei Raumtemperatur	5	7	3	7	2	0
leitfähig bei Energiezufuhr	15	5	1	1	0	2

Salzlösung	++	+	0	-	--	Keine Angabe
leitfähig bei Raumtemperatur	5	11	3	5	0	0
leitfähig bei Energiezufuhr	10	8	2	2	0	2

**Tabelle 59: Anzahl der Nennungen zum Item im Likert-Typ „Kreisen Sie ein, ob Vertreter der folgenden Materialklassen elektrisch leitfähig sind.“ aus beiden Laufzeiten.**

Bei der Materialklasse Salzlösung sind in den Antworten der Befragten wieder deutlichere Tendenzen erkennbar. Insgesamt geben 16 Schüler\*innen an, dass eine Leitfähigkeit bei Raumtemperatur besteht, auch wenn fünf die Aussage ablehnen. Auch zu der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur stimmen 18 Teilnehmende zu. Dass die meisten Schüler\*innen den richtigen Aussagen zustimmen, könnte daran liegen, dass die Salzlösung die Materialklasse ist, über die das meiste fachlich fundierte Vorwissen vorliegt. Möglicherweise sind im Chemieunterricht sogar Experimente mit der Leitfähigkeit von Salzlösungen im Rahmen der Sekundarstufe I durchgeführt wurde.

In Hinblick auf das Vorwissen zu den Materialklassen lässt sich zusammenfassend sagen, dass wahrscheinlich der Versuch zum Vergleich der Leitfähigkeiten verschiedener Stoffproben bei Raumtemperatur oder Energiezufuhr nicht im Unterricht durchgeführt wurde. So könnten insbesondere gegenüber Metallen (Leitfähigkeit bei Energiezufuhr) und Halbleitern (Leitfähigkeit bei Raumtemperatur) Fehlvorstellungen vorliegen, die zu den undifferenzierten und auch teilweise falschen Aussagen der Schüler\*innen führen. Wiederum bestätigt sich die zu Beginn gestellte Hypothese, dass nur wenig Vorwissen zu Halbleitern im Allgemeinen vorliegt.

Im nächsten Item, wurden die Teilnehmenden über ihre Kenntnisse zu ablaufenden Reaktionen befragt: „4. Kommt es zu einem Stoffumsatz, wenn an einen Vertreter der folgenden Materialklassen eine elektrische Spannung angelegt wird?“ Die Schüler\*innen mussten sich für ein Ja oder Nein entscheiden und konnten gegebenenfalls eine Begründung für die gewählte Antwort abgeben. Einige Befragte gaben zu den einzelnen Materialklassen keine Antworten ab. Wie in Tab. 60 deutlich wird, sind bei allen drei Materialklassen von dem größten Teil der Schüler\*innen (84-92%) in allen Fällen richtige Antworten genannt worden. Auffällig ist besonders, dass sich die Teilnehmenden vor allem zu

der Salzlösung begründend äußerten. Da der Vorgang der Elektrolyse aus dem Chemieunterricht bekannt ist, konnte dieses Vorwissen auf das Anlegen einer elektrischen Spannung an eine Salzlösung übertragen werden. So werden in den Begründungen die Vorgänge teilweise richtig beschrieben, zum Beispiel „Ionen werden getrennt“ oder „Ionen gleichen den Elektronenüberschuss aus“. Dabei sind aber auch falsche Aussagen zu finden, wie, dass beim Anschließen einer Spannung die Stoffe aufgrund der Energiezufuhr miteinander reagieren würden. Bei den Metallen und Halbleitern sind die wenigen Begründungen, die hinzugefügt wurden, nicht falsch, reichen aber auch nicht aus, um den fehlenden Stoffumsatz am Halbleiter zu erklären.

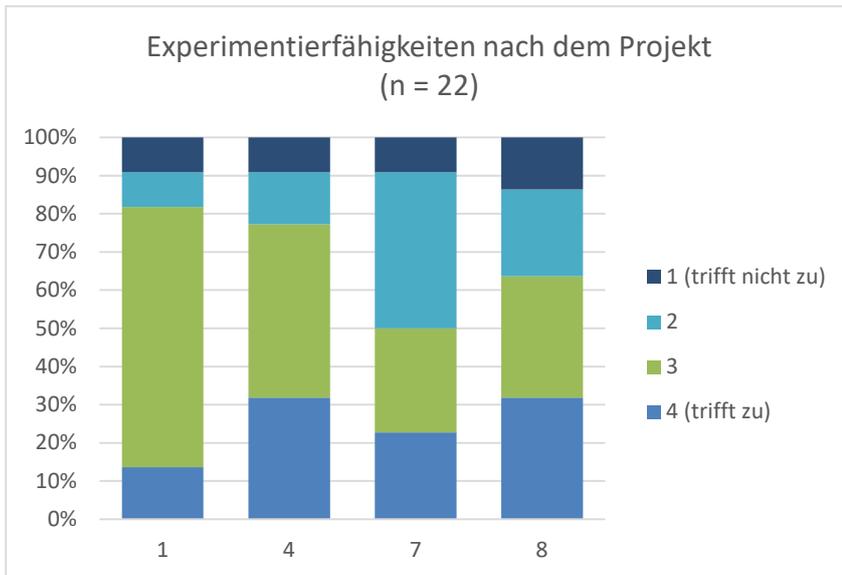
Materialklasse	Ja	Nein	Begründung
Metalle	2x	15x	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Unordnung, keine Reaktion</li> <li>• Kabel würden verschwinden</li> </ul>
Halbleiter	1x	12x	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Löcher wandern</li> </ul>
Salzlösung	16x	3x	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2</math>: Wasserstoffatome werden rausgelöst</li> <li>• Gelöste Stoffe reagieren aufgrund der Energiezufuhr miteinander</li> <li>• Reagieren an den Ladungspolen</li> <li>• Stoffe werden unterschiedlich angezogen</li> <li>• Ionen werden getrennt</li> <li>• Da die jeweiligen Ionen sich an Anode/Kathode sammeln</li> <li>• Da Ionen Elektronenüberschuss ausgleichen</li> </ul>

Tabelle 60: Angaben zum Item „Kommt es zu einem Stoffumsatz, wenn an einen Vertreter der folgenden Materialklassen eine elektrische Spannung angelegt wird?“ aus beiden Laufzeiten.

Zusammenfassend lässt sich zum Fragebogen III feststellen, dass die Hypothese bestätigt werden konnte, dass die Schüler\*innen nur wenig Vorwissen zu Halbleitern haben. Deutlich zeigte sich, dass die Abgrenzung zu den Metallen und Salzlösungen nur selten korrekt und fachlich ausreichend herausgearbeitet werden konnte. Im Allgemeinen scheint das Experiment „Leitfähigkeit verschiedener Materialien unter Energiezufuhr“, das auch Bestandteil des Konzept ALSO-TiO<sub>2</sub> in der Schule nicht durchgeführt worden zu sein. So fehlt der Zugang zu einem Schlüsselexperiment, mit dem es möglich ist, die Unterschiede zwischen den einzelnen Materialklassen zu beobachten und auszuwerten. Aus diesem Grund wurde der Versuch in das erste Modul des didaktischen Konzepts integriert, um die Grundlagen für das Verständnis von Halbleitern zu legen.

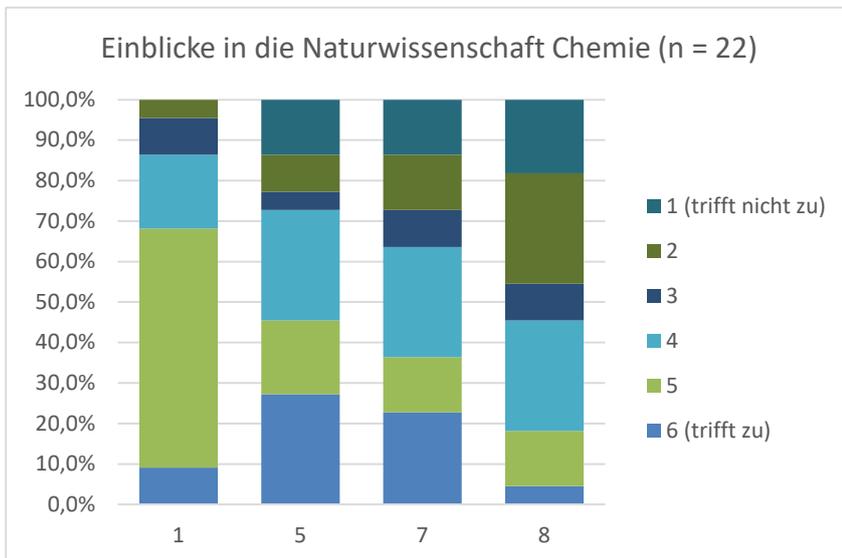
#### 7.4.4 Fragebogen V: Kompetenzerwerb

Am Ende des Projekts wurde mittels Fragebogen V - Kompetenzerwerb auch die Experimentierfähigkeit und die Entwicklung dieser während des Projekts durch Selbsteinschätzung der Schüler\*innen erfragt. Die Items wurden in zwei Abschnitte unterteilt: „1. Wie schätze ich die Experimentierfähigkeiten nach dem Projekt ein?“ „2. Welche Einblicke konnte mir das Projekt in die Naturwissenschaft Chemie geben?“ Insgesamt wurden 17 Items im Likert-Typ ausgefüllt, von denen an dieser Stelle eine Auswahl vorgestellt werden sollen. In Graph. 38 sind die Ergebnisse der acht ausgewählten Items in Form von Säulendiagrammen graphisch aufbereitet. Die Darstellung der Nennungen erfolgt in Prozentangaben.



**Durch das Projekt fühle ich mich besser in der Lage...**

- 1 ...ein Experiment selbst zu planen und durchzuführen.
- 4 ...zu bestimmen, welche Versuchsbedingungen (z. B. Licht) für einen Versuch gewählt werden müssen.
- 7 ...meine Versuchsergebnisse zusammenzufassen und zu dokumentieren.
- 8 ...aus meinen Versuchsergebnissen neue Erkenntnisse zu ziehen.



**Durch das Projekt...**

- 1 ...bekam ich einen Einblick in die Arbeitsweisen der Naturwissenschaft Chemie.
- 5 ...möchte ich mich (weiterhin) mit „Nachhaltigkeit“ und „alternativen Energien“ auseinandersetzen.
- 7 ...kann ich mir eine berufliche Zukunft in den Naturwissenschaften vorstellen.
- 8 ...kann ich mir eine berufliche Zukunft im Bereich Chemie vorstellen.

**Graphik 38: Ergebnisse ausgewählter Items aus dem Fragebogen 5 – Kompetenzerwerb beider Laufjahre.**

Bei der Selbsteinschätzung gaben 80% der Schüler\*innen an, sich nach dem Projekt besser in der Lage zu fühlen, ein Experiment selbst zu planen und durchzuführen. Auch gaben 64% zum Ausdruck, am Ende des Projekts besser aus Versuchsergebnissen neue Erkenntnisse ziehen zu können. In Hinblick auf die Berufsorientierung ließ sich feststellen, dass 64% der Teilnehmer\*innen sich eine berufliche Zukunft in den Naturwissenschaften vorstellen können. Im Gegensatz zu Fragebogen II konnte in diesem Punkt durch das Schülerprojekt eine Steigerung um 4% erzielt werden. Auch führten 45% der Befragten als eine berufliche Perspektive den Bereich Chemie an, was insgesamt als ermutigend für weitere Kooperationen zwischen Schulen und Hochschulen angesehen werden kann.

# 8. Evaluation ausgewählter Inhalte des Koffers

---

Die Theorie-Praxis-Verzahnung ist ein wichtiges Element fachdidaktischer Forschung, deren Resultate direkte Anwendbarkeit in der Praxis haben. Aus diesem Grund wurden die im Rahmen der Promotion optimierten Versuche und entwickelten Materialien an Schülerlabortagen und Lehrerfortbildungen auf ihre Praktikabilität überprüft. Dabei wurden sämtliche Phasen der Lehrerausbildung adressiert. So wurden ausgewählte Inhalte des didaktischen Moduls  $\text{ALSO-TiO}_2$  in der ersten Phase der Lehrerausbildung in fachdidaktischen Lehrveranstaltungen eingesetzt. Durch das Fortbilden von Fachausbilder\*innen für Chemie der Studienseminare in Baden-Württemberg konnte auch die zweite Phase der Lehrerausbildung sowie die dritte Phase durch die Lehrerfortbildungen und Schülerlabortagen erreicht werden. Neben den mündlichen Rückmeldungen in Gesprächen oder den Schwierigkeiten, die durch die teilnehmende Beobachtung beim Experimentieren der Teilnehmenden identifiziert werden konnten, wurden die Veranstaltungen mit Fragebögen begleitet. Dieser Mixed-Methods-Ansatz ermöglicht eine evidenzbasierte Evaluation der Inhalte des Koffers auf qualitativer Ebene. Durch den iterativen Prozess soll die Fragestellung beantwortet werden, welche weiteren Schritte aus Sicht der Praktiker\*innen (Lehrkräfte und Schüler\*innen) zur Optimierung der Experimente und Materialien notwendig sind, damit diese in den regulären Chemieunterricht integriert werden können. Als gewinnbringend erwies sich dabei, dass die Materialien und Experimente aus beiden Perspektiven bewertet wurden. Im ersten Abschnitt (Kap. 8.1) werden die beiden Schülerlabortage vorgestellt, um dann im zweiten Abschnitt (Kap. 8.2) die Evaluation der vier durchgeführten Lehrerfortbildungen zusammenzufassen.

## 8.1 Schülerlabortage

Für die Evaluierung ausgewählter Inhalte durch Schüler\*innen wurden zwei Labortage durchgeführt, an denen im Anschluss an den Experimentalteil und der fachlichen Auswertung die Lerngruppen einen Fragebogen mit 18 Items ausfüllten. Der erste Labortag erfolgte am 20. Dezember 2017 im Regelunterricht Chemie am Kaiserin-Friedrich-Gymnasium in Bad Homburg (Hessen), vgl. Kap. 8.1.1. Der zweite Labortag fand am 8. März 2018 im Rahmen eines außerschulischen Besuchs der Chemie AG der Geschwister-Scholl-Schule in Tübingen an der Chemiedidaktik der Universität Tübingen statt (Kap. 8.1.2). Die Erprobung erfolgte in zwei verschiedenen Bundesländern, um einen Eindruck von der Praktikabilität der Materialien trotz länderspezifischer Vorgaben im Bildungsplan Chemie zu bekommen. Jedoch wurde kein Lernzuwachs ermittelt, da dieser nicht im Fokus dieser Arbeit stand und durch mögliche Nachfolgearbeiten untersucht werden könnte. Zunächst werden die beiden Labortage ausführlich vorgestellt und anhand einzelner Items ausgewertet. Hervorgehoben werden die sich daraus ergebenden Optimierungen für das didaktische Kofferset. Anschließend werden weitere Bestandteile der Evaluation beider Schülerlabortage im Vergleich detailliert vorgestellt. Aufgrund dieser Ergebnisse kann ein Eindruck darüber gewonnen werden, wie die Experimente und Materialien von den Schüler\*innen insgesamt beurteilt werden. Für allgemeingültige Aussagen müsste allerdings der Stichprobenumfang erhöht werden, sodass in dieser Arbeit die Evaluation vor allem qualitativ genutzt wird.

## 8.1.1 Einsatz im Regelunterricht

### 8.1.1.1 Beschreibung der Lerngruppe

Der Labortag zum Thema „Alternative Solarzellen mit Titandioxid“ wurde am Kaiserin-Friedrich-Gymnasium Bad Homburg vor der Höhe durchgeführt. Bei der Lerngruppe handelt es sich um einen Grundkurs in der E-Phase (erstes Schuljahr der Oberstufe) mit insgesamt 17 Schüler\*innen, von denen  $n = 15$  an dem Labortag teilnahmen. Es wurden 10 Schülerinnen und 5 Schüler befragt. Der Kurs wird regulär durch eine Lehrkraft im Vorbereitungsdienst unterrichtet und von ihr als heterogen in den schulischen Leistungen im Fach Chemie bezeichnet. Die Lerngruppe hatte als vorangehende Einheit das Thema „Elektrochemie“ und in der Stunde davor war ein Unterrichtsbesuch durchgeführt worden. Von den Schüler\*innen war kein Vorwissen zu Solarzellen und Halbleiter erwartet worden, da weder im Physik-, noch im Chemieunterricht die Themen „Solarzellen“ und „Halbleiter“ Inhalt der Lehrpläne in Hessen sind. Das Thema Halbleitertechnologie ist im Fach Chemie nur als fakultativer Aspekt im letzten Halbjahr vor dem Abschluss (Q4) möglich [152]. Auch das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung ist bei den Schüler\*innen nicht vorauszusetzen, da das Thema erst in der Q2 im Fach Physik vorgesehen ist [272].

Das Vorwissen der Lerngruppe spiegelt sich auch in den Ergebnissen des Fragebogens wider. Hier wurden die Schüler\*innen mit einem Multiple-Choice-Item „Ist das Thema Solarzellen aus dem Unterricht bekannt gewesen?“ nach ihrem Vorwissen über Solarzellen aus dem Schulunterricht befragt. 53,3% der Befragten gaben an, dass ihnen das Thema nicht aus dem Unterricht bekannt ist. 26,7% der Schüler\*innen ( $n = 4$ ) haben sich privat darüber informiert. Die restlichen Prozentanteile verteilen sich auf einzelne Angaben zu bekannt aus dem Alltag oder Chemieunterricht.

### 8.1.1.2 Geplanter und tatsächlicher Ablauf des Labortags

Für den Labortag war eine Doppelstunde angesetzt, für die jedoch aus organisatorischen Gründen nur insgesamt ungefähr 80 Minuten für die Inhalte genutzt werden konnten (vgl. Anhang S. 313). Aufgrund des knappen Zeitrahmens sollte für den Labortag die Erprobung der Unterrichtsmaterialien im Vordergrund stehen, wobei der Fokus auf der experimentellen Umsetzbarkeit der Experimente anhand der Versuchsvorschriften gelegt wurde. Da keinerlei fachliches Vorwissen zu Solarzellen oder Halbleitern vorausgesetzt werden kann, wurde der Inhalt auf zentrale Aspekte, Licht als Energieform, Umwandlung von Energieformen und die Sensibilisierung mit „Lichtantennen“ für Titandioxid, reduziert. Der Einstieg erfolgte über einen fachlichen Input zu Halbleitern, um fachliche Grundlagen für die Auswertung zu legen. Da es nicht möglich ist, innerhalb des Zeitrahmens das komplette didaktische Modul  $\text{ALSO-TiO}_2$  zu durchlaufen, wurden die Materialien des ersten Bausteins von  $\text{FACTiO}_2$  erprobt. Aus diesem wurde die photogalvanische und photosensibilisierte Zelle für den Labortag ausgewählt, da sie in kurzer Zeit gebaut werden können und eindrucksvolle Beobachtungen liefern. Auch eine experimentelle Unterstützung war notwendig, da die Schüler\*innen noch keinerlei Erfahrung mit den Zellen hatten und die fehlende mehrschrittige Annäherung nicht möglich war.

Zunächst wurde durch eine Powerpoint-Präsentation das Thema Solarzellen mit Titandioxid eingeleitet. Als Aufhänger diente die Überschrift „CO<sub>2</sub>-Ausstoß legt 2017 wieder zu“ aus dem Spiegel vom 13. November 2017, um dann auf den weltweiten Energie„verbrauch“ und dann auf den

Energiemix in Deutschland, insbesondere Hessen, einzugehen. Anschließend wurde auf die „klassische“ Solarzelle aus dem Halbleiter Silicium eingegangen und auf die Alternative mit Titandioxid, die „Grätzel-Zelle“, verwiesen.

Nach der Input-Phase begann der Experimenterteil, in dem die Schüler\*innen mit Hilfe der ausgeteilten Materialien den Versuch „Photogalvanische Kompaktzelle“ in Vierergruppen durchführen sollten. Ein in der Vorschrift nicht ausreichend detailliert formulierter Arbeitsschritt, das Zurechtschneiden des Filterpapiers, führte dazu, dass alle Schüler\*innen durch das überlappende Filterpapier Probleme beim Ankleben der Kabel hatten. Dieser Arbeitsschritt hatte sich in vorherigen Erprobungen mit Schüler\*innen im Schülerprojekt ALSO-TiO<sub>2</sub> nicht als problematisch erwiesen, da bereits im Vorfeld das Filterpapier bereits auf die richtige Größe vorgeschritten worden war. In diesem Fall führte das Versäumnis dazu, dass den Experimentierenden für den Aufbau der Zelle mehr Zeit eingeräumt werden musste. Die Auswertung des Versuchs erfolgte innerhalb des geplanten Zeitrahmens, wobei diese kaum ausreichte, um alle Teilaspekte anzusprechen. Die nach der Durchführung des zweiten Versuchs anschließende Auswertung und der Abschluss konnten nur knapp vor Stundenende durchgeführt werden.

Für einen weiteren Schülerlabortag muss das Programm entzerrt werden, da die knappe Zeit keine tiefere inhaltliche Auseinandersetzung mit dem Thema zuließ. Eine positive Erkenntnis war, dass eine schnelle praktische Umsetzung der Experimente mit Hilfe der Materialien zwar möglich ist, aber einige Versuchsschritte klarer formuliert werden müssen. Die Fehler oder Missverständnisse, die seitens der Schüler widerspiegelt wurden und durch teilnehmende Beobachtung identifiziert werden konnten, sind eine gute Grundlage für Optimierungen an den Arbeitsblättern des Bausteins 1 von FACTiO<sub>2</sub>.

### 8.1.1.3 Evaluation durch die Lehrkraft und anschließende Optimierungen

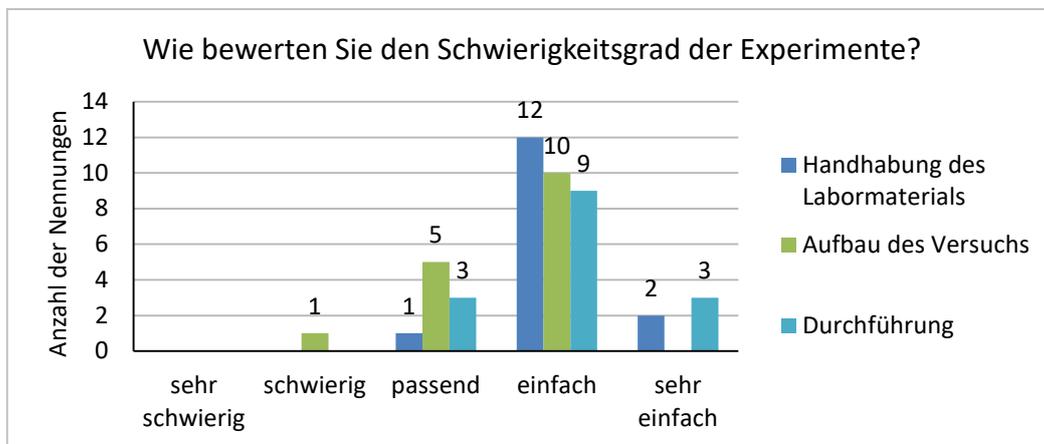
Am Labortag nutzte die Lehrkraft die Gelegenheit, selbst die Versuche durchzuführen, und war genauso wie die Schüler mit Hilfe der Arbeitsblätter vorgegangen. Die Evaluation der Lehrkraft erfolgte durch einen Fragebogen und ein Telefoninterview. Sie setzt sich somit aus ihren eigenen Eindrücken beim Experimentieren und aus den Gesprächen mit den Schüler\*innen im Anschluss an den Labortag zusammen. Die gewinnbringenden Rückmeldungen wurden genutzt, um Veränderungen an den Experimenten und Materialien vorzunehmen. Das Ziel war es, dass Schüler auch ohne Vorwissen zu Solarzellen oder Halbleitern möglichst selbstständig die Kompaktzellen zusammenbauen können und sich fachliche Inhalte induktiv erschließen.

Folgende Optimierungen sind aufgrund der Evaluation durch die Lehrkraft nicht nur an den für den Labortag verwendeten, sondern für alle Versuchsvorschriften des Koffers vorgenommen worden. Erstens wurden die Entsorgungshinweise, die sich direkt unter der Chemikalien- und Materialienliste befanden, ans Ende der Versuchsvorschrift gesetzt. Das Feedback seitens der Lerngruppe an die Lehrkraft war, dass die Entsorgungsinformationen an dieser Stelle zu früh erfolgt sind. Die Schüler\*innen hatten diese zu Beginn ihrer Versuchsdurchführung als „noch nicht relevant“ ignoriert und nach dem Experimentieren vergessen. Als weitere Veränderung wurde die Abbildung des Versuchsaufbaus unter die Beschreibung des Aufbaus verschoben. Viele Schüler\*innen hatten bei Betrachtung des Versuchsaufbaus bereits angefangen zu experimentieren, bevor sie die Anleitung zum Aufbau der Zelle wahrnahmen. Dadurch, dass die große Abbildung mehrere Anleitungsschritte auf die nächste Seite geschoben hatte, wurden beim Experimentieren einige Punkte nicht beachtet, die in der Versuchsvorschrift beschrieben waren. Eine weitere Anmerkung der Lehrkraft war, dass die Passung zwischen Durchführung und Beobachtung nicht immer erkennbar war. Der Kurs war es nicht gewohnt, anhand mehrschrittiger Versuchsvorschriften zu experimentieren, und so hätten die Schüler\*innen es

als übersichtlicher empfunden, wenn sich die einzelnen Schritte mit der Beobachtung abgewechselt hätten. Dementsprechend wurde die Durchführung kleinschrittiger und dem jeweiligen Beobachtungsauftrag passend ergänzt.

#### 8.1.1.4 Evaluation durch die Schüler\*innen und resultierende Optimierungen

Zur Optimierung der Experimente und Materialien wurde die Schülergruppe vor allem durch Ratingskalen mit subjektiver Einschätzung, hier Likert-Skalen, befragt. Um den Schwierigkeitsgrad der Experimente zu ermitteln, wurde durch das Item eine geschlossene Frage „Wie bewerten Sie den Schwierigkeitsgrad der Experimente?“ mit einer fünfstufigen Skala von „sehr schwierig“ bis „sehr einfach“ gestellt.



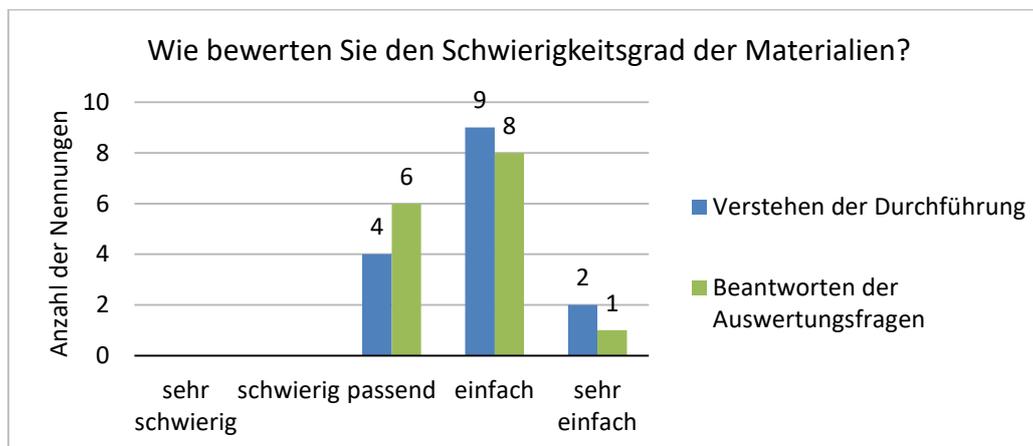
Graphik 39: Anzahl der Antworten auf die Frage „Wie bewerten Sie den Schwierigkeitsgrad der Experimente?“ unterteilt in drei Kategorien, Handhabung des Labormaterials, Aufbau der Versuche und Durchführung, vom 20. Dezember 2017.

Die Frage wurde in drei Teilaspekte unterteilt: die Handhabung des Labormaterials, den Aufbau des Versuchs und die Durchführung. Wie in Graph. 39 zu erkennen ist, bewerten die meisten Befragten den Schwierigkeitsgrad der Experimente als einfach. Nur der Aufbau des Versuchs wurde von einer/m Teilnehmenden als schwierig empfunden. Aufgrund der positiven Rückmeldungen der Schüler\*innen wurden keine allgemeinen Veränderungen am Abschnitt Versuchsaufbau vorgenommen.

Eine Veränderung in der Durchführung der Versuche ergab sich aufgrund des dazugehörigen Freifeld-Items, in dem mögliche Verbesserungen der Experimente angegeben werden konnten. Von fünf Schüler\*innen wurde kritisch bemerkt, dass der Motor sich auch drehen sollte, wenn man ihn im zweiten Schritt der Durchführung anschließen muss. Die Versuche waren noch mit der Rasierscherfolie als Gegenelektrode durchgeführt worden. Erst im Verlauf der vorliegenden Promotionsarbeit konnte die Graphitfolie als effektivere Gegenelektrode ermittelt werden, die in den nachfolgenden Projekttagen mit Schüler\*innen, wie der Sommeruni 2019 im Rahmen des Experimentierparcours E<sup>3</sup> eingesetzt wurde. Mit der Graphitfolie gelang es jeder Schülergruppe mit der selbstzusammenggebauten Zelle den Motor zum Laufen zu bringen [125].

In einem weiteren Item mit der geschlossenen Frage „Wie bewerten Sie den Schwierigkeitsgrad der Materialien?“ sollten die Befragten den Schwierigkeitsgrad der Materialien unter den Teilaspekten Verstehen der Durchführung und Beantworten der Auswertungsfragen beurteilen. Wie Graph. 40 aufzeigt, werden sie in der Regel als einfach bis passend empfunden. Nur zwei Schüler\*innen empfinden das Verstehen der Durchführung oder nur eine\*r das Beantworten der Auswertungsfragen als sehr einfach. Inwiefern die Einschätzung des Schwierigkeitsgrads der Auswertungsfragen trotz der fehlenden Zeit für die Bearbeitung adäquat erfolgen konnte, bleibt offen. Im dazugehörigen Freifeld-

Item wurden von den Schüler\*innen keine zu verbessernden Punkte angebracht. Aus diesem Grund wurden hinsichtlich der Aufgabenstellungen keine Veränderungen vorgenommen.



Graphik 40: Anzahl der Antworten auf die Frage „Wie bewerten Sie den Schwierigkeitsgrad der Materialien?“ unterteilt in zwei Kategorien, Verstehen der Durchführung und Beantworten der Auswertungsfragen, vom 20. Dezember 2017.

## 8.1.2 Einsatz als Schülerlabortag

### 8.1.2.1 Beschreibung der Lerngruppe

Für den Labortag kam die Chemie-AG der Geschwister-Scholl-Schule Tübingen unter Begleitung von zwei Lehrkräften an die Universität. Die Lerngruppe war mit einem Spektrum von der 8. bis zur 12. Klasse vom vorauszusetzenden Wissensstand sehr heterogen, sodass der Schwerpunkt auf dem experimentellen Arbeiten im Labor liegen sollte. Insgesamt waren es sechs Schüler ( $n = 6$ ), die an dem Labortag teilnahmen: Ein Schüler aus der 8. Klasse der Gemeinschaftsschule, ein Schüler aus der 10. Klasse des Gymnasialteils und die restlichen Schüler waren in der 12. Klasse kurz vorm Abitur. Nur die vier Schüler aus der 12. Klasse hatten bereits Elektrochemie als Thema des Chemieunterrichts, sodass die Redoxchemie von zwei anderen Schülern nicht vorausgesetzt werden konnte. In der Chemie AG wurden zum Zeitpunkt des Labortags Showversuche vorbereitet. Davor hatten die Schüler\*innen Seife selbst hergestellt und eine Wasserdampfdestillation zur Herstellung von Orangenöl durchgeführt. Auch hatten die Schüler der 12. Klasse im Expedition-N-Mobil<sup>47</sup> eine „Grätzel“-Zelle zusammengebaut und damit gemessen. In Baden-Württemberg sind Solarzellen und Halbleiter im Chemieunterricht nicht als obligatorischer Inhalt vorgesehen, allerdings werden die Themen durch den Physikunterricht oder auch durch das Fach Naturwissenschaft und Technik (NwT) abgedeckt. Die Integration dieses Themas ist im Fach Chemie ebenfalls nur als fakultatives Thema im zweiten Halbjahr der 12. Klasse vor dem Abitur möglich. Dennoch zeigt die Erhebung des Vorwissens, dass sich 50% der Schüler privat über Solarzellen informiert haben. Wiederum zwei Schüler gaben den NwT-Unterricht an, durch den sie mit dem Thema konfrontiert wurden, während aber auch ein Schüler angab, noch nie von Solarzellen im Unterricht gehört zu haben.

<sup>47</sup> Das Expedition-N-Mobil war eine mobile Informations- und Bildungsinitiative Expedition N – Nachhaltigkeit der Baden-Württemberg-Stiftung mit einem Ausstellungsfahrzeug. Von 2010 bis 2018 konnten an 550 verschiedenen Standorten Schüler\*innen Experimente zu nachhaltigen Themenaspekten durchführen. Ab 2019 ist das Projekt als Expedition-D-Mobil zum Thema Digitalisierung in Baden-Württemberg unterwegs.

### 8.1.2.2 Geplanter und tatsächlicher Ablauf des Labortags

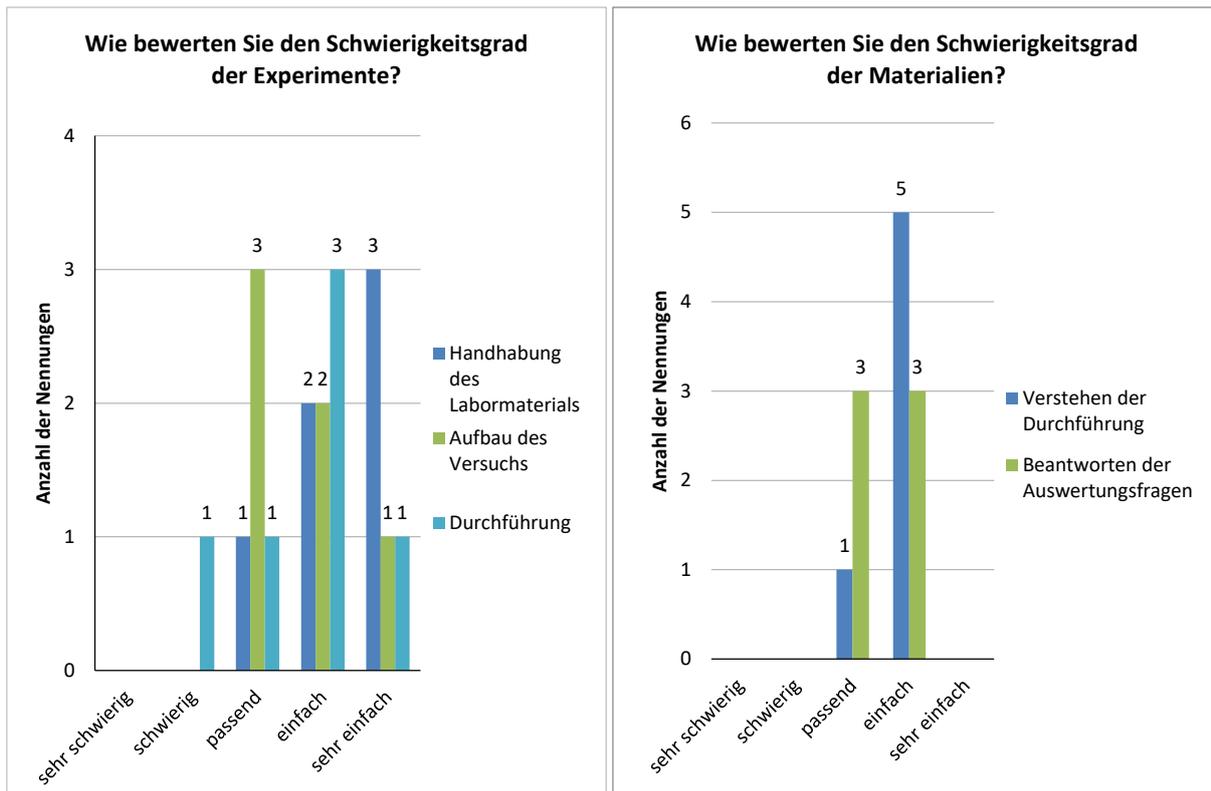
Für den Labortag waren 2,5 Zeitstunden (150 Min.) mit einer 10-minütigen Pause vorgesehen (vgl. Anhang S. 313). Genauso wie beim ersten Labortag lag der Schwerpunkt auf der experimentellen Umsetzbarkeit der Experimente und der Verständlichkeit der Versuchsvorschriften sowie Unterrichtsmaterialien. Gleichzeitig wurde untersucht, inwiefern die Optimierungen an den Arbeitsmaterialien in Folge des ersten Labortags zu einer Verbesserung der Experimentierphasen führten.

Die geplanten Phasen des Labortags entsprechen denen des ersten Schülerlabortags mit der Herstellung eigener Photoelektroden und dem Ansetzen der Farbstoff-Lösungen als Ergänzung. Im Gegensatz zum ersten Labortag bot sich in diesem Zeitrahmen die Gelegenheit, die Herstellung von Photoelektroden durch die Schüler\*innen erproben zu lassen. Zwischen den beiden Experimentierphasen war es möglich, eine Auswertung des ersten Versuchsabschnitts im Plenum vorzunehmen und auf die Sensibilisierung hinzuleiten. Die Zeit für die Auswertung des zweiten Versuchsabschnitts wurde auch aufgrund der heterogenen Lerngruppe auf wesentliche fachliche Konzepte beschränkt.

Insgesamt war das Zeitmanagement erfolgreich, auch wenn durch die starke Heterogenität der Gruppe verschiedene Experimentierkompetenzen vorlagen und somit die einzelnen Schülergruppen unterschiedlich schnell die Experimente durchführten. Zu beobachten war, dass gerade die beiden jüngeren Schüler, die als Partner zusammenarbeiteten, langsamer im Zusammenbau der Zellen und in der Durchführung der Messung waren. Bei der Bearbeitung der Auswertungsfragen war zu beobachten, dass die Oberstufenschüler sich wie selbstverständlich der Zusatzfragen annahmen und diese lösten. Dagegen griffen die beiden jüngeren Schüler mehrfach auf die Hilfekarten zurück. Diese Beobachtung zeigt, dass die Differenzierung nach Leistungsvermögen von dieser Lerngruppe eigenständig angenommen und eingesetzt wurde.

### 8.1.2.3 Evaluation durch die Schüler und resultierende Optimierungen

Im Gegensatz zum ersten Schülerlabortag erfolgte keine Evaluation durch die Lehrkräfte, die die AG begleiteten. Die Voraussetzungen und das Vorwissen der Schüler sind so heterogen, sodass sie keine allgemeinen Aussagen treffen wollten. Aus diesem Grund lassen sich lediglich Aussagen aus der Evaluation der Fragebögen, die von den Schülern ausgefüllt wurden, treffen. Beim Item im Likert-Typ „*Wie bewerten Sie den Schwierigkeitsgrad der Experimente?*“ wurden die Teilaspekte sehr unterschiedlich bewertet (Graph. 41). Während die Handhabung des Labormaterials von 50% der Befragten als sehr einfach empfunden wurde, wird der Aufbau des Versuchs als passend und die Durchführung als einfach beschrieben. Die Verwendung von Graphitfolie anstatt Rasierscherfolie als Gegenelektrode hatte es ermöglicht, dass alle Schülergruppen den Motor zum Laufen gebracht haben. Insbesondere bei diesem Item, da es mit den Experimentierfähigkeiten der Schüler\*innen korreliert, kann die Bandbreite an Experimentiererfahrung der Schüler\*innen einbezogen werden. Die Ergebnisse zeigten, dass der Schüler aus der 8. Klasse die Durchführung des Experiments eher als schwierig einstufte, während die vier Schüler aus der Sekundarstufe II die Versuche als einfach bis sehr einfach bewerteten.

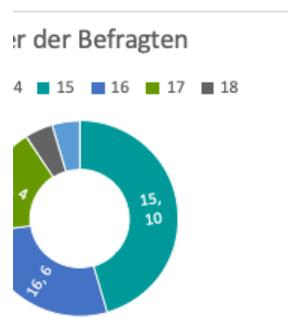


**Graphik 41: Anzahl der Antworten auf die Frage „Wie bewerten Sie den Schwierigkeitsgrad der Experimente?“ und „Wie bewerten Sie den Schwierigkeitsgrad der Materialien?“ vom 8. März 2018.**

Das zweite Item mit der geschlossenen Frage „Wie bewerten Sie den Schwierigkeitsgrad der Materialien?“ zeigt auf, dass die zweite Lerngruppe die Materialien als einfach bis passend bewertet (Graph. 41). Das Verständnis der Durchführung wird vom Großteil als einfach empfunden, wobei die Beantwortung der Auswertungsfragen gleichteilig als passend sowie einfach bewertet wird. Aufgrund der Bewertung der Schüler\*innen mussten hinsichtlich der Aufgaben keine Veränderungen vorgenommen werden. Interessant ist beim Vergleich der beiden Evaluationsrunden, dass die Bewertung des Schwierigkeitsgrads von Experimenten und Arbeitsmaterialien ähnlich ausfällt, obwohl bei den Lerngruppen verschiedene Lernstände und auch unterschiedliche experimentelle Fähigkeiten vorlagen. Das heißt aber auch, dass ein besseres Verständnis der Durchführungen durch die Veränderungen nach dem ersten Labortag nicht empirisch belegt werden konnte.

### 8.1.3 Gesamtevaluation der Schülerlabortage

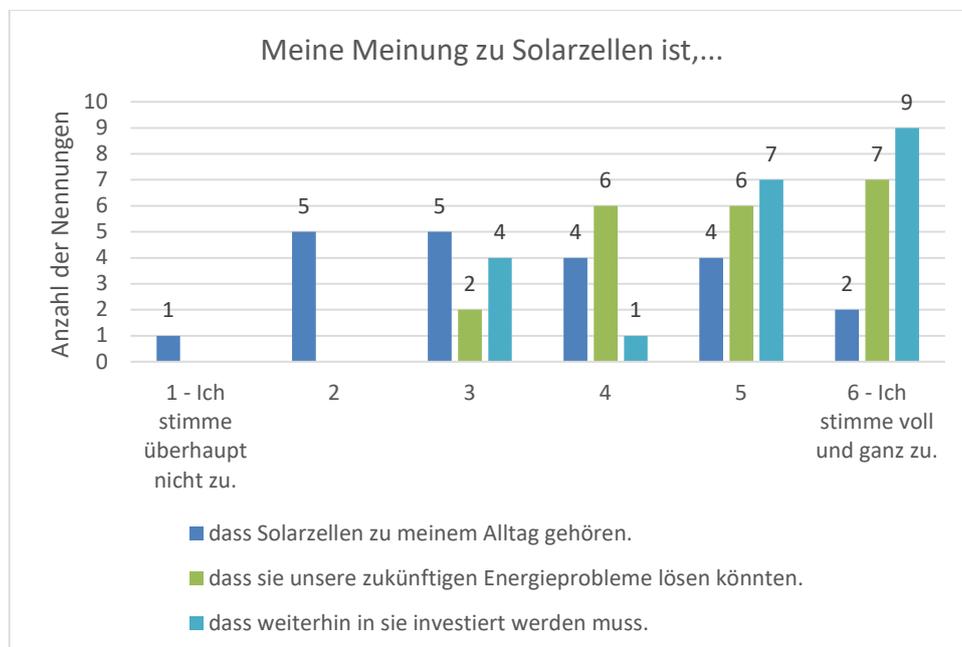
Eine Gesamtevaluation der Schülerlabortage soll hier anhand ausgewählter relevanter Ergebnisse erfolgen, die sich aus den insgesamt 18 Items des Fragebogens ergeben haben. Einige der 18 Items wurden bereits im vorhergehenden Abschnitt vorgestellt und untersucht. Die Gesamtdarstellung gibt einen übersichtlichen Eindruck von der Befragung der Schüler\*innen zu Materialien und Experimenten und ermöglicht somit eine Diskussionsgrundlage für weitere Optimierungen.



**Graphik 42: Alter der Befragten beider Schülerlabortage und Anzahl der Nennungen.**

Im ersten Abschnitt des Fragebogens wurden die Teilnehmenden nach personenbezogenen Daten befragt und sollten eine Einschätzung zum Thema Solarzellen abgeben. Aus der Stichprobe von n = 21 sind 11 Schülerinnen und 10 Schüler befragt worden. Dabei sind mit Ausnahme von einem Schüler alle Befragten in der Sekundarstufe II und somit in einem Alter von über 15 Jahren (Graph 42).

In einem weiteren Item im Likert-Typ „*Meine Meinung zu Solarzellen ist...*“ wurden die Schüler\*innen anschließend befragt, welche Meinung sie zu Solarzellen hinsichtlich der Aspekte Alltag, Zukunftsfähigkeit und Investition haben. Zum ersten Aspekt äußerten sich die Schüler\*innen sehr divergierend, siehe Graph. 43. 10 der Befragten stimmten der Aussage eher zu, wobei wiederum 11 sie verneinten. Die Breite der Antworten zeigt, dass der alternative Energiewandler Solarzelle noch nicht von den Schüler\*innen als Teil ihres Alltags betrachtet werden. Trotzdem sprechen sich 90,4% dafür aus, dass Solarzellen in Zukunft eine mögliche Lösung für Energieprobleme darstellen. Nur zwei der Befragten haben dieser Aussage tendenziell widersprochen. Ebenso stimmt ein Großteil der Befragten auch zukünftigem Investitionsbedarf in Solarzellen zu. 19% verneinen die Aussage aber auch leicht, was einem von Wert 3 von 6 auf der Likert-Skala entspricht.



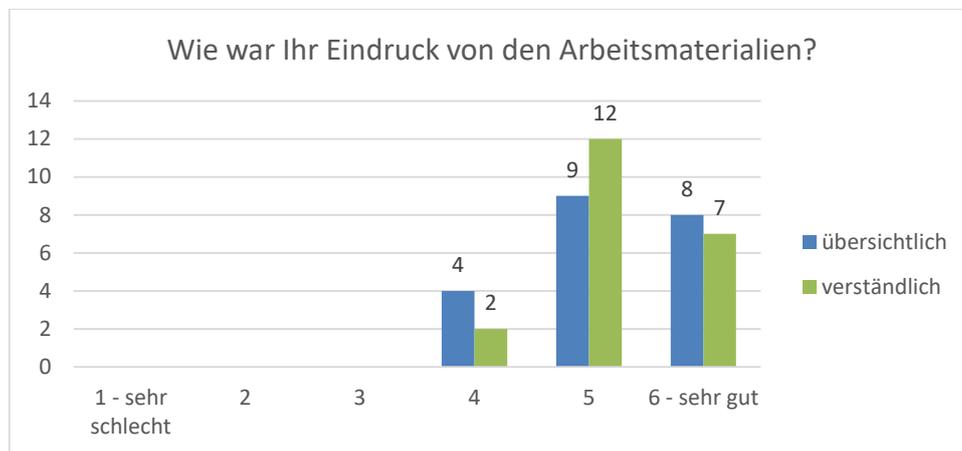
**Graphik 43: Anzahl der Nennungen zum Item „Meine Meinung zu Solarzellen ist, ...“ unterteilt in drei Einzelaspekte aus beiden Schülerlabortagen.**

Die Ergebnisse aus dem Item spiegeln sich auch in einem Item aus dem zweiten Abschnitt „Persönliches Resultat nach dem heutigen Labortag“ wider. Über das Multiple-Choice-Item mit der geschlossenen Frage „Sind Sie der Meinung, dass das Thema Solarzellen in der Schule von Relevanz ist?“ sollten die Befragten äußern, ob sie Solarzellen als schulerelevantes Thema betrachten. Die Frage bejahten 17 von 21 Schüler\*innen. Der nächste Abschnitt „Eindruck von Arbeitsmaterialien und Experimente“ umfasst vier Items im Likert-Typ ein Multiple-Choice-Item und drei Freifeld-Items. Im ersten Item im Likert-Typ „Wie war Ihr Eindruck von den Experimenten?“ mussten die Befragten in sechs Stufen von 1 – sehr schlecht bis 4 – sehr gut eine Angabe machen. Der Eindruck der Befragten von den Experimenten war letztlich durchweg positiv. So gaben sogar vier Schüler\*innen an, dass ihr Eindruck von den Experimenten sehr gut war. Ebenso gaben 13 Befragte den Experimenten 5 von 6 Punkten.

In einer weiteren Multiple-Choice-Frage sollten die Teilnehmenden angeben, inwiefern der Zellaufbau beim Experimentieren problemlos ablief. Hierfür standen drei Optionen zur Verfügung: 1. Ja, ich

konnte den Aufbau direkt nachvollziehen. 2. Ich hatte Startschwierigkeiten, konnte die Zellen dann aber aufbauen. 3. Nein, ich hatte Schwierigkeiten. 61,9% der Schüler\*innen gaben im Fragebogen an, den Aufbau direkt nachvollzogen und somit keine Probleme beim Aufbau der Zellen gehabt zu haben. Die anderen hatten zwar mit Startschwierigkeiten begonnen, konnten letztlich doch die Zellen erfolgreich zusammenbauen. Keiner der Befragten gab die dritte Option an. So kann davon ausgegangen werden, dass es jeder/m Teilnehmenden gelang, die Kompaktzellen erfolgreich zusammenzusetzen, was auch durch die Dozentin der Schülerlabortage beobachtet werden konnte.

Das nächste Item im Likert-Typ war „Wie war Ihr Eindruck von den Arbeitsmaterialien?“ mit einer Skala von 1 – *sehr schlecht* bis 4 – *sehr gut* in zwei Kategorien „*übersichtlich*“ und „*verständlich*“. Wie in Graph. 44 deutlich wird, ist der Eindruck der Teilnehmenden von den Arbeitsmaterialien durchweg positiv. 80,9% empfanden die Materialien als gut bis sehr gut übersichtlich sowie 90,4% als gut bis sehr gut verständlich. Dieses positive Ergebnis verdeutlicht, dass aus Sicht der Schüler\*innen in punkto Übersichtlichkeit und Verständnis keine Veränderungen an den Materialien vorgenommen werden müssen.



**Graphik 44:** Anzahl der Nennungen zur Frage „Wie war Ihr Eindruck von den Arbeitsmaterialien?“ aus beiden Schülerlabortagen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Evaluation beider Schülerlabortage in Hinblick auf mögliche Optimierungen für den Koffer einen ersten Eindruck ermöglichen hat. Die vorgestellten Ergebnisse aus der Befragung der Schüler\*innen sowie aus der Befragung der Lehrkraft zeigen, dass an den Arbeitsblättern sowohl gestalterisch, als auch fachlich keine grundlegenden Veränderungen vorgenommen werden müssen. Optimierungen an den Aufgabenstellungen ergaben sich meistens auch während der Labortage aus der Auswertungsphase im Plenum oder bei der Begleitung der Experimentierphase durch die Dozentin. Über die mündlich geäußerten Aussagen der Schüler\*innen war es möglich, Verständnisprobleme herauszufiltern und die Inhalte der didaktischen Module daran anzupassen. So sind zwischen dem ersten und zweiten Labortag aufgrund des teilweise vorhandenen und fehlenden Vorwissens der ersten Lerngruppe Hilfekarten entwickelt worden, auf die die Schüler\*innen eigenständig zugreifen konnten. Diese unterstützten die Schüler\*innen bei der Auswertung der Stationen und ermöglichten eine Differenzierung.

## 8.2 Lehrerfortbildungen

Im Sinne des partizipativ fachdidaktischen Ansatzes wurden in Lehrerfortbildung ausgewählte Inhalte des Koffers durch die teilnehmenden Lehrkräfte evaluiert. Für die Evaluation wurden im Rahmen der Promotion vier Lehrerfortbildungen in Baden-Württemberg mit den in Tab. 61 aufgeführten Experimenten durchgeführt.

Datum der Lehrerfortbildung	Ort der Lehrerfortbildung	Anzahl an Teilnehmenden	Durchgeführte Experimente
17.11.2017	Seminar für Ausbildung und Fortbildung der Lehrkräfte (Gymnasium) Tübingen	8 Lehrkräfte	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1-Topfzelle</li> <li>• Photogalvanische Kompaktzelle</li> <li>• Photosensibilisierte Kompaktzelle</li> </ul>
3.7.2018	Zentrum für Schulqualität und Lehrerbildung (ZSL), Akademie Bad Wildbad	15 Fachseminarleiter	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1-Topfzelle</li> <li>• Photogalvanische. Kompaktzelle</li> <li>• Photosensibilisierte Kompaktzelle</li> </ul>
24.11.2018	Institut Dr. Flad Berufskolleg für Chemie, Pharmazie, Biotechnologie und Umwelt in Stuttgart	16 Lehrkräfte	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1-Topfzelle</li> <li>• Photogalvanische. Kompaktzelle</li> <li>• Photosensibilisierte Kompaktzelle</li> <li>• Absorption mit Wärmebildkamera</li> <li>• Degradation von Photosensibilisatoren auf Titandioxid</li> </ul>
30.1.2019	Zentrum für Schulqualität und Lehrerbildung (ZSL), Akademie Bad Wildbad	22 Lehrkräfte	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1-Topfzelle</li> <li>• Photogalvanische. Kompaktzelle</li> <li>• Photosensibilisierte Kompaktzelle</li> <li>• Absorption mit Wärmebildkamera</li> <li>• Degradation von Photosensibilisatoren auf Titandioxid</li> <li>• Photokatalyse von organischen Farbstoffen</li> </ul>

Tabelle 61: Übersicht über die im Rahmen der Promotion durchgeführten Lehrerfortbildungen „ALSO-TiO<sub>2</sub>“.

Das Programm der Lehrerfortbildungen war jeweils die alternativen Solarzellen mit Titandioxid, wobei weitere Experimente aus der zweiten Hälfte des Koffers wie das Sichtbarmachen der UV-Absorption von UV-Licht mit der Wärmebildkamera je nach vorgesehenem Zeitrahmen ergänzt wurden. Im Anschluss an die Lehrerfortbildung wurden die Lehrkräfte gebeten, einen Fragebogen zur Evaluation der Arbeitsmaterialien und Experimente auszufüllen.

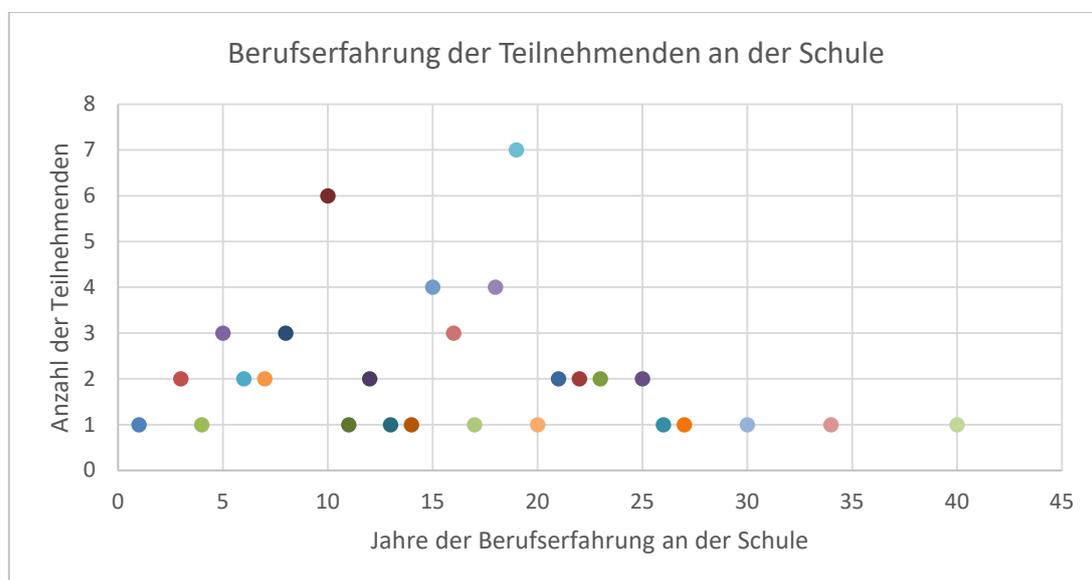
Für die Gestaltung des Fragebogens wurden von Dörschelln zahlreiche der im Rahmen ihrer Promotionsarbeit validierten Items übernommen [273]. Andere Items wurden hinsichtlich der Forschungsfrage angepasst und durch eigene sinnvoll ergänzt [129]. Insgesamt umfasst der Fragebogen 20 Items, die in vier Sinnabschnitte gegliedert sind. Anhand dieser Abschnitte werden im Folgenden die Ergebnisse aller Items vorgestellt und diskutiert. Der Schwerpunkt liegt erneut auf mögliche Optimierungsmaßnahmen der Experimente und Materialien. Insbesondere in den Freitext-Items wurden von den Lehrkräften umfangreiche Antworten gegeben, die für Modifikation der Inhalte des Koffers sich als sehr nützlich erwiesen.

### 8.2.1 Demographischer Hintergrund

Zunächst wurden im ersten Abschnitt des Fragebogens über drei Items Daten zur Person erfasst. Über ein Multiple-Choice-Item wurde zunächst das Geschlecht der Teilnehmenden erfragt. Mit dem zweiten Freitext-Item „Welche Fächer unterrichten Sie?“ wurden die Unterrichtsfächer der Lehrkräfte erfasst. Insgesamt wurden die Teilnehmenden 32 Lehrerinnen und 26 Lehrer sowie 3 Personen ohne Angaben zum Geschlecht befragt, sodass die Stichprobengröße  $n = 61$  entspricht. Im zweiten Item gaben alle

Lehrer\*innen an, Chemie als Fach zu unterrichten. Die häufigste Fachkombination ist Chemie und NwT von 36,1%.<sup>48</sup> Ebenso liegen die naturwissenschaftlichen Fächer Physik (14,8%) und Biologie (29,5%) in Kombination mit Chemie weit vorne, aber auch die Kombination von Chemie und Mathematik (16,4%).

Im daran anschließenden Item „Wie lange sind Sie bereits Lehrer\*in (inkl. Referendariat)?“ wurden die Teilnehmenden der Lehrerfortbildung nach ihren Berufserfahrungen an der Schule befragt. Dabei zeigt sich, dass bei allen vier Fortbildungen eine große Bandbreite an vorhandenen Berufsjahren vorlag. In Graph. 45 sind die Jahre der Berufserfahrungen an der Schule gegen die genannte Anzahl aufgetragen. Während einige Lehrkräfte direkt nach dem Referendariat das Angebot der Fortbildung genutzt haben, besaßen 50,8% der Teilnehmenden eine Berufserfahrung von über fünfzehn Jahren. Der Durchschnitt der angegebenen Jahre schulischer Berufserfahrung liegt bei 14,78 Jahren. Somit kann für die Ergebnisse Evaluation angenommen werden, dass die Rückmeldungen aufgrund langjähriger Erfahrungen im Unterrichten des Fachs Chemie erfolgen können.

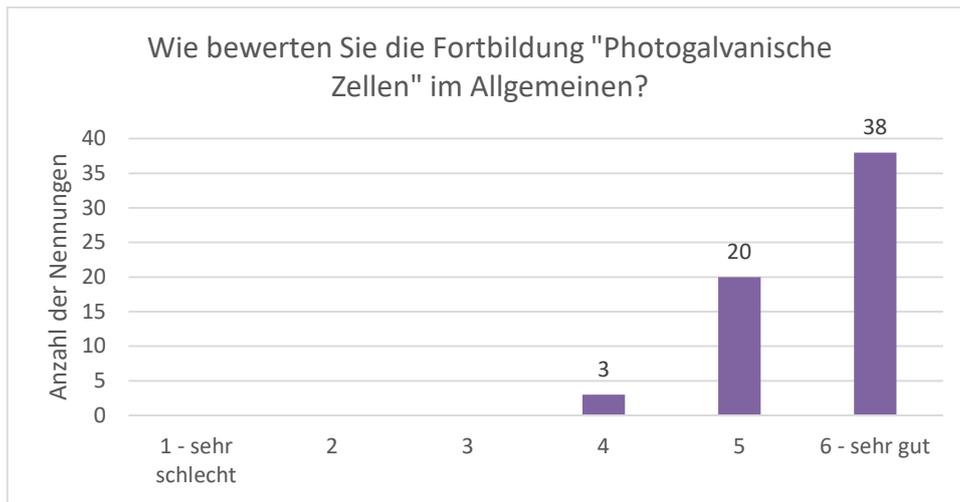


Graphik 45: Jahre der Berufserfahrung an der Schule der Befragten an den Lehrerfortbildungstagen.

## 8.2.2 Bewertung der Lehrerfortbildung

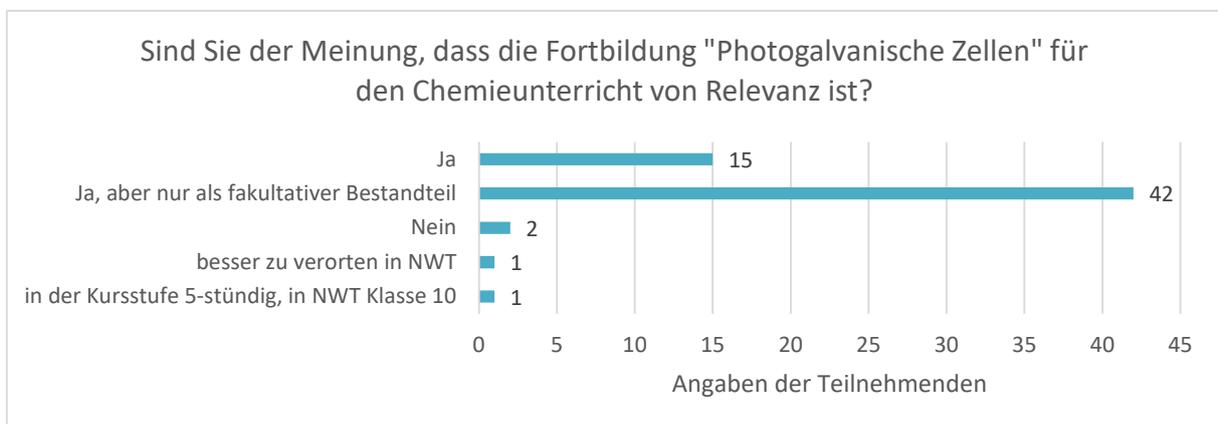
Im zweiten Abschnitt des Fragebogens sollte die Lehrerfortbildung insgesamt ausgewertet und für weitere Durchläufe erfasst werden, welche eventuellen Anpassungen vorgenommen werden können. Aus diesem Grund wurde im ersten Item im Likert-Typ „Wie bewerten Sie die Fortbildung „Photogalvanische Zellen“ im Allgemeinen?“ gebeten, die Fortbildung mit einem Rating von 6 - *sehr gut* bis 1- *sehr schlecht* zu bewerten. Die Ergebnisse des Items sind in Graph. 46 zusammengefasst. Der Großteil der Teilnehmenden (62,3%) bewertet die Veranstaltungen mit sehr gut sowie 32,8% mit gut. Nur drei der Befragten gaben an, die Fortbildung als befriedigend bewerten zu wollen. Insgesamt ist die Fortbildung von den teilnehmenden Lehrkräften aber im Durchschnitt als sehr gut (Mittelwert: 5,6) bewertet worden.

<sup>48</sup> Als das Fach Naturwissenschaften und Technik (NwT) im Schuljahr 2007/2008 an allgemeinbildenden Gymnasien des Landes Baden- Württemberg eingeführt wurde, erklärten sich viele Lehrkräfte mit einem naturwissenschaftlichen Fach bereit, sich für das Unterrichten von NwT fortbilden zu lassen.



Graphik 46: Antworten der Teilnehmer\*innen der Lehrerfortbildungen zur Frage „Wie bewerten Sie die Fortbildung „Photogalvanische Zellen“ im Allgemeinen?“.

Mit dem Multiple-Choice-Item „Sind Sie der Meinung, dass die Fortbildung "Photogalvanische Zellen" für den Chemieunterricht von Relevanz ist?“ sollte durch ein Multiple-Choice-Format erfragt werden, inwiefern die Lehrkräfte das Thema der Fortbildung als schulrelevant erachten. Wie auch bei der Evaluation durch die Schüler\*innen dient dieses Item dazu, die Lehrkräfte um eine Einschätzung zu bitten, ob der Inhalt der Fortbildung im regulären Chemieunterricht integriert werden sollte. Die Schüler\*innen bewerteten zum großen Teil das Thema als relevant für den Chemieunterricht. Zu dieser Einschätzung kommen auch die Lehrkräfte, wie in Graph. 47 deutlich wird, da 57 von 61 der Aussage zustimmen. Allerdings muss differenziert werden, dass davon circa 73,7% sich dafür aussprachen, das Thema der Fortbildung nur als fakultativen Bestandteil in den Chemieunterricht zu integrieren.

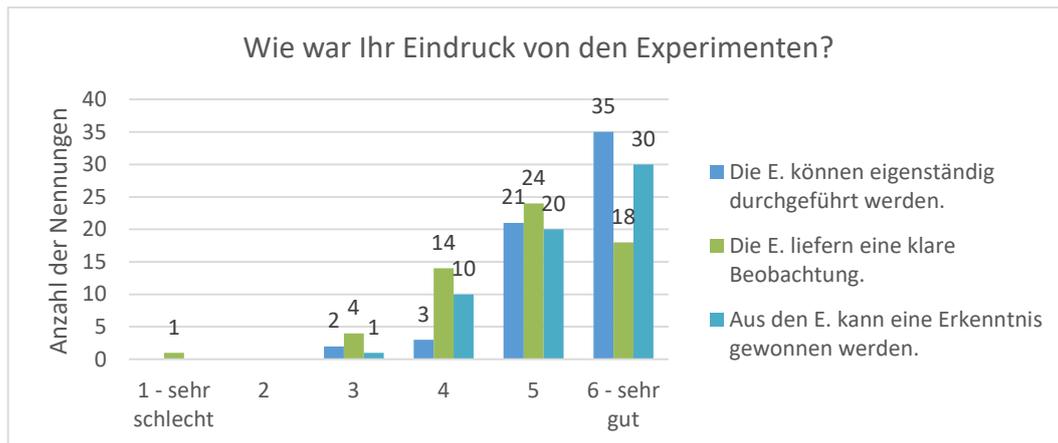


Graphik 47: Antworten der Teilnehmer\*innen der Lehrerfortbildungen zur Frage „Sind Sie der Meinung, dass die Fortbildung „Photogalvanische Zellen“ für den Chemieunterricht von Relevanz ist?“.

### 8.2.3 Eindruck von Arbeitsmaterialien und Experimenten

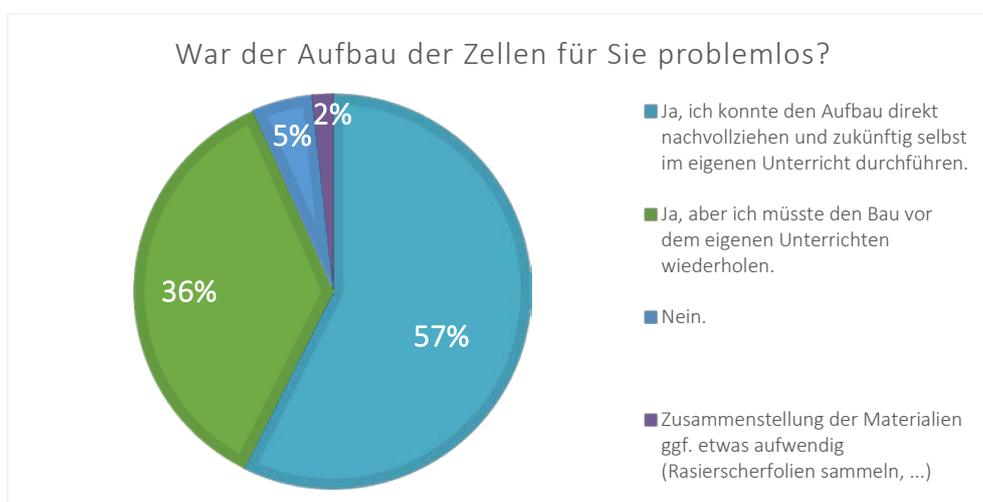
Im dritten Abschnitt des Fragebogens wurden mit insgesamt acht Items die Experimente und Arbeitsmaterialien evaluiert. Die vier Items im Likert-Typ und das Multiple-Choice-Item sollen zuerst vorgestellt werden, bevor die Angaben der Teilnehmenden in den drei Freifeld-Items ausführlich diskutiert werden. Die Inhalte dieses Abschnitts im Fragebogen entsprechen den Items aus dem Schülerfragebogen, um die Evaluation aus beiden Perspektiven der Praxis miteinander vergleichbar zu halten. Im ersten Item „Wie war Ihr Eindruck von den Experimenten?“ wird diese Aussage im Vergleich zu der Evaluation durch die Schüler\*innen ausdifferenziert. Auch wenn der Eindruck von den

Experimenten in den drei Aspekten unterschiedlich ausfällt, gab der Großteil der Lehrkräfte an, allen drei Aussagen zuzustimmen. So stimmen der Aussage, dass die Experimente eigenständig durchgeführt werden können, 96,7% der Teilnehmenden tendenziell zu (Graph. 48). Davon geben sogar 59% an, dass dies sehr gut gelingen würde. Die zweite Aussage, die Experimente liefern eine klare Beobachtung, bejahen 56 von 61 Befragte. Dabei gibt der Großteil (62%) an, dass eine klare Beobachtung gut bis sehr gut möglich ist. Der dritten Aussage stimmen insgesamt alle außer einem Teilnehmenden zu. Dabei geben 49,2% an, dass aus den Experimenten sehr gut eine Erkenntnis gewonnen werden kann.



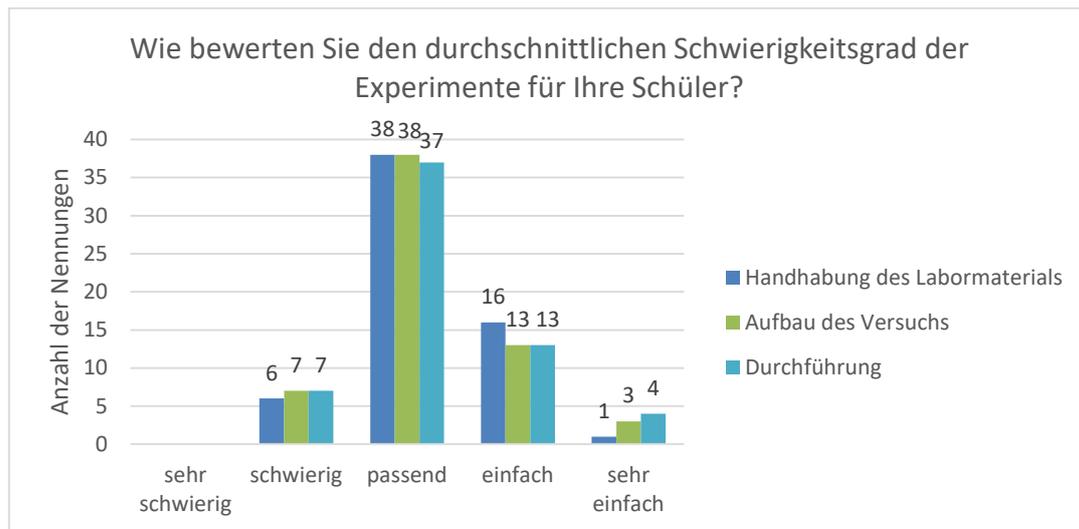
Graphik 48: Anzahl der Teilnehmer\*innen der Lehrerfortbildungen zur Frage „Wie war Ihr Eindruck von den Experimenten?“.

Das nächste Multiple-Choice-Item „War der Aufbau der Zellen für Sie problemlos?“ ist zwar auch Bestandteil des Fragebogens für die Schüler\*innen gewesen, wurde aber für die Lehrkräfte angepasst. Die Tendenz der Lehrkräfte liegt deutlich auf einem Bejahen der Aussage. So stimmten 57,4% der Aussage zu, dass sie den Aufbau nachvollziehen und zukünftig im Unterricht durchführen können. 36,1% der Befragten gaben ebenso an, den Aufbau als problemlos empfunden zu haben, ihn aber vor dem eigenen Unterricht nochmal wiederholen zu müssen (vgl. Graph. 49). Da die Lehrkräfte mit Ihren Aussagen mehrheitlich einen problemlosen Aufbau der Zellen bestätigen und diese Einschätzung sich mit den Aussagen der Schüler\*innen deckt, müssen am Aufbau keine Veränderungen vorgenommen werden.



Graphik 49: Prozentuale Verteilung der Antworten zur Frage „War der Aufbau der Zellen für Sie problemlos?“ aller Lehrerfortbildungen.

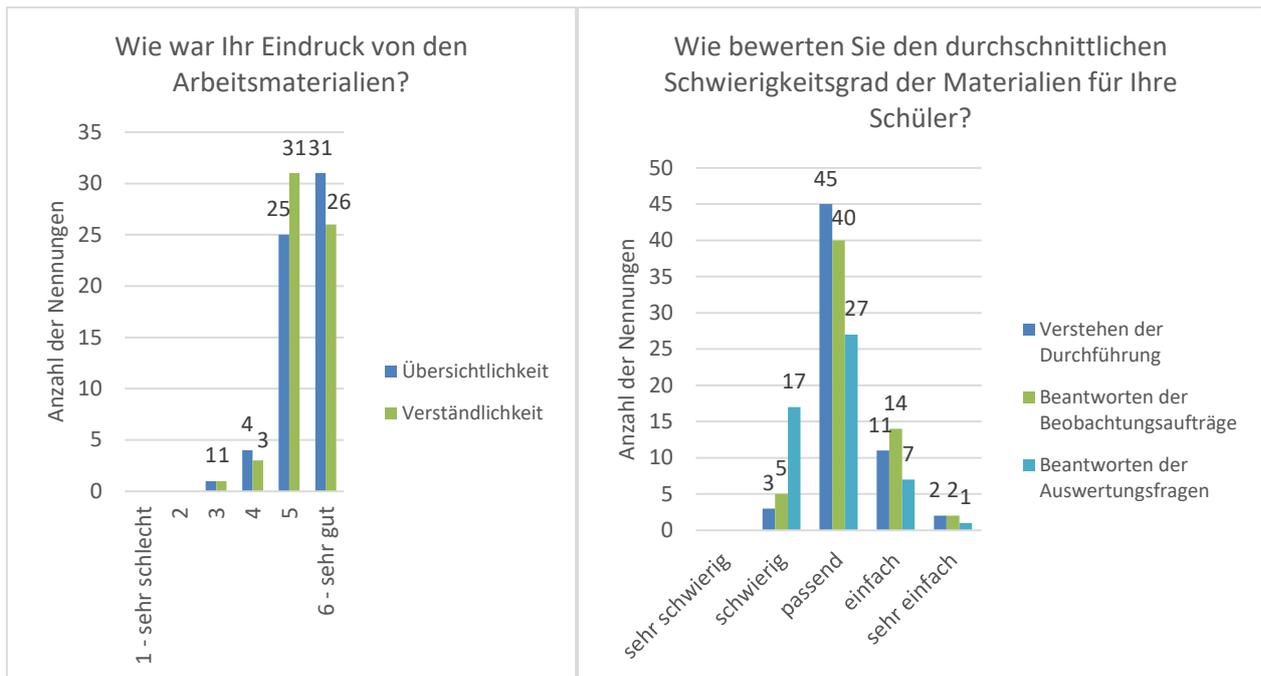
Die Bewertung des Schwierigkeitsgrads der Experimente erfolgte mit dem gleichen Item „Wie bewerten Sie den durchschnittlichen Schwierigkeitsgrad der Experimente für Ihre Schüler?“ wie im Schüler-Fragebogen. Die Lehrkräfte sollten aus ihrer Perspektive, die Experimentierkompetenzen ihrer Schüler\*innen einschätzen und dadurch ihre Umsetzbarkeit bewerten. Durch das gleiche Item ist es möglich, die beiden Perspektiven, Schüler- und Lehrersicht, gegenüberzustellen und abzugleichen. Wie in Graph. 50 deutlich wird, empfindet der Großteil der Lehrkräfte die Experimente in allen drei Aspekten (Handhabung, Aufbau und Durchführung des Versuchs) für Ihre Schüler\*innen als *passend*. 60 bis 62% der Befragten geben in allen drei Aspekten diese Antwort an, während 21-24% den Schwierigkeitsgrad sogar als *einfach* einstufen.



**Graphik 50: Anzahl der Antworten zur Frage „Wie bewerten Sie den durchschnittlichen Schwierigkeitsgrad der Experimente für Ihre Schüler?“ aller Lehrerfortbildungen.**

Die Antworten der teilnehmenden Lehrkräfte fächern sich aber auch von schwierig bis sehr einfach auf, wobei niemand die Experimente als sehr schwierig einstufen würde. Im Vergleich zu den Antworten der Schüler\*innen beider Labortage weichen die Einschätzungen des Schwierigkeitsgrads doch von den Lehrkräften ab. Während die Schüler\*innen den Experimenten im Durchschnitt einen Schwierigkeitsgrad von *einfach* geben würden, beurteilen die Lehrkräfte diese durchschnittlich für ihre eigenen Schüler\*innen als *passend*, woraus sich eine Eignung für den Unterricht der Lehrkräfte ableiten lässt. Aufgrund der unterschiedlichen Tendenzen ist es schwierig, ein Fazit für mögliche Überarbeitungen der Materialien zu ziehen. Es wurden letztlich keine Veränderungen an den Experimenten vorgenommen, da für dezidierte allgemeine Aussagen über die Einschätzung der Experimente durch Schüler\*innen die Stichprobengröße erhöht werden muss. Außerdem konnten in den Lehrerfortbildungen und in den Schülerlabortagen nur Ausschnitte aus den Kofferinhalten vorgestellt und durchgeführt werden, sodass die Einbettung im didaktischen Modul nicht beurteilt werden kann.

Genauere Aussagen zu den Arbeitsmaterialien sind mit den nächsten Items möglich, die ebenso im Schüler-Fragebogen verwendet wurden und somit an dieser Stelle nicht mehr ausführlich vorgestellt werden. Allerdings wurde beim Item „Wie bewerten Sie den durchschnittlichen Schwierigkeitsgrad der Materialien für Ihre Schüler?“ der Aspekt Beantworten der Beobachtungsaufträge ergänzt. Da die Ergebnisse beider Items einen Überblick über die Bewertung der Arbeitsmaterialien geben, werden sie in Graph. 51 gegenübergestellt.



**Graphik 51: Anzahl der Antworten zu den Items „Wie war Ihr Eindruck von den Arbeitsmaterialien?“ und „Wie bewerten Sie den durchschnittlichen Schwierigkeitsgrad der Materialien für Ihre Schüler?“ aller Lehrerfortbildungen.**

Im Allgemeinen werden die Arbeitsmaterialien als gut bis sehr gut bewertet. 91,8% der Lehrkräfte gaben an, dass die Übersichtlichkeit gut bis sehr gut ist, wobei einer guten bis sehr guten Verständlichkeit der Materialien sogar 93,4% zustimmten. Nur eine Person gab bei beiden Aspekten an, dass ihr Eindruck zu den Arbeitsmaterialien eher schlecht ist. Eine größere Breite an Antworten gab es zu der Einschätzung des Schwierigkeitsgrads der Materialien. 45 von 61 Befragten stimmten zu, dass das Verstehen der Durchführung vom Schwierigkeitsgrad als *passend* eingestuft werden kann. 11 Teilnehmende wiederum sahen das Verstehen der Durchführung als *einfach* an. Im zweiten Aspekt, das Beantworten der Beobachtungsaufträge, sieht die Mehrheit der Befragten (40 von 61) die Arbeitsmaterialien als *passend*. Wiederum bewerteten 14 Lehrkräfte die Beobachtungsaufträge als *einfach*. Den Schwierigkeitsgrad bei der Beantwortung von Auswertungsfragen sehen die Lehrkräfte sehr unterschiedlich. Zwar erachtet der größere Teil der Lehrkräfte (27 von 61) diese als *passend*. Jedoch sagen auch 17 der Teilnehmenden aus, dass sie den Schwierigkeitsgrad als *schwierig* erachten, während wiederum 7 sich für *einfach* entschieden. Allerdings kommt es bei diesem Item sehr darauf an, welche Lerngruppen eine Lehrkraft in der Regel vor sich hat. Die Aussagen der Lehrkräfte sind insbesondere in diesem Punkt konträr zu der Einschätzung der Schüler, die die Auswertungsfragen eher als einfach einstufen. Zusammenfassend lässt sich aber sagen, dass in allen Aspekten im Durchschnitt die Arbeitsmaterialien als „passend“ beschrieben wurden. Aufgrund dieses positiven Evaluationsergebnisses mussten hinsichtlich der Gestaltung der Arbeitsblätter keine wesentlichen Veränderungen vorgenommen werden.

Weitere umfassende Optimierungsmöglichkeiten konnten stattdessen aus den Freitextfeldern abgeleitet werden, in denen konkrete Empfehlungen oder Hinweise ausformuliert wurden. Da die Lehrkräfte viele Kommentare zu den Versuchen oder Materialien geschrieben haben, sollen hier die wesentlichen konstruktiven Aussagen vorgestellt werden, die zu Optimierungen der Kofferinhalte führten. Die ausgewählten Aussagen werden im Wortlaut vorgestellt und darunter die sich dadurch ergebenden Veränderungen der Experimente und Materialien diskutiert.

Freitextfeld „Kommentar zu den Versuchen“:

1) „Material und Geräte sind aktuell an Schulen nicht ausreichend vorhanden“

Die verwendeten Materialien wie die leitfähigen Gläser sind an den meisten Schulen nicht in den Sammlungen vorhanden und müssen deshalb für die Experimente explizit eingekauft werden. Aus diesem Grund soll das didaktische Kofferset Materialien für Demonstrationszwecke, beispielweise einen Satz an FTO-Gläsern, enthalten, die auch für Schülerversuche verwendet werden können.

2) „Problem: Austrocknen des EDTA auf dem Filterpapier“

Das Problem mit dem Austrocknen der EDTA-Lösung ist im Vorfeld dieser Promotion bereits durch Arbeiten von Bohrmann-Linde untersucht worden. Eine mögliche Lösung sah die Verwendung von Superabsorbent vor, mit denen die Zellen allerdings niedrigere Spannungs- und Stromstärkewerte erzielten. Aus diesem Grund wurden in den Lehrerfortbildungen die Kompaktzellen ohne Superabsorber gebaut, wobei sich bereits nach wenigen Minuten, die für die Intervallbestrahlung benötigt wurden, ein Austrocknen der Zellen zeigte. Eine Veränderung der Versuchsvorschrift bestand deshalb darin, dass die Tropfenanzahl für das Beträufeln in der Durchführung festgesetzt wurde (siehe digitaler Anhang, Modul ALSO-TiO<sub>2</sub>, Versuch 3: Photogalvanische Kompaktzelle). Da vorher durch die Teilnehmenden meist zu wenig Elektrolyt aufgetropft wurde, konnte jetzt durch festgelegte Tropfenanzahl verhindert werden, dass während des Einsatzes in einer Schulstunde das Austrocknen die Zelleistung beeinträchtigte. Gleichzeitig wird auch nicht zu viel Elektrolyt für das Filterpapier gegeben, wie es in den Schülerlabortagen zum Teil der Fall war.

3) „Passung der Glasplatten könnte noch angepasst werden (unterschiedliche Größen, damit die Klemmen angeschlossen werden können)“

Für die Lehrerfortbildungen war teilweise anstatt eines Objektträgers vormals als Photoelektrode verwendetes und aussortiertes leitfähiges Glas als Rückseitenkontakt verwendet worden. Der Vorteil bei der Verwendung eines Objektträgers ist, dass er eine geringere Breite, dafür aber eine größere Länge als die Photoelektroden besitzt. So werden die beiden Glasplatten automatisch versetzt aufgesetzt, sodass die Elektroden abgegriffen werden können. Deshalb wurde auch nur der Objektträger als Gegenglas in die Materialienliste integriert und ist als Bestandteil des Koffersets vorgesehen.

4) „Es war schwierig, vergleichbare Ergebnisse mit Spannung und Stromstärke zu erhalten“

Da die alternativen Solarzellen mit Titandioxid von den Schüler\*innen selbst hergestellt werden und je nach Experimentierkompetenz sehr unterschiedlich beschichtete Photoelektroden und damit unterschiedlich leistungsstarke Zellen zusammengebaut werden, können die erhaltenen Spannungs- und Stromstärkewerte schwanken. Allerdings kann bei allen Solarzellen mit Titandioxid ein Erwartungsbereich angegeben werden, der mindestens erfüllt sein sollte. Aufgrund dieser Aussage wurden in den Versionen für Lehrkräfte in den Versuchsvorschriften die zu erwartenden Messbereiche angegeben und auch Hinweise auf mögliche Fehlerquellen bei niedrigeren Werten integriert.

Freitextfeld „Welche Verbesserungsvorschläge haben Sie für die Arbeitsmaterialien?“:

1) „Kurzanleitung/Wdl. Anleitung Multimeter“

Diese Äußerung im Freitextfeld ergänzt eine Beobachtung, die durch die Dozentinnen auch während der Lehrerfortbildungen gemacht werden konnte. Nicht immer beherrschten die Lehrkräfte in

Lehrerfortbildungen, aber auch Studierende und Schüler\*innen in Praktika oder Schülerlabortage den Umgang mit den Multimetern, die für die Versuche zur Verfügung gestellt wurden. Aus diesem Grund wurde für das Material für Lehrkräfte eine Anleitung zur Bedienung des Multimeters erstellt. In dieser Anleitung ist nicht nur der Aufbau eines Multimeters erklärt, sondern die Messbereiche, die von den alternativen Solarzellen erwartet werden dürfen, wurden explizit markiert. So können die Lehrkräfte sich im Vorfeld vorbereiten und die Schüler\*innen in die Bedienung des Multimeters einführen.

## 2) „Unterschied Spannung/Strom/Energie/Lichtintensität/Absorption/Lambert-Beer einbauen als Infomaterial“

Die Forderung nach Informationsmaterial für die Schüler\*innen und auch Lehrkräfte ist berechtigt, denn mit mehr Material kann sich zum einen die Lehrkraft besser auf die Inhalte vorbereiten und kann auch den Leistungsstärkeren mehr Zusatzmaterial anbieten. Allerdings wurden nicht alle der hier genannten Aspekte aufgegriffen. Der Unterschied zwischen Spannung und Strom wird nicht in den Materialien thematisiert, da die theoretischen Grundlagen bereits aus dem Physikunterricht oder aus der Elektrochemie vorliegen sollten. Für die Animation wurde die Darstellung der chemischen Prozesse zwischen der Spannungs- und Stromstärkemessung differenziert, vgl. Kap. 6.2.2. Aufgrund der Aussage wurde weiterhin eine Erklärung zur Absorption als Informationsmaterial gestaltet und im Informationsblatt „Absorption und Reflexion“ die Absorption anhand des Energiestufenmodells eingeführt. Nicht aufgenommen wurde der Wunsch nach Informationsmaterialien zu Lichtintensitäten und zum Lambert-Beer'schen Gesetz. Diese Aspekte eignen sich, um unter dem Aspekt Farbstoffe auf die Photometrie als analytische Methode einzugehen. Für das didaktische Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> würde der Inhalt jedoch zu weit führen, da im Fokus die Solarzellen als Energiewandler stehen sollen. Wie nach der sensibilisierten Kompaktzelle die Unterrichtseinheit fortgeführt wird, kann von jeder Lehrkraft lerngruppenorientiert entschieden werden. Denkbar ist eine kurze Unterrichtseinheit zu „Farbstoffen“, in der die photosensibilisierten Zellen mit der Photometrie verknüpft werden.

## 3) „Verkabelung angeben“

Der Hinweis wurde aufgenommen und in das didaktische Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> integriert. So wurden bei Versuch 1: Photogalvanische 2-Topfzelle Plus- und Minuspol am Aufbau der Zelle angegeben, damit die Schüler\*innen die Elektroden richtig benennen und das Messgerät anschließen können. Insbesondere für die Entwicklung der für die Zelle relevanten Redoxgleichungen sind die Angaben der beiden Pole eine hilfreiche Unterstützung. In dem darauffolgenden Versuch, der 1-Topfzelle, müssen die Pole anhand des gelernten Wissens aus dem ersten Versuch selbst ermittelt werden.

## 4) „mehr Tipps + Tricks geben, worauf ist zu achten, Fehlervermeidung“

In die Lehrerlösungen wurden aufgrund der vermehrten Anfragen der Lehrkräfte an Fortbildungen Tipps und Tricks integriert (Kap. 6.2.1.5), die eine Fehlervermeidung ermöglichen sollen. Für die Entwicklung von Regeln und Hinweisen waren die Durchführungsfehler von den Teilnehmenden hilfreich, die bei der Durchführung der Experimente an Schülerlabortagen oder Lehrerfortbildungen beobachtet werden konnten.

## 5) „vorgeschaltete andere Prozesse: Erklärungshilfen für Lehrer wären gut, die kein Physik haben...“

Für das Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> waren bereits zu Beginn umfangreiche Informationsmaterialien für Lehrkräfte gestaltet worden, wie in Kap. 6.2.1.5 ausgeführt wurde. Diese Informationsmaterialien waren nicht an die Teilnehmenden der Fortbildung ausgehändigt worden. Dieser Hinweis nach der

zweiten Lehrerfortbildung führte dazu, dass die Hintergrundinformationen zum Bestandteil des Skripts der nächsten Fortbildungen wurden.

6) „Eignung für verschiedene Niveaustufen wäre gut“

Die für das Modul entwickelte Differenzierung nach Leistungsvermögen ist nicht Bestandteil der Lehrerfortbildungen und somit den Lehrkräften nicht bekannt. Nach dem Hinweis wurde sich in den folgenden Fortbildungen die Zeit genommen, das Modul mit seinen Bestandteilen ausführlicher zu erläutern. Allerdings wurde auch von vielen Lehrkräften im mündlichen Austausch geäußert, dass es hilfreich wäre, wenn die Materialien auch für die Sekundarstufe I vorlägen. Aus diesem Grund wurden die Materialien auch in einfacher Sprache ausgearbeitet, die perspektivisch Bestandteil des Koffers sein wird. So ist eine Eignung auch für den Anfangsunterricht Chemie möglich, wobei die fachlichen Hintergründe größtenteils auf der Phänomenebene belassen werden müssen.

7) „Kurze, schematische Skizze für  $e^-$  Übertragung“

Für die Darstellung der chemischen Prozesse wurden weitere Materialien entwickelt, die die eigentlichen Versuchsdurchführungen begleiten. So zeigt das Arbeitsblatt „Photosensibilisierung“ die schematische Darstellung der Elektronenübertragung vom Farbstoff auf das Titandioxid. Im Fall der photogalvanischen Zelle wird die Animation verwendet, die über eine Skizze hinaus die Vorgänge in der Zelle in Bewegung zeigt. Die Materialien enthalten hierzu gezielte Aufgabenstellungen.

8) „Vielleicht wäre eine Liste mit allen Mat. und Bezugsquellen im Skript vorteilhaft“

Dieser Hinweis spiegelt einen Wunsch wider, den sehr viele Lehrkräfte den Dozentinnen gegenüber äußerten. Für die Lehrkräfte war es wichtig zu erfahren, welche Bezugsquellen für die genutzten Materialien zu empfehlen sind und mit welchen gute Erfahrungen gemacht wurden. Aus diesem Grund wurde die Hintergrundinformation „Informationen zu benötigten Materialien“ gestaltet, auf dem die am meisten nachgefragten Materialien beschrieben sind. So werden nähere Details und Hinweise für den Kauf von Glasküvetten, leitfähiges Glas, Gegenelektroden oder UV-Taschenlampen gegeben.

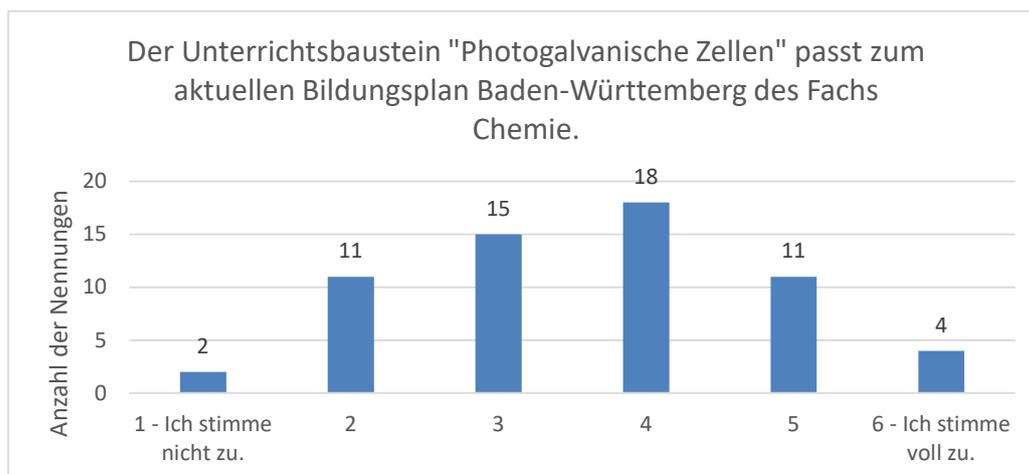
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Rückmeldungen der Lehrkräfte und insbesondere die umfangreichen Hinweise in den Freitextfeldern für die Optimierung von Experimenten und Arbeitsmaterialien wertvolle Erkenntnisse lieferten. Um den iterativen Prozess einzuleiten, wurden nach jeder Lehrerfortbildung zur Umsetzung der Wünsche, Ergänzungen oder Hinweise umfangreiche Veränderungen der Materialien vorgenommen oder weitere Untersuchungen zu einer besseren Umsetzung der Experimente durchgeführt. So konnte in vielen Fällen bereits bei der nächsten Lehrerfortbildung festgestellt werden, dass sich diese Optimierungen als gewinnbringend für das Experimentieren oder das Verständnis der Inhalte auswirkten. Dabei war auch die Beobachtung der Teilnehmenden beim Experimentieren und der mündliche Austausch sehr entscheidend, um Überarbeitungsbedarf identifizieren zu können.

## 8.2.4 Einsatz im eigenen Unterricht

Im vierten Abschnitt des Fragebogens wurden die Lehrkräfte gefragt, inwiefern sie sich vorstellen könnten, das didaktische Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> und die ausgewählten Inhalte aus dem Modul FACTiO<sub>2</sub> in ihre Unterrichtsplanung einzubinden. Hierzu wurden drei Items im Likert-Typ sowie zwei Multiple-Choice-Items entwickelt. Mit dem ersten Item „Könnten Sie sich vorstellen, die photogalvanischen Zellen im eigenen Unterricht einzubinden?“ sollte überprüft werden, ob die Lehrkräfte sich im

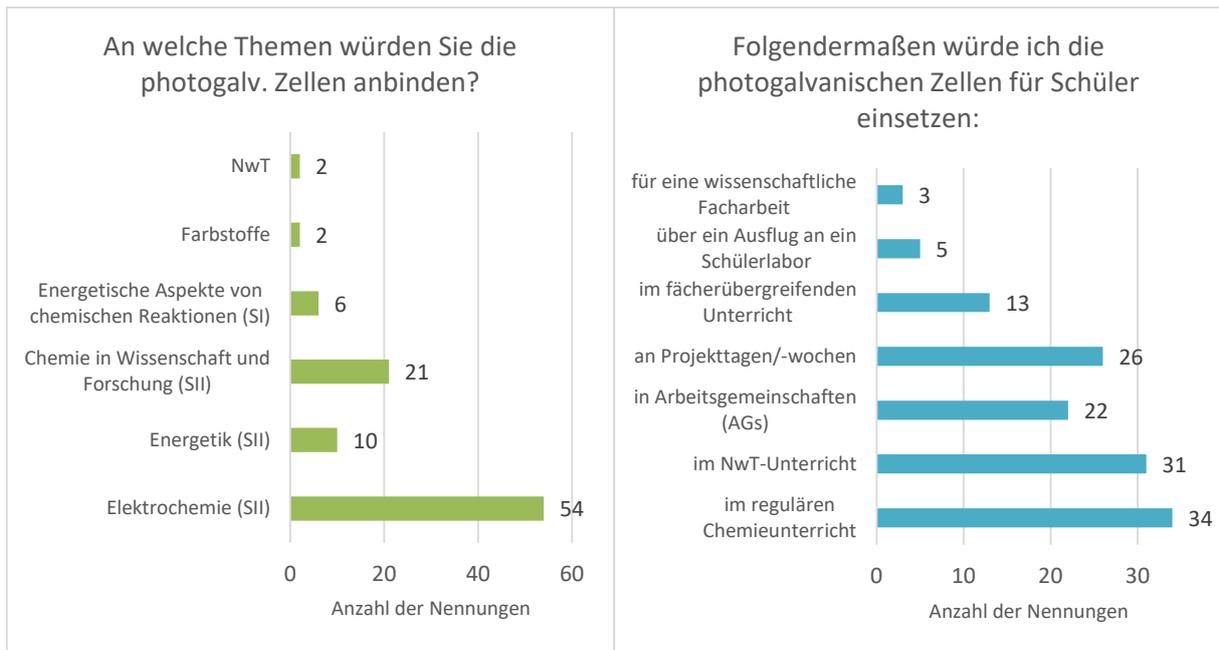
Allgemeinen einen Einsatz des Themas im Unterricht vorstellen können. Die Skala reichte dabei von 1 – *gar nicht* bis 6 – *auf jeden Fall*. Dabei fallen die Antworten der Lehrkräfte sehr unterschiedlich aus. Für 85,2% der Befragten gibt es eine positive Tendenz bei der Beantwortung der Frage, wobei sich davon 34,6% auf jeden Fall vorstellen können die photogalvanischen Zellen im eigenen Unterricht einzubinden. Keiner der Teilnehmer beantwortet die Frage mit 1 – *gar nicht*. Der Mittelwert von 4,8 zeigt, dass die Lehrkräfte sich im Durchschnitt durchaus vorstellen können, die Inhalte der Fortbildung in den eigenen Unterricht zu integrieren.

Jedoch steht der Bildungsplan dem sinnvollen Einsatz der photogalvanischen Zellen entgegen, so sehen es zumindest die Lehrkräfte. In einem weiteren Item im Likert-Typ „*Der Unterrichtsbaustein "Photogalvanische Zellen" passt zum aktuellen Bildungsplan des Fachs Chemie.*“ sollten die Teilnehmenden sich zu dieser Aussage äußern. Die Anzahl der Nennungen entsprechen in etwa der Normalverteilung und zeigt, dass nur eine leichte Tendenz aus den Ergebnissen herausgelesen werden kann (Graph. 52). Während insgesamt 54,1% der Aussage leicht bis stark zustimmten, gaben 45,9% an, der Aussage nicht zu zustimmen. Die Tendenz zeigt, dass nur die Hälfte der Lehrkräfte im Rahmen des Bildungsplans die Möglichkeit sieht, den Unterrichtsbaustein sinnvoll zu integrieren. Allerdings muss betont werden, dass die Bildungspläne des Fachs Chemie anderer Bundesländer das Thema Elektrochemie umfangreicher integriert haben, sodass mehr Einbindungsmöglichkeiten in den regulären Chemieunterricht bestehen.



**Graphik 52: Anzahl der Antworten zu der Aussage „Der Unterrichtsbaustein „Photogalvanische Zellen“ passt zum aktuellen Bildungsplan des Fachs Chemie.“ aller Lehrerfortbildungen.**

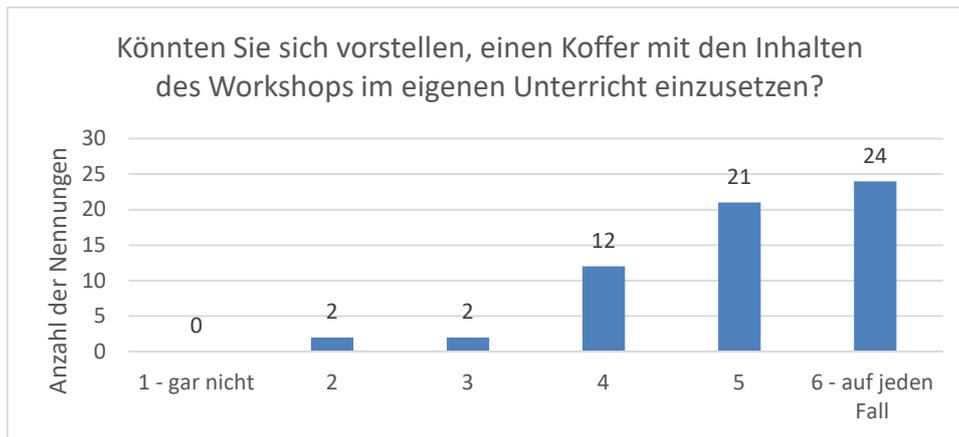
Da aber mit diesem Item offen bleibt, wie sie die alternativen Solarzellen in den Chemieunterricht integrieren würden, wurde im nächsten Multiple-Choice-Item „*An welche Themen würden Sie die photogalv. Zellen anbinden?*“ nach den Anknüpfungspunkten für den Chemieunterricht gefragt. Ergänzend wurden sie im anschließenden Multiple-Choice-Item „*Folgendermaßen würde ich die photogalvanischen Zellen für Schüler einsetzen:*“ gefragt, in welcher Form Sie das Thema einsetzen würden. Die Optionen der beiden Items sind in der Graph. 53 zu erkennen. Bei beiden Items bestand die Möglichkeiten Mehrfachantworten abzugeben. An dieser Stelle werden die beiden Items gemeinsam diskutiert, da sie sich optimal ergänzen und zusammen einen Gesamteindruck von möglichen Einsatzmöglichkeiten der Inhalte des Koffers geben.



**Graphik 53: Anzahl der Antworten zu den Items „An welche Themen würden Sie die photogalv. Zellen anbinden?“ und „Folgendermaßen würde ich die photogalvanischen Zellen für Schüler einsetzen:“ aller Lehrerfortbildungen.**

Als sinnvolles Anknüpfungsthema für die photogalvanischen Zellen sehen die Lehrkräfte sehr deutlich die Elektrochemie der Sekundarstufe II. Dabei stimmen 88,5% der Befragten mit der Gestaltung des Konzepts überein. Als einen weiteren sinnvollen Einsatzbereich wird der Wahlpflichtbereich nach dem Abitur gesehen, der in Baden-Württemberg den Titel „Chemie und Wissenschaft und Forschung“ trägt. 21 von 61 Befragten gaben diesen Themenkontext an, während als dritthäufigstes Thema die Energetik als Anknüpfungsmöglichkeit angegeben wurde. Dass die photogalvanischen Zellen aus Sicht der Lehrkräfte durchaus für den regulären Chemieunterricht interessant sind, zeigen die Ergebnisse des zweiten Items. Etwa 55,7% der Befragten gaben an, dass sie sich vorstellen könnten, die Inhalte der Fortbildung im regulären Chemieunterricht einzusetzen. Aber beinahe genauso viele (50,8%) gaben an, dass sie sich das Thema auch für den NwT-Unterricht gut vorstellen könnten. Insgesamt zeigen die Ergebnisse der beiden Items, dass die Befragten zwar als Anknüpfungspunkt für das Thema die Elektrochemie nutzen würden, aber gleichzeitig die Zellen eine Bandbreite an Einsatzmöglichkeiten bieten. Der Großteil sieht letztlich den regulären Chemieunterricht als geeigneten Rahmen, was sich mit dem Ziel für die Konzeption des Koffers und seiner Inhalte deckt.

Im letzten Item im Likert-Typ „Könnten Sie sich vorstellen, einen Koffer mit den Inhalten des Workshops im eigenen Unterricht einzusetzen?“ sollten die Lehrkräfte einschätzen, ob sie einen Koffer mit den Inhalten einsetzen würden. In Graph. 54 wird deutlich, dass der Großteil der Lehrkräfte diese bejaht. Mit 57 von 61 Befragten wären 93,4% bereit einen Koffer mit den Inhalten des Workshops in ihrem eigenen Unterricht einzusetzen. So zeigt die Befragung, dass die Lehrkräfte nach der Lehrerfortbildung ein Interesse daran haben, einen solchen Koffer für ihre Schule anzuschaffen. Nicht beantwortet werden kann, welchen Teil die Lehrerfortbildung dazu beigetragen hat, dass die Lehrkräfte von den Inhalten des Koffers überzeugt sind. Aber hinsichtlich der Gestaltung des Koffers sind die Ergebnisse dennoch ermutigend: Sie zeigen, dass ein Koffer möglicherweise einen Anreiz bietet, dieses zukunftsrelevante Thema im regulären Chemieunterricht einzusetzen.



**Graphik 54: Anzahl der Antworten zu der Frage „Könnten Sie sich vorstellen, einen Koffer mit den Inhalten des Workshops im eigenen Unterricht einzusetzen?“ aller Lehrerfortbildungen.**

Als ein Fazit zur Evaluation durch die Lehrkräfte lässt sich ziehen, dass die Evaluation der Inhalte des Koffers durch die Lehrkräfte viele Optimierungsmöglichkeiten ergab. Zwar mussten auch aus Sicht der Lehrkräfte keine grundlegenden Veränderungen an Experimenten und Materialien vorgenommen werden. Aber durch die zahlreichen Hinweise konnten viele Elemente angepasst werden oder wurden experimentell auf Veränderungsmöglichkeiten überprüft. Dabei war auch die Beobachtung der Teilnehmenden beim Experimentieren und der mündliche Austausch sehr entscheidend, um Überarbeitungsbedarf identifizieren zu können. Die umfangreicheren Optimierungen, die durch die Ergebnisse der Evaluation vorgenommen wurden, waren:

- Optimierung der Experimente mit dem Ziel, dass durch die selbstgebauten photogalvanischen Kompaktzellen der Betrieb des empfindlichen Motors erfolgen kann
- Die Überarbeitung der Versuchsvorschriften durch zum Beispiel kleinschrittigere Anleitung und Überarbeitung der Text-Bild-Verschränkung
- Die Erstellung von zusätzlichen Informationsmaterialien wie Beschaffungshinweise der Materialien oder Bedienung eines Multimeters
- Die Überarbeitung der Lösungen für Lehrkräfte: Ergänzung von Hinweisen zur Versuchsdurchführung, mögliche Fehlerquellen bei Experimentieren und erwartete Beobachtungen der Versuche

Des Weiteren wurde eine Vielzahl an Arbeitsmaterialien ergänzt, die sich die Lehrkräfte zur Unterstützung und Vorbereitung wünschten. So konnte in Rückkopplung mit der Praxis in ihrer gesamten Breite ein umfassendes Gesamtpaket gestaltet werden, dass letztlich als Unterrichtsbaustein einen Einsatz im regulären Chemieunterricht zulässt.

## 9. Das didaktische Kofferset „ChEM-TiO<sub>2</sub>“

Primäres Ziel der vorliegenden Promotionsarbeit war es, ein didaktisches Kofferset zu entwickeln, in dem Experimente und Materialien für die Erschließung der Eigenschaften von Titandioxid integriert wurden. Experimentierkoffer haben in der chemiedidaktischen Forschung eine lange Tradition, da sich mit ihnen innovative Inhalte, die nicht Bestandteil des Chemieunterrichts sind, in den Schulalltag integrieren lassen. Um diese Inhalte umzusetzen, sind sie mit Materialien beziehungsweise Chemikalien bestückt, die für Lehrkräfte nicht auf einfachem Weg zu erwerben sind. Zur Gestaltung des Experimentierkoffers *PHOTO-MOL* entwickelte Nico Meuter im Rahmen seiner Dissertation ein Kategoriensystem, in das er bereits auf dem Markt existierende Koffersets einteilte. Der in der vorliegenden Arbeit gestaltete Koffer wurde mit dem Ziel konzipiert, aktuelle Themen aus der Forschung in den regulären Chemieunterricht zu integrieren und bietet den Lehrkräften fertige Konzepte sowie Materialien für eine einfache Implementierung. So entspricht der hier gestaltete Koffer der Kategorie „Innovationsset“ [274]. Ebenso als Kategorien werden das „Ausstattungsset“, in dem Materialien wie Chemikalien und Geräte ohne didaktischen Gang integriert wurden, oder das „Didaktische Set“, in dem reguläre Themen des Chemieunterrichts neu aufbereitet sind, genannt. Weitere Beispiele für Innovationssets neben *PHOTO-MOL* sind *organic photo electronics* von Tausch, Banerji et al. [275], *CHEM<sub>2</sub>DO* von Tausch, Krees et al. in Kooperation mit Wacker AG [276] und *LITHIUM+* [277] sowie *Energie<sup>Explorer</sup>* von Oetken et al. [278].



Abbildung 154: Prototyp des Koffersets „ChEM-TiO<sub>2</sub>“ mit den Modulen ALSO-TiO<sub>2</sub> und FACTiO<sub>2</sub> in Druck- und digitaler Version sowie die interaktive Animation „Photogalvanische Zelle“.

Mit dem didaktischen Kofferset „ChEM-TiO<sub>2</sub>“ (**C**hemie in **E**xperimenten und **M**edien) können die Eigenschaften des Stoffs Titandioxid anhand von Experimenten, Konzepten und Medien im Rahmen des regulären Chemieunterrichts erschlossen werden. Für die Gestaltung des Koffers sollten alternativen Solarzellen mit Titandioxid den inhaltlichen Schwerpunkt ausmachen, aber dennoch die Eigenschaften von Titandioxid mithilfe von Schülerexperimenten erarbeitet werden können. Die bereits vorgestellte Zweiteilung des Koffers gestattet es, dass das didaktische Konzept zu den Solarzellaufbauten als geschlossene Unterrichtseinheit bestehen bleibt und die drei wichtigsten Eigenschaften von Titandioxid als separate Bausteine in den Unterricht eingebunden werden können. Perspektivisch soll der Koffer für Schulen mit Materialien im Umfang zur Durchführung von Demonstrationsversuchen vertrieben werden, wobei schulübliche Chemikalien oder Materialien nicht integriert sind. Aus betriebstechnischen Gründen konnte das Vermarktungskonzept noch nicht finalisiert werden. Daher sollen Prototypen von ChEM-TiO<sub>2</sub> an Kooperationschulen in direktem Kontakt ausgeliehen werden (Abb. 154).

Die in dem Koffer enthaltenen und die durch die Schule zu ergänzenden Chemikalien und Materialien sind in Tab. 62 aufgeführt. Eine besondere Herausforderung bei der Ausstattung des Koffers ist die Integration bereits fertig einsetzbarer Titandioxid-Photoelektroden. Nach bisherigen Verfahren hergestellte Photoelektroden waren für einen Versand aufgrund der instabilen Titandioxid-Schicht nicht möglich. Durch die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Messergebnisse konnten die Photoelektroden dahingehend optimiert werden, dass kratzfeste Titandioxid-Schichten hergestellt werden können. Nach dem Einsatz im Unterricht können die Photoelektroden bei einer Beschädigung der halbleitenden Schicht abgewaschen und das leitfähige Glas erneut beschichtet werden. So ist es möglich, dass mit den enthaltenen Materialien das didaktische Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> bis zu 50-mal durchgeführt werden kann. Ebenso ist die Durchführung der Experimente im didaktischen Modul FACTiO<sub>2</sub> 50-mal möglich. Insgesamt reichen die Chemikalien im Koffer aus, um ca. 900 Photoelektroden neu zu beschichten.

Chemikalien/Materialien des Koffersets ChEM-TiO <sub>2</sub>	Zu ergänzende Chemikalien und Materialien von der Schule
10 fertig einsetzbare Titandioxid-Photoelektroden	Chemikalien: EDTA-Dinatriumsalz, Farbstofflösungen, Aceton, Sonnencreme, Kreide, weiße Pigmente (Zinksulfid, Bariumsulfat, Zinkoxid), Methyleneblau  Materialien: Stativmaterial, Heizplatten, Tropfpipette, Kabel, Krokodilklemmen, Multimeter, Bechergläser, Hebebühnen, Filterpapier, Klebefilm, Scheren, Fön, Pinzette, Glasstäbe, Petrischalen, Wärmebildkamera, Reagenzgläser und Reagenzglasständer, Spatel oder Pinsel, schwarze Pappe, Leinöl, Gummi arabicum (Fertiglösung)
10 FTO-Gläser (TEC15, 7 cm x 3,5 cm)	
2 Graphitfolien (Wärmeleitfolie 0.2 mm 5.5 W/mK (L x B) 100 mm x 100 mm)	
Aeroxide P25 (Evonik)	
Titanweiß Rutil, Weißpigment	
Ultramarinblau	
Dichlorophenolindophenol Natriumsalz, DCIP	
Objektträger mit Schnittkante	
Foldback-Klammern, 19 mm	
Glockenanker Wundermotor, Anlaufspannung 0,08 Volt	
1 UV-Taschenlampe, 365 nm	
1 LED Handlampe mit 6 Farben	
(Plexiglas-Küvette, je nach Gesamtpreis)	

**Tabelle 62:** Liste der geplanten Chemikalien und Materialien, die im Koffer ChEM-TiO<sub>2</sub> enthalten sind beziehungsweise von Schulen ergänzt werden müssen.

Für die beiden Kofferhälften, das didaktische Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> und das Modul FACTiO<sub>2</sub>, sind je ein Schülerheft und ein Lehrerheft gestaltet worden, die aus den in Kap. 6 beschriebenen Materialien bestehen. Ergänzende Materialien wie die Anleitung zur Bedienung von Multimetern sowie die Arbeitsblätter für die Vermittlung der Grundlagen (Halbleiter und Bändermodell) konnten in beide Kofferhälften integriert werden.

Bestandteile von ChEM-TiO <sub>2</sub>		Inhalte	Bereitstellung
<b>Modul Schülerheft</b>	ALSO-TiO <sub>2</sub> –	Siehe digitaler Anhang	58 Seiten in Print
<b>Modul Lehrerheft</b>	ALSO-TiO <sub>2</sub> –	+ Einführung für Lehrkräfte in die Verwendung der Materialien + Lernziele und Kurzbeschreibungen der Module + Unterrichtsverlaufsplan + Lösungen mit Tipps, Tricks und Hinweisen zur Unterrichtsgestaltung	125 Seiten in Print
<b>Modul Schülerheft</b>	FACTiO <sub>2</sub> –	Siehe digitaler Anhang	62 Seiten in Print
<b>Modul FACTiO<sub>2</sub> – Lehrerheft</b>		+ Einführung für Lehrkräfte in die Verwendung der Materialien + Lernziele und Kurzbeschreibungen der Module + Unterrichtsverlaufsplan + Lösungen mit Tipps, Tricks und Hinweisen zur Unterrichtsgestaltung + Curriculare Einbettung	135 Seiten in Print
<b>Online-Ergänzungen</b>		Videos zu den Experimenten + Skript in einfacher Sprache	Website der Didaktik der Chemie

Tabelle 63: Arbeitsmaterialien und Medien des didaktischen Koffersets „ChEM-TiO<sub>2</sub>“

In Tab. 63 sind die in ChEM-TiO<sub>2</sub> enthaltenen Arbeitsmaterialien und Medien zusammengefasst, welche Arbeitsmaterialien und Medien den Lehrkräften durch den Koffer zur Verfügung gestellt werden sollen. Zusätzlich zu den aufgelisteten Inhalten ist das Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> auch in Englisch für den bilingualen Chemieunterricht und in einfacher Sprache für den Anfangsunterricht aufbereitet worden. Geplant sind weitere Online-Ergänzungen, die neue innovative Schwerpunkte aus Forschung und Anwendung zum Stoff Titandioxid ermöglichen und die Materialien des Koffers sinnvoll ergänzen. Diese Materialien werden zeitnah über die Homepage der Chemiedidaktik Wuppertal zur Verfügung gestellt werden. Letztlich bietet der Koffer zahlreiche Einsatzmöglichkeiten für den regulären Chemieunterricht und andere interdisziplinäre Formate wie Arbeitsgemeinschaften, Projekte oder NwT-Unterricht, die sich einerseits aus einer kohärenten auf den Unterricht ausgerichteten Konzeption und andererseits aus den umfangreichen Begleitmaterialien ergeben. Diese beiden Punkte erleichtern Lehrkräften die Vorbereitung der für sie teilweise unbekanntem Themengebiete und eine Integration in den regulären Unterricht.

# 10. Zusammenfassung und Fazit

---

Das Hauptziel der vorliegenden Promotionsarbeit war es, im Sinne der curricularen Innovationsforschung wichtige Eigenschaften von Titandioxid für Forschung und Anwendung experimentell, didaktisch konzeptionell und multimedial zu erschließen. Dementsprechend war für die Arbeit folgende Fragestellung entwickelt worden: Wie können die drei wichtigsten Eigenschaften von Titandioxid (die UV-Absorption, Reflexion von sichtbarem Licht und die photokatalytischen Eigenschaften) für die Entwicklung eines didaktischen Koffersets erschlossen werden? Für die Beantwortung der Fragestellung wurden vier Einzelziele formuliert, die in dieser Arbeit verfolgt wurden.

1. Es sollte ein didaktisches und experimentelles Konzept entwickelt werden, das die Erschließung von Forschungs- und Anwendungsfeldern von Titandioxid möglich macht und in das Kofferset integriert werden kann. Wie in Kapitel 3 erläutert, wurden zwei didaktische Module konzipiert, die mit unterschiedlichen Schwerpunkten den Stoff Titandioxid zum Inhalt haben. Die Konzeption der didaktischen Module kommt dabei der Stärkung der Experimentierkompetenzen und der Forderung nach Differenzierungsmöglichkeiten für einen modernen Chemieunterricht nach. Das didaktische Modul „Alternative Solarzellen mit Titandioxid – ALSO-TiO<sub>2</sub>“ orientiert sich an dem didaktischen Mehrschritt von Bohrmann-Linde zu den Solarzellen auf Titandioxidbasis [47,110–114]. Der Mehrschritt, der schon eine lineare Progression vorsieht und fachlich konsistent aufeinander aufbaut, wurde zu einem didaktischen Modul ausgearbeitet. Innerhalb des Moduls steigt nicht nur der Schwierigkeitsgrad des Lerninhalts kontinuierlich an, sondern auch die Lernsettings werden zunehmend offener bis hin zur eigenständigen Planung und Durchführung des Versuchs.

Das zweite didaktische Modul „Titandioxid in Forschung und Anwendung für den Chemieunterricht – FACTiO<sub>2</sub>“ wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu entwickelt. Im Gegensatz zur ersten Kofferhälfte ist FACTiO<sub>2</sub> als Werkzeugkoffer gedacht, aus dem einzelne Themenbausteine oder Experimente von Lehrkräften für den regulären Chemieunterricht eingesetzt werden können. Das didaktische Modul kann aber auch als komplette Unterrichtseinheit genutzt werden. Die drei wichtigsten Eigenschaften von Titandioxid bilden je einen Baustein, in dem diese Eigenschaft durch einen thematischen Schwerpunkt erläutert wird. So wird die Absorption von UV-Licht anhand der Solarzellen erschlossen, die Photokatalyse anhand der Abwasserreinigung und die Reflexion von sichtbarem Licht durch den Einsatz von Titandioxid als Weißpigment.

2. Es sollten Versuche entwickelt und optimiert werden, die mit schulüblichen Mitteln durchgeführt werden können und eine klare Beobachtung zulassen. Ebenso müssen alle Versuche „koffertauglich“ sein und dahingehend weiterentwickelt werden. Wie in Kapitel 4 und 5 beschrieben, sind umfangreiche Experimentierreihen zu den Experimenten des Koffersets durchgeführt worden.

Zunächst wurden die photogalvanischen und photosensibilisierten Zellaufbauten für das Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> erfolgreich optimiert:

- Durch Messreihen konnte aus vier Titandioxid-Sorten P25 als die Sorte identifiziert werden, mit der sich stabile Titandioxid-Schichten auf FTO-Glas für Photoelektroden herstellen lassen und gleichzeitig hohe Zelleistungen erreicht werden können. Die hohe Stabilität erleichtert den

Schüler\*innen nicht nur die Handhabung, sondern die fertigen Photoelektroden sind dadurch verpackbar und transportabel.

- Als mögliche Alternative zum Halbleiter Titandioxid ist eine Nanozinkoxidschicht auf leitfähiges Glas aufgebracht worden. Da Zinkoxid bei Raumtemperatur eine Bandlücke  $E_g = 3,3$  eV besitzt, wird das Licht der UV-Taschenlampen mit einem Emissionsmaximum bei 370 nm von dem Zinkoxid absorbiert. Dennoch war bei der Intervallbestrahlung die Aufnahme von Stromstärkemesskurven nicht möglich, sodass der alternative Halbleiter verworfen wurde.
- Auch das Herstellungsverfahren der Photoelektroden ist durch Vergleichsmessungen erheblich vereinfacht worden. Anstatt für eine Stunde die Photoelektroden bei 400°C in einem Muffelofen zu sintern, wurde die Sinterzeit auf fünf Minuten bei 150°C auf einer Heizplatte verkürzt. Die Messungen in der 1-Topfzelle konnten zeigen, dass die Photoelektroden zwar instabiler sind, aber dennoch höhere Zelleistungen als die Photoelektroden aus dem Muffelofen erreicht wurden. Mit dem neuen Herstellungsverfahren ist es jetzt möglich, dass innerhalb einer Schulstunde die Schüler\*innen ihre eigenen Photoelektroden herstellen und gleich vermessen.
- Verworfen wurde eine Veränderung der Auftragstechnik der Suspension auf das leitfähige Glas. So konnten weder bei einer Vergrößerung der Schichtdicken, noch bei der Umstellung des Rakel-Verfahrens auf Spin-Coating eine Erhöhung der Zelleistungen beobachtet werden.
- Graphitfolie wurde durch Messreihen als Alternative zur Rasierscherfolie identifiziert. Durch die Verwendung von Graphitfolie in den Zellaufbauten wird die Handhabung vereinfacht und es werden mit den eingesetzten UV-Taschenlampen in der Kompaktzelle zuverlässig so hohe Zelleistungen erzielt, dass ein empfindlicher Motor betrieben werden kann.
- In Messreihen konnten die Plexiglas-Küvetten als leistungsstarke Alternative zu der nicht mehr käuflichen Glasküvette (40 µL) identifiziert werden. Aufgrund der Verwendung von geeigneten UV-Taschenlampen anstatt von Ultra-Vitalux-Lampen konnte durch die Plexiglas-Küvette zusätzlich die Handhabung für Schüler\*innen vereinfacht und auch der Kostenfaktor gesenkt werden.
- Als Resultat umfangreicher Messreihen konnten zwei neue Farbstoffe (Crocine aus Safran und Chlorophyll a aus Spirulina) sowie ein Farbstoffgemisch aus Spinat als für die Titandioxid-Photoelektrode geeignete Photosensibilisatoren identifiziert werden. Im ersten Schritt wurden jeweils Löseverfahren entwickelt, die in kurzer Zeit im Chemieunterricht umsetzbar sind. Alle drei Photosensibilisator-Lösungen eignen sich ausgezeichnet, um mit unterschiedlichen Schwerpunkten in dem didaktischen Modul ALSO-TiO<sub>2</sub> eingesetzt zu werden. In den betrachteten Zellanordnungen eignet sich Crocine als ein lichtstabiler Ersatz für die Anthocyane aus Himbeersaft. Durch die Photosensibilisierung mit Chlorophyll a aus Spirulina kann bei Bestrahlung mit verschiedenen Lichtfarben die Grünleuchte durch die hohen Messwerte mit rotem und blauem Licht beobachtet werden. Mit dieser gelingt ein schlüssiger Bezug zum Thema Photosynthese. Mit dem Spinat-Extrakt kann das Thema Farbstoffe vertieft werden, da es sich anbietet die Photosensibilisierung mit einer dünnschichtchromatographischen Auftrennung des Spinat-Extrakts zu verbinden. In der vorliegenden Arbeit wurden durch eine säulenchromatographische Auftrennung die Farbstoffe im Spinat-Extrakt in einzelne Lösungen separiert und diese zur Photosensibilisierung verwendet. Durch die Vermessung der photosensibilisierten Titandioxid-Photoelektroden konnte gezeigt werden, dass die im Farbstoff-Gemisch des Spinat-Extrakts enthaltenen Farbstoffe Violaxanthin und Neoxanthin photosensibilisierend wirken.
- In zahlreichen Experimentierreihen wurde das Polymer PEDOT:PSS als mögliche Zellkomponente überprüft. Weder als Lochleiter noch als Gegenelektrode war sein Einsatz erfolgreich. Weiterhin wurde nach einer Anleitung von Schedy et al. [212] Graphen hergestellt und dessen Einsatz als leitfähige Zellkomponente getestet. Bei spektrometrischen Untersuchungen mit dem EDX und XRD

konnte allerdings nicht nachgewiesen werden, dass es sich bei dem Feststoff um Graphen handelt. Da der Feststoff auch nicht zu einer Verbesserung der Zelleistung führte, wurde er als Bestandteil der Zellaufbauten verworfen.

- Die transparente Solarzelle auf Titandioxidbasis [114] wurde im Rahmen dieser Promotionsarbeit mit dem Ziel der Wiederverwendbarkeit der Komponenten weiterentwickelt. Dabei erfolgten Versuchsreihen zu Optimierungen der Photoelektrode, der elektronischen Kontakte, des Gelelektrolyten und des Zellaufbaus. Letztlich konnte das Ziel durch einen Aufbau erreicht werden, bei dem nicht nur alle Zellkomponenten mehrfach eingesetzt werden können, sondern auch die höchsten Zelleistungen möglich waren.

Aus den Messreihen dieser Arbeit erwuchsen weitere Fragestellungen, die sich für nachfolgende Qualifizierungsarbeiten anbieten. So hat die transparente Solarzelle dahingehend weiteren Entwicklungsbedarf, dass die Zelleistung noch nicht ausreicht, um einen empfindlichen Motor zu betreiben. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass anstatt des teuren ITO- oder FTO-Glases die leitfähigen Gläser selbst hergestellt werden. Inwiefern diese selbsthergestellten Gläser die gleichen Zelleistungen wie die gekauften Gläser erbringen, müsste in weiteren Messreihen untersucht werden. Ebenso könnte der Auftrag der Titandioxid-Schicht verändert werden: Neben dem Rakelverfahren und dem Spincoating könnten auch die Sol-Gel-Synthese oder das Spray-Coating als Herstellungsverfahren für Schulzwecke angepasst und erprobt werden. Des Weiteren sind Messreihen zur Verwendung eines alternativen Opferdonors als Elektrolyten denkbar.

In Hinblick auf das didaktische Modul FACTIO<sub>2</sub> ist es gelungen, Experimente zu entwickeln, die die oben genannten Kriterien (induktive Herangehensweise, einfache Handhabung, schulübliche Materialien und Chemikalien etc.) erfüllen. Die für das Modul ausgewählten Versuche sind innerhalb weniger Minuten durchführbar und ermöglichen Beobachtungen, durch die ein selbstständiges Erschließen der komplexen Fachinhalte durch die Schüler\*innen erfolgen kann. Zusätzlich wurden weitere Versuche entwickelt oder optimiert, die von den Lehrkräften mit Blick auf weitere innovative Ausblicke wie Nanomaterialien oder UV-Blocker in Sonnenschutzprodukten eingesetzt werden können:

- Für den ersten Baustein „Absorption von UV-Licht“ wurde ein Schülerexperiment entwickelt, das die Umwandlung von UV-Licht in Wärmeenergie durch den Einsatz der Wärmebildkamera sichtbar macht. Durch dieses Experiment kann der sonst für das menschliche Auge nicht sichtbare Prozess der UV-Absorption und der Konversion in Wärmestrahlung indirekt beobachtbar gemacht werden. Ergänzend wurden Versuche entwickelt und optimiert, die den Einsatz von Weißpigmenten in Sonnenschutzprodukten thematisieren. Durch das erste Experiment kann gezeigt werden, dass sich Weißpigmente unter bestimmten Voraussetzungen als UV-Blocker eignen. Einerseits müssen Sie Halbleiter sein und andererseits muss ihre Bandlücke so groß sein, dass UV-A- oder UV-B-Strahlung absorbiert wird. Das zweite Experiment verdeutlicht, dass durch einen hohen Lichtschutzfaktor auch eine höhere UV-Abschirmung erreicht wird.
- Für den zweiten Baustein „Photokatalytische Eigenschaften“ wurden eine ganze Reihe an Messreihen durchgeführt, um ein in kurzer Zeit durchführbares und in der Handhabung einfaches Schülerexperiment zu entwickeln, das die Degradation von Farbstoffen durch den Photokatalysator Titandioxid verdeutlicht. Obwohl es gelungen ist, dafür sechs verschiedene Versuchsvorschriften umzusetzen, wurden aufgrund des zeitlichen Umfangs und der Umsetzbarkeit der Experimente nur zwei für den Koffer ausgewählt. Mit dem ersten Versuch wird die Zersetzung von Naturfarbstoffen (Himbeersaft und Crocin-Lösung) in der Gegenwart von Titandioxid an der Luft gezeigt. Bei Bestrahlung der sensibilisierten Photoelektrode oder eines mit

Titandioxid beschichteten und dann mit den Farbstoff-Lösungen eingefärbten Filterpapiers mit UV-Licht lässt sich innerhalb von 15 Minuten ein deutliches Verblässen feststellen. Diese Beobachtung gelingt auch im zweiten Versuch, bei der die Degradation von organischen Farbstoffen wie Methylblau oder 2,6-Dichlorphenolindophenol-Dinatriumsalz im wässrigen Medium im Fokus steht.

- Für das dritte Modul „Reflexion von sichtbarem Licht“ wurden bestehende Experimente zum Einsatz von Titandioxid als Weißpigment für den Koffer in Hinblick auf eine einfache, zeitlich kurze Durchführung optimiert und eigene Handversuche ergänzend entwickelt. So besteht das Modul aus insgesamt fünf einzelnen Versuchen, die in kurzer Zeit hintereinander durchgeführt werden können. Der erste Versuch stellt Pigmente den Farbstoffen gegenüber und im zweiten Versuch wird Titandioxid als Weißpigment in Alltagsprodukten nachgewiesen [105,279]. Die nächsten zwei Versuche stellen das Deck- und Aufhellvermögen von Titandioxid vor und zeigen im Vergleich zu anderen Weißpigmenten wie Bariumsulfat oder Zinksulfid anschaulich, warum Titandioxid das meistgenutzte Produkt ist. Für den letzten Versuch wurde eine Vorschrift zur Herstellung einer Deckweiß-Farbe auf Gummi arabicum-Basis entwickelt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten auch für das didaktische Modul  $\text{FACTiO}_2$  nicht alle beobachteten oder in der Literatur erwähnten Aspekte untersucht werden. So werden in der Literatur Photoaktivitätstests beschrieben, mit denen in der Industrie photoaktive Oberflächen vermessen werden. Diese Tests wären auch als Schulversuche denkbar und müssten für diese Zwecke angepasst werden. Da die Reflexion von sichtbarem Licht nur schwer quantifizierbar ist, könnte ein Experiment entwickelt werden, dass die Vermessung des Reflexionsvermögens verschiedener Weißpigmente möglich macht. Ein weiteres Experiment, das für Schulzwecke optimiert werden könnte, ist die Herstellung von Effektpigmenten, mit dem ein Ausblick in ein weiteres Anwendungsfeld von Titandioxid möglich wäre.

3. Es sollten Medien in Print- und digitalen Formaten entwickelt werden, die den Lernprozess unterstützen und eine Implementation der Experimente im regulären Chemieunterricht möglich machen. Im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurde ein umfassendes Medienpaket entwickelt, das für die beiden didaktischen Module auf Grundlage der ausgearbeiteten Fachinhalte und optimierten Versuche gestaltet wurde. Als Printmaterialien wurden zu den Versuchen Vorschriften mit schrittweise aufeinander aufbauenden Auswertungsaufgaben, Informationsmaterialien mit Sachtexten und Arbeitsblätter mit Arbeitsaufträgen entwickelt. In den Materialien ist eine Differenzierung nach Leistungsvermögen vorgesehen worden, die von den Schüler\*innen selbstständig genutzt werden kann. Hilfefkarten geben für leistungsschwächere Lernende Hinweise zu Lösungsfindung, ohne Antworten vorweg zu nehmen, und Zusatzfragen können von Leistungsstärkeren als Vertiefung des jeweiligen Themenaspekts genutzt werden. Des Weiteren wurden zu allen Printmaterialien Versionen für Lehrkräfte entwickelt, die von diesen zur Vorbereitung auf die Durchführung der Unterrichtseinheit genutzt werden können. Als digitales Format wurde eine Animation von Bohrmann-Linde [112] aufgrund von empirischen Befunden aus einer Eye-Tracking-Studie optimiert und modernisiert. Die interaktive Animation eignet sich ausgezeichnet, um die Vorgänge in der photogalvanischen Zelle anhand der in den Arbeitsblättern gestellten Beobachtungsaufträge zu erschließen.

4. Es sollte eine Evaluation von ausgewählten Inhalte des Koffersets erfolgen, die in Rahmen von Lehrerfortbildungen oder durch Schüler\*innen an Schülerlabortagen umgesetzt werden sollte. Das Ziel war es, durch die stetigen Rückmeldungen der Lehrkräfte und Schüler\*innen in einem iterativen Prozess Optimierungen an den Experimenten und Medien des Koffers vorzunehmen. Insgesamt

konnten für die vorliegende Arbeit vier Lehrerfortbildungen sowie zwei Schülerlabortage durchgeführt werden. Die Teilnehmenden wurden in Fragebögen zu den Experimenten und Materialien befragt. Diese Ergebnisse wurden durch Erkenntnisse aus der teilnehmenden Beobachtung ergänzt und für die Weiterentwicklung der Kofferinhalte genutzt. Des Weiteren konnte in den zwei einjährigen Laufzeiten des Schülerprojekts ALSO-TiO<sub>2</sub> die Unterrichtseinheit zu den alternativen Solarzellen erprobt und dadurch optimiert werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es in der vorliegenden Promotionsarbeit gelungen ist, einen Beitrag zur curricularen Innovationsforschung im Kontext Solarenergie und Photokatalyse zu leisten. Durch die Umsetzung der vier Hauptziele ist die Fragstellung dieser Arbeit ausführlich beantwortet worden. Aus den Ergebnissen der experimentell-konzeptionellen Untersuchungen ist letztlich ein didaktisches Kofferset ChEM-TiO<sub>2</sub> (Chemie in Experimenten und Medien) entwickelt worden, das die Erschließung der drei wichtigsten Eigenschaften von Titandioxid experimentell, didaktisch konzeptionell und multimedial für Schüler\*innen der Sekundarstufe II ermöglicht.

# 11. Verzeichnisse

---

## 11.1 Abkürzungsverzeichnis

<b>A</b>	Elektronen <b>a</b> kzeptor
<b>Abb.</b>	<b>A</b> bbildung
<b>BNE</b>	<b>B</b> ildung für <b>n</b> achhaltige <b>E</b> ntwicklung
<b>BMBF</b>	<b>B</b> undes <b>m</b> inisterium für <b>B</b> ildung und <b>F</b> orschung
<b>CI</b>	<b>C</b> olour <b>I</b> ndex
<b>D</b>	Elektronen <b>d</b> onator
<b>DC</b>	<b>D</b> ünnschicht- <b>C</b> hromatographie
<b>DCIP</b>	2,6- <b>D</b> ichlor <b>o</b> phenol <b>i</b> nd <b>o</b> phenol Dinatriumsalz
<b>DIN</b>	<b>D</b> eutsche <b>I</b> ndustrienorm
<b>EDTA</b>	<b>E</b> thylend <b>a</b> min- <b>t</b> etra <b>a</b> ccetat Dinatriumsalz, Titriplex III
<b>EDX</b>	Energiedispersives Röntgenspektrometer
$E_F$	Energie des Fermi <b>n</b> iveaus
$E_g$	Energie, die benötigt wird, um die Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband zu überwinden
<b>FTO-Glas</b>	Leitfähiges Glas: Glas, das mit einem Film flouordotiertem Zinn(IV)Oxid überschichtet wurde, auch TEC-Glas
<b>Graph.</b>	<b>G</b> raphik
$h^+$	Elektronendefizit im Halbleiter, ein sogenanntes Elektronenloch
<b>HBE</b>	<b>H</b> öchster <b>b</b> esetzter <b>E</b> nergiezustand
<b>HOMO</b>	<b>h</b> ighest <b>o</b> ccupied <b>m</b> olecular <b>o</b> rbital
<b>ITO</b>	Leitfähiges Glas: Glas, das mit einem Film Indiumzinn(IV)Oxid überschichtet wurde
<b>Kap.</b>	<b>K</b> apitel
<b>LB</b>	Leitungs <b>b</b> and
<b>LED</b>	light emitting <b>d</b> iode, OLED = organic LED
<b>LUMO</b>	lowest <b>u</b> noccupied <b>m</b> olecular <b>o</b> rbital
<b>MB</b>	<b>M</b> ethylen <b>b</b> lau
<b>NUE</b>	<b>N</b> iedrigster <b>u</b> nbesetzter <b>E</b> nergiezustand
<b>NwT</b>	<b>N</b> atur <b>w</b> issenschaft und <b>T</b> echnik
<b>OPV</b>	<b>O</b> rganische Photovoltaik

<b>PVA</b>	<b>Polyvinylalkohol</b>
<b>REM</b>	<b>Rasterelektronenmikroskop</b>
<b>Rktg.</b>	<b>Reaktionsgleichung</b>
<b>Tab.</b>	<b>Tabelle</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Titan(IV)oxid, Titandioxid</b>
<b>UV-Strahlung</b>	<b>ultraviolette Strahlung</b>
<b>VB</b>	<b>Valenzband</b>
<b>XRD</b>	<b>Röntgendiffraktrometer</b>

## 11.2 Verzeichnis der Abbildungen

<i>Abbildung 1: Nach Zahlen der IRENA 2019: links, die globale Energienachfrage im exemplarischen Pfad aufgeschlüsselt nach Energieträgern, rechts, die installierte Leistung der alternativen Energiequellen/-wandler [14].</i>	21
<i>Abbildung 2: Direkte Sonneneinstrahlung in der Bundesrepublik Deutschland (Stand 2017 + 2018) [11].</i>	22
<i>Abbildung 3: Die Rezeption der Entwicklung von Solarzellen als Ausstellungsobjekt im Deutschen Museum München.</i>	23
<i>Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer ss-DSSC.</i>	24
<i>Abbildung 5: Vereinfachte Darstellung des Jablonski-Diagramms.</i>	26
<i>Abbildung 6: Wechselwirkungsdiagramm zweier Wasserstoffradikale: <math>H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2</math>.</i>	27
<i>Abbildung 7: Besetzung der Energiebänder eines Halbleiters, für den das Pauli-Prinzip gilt.</i>	28
<i>Abbildung 8: Schematische Energiebänderdiagramme, reduziert auf Valenzband (VB) und Leitungsband (LB).</i>	28
<i>Abbildung 9: Schematische Darstellung des Hopping-Prozesses in einem Halbleiter nach [37, S. 80].</i>	29
<i>Abbildung 10: Die n- und p-Dotierung eines Siliciumkristalls.</i>	30
<i>Abbildung 11: Ladungstrennung im belichteten p/n-Übergang [24, S. 214].</i>	31
<i>Abbildung 12: Die photogalvanischen Zellen mit Titandioxid als Basis.</i>	32
<i>Abbildung 13: Das Bändermodell und die Bandlücke.</i>	33
<i>Abbildung 14: Die Absorption von UV-Licht führt zur Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband.</i>	33
<i>Abbildung 15: Die Ladungsseparation ist der zweite zentrale Schritt zur Erzeugung von Photostrom.</i>	33
<i>Abbildung 16: Das Elektronendefizit (<math>h^+</math>) wird durch die Oxidation eines Donator-Teilchens (D) ausgeglichen.</i>	34
<i>Abbildung 17: Das Abfließen des Elektrons (<math>e^-</math>) aus dem Leitungsband in den äußeren Stromkreis und die Reduktion eines Akzeptor-Teilchens (A) an der Gegenelektrode.</i>	34
<i>Abbildung 18: Standardspektrum des Sonnenlichts, extraterrestrische Strahlung ohne molekulare Absorption.</i>	35
<i>Abbildung 19: Anthocyan-Molekül, das an ein Titandioxidpartikel gebunden ist, nach [47].</i>	36
<i>Abbildung 20: Schematische Darstellung der Prozesse in und an einer photosensibilisierten Zelle.</i>	36
<i>Abbildung 21: Titandioxid, TiO<sub>2</sub>.</i>	37
<i>Abbildung 22: Schema der dissoziativen Wasseradsorption an der Oberfläche eines Titandioxid-Partikels. Die Ionen-Bindungen sind hier zur übersichtlicheren Darstellung als Bindungsstriche verdeutlicht, adaptiert nach [50].</i>	38
<i>Abbildung 23: Der Effekt der Phototropie bei Titandioxid.</i>	39
<i>Abbildung 24: Flussdiagramm zur Herstellung von Titandioxid mit dem Chlorid-Prozess der Firma Kronos [45].</i>	40
<i>Abbildung 25: Flussdiagramm zur Herstellung von Titandioxid mit dem Sulfat-Prozess der Firma Kronos [48].</i>	41
<i>Abbildung 26: UV-VIS/NIR-Spektren von Titandioxid-Presslingen der Modifikationen Rutil und Anatas [63].</i>	42
<i>Abbildung 27: Elementarprozesse in einem angeregten Titandioxid-Partikel.</i>	45

Abbildung 28: Links ist eine herkömmliche Oberfläche bei Witterungsbedingungen dargestellt, rechts die selbstreinigende Oberfläche mit Titandioxid, die sich durch Photokatalyse bei Witterungsbedingungen selbstreinigt (adaptiert nach [83]).	50
Abbildung 29: Die Reflexion von farbigem Licht durch ein Weißpigment sowie die Absorption durch ein Schwarzpigment.	52
Abbildung 30: Effektpigmente mit Titandioxid.	53
Abbildung 31: Aufbau eines Metalloxid-Substratpigments (adaptiert nach [93], S. 45).	53
Abbildung 32: Schichtdicke des Titandioxids bestimmt die Interferenzfarbe (adaptiert nach [94]).	54
Abbildung 33: Halbleiter, Solarzellen und Nachhaltigkeit in den Bildungsplänen Chemie & Physik des Gymnasiums der Sekundarstufen I und II.	59
Abbildung 34: Der didaktische Mehrschritt im Modul „Alternative Solarzellen mit Titandioxid (ALSO-TiO <sub>2</sub> )“.	64
Abbildung 35: Die drei Bausteine des didaktischen Moduls ALSO-TiO <sub>2</sub> .	65
Abbildung 36: Der konstruktivistische Lernschleife nach [51].	66
Abbildung 37: Beispiele für die zunehmend selbstständige Durchführung der Experimente im didaktischen Modul ALSO-TiO <sub>2</sub> , links: Ausschnitt aus der Vorschrift zur 2-Topfzelle, rechts: Ausschnitt aus der Vorschrift zur Kompaktzelle.	72
Abbildung 38: Ausschnitt aus der fachlichen Auswertung der 1-Topfzelle.	76
Abbildung 39: Die drei Bausteine des didaktischen Moduls FACTiO <sub>2</sub> .	77
Abbildung 40: Die Bestrahlung einer Titandioxid-Schicht mit UV-Licht, links: Ausschnitt der Wärme-bildkamera-Aufnahme, rechts: Versuchsaufbau im Realbild.	79
Abbildung 41: Photo-sensibilisierte Titandioxid-Photoelektroden nach 1-minütiger Bestrahlung mit UV-Taschenlampen, oben: Himbeersaft, unten: Crocin-Lösung.	81
Abbildung 42: Versuch 2 nach Belichtung, von links nach rechts: 1) DCIP mit Titandioxid, 2) DCIP ohne Titandioxid, 3) MB mit Titandioxid, 4) MB ohne Titandioxid.	82
Abbildung 43: Versuch 1, links: das Pigment nach Zugabe in Wasser, rechts: der Farbstoff nach Zugabe in Wasser.	84
Abbildung 44: Versuch 2, der Nachweis der Titan-Kationen anhand des nanoskaligen P25 und einer Auswahl an Titandioxid enthaltenen Sonnenschutz-Produkten.	84
Abbildung 45: Das Rakelverfahren zur Herstellung von Titandioxid-Photoelektroden.	97
Abbildung 46: Photoelektroden verschiedener Titandioxid-Sorten und ihre Transparenz. Von links nach rechts: Venator Hombikat XXS 100 = <7 nm, Evonik P90 = 14 nm, Evonik P25 = 21 nm, Venator Hombikat UV 100 = <10 nm.	98
Abbildung 47: Links: REM-Aufnahme einer gesinterten Titandioxid-Photoelektrode mit der Titandioxid-Sorte Hombikat UV100 bei 25.000x Vergrößerung. Rechts: Darstellung des mesoporösen Netzwerks von Titandioxid adaptiert nach [111].	98
Abbildung 48: Photoelektrode mit Zinkoxid, oben: vor der Messung, unten: nach der Messung.	103
Abbildung 49: Das Spincoating-Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-Photoelektroden.	110
Abbildung 50: Höhenprofil einer Photoelektrode mit P25.	112
Abbildung 51: REM-Aufnahme einer Photoelektrode mit P25 bei 100.000x Vergrößerung.	114
Abbildung 52: REM-Aufnahme einer Photoelektrode mit Hombikat XXS100 bei 400.000x Vergrößerung.	114
Abbildung 53: Die EDX-Spektren von Area 2 (oben) aus einem „Korn“ und Area 3 (unten) aus der Ebene.	115
Abbildung 54: Anthocyanidingerüst mit R <sub>2</sub> = OH.	116
Abbildung 55: Energiediagramm für Titandioxid und Cyanidin.	116
Abbildung 56: Absorptionskurve von Himbeersaft-Lösung (UV/VIS-Spektrometer, Jasco V730).	117
Abbildung 57: Cyanidin-Molekül (links), rechts: das Cyanidin-Molekül geht eine Verbindung mit der Titandioxidoberfläche ein.	118
Abbildung 58: REM-Aufnahmen bei 25.000x Vergrößerung, Links: weiße, unsensibilisierte Photoelektrode, Mitte: Mit Himbeersaft sensibilisierte Photoelektrode, Rechts: Mit Crocin sensibilisierte Photoelektrode.	119
Abbildung 59: Lichtmikroskop-Aufnahmen bei 100x Vergrößerung (Keyence VHD-1000X), Links: Mit Himbeersaft sensibilisierte Photoelektrode, Rechts: Mit Crocin sensibilisierte Photoelektrode.	120
Abbildung 60: Strukturformel von Crocetin.	121

Abbildung 61: Strukturformel von Crocin.....	121
Abbildung 62: Energiediagramm für Titandioxid und Crocin.....	122
Abbildung 63: Absorptionskurve von Crocin- und Safran-Lösung (UV/VIS-Spektrometer, Jasco V730).....	122
Abbildung 64: Photoelektroden nach der Sensibilisierung mit Safran-/Crocin-Lösung.....	123
Abbildung 65: sensibilisierte Photo-elektroden (oben: Himbeer, unten: Crocin) nach 10-minütiger Bestrahlung mit weißem Licht.....	124
Abbildung 66: Grundgerüst von Chlorophyll a und b.....	125
Abbildung 67: Mögliche Bindung an die Titandioxid-Oberfläche.....	125
Abbildung 68: Absorptionskurve von Spirulina in Aceton (UV/VIS-Spektrometer, Jasco V730).....	126
Abbildung 69: Spirulina-Tabletten und die sensibilisierte Photoelektrode.....	126
Abbildung 70: DCs eines Spinat-Extrakts mit verschiedenen Laufmitteln.....	128
Abbildung 71: DC von Spinat-Extrakt, rechts: Strukturformeln der in Spinat enthaltenen Farbstoffe.....	129
Abbildung 72: Die Spinat-Extrakte, die nach vier verschiedenen Durchführungen angesetzt wurden.....	130
Abbildung 73: Die Photoelektroden nach der Sensibilisierung und Abwaschen der Zellreste mit destilliertem Wasser.....	130
Abbildung 74: Absorptionskurve von Spinat in Aceton (UV/VIS-Spektrometer, Jasco V730).....	132
Abbildung 75: Säulenchromato-graphie des Spinat-Extrakts.....	133
Abbildung 76: Absorptionsspektren von den Xanthophyllen Lutein, Violaxanthin und Neoxanthin sowie von $\beta$ -Carotin und dem Chlorophyllderivat PPB a in THF [36].....	134
Abbildung 77: Eine Auswahl an Küvetten mit den beiden vermessenen Photoelektrodengrößen, von links nach rechts: die große Glasküvette, die kleine Glasküvette und die TicTac <sup>®</sup> -Dose.....	138
Abbildung 78: Aufbau der 1-Topfzelle mit der TicTac <sup>®</sup> -Dose.....	142
Abbildung 79: Fluoreszenzversuch zur Ermittlung der UV-Absorption durch die Küvette (links: Glasküvette, Mitte: TicTac <sup>®</sup> -Dose, rechts: Plexiglas-Küvette).....	143
Abbildung 80: Aufbau der 1-Topfzelle mit der PMMA-Küvette.....	144
Abbildung 81: Die photogalvanische Kompaktzelle mit Rasierscherfolien als Gegenelektrode.....	145
Abbildung 82: Die photogalvanische Kompaktzelle mit Graphitfolie als Gegenelektrode.....	148
Abbildung 83: Von links nach rechts: Graphitfolie, Platinblech, Carbongewebe, Rasierscherfolie.....	150
Abbildung 84: Aufnahmen der Graphitfolie mit dem Lichtmikroskop bei 100x Vergrößerung (Keyence VHD-1000X), oben: Erstverwendung, unten: angeraut.....	151
Abbildung 85: Überblick über die Messreihen zu den Zellkomponenten PEDOT:PSS und Graphen.....	152
Abbildung 86: Repetiereinheit eines PEDOT:PSS-Polymer-strangs mit eingezeichneten Ionenbindungen.....	153
Abbildung 87: FTO-Glas mit PEDOT, gescincoatet (links) und gerakelt (rechts).....	154
Abbildung 88: FTO-Glas mit PEDOT und Titandioxid gerakelt.....	154
Abbildung 89: Lage von Valenzband und Leitungsband sowie Redoxpotentiale von PEDOT und FTO [45, 201].	155
Abbildung 90: Lage von Valenzband und Leitungsband sowie Redoxpotentiale von EDTA, PEDOT und FTO [45, 201].	156
Abbildung 91: Graphen ist strukturell das zweidimensionale Äquivalent zu weiteren Kohlenstoff-Modifikationen wie Fullere, Kohlenstoff-Nanoröhrchen oder Graphit [204].....	157
Abbildung 92: Der ambi-polare elektrische Feldeffekt in monolagigem Graphen [55].....	158
Abbildung 93: Der schwarze Feststoff am Ende des Herstellungsprozesses.....	159
Abbildung 94: EDX-Aufnahme eines mit Graphen beschichteten FTO-Glases. Rechts: gewählter Ausschnitt... 160	160
Abbildung 95: EDX-Aufnahme der Verteilung der Elementatome auf der Oberfläche des gewählten Ausschnitts.....	160
Abbildung 96: Diffraktogramm der selbsthergestellten Proben von Graphenoxid (oben) und Graphen (unten) (Phillips X-ray Diffractometer).....	161
Abbildung 97: Graphen-Gegenelektroden, die mit verschiedenen Herstellungsmethoden angefertigt wurden (von links nach rechts: 1-4) [193].....	163
Abbildung 98: REM-Aufnahmen der Graphen-Gegenelektrode (linke Spalte gepinselt, rechte Spalte aufgetrocknet).....	164
Abbildung 99: Transparente Solarzelle nach dem Zusammenbau.....	167

Abbildung 100: Repetiereinheit von PVA. ....	167
Abbildung 101: Gasblasen in der transparenten Zelle am Ende einer Messreihe. ....	169
Abbildung 102: Transparente Photoelektroden, Herstellungsverfahren: Links oben: 1, Rechts: 2 oben, Links unten: 3, Rechts unten: 4. ....	170
Abbildung 103: Modifizierungen der transparenten Solarzellen durch Kontaktstreifen/-flächen. ....	172
Abbildung 104: Transparente Solarzellen mit alternativen Gelelektrolyten nach der ersten Messung (von links nach rechts: Pektin, Agar-Agar, Gelatine), in den fotografierten Zellen wurde bereits als Alternative zur Büroklammer doppelseitiges Klebeband als Abstandhalter und Rahmen getestet [218]. ....	175
Abbildung 105: Der optimierte Aufbau der transparenten Solarzelle. ....	176
Abbildung 106: Platin-Gegenelektroden nach Kremer. ....	177
Abbildung 107: Modifizierter Aufbau der transparenten Solarzelle. ....	178
Abbildung 108: Bestrahlung eines mit Titandioxid (P25) befüllten und eines leeren Uhrglases mit UV-Licht. ...	180
Abbildung 109: Bestrahlung eines mit Titandioxid (P25) befüllten Uhrglases mit verschiedenen Lichtfarben, von links oben nach rechts unten: weißes, blaues, grünes, rotes und UV-Licht. ....	181
Abbildung 110: Aufbau des Versuchs mit Bariumsulfat- und Titandioxid-Suspension sowie Sonnencreme mit LSF 30. ....	182
Abbildung 111: Vergleich der UV-Perlen nach der Bestrahlung, links: Titandioxid-Suspension, rechts: Bariumsulfat-Suspension. ....	183
Abbildung 112: Die drei Proben mit normaler Tagescreme, LSF 30 oder LSF 50, von links nach rechts: ohne Bestrahlung, Bestrahlung mit UV-Licht von gebleichtem Papier, Bestrahlung mit UV-Licht von mit gelben Textmarker bemaltem Papier. ....	185
Abbildung 113: Vereinfachte Darstellung des Jablonski-Diagramms. ....	185
Abbildung 114: Liste der Inhaltsstoffe einer Sonnencreme mit LSF 30, gelb: UV-A-Filter, rot: UV-B-Filter, blau: Titandioxid-Nanopartikel. ....	186
Abbildung 115: Untersuchungsreihen zum Baustein „Photokatalytische Eigenschaften“. ....	186
Abbildung 116: Mögliche Wege des photochemischen Abbaus eines Cyanidinkations, adaptiert nach [111]. ..	187
Abbildung 117: Entwicklungsschritt zum ausgearbeiteten Versuchsaufbau. ....	189
Abbildung 118: Farbstofflösungen: a) die Farbstofflösung pur, b) mit leitfähigem Glas und c) mit einer Titandioxid-Photoelektrode. ....	189
Abbildung 119: Sensibilisierung der Photoelektroden und anschließende Lagerung der Photoelektroden im Dunkeln oder in direkter Sonneneinstrahlung am Fenster. ....	192
Abbildung 120: Bestrahlung von photosensibilisierten Photoelektroden mit UV-Licht nach 5 Minuten. ....	195
Abbildung 121: Ergebnisse des optimierten Versuchs nach 15 minütiger Bestrahlung mit UV-Licht. ....	196
Abbildung 122: Belichtung des eingefärbten Filter-papiers, rechts: mit Titandioxid-Schicht. ....	196
Abbildung 123: Filterpapiere (links: Himbeersaft, rechts: Crocin) nach fünfminütiger Bestrahlung mit UV-Licht. ....	196
Abbildung 124: Der Aufbau zur photokatalytischen Zersetzung von Methylenblau nach Seesing/Tausch. ....	197
Abbildung 125: Die Versuchsergebnisse mit jeweils links die Blindprobe und rechts das Versuchsergebnis (links: unter Stickstoff, rechts: unter Sauerstoff). ....	198
Abbildung 126: Versuchs-ergebnisse, links: Blindprobe, rechts: nach Bestrahlung. ....	201
Abbildung 127: Strukturformeln von Dichlorophenolindophenol (DCIP) und seiner reduzierten Leuko-Form (DCIPH <sub>2</sub> ). ....	201
Abbildung 128: Aufbau des Versuchs. ....	202
Abbildung 129: Die photokatalytische Zersetzung von DCIP- und Methylenblau-Lösung (links: zu Beginn, Mitte: nach 5 Minuten, rechts: nach 15 Minuten). ....	202
Abbildung 130: Bestrahlung einer punktuellen Stelle des Reagenzglases mit einer UV-Taschenlampe. ....	203
Abbildung 131: links: Blindprobe, rechts: nach 15 Minuten Bestrahlung. ....	205
Abbildung 132: Deckvermögen von verschiedenen Weißpigmenten. ....	207
Abbildung 133: Aufhell-vermögen von verschiedenen Weiß-pigmenten (von oben nach unten: mit Bariumsulfat, Titandioxid, Zinksulfid und Zinkoxid). ....	208

Abbildung 134: Herstellung von Deckweißfarben (oben: Titandioxid-Weißpigment, unten: Titandioxid-Nanopartikel).....	208
Abbildung 135: Versuchsvorschrift zur 1-Topfzelle ohne Auswertung.....	215
Abbildung 136: Informationsmaterial zur Absorption und Reflexion.....	216
Abbildung 137: Hilfekarte zum Versuch „Photogalvanische 2-Topfzelle“.....	217
Abbildung 138: Material für Lehrkräfte von „Photogalvanische 2-Topfzelle“.....	218
Abbildung 139: Links: Der Reaktionsraum der Animation „Das photogalvanische Element“ von Bohrmann-Linde, Mitte: Der Reaktionsraum mit Bändermodell der überarbeiteten Version, Rechts: Der Reaktionsraum im Teilchenmodell der überarbeiteten Version.....	221
Abbildung 140: Die Augenbewegungen von zwei Studierenden zum gleichen Zeitpunkt.....	222
Abbildung 141: Die Startseite der Animation „Die Photogalvanische Zelle“.....	223
Abbildung 142: Übersicht über die Hierarchie der Animation.....	223
Abbildung 143: Erkundung des Aufbaus der beiden photogalvanischen Zellen.....	224
Abbildung 144: Die Erkundung der schematischen Darstellung der Prozesse mit Bändermodell.....	225
Abbildung 145: Die Messung der Spannung in der Variante mit Bändermodell (links: die Vorgängerversion von Bohrmann-Linde, rechts: die neugestaltete Version).....	227
Abbildung 146: Die Messung der Stromstärke (links: die Vorgängerversion von Bohrmann-Linde, rechts: die neugestaltete Version auf der Teilchenebene).....	228
Abbildung 147: Das Projektdesign des Schülerprojekts ALSO-TiO <sub>2</sub> .....	230
Abbildung 148: Ein Schüler präsentiert die Forschungs-ergebnisse seiner Gruppe anhand eines Posters.....	231
Abbildung 149: Eine Photosensibilierungsreihe der Schüler-Gruppe.....	232
Abbildung 150: Die eingefärbten Photoelektroden nach der Photosensibilisierung.....	232
Abbildung 151: Aufbau des Spektrometers (Ocean Optics, Maya2000 Pro).....	233
Abbildung 152: Absorptionskurven von Spinat- und Spirulina-Extrakten mit Aceton als Lösemittel (UV/VIS-Spektrometer, Jasco V730).....	234
Abbildung 153: Vergleich der Mindmaps eines Schülers zum Thema Solarzelle.....	239
Abbildung 154: Prototyp des Koffersets „ChEM-TiO <sub>2</sub> “ mit den Modulen ALSO-TiO <sub>2</sub> und FACTiO <sub>2</sub> in Druck- und digitaler Version sowie die interaktive Animation „Photogalvanische Zelle“.....	266
Abbildung 155: Struktur von Ethylendiamintetraacetat-Dinatriumsalz (EDTA).....	285

## 11.3 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Modifikationen und die dazugehörige Bandlücke sowie Wellenlänge [43].....	33
Tabelle 2: Steckbrief Titan(IV)-oxid.....	38
Tabelle 3: Word Clouds der Antworten von Studierenden- und Schülergruppen 2017.....	63
Tabelle 4: Die Inhalte des didaktischen Moduls ALSO-TiO <sub>2</sub> auf inhaltlicher und praktischer Ebene.....	68
Tabelle 5: Der Baustein 1, Titandioxid: ein vielseitiger Halbleiter.....	70
Tabelle 6: Der Baustein 2, Vom galvanischen Element zur 1-Topfzelle.....	73
Tabelle 7: Der Baustein 3, Mit Früchten zum elektrischen Strom.....	75
Tabelle 8: Der Baustein 1, Absorption von UV-Licht.....	80
Tabelle 9: Der Baustein 2, Die photokatalytischen Eigenschaften.....	83
Tabelle 10: Der Baustein 3, Die Reflexion von sichtbarem Licht.....	86
Tabelle 11: Die Bausteine des didaktischen Moduls FACTiO <sub>2</sub> mit den Kontexten aus Forschung und Anwendung sowie ihren Lehrplanbezügen.....	88
Tabelle 12: Getestete UV-Taschenlampen und ihre Emissionsmaxima.....	93
Tabelle 13: Die durchschnittlichen Maximalwerte bei der Vermessung in der 1-Topfzelle mit verschiedenen Abständen zwischen Lichtquelle und Photoelektrode.....	94

<i>Tabelle 14: Zusammenfassung der Spannungsmaxima der Vermessung des FTO-Glases mit unterschiedlichen Lichtfarben. ....</i>	<i>96</i>
<i>Tabelle 15: Haptische und optische Untersuchung der verschiedenen Titandioxid-Sorten.....</i>	<i>99</i>
<i>Tabelle 16: Maximalwerte der besten Messungen verschiedener Titandioxid-Sorten in der 1-Topfzelle. ....</i>	<i>100</i>
<i>Tabelle 17: Durchschnittswerte der Maxima der Messungen verschiedener Titandioxid-Sorten in der 1-Topfzelle. ....</i>	<i>101</i>
<i>Tabelle 18: Zusammenfassung der Sinterzeiten von Photoelektroden mit verschiedenen Titandioxid-Sorten... </i>	<i>104</i>
<i>Tabelle 19: Durchschnittswerte der Maxima der Messungen verschiedener Sintertemperaturen in der 1-Topfzelle, im Vergleich zu einer Photoelektrode, die im Muffelofen gesintert wurde. ....</i>	<i>106</i>
<i>Tabelle 20: Durchschnittswerte der Maxima der Messungen verschiedener Sinterverfahren (1-TZ, UV-Taschenlampe). ....</i>	<i>108</i>
<i>Tabelle 21: Spannungsmaxima und Stromstärkemaxima der Vermessung von gerakelten und gescpincoateten Photoelektroden (1-TZ, UV-Taschenlampe). ....</i>	<i>110</i>
<i>Tabelle 22: Zusammenfassung der Lichtmikroskop-Aufnahmen in 50x, 100x und 500x Vergrößerung. ....</i>	<i>112</i>
<i>Tabelle 23: Zusammenfassung der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der vier Titandioxid-Sorten. ....</i>	<i>113</i>
<i>Tabelle 24: Die Anthocyane und ihr natürliches Vorkommen [167]. ....</i>	<i>116</i>
<i>Tabelle 25: Durchschnittliche Werte der Vermessung von unsensibilisierter und sensibilisierter Photoelektroden im Vergleich (- = nicht messbar). ....</i>	<i>119</i>
<i>Tabelle 26: Durchschnittliche Werte der Vermessung von Photoelektroden mit Safran und Crocin sensibilisiert im Vergleich (- = nicht messbar). ....</i>	<i>124</i>
<i>Tabelle 27: Durchschnittliche Werte der Vermessung von unsensibilisierten und sensibilisierten Photoelektroden im Vergleich (- = nicht messbar). ....</i>	<i>124</i>
<i>Tabelle 28: Durchschnittliche Werte der Vermessung von unsensibilisierten und sensibilisierten Photoelektroden im Vergleich (- = nicht messbar). ....</i>	<i>127</i>
<i>Tabelle 29: Durchschnittliche Spannungsmaxima der sensibilisierten Photoelektroden nach Abzug der Anfangsspannung von Einzelmessungen (verschiedene Spinat-Extrakte). ....</i>	<i>130</i>
<i>Tabelle 30: Durchschnittliche Werte der Vermessung von unsensibilisierten und sensibilisierten Photoelektroden im Vergleich (- = nicht messbar). ....</i>	<i>132</i>
<i>Tabelle 31: Spannungsmaxima der Messungen mit den höchsten Werten von unsensibilisierten und Photoelektroden, die mit den verschiedenen Fraktionen der SC sensibilisiert wurden. ....</i>	<i>133</i>
<i>Tabelle 32: Spannungsmaxima der Messungen mit den höchsten Werten von Photoelektroden, die mit den verschiedenen „Cocktails“ sensibilisiert wurden. ....</i>	<i>137</i>
<i>Tabelle 33: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der Glasküvetten. ....</i>	<i>140</i>
<i>Tabelle 34: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der TicTac®-Dose. ....</i>	<i>142</i>
<i>Tabelle 35: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der verschiedenen Gegenelektroden in der Kompaktzelle. ....</i>	<i>147</i>
<i>Tabelle 36: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der verschiedenen Gegenelektroden in der 1-Topfzelle (Rasierscherfolie und Graphitfolie).....</i>	<i>150</i>
<i>Tabelle 37: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der verschiedenen Gegenelektroden in der 1-Topfzelle (Auswahl aus vier Gegenelektroden). ....</i>	<i>150</i>
<i>Tabelle 38: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der Photoelektrode ohne und mit PEDOT:PSS unter der Titandioxid-Schicht. ....</i>	<i>155</i>
<i>Tabelle 39: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung von Graphen-Gegenelektroden verschiedener Herstellungsverfahren.....</i>	<i>163</i>
<i>Tabelle 40: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima verschiedener Gegenelektroden im Vergleich. ....</i>	<i>165</i>
<i>Tabelle 41: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der transparenten Solarzelle. ....</i>	<i>169</i>
<i>Tabelle 42: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der transparenten Solarzelle mit der Ergänzung durch metallische Kontaktstreifen/-flächen.....</i>	<i>172</i>
<i>Tabelle 43: Zusammenfassung der durchschnittlichen Spannungsmaxima bei der Vermessung der transparenten Solarzelle mit verschiedenen Gelelektrolyten vor und nach fünf Messintervallen. ....</i>	<i>174</i>

Tabelle 44: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima bei der Vermessung der transparenten Solarzelle mit verschiedenen Rahmendicken ( - = nicht messbar) .....	175
Tabelle 45: Zusammenfassung der durchschnittlichen Maxima der Vermessung der transparenten Solarzelle mit verschiedenen Modifizierungen. ....	178
Tabelle 46: Die Angaben zur Herstellung der Farbstofflösungen der Versuchsreihe: Degradation von Photosensibilisatoren in Gegenwart von Titandioxid. ....	188
Tabelle 47: Beobachtungen der Testreihe vom 15. November 2017. ....	191
Tabelle 48: Die Angaben zur Herstellung der Farbstofflösungen der Versuchsreihe: Degradation von Photosensibilisatoren in Gegenwart von Titandioxid. ....	191
Tabelle 49: Beobachtungen der Testreihe vom 15. November 2017. ....	193
Tabelle 50: Beobachtungen zur Testreihe vom 13. Februar 2018. ....	194
Tabelle 51: Ergebnisse der eigenen Untersuchungen im Aufbau nach Seesing und Tausch. ....	199
Tabelle 52: Aufbauten zur photokatalytischen Zersetzung einer Methylenblau-Lösung mit verschiedenen UV-Lichtquellen. ....	199
Tabelle 53: Ergebnisse der eigenen Untersuchungen mit verschiedenen Lichtquellen. ....	200
Tabelle 54: Die photokatalytische Zersetzung von DCIP- und Methylenblau-Lösung unter verschiedenen Bedingungen. ....	204
Tabelle 55: Die photokatalytische Zersetzung von Himbeer- und Crocin-Lösung unter verschiedenen Bedingungen. ....	206
Tabelle 56: Antworten der Schüler*innen zum Freitext-Item „Definieren Sie „ENERGIE“. Es gab 2 Enthaltungen. ....	238
Tabelle 57: Zusammenfassung des Mindmap-Items „Erstellen Sie eine Mindmap zum Thema SOLARZELLEN.“, Durchschnitt beider Laufjahre, vorher: Fragebogen II, nachher: Fragebogen V. ....	238
Tabelle 58: In Kategorien gegliederte Nennungen und Zeichnungen der Schüler*innen beider Laufzeiten zum Item „Nennen Sie die Ladungsträger in den folgenden Materialklassen und zeichnen Sie die Ladungsträger in einer Stoffportion der Materialklasse.“ .....	241
Tabelle 59: Anzahl der Nennungen zum Item im Likert-Typ „Kreisen Sie ein, ob Vertreter der folgenden Materialklassen elektrisch leitfähig sind.“ aus beiden Laufzeiten. ....	242
Tabelle 60: Angaben zum Item „Kommt es zu einem Stoffumsatz, wenn an einen Vertreter der folgenden Materialklassen eine elektrische Spannung angelegt wird?“ aus beiden Laufzeiten.....	243
Tabelle 61: Übersicht über die im Rahmen der Promotion durchgeführten Lehrerfortbildungen „ALSO-TiO <sub>2</sub> “..	254
Tabelle 62: Liste der geplanten Chemikalien und Materialien, die im Koffer ChEM-TiO <sub>2</sub> enthalten sind beziehungsweise von Schulen ergänzt werden müssen. ....	267
Tabelle 63: Arbeitsmaterialien und Medien des didaktischen Koffersets „ChEM-TiO <sub>2</sub> “ .....	268
Tabelle 64: Stundenverlaufsplan des Labortags vom 20.12.2017.....	314
Tabelle 65: Verlaufsplan des Labortags vom 8.3.2018. ....	315

## 11.4 Verzeichnis der Graphiken

Graphik 1: Emissionsspektren von UV-Taschenlampen aus einem Abstand von 20 cm zum Spektrometer (Ocean Optics, Maya2000 Pro).....	93
Graphik 2: Emissionsspektren einer Ultra-Vitalux-Lampe im Vergleich zur UV-Taschenlampe von SiDiOU mit einem Abstand von 20 cm und einer Aufwärmzeit von 20 Minuten. ....	94
Graphik 3: Emissionsspektren der LEDs von XTactical 103 (Light Express) mit einem Abstand von 15 cm zum Spektrometer (Ocean Optics, Maya2000 Pro) sowie die Wellenlänge des Emissionsmaximums in der Tabelle...	95
Graphik 4: Spannungsmessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen verschiedener Titandioxid-Sorten in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe. ....	99

<i>Graphik 5: Stromstärkemessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen verschiedener Titandioxid-Sorten in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe. ....</i>	<i>100</i>
<i>Graphik 6: Spannungsmessungen bei Bestrahlung einer Photoelektrode mit P25 mit verschiedenen Lichtfarben in der 1-Topfzelle. ....</i>	<i>102</i>
<i>Graphik 7: Spannungsmessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen von Zinkoxid-Photoelektroden bei verschiedenen pH-Werten des Elektrolyten in der 1-Topfzelle. ....</i>	<i>103</i>
<i>Graphik 8: Stromstärkemessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen von Zinkoxid-Photoelektroden bei verschiedenen pH-Werten des Elektrolyten in der 1-Topfzelle. ....</i>	<i>104</i>
<i>Graphik 9: Spannungsmessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen mit Photoelektroden verschiedener Sintertemperaturen in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe (die y-Achse beginnt für eine bessere Übersicht bei 900 mV). ....</i>	<i>105</i>
<i>Graphik 10: Stromstärkemessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen mit Photoelektroden verschiedener Sintertemperaturen in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe. ....</i>	<i>106</i>
<i>Graphik 11: Spannungsmessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen mit Photoelektroden verschiedener Sinterdauern in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe (die y-Achse beginnt für eine bessere Übersicht bei 900 mV). ....</i>	<i>107</i>
<i>Graphik 12: Stromstärkemessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen mit Photoelektroden verschiedener Sinterdauern in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe. ....</i>	<i>108</i>
<i>Graphik 13: Spannungsmessungen der Messreihen mit den höchsten Zelleistungen mit Photoelektroden verschiedener Sinterdauern in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit der Ultra-Vitalux-Lampe (die y-Achse beginnt für eine bessere Übersicht bei 900 mV). ....</i>	<i>109</i>
<i>Graphik 14: Spannungsmessungen von photosensibilisierten Photoelektroden (Himbeer) bei Bestrahlung mit rotem, grünem, blauem und weißem Licht. ....</i>	<i>118</i>
<i>Graphik 15: Spannungsmessungen von photosensibilisierten Photoelektroden (Safran und Crocin) bei Bestrahlung mit rotem, grünem, blauem und weißem Licht. ....</i>	<i>123</i>
<i>Graphik 16: Spannungsmessungen von photosensibilisierten Photoelektroden (Spirulina) bei Bestrahlung mit rotem, grünem, blauem und weißem Licht. ....</i>	<i>127</i>
<i>Graphik 17: Spannungsmessungen von photosensibilisierten Photoelektroden (Spinat-Extrakt mit Aceton als Lösemittel) bei Bestrahlung mit rotem, grünem, blauem und weißem Licht. ....</i>	<i>131</i>
<i>Graphik 18: Spannungsmessungen von photosensibilisierten Zellen bei Bestrahlung mit rotem, blauem und weißem Licht in der 1-Topfzelle. ....</i>	<i>135</i>
<i>Graphik 19: Spannungsmessungen von photosensibilisierten bei Bestrahlung mit rotem, blauem und weißem Licht. ....</i>	<i>136</i>
<i>Graphik 20: Spannungsmessungen mit den höchsten Zelleistungen von Photoelektrode K1 und K2 in der 22 mL und 40 mL-Glasküvette mit UV-Taschenlampe (die y-Achse beginnt für eine bessere Übersicht bei 450 mV). ...</i>	<i>139</i>
<i>Graphik 21: Stromstärkemessungen mit den höchsten Zelleistungen von Photoelektrode K1 (links) und K2 (rechts) in der 22 mL und 40 mL-Glasküvette mit UV-Taschenlampe. ....</i>	<i>139</i>
<i>Graphik 22: Spannungsmessungen mit den höchsten Zelleistungen von Photoelektroden G1 und K1 in der TicTac®-Dose mit UV-Taschenlampe. ....</i>	<i>141</i>
<i>Graphik 23: Stromstärkemessungen mit den höchsten Zelleistungen von Photoelektroden G1 und K1 in der TicTac®-Dose mit UV-Taschenlampe. ....</i>	<i>142</i>
<i>Graphik 24: Spannungs- und Stromstärkemessung der Photoelektrode G3 in der PMMA-Küvette mit UV-Taschenlampe. ....</i>	<i>143</i>
<i>Graphik 25: Spannungsmessungen mit verschiedenen Gegenelektroden von Photoelektrode E3 in der Kompaktzelle bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe. ....</i>	<i>146</i>
<i>Graphik 26: Stromstärkemessungen mit verschiedenen Gegenelektroden von Photoelektrode E3 in der Kompaktzelle bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe. ....</i>	<i>147</i>
<i>Graphik 27: Vergleich der Spannungsmessungen mit Rasierscherfolie oder Graphitfolie als Gegenelektroden in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe. ....</i>	<i>149</i>

Graphik 28: Vergleich der Stromstärkemessungen mit Rasierscherfolie oder Graphitfolie als Gegenelektroden in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe, eingezeichnet ist die benötigte Stromstärke zum Betrieb des Motors. ....	149
Graphik 29: Vergleich der Spannungsmessungen der Graphitfolie als Gegenelektrode in der 1-Topfzelle bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe. ....	151
Graphik 30: Spannungs- und Stromstärkemessung der Photoelektrode P3 mit einem leitfähigen Glas und PEDOT:PSS-Schicht als Gegenelektrode bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe. ....	156
Graphik 31: Spannungs- und Stromstärkemessung der Photoelektrode P2 mit einem leitfähigen Glas mit PEDOT:PSS beschichtet als Gegenelektrode bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe. ....	166
Graphik 32: Spannungsmessung der transparenten Photoelektrode E8 in der transparenten Solarzelle nach [215] bei Bestrahlung mit einer Ultra-Vitalux-Lampe; die Punkte markieren die ermittelten Messwerte. ....	168
Graphik 33: Stromstärkemessung der transparenten Photoelektrode E8 in der transparenten Solarzelle nach [215] bei Bestrahlung mit einer Ultra-Vitalux-Lampe die Punkte markieren die ermittelten Messwerte. ....	169
Graphik 34: Spannungs- und Stromstärkemessung verschiedener Modifizierungen in der optimierten transparenten Solarzelle bei Bestrahlung mit einer Ultra-Vitalux-Lampe. ....	177
Graphik 35: Die Verteilung der genannten Noten beider Laufzeiten für die letzte Chemienote und dem letzten Zeugnisschnitt sowie deren Durchschnittswerte. ....	235
Graphik 36: Ausgewählte Items des Themenfelds „Persönliches Interesse, Umfeld und Zukunftspläne“ im Likert-Typ. ....	236
Graphik 37: Items der Frage „Warum nehmen Sie am Projekt teil?“ im Likert-Typ. ....	237
Graphik 38: Ergebnisse ausgewählter Items aus dem Fragebogen 5 – Kompetenzerwerb beider Laufjahre. ....	244
Graphik 39: Anzahl der Antworten auf die Frage „Wie bewerten Sie den Schwierigkeitsgrad der Experimente?“ unterteilt in drei Kategorien, Handhabung des Labormaterials, Aufbau der Versuche und Durchführung, vom 20. Dezember 2017. ....	248
Graphik 40: Anzahl der Antworten auf die Frage „Wie bewerten Sie den Schwierigkeitsgrad der Materialien?“ unterteilt in zwei Kategorien, Verstehen der Durchführung und Beantworten der Auswertungsfragen, vom 20. Dezember 2017. ....	249
Graphik 41: Anzahl der Antworten auf die Frage „Wie bewerten Sie den Schwierigkeitsgrad der Experimente?“ und „Wie bewerten Sie den Schwierigkeitsgrad der Materialien?“ vom 8. März 2018. ....	251
Graphik 42: Alter der Befragten beider Schülerlabortage und Anzahl der Nennungen. ....	251
Graphik 43: Anzahl der Nennungen zum Item „Meine Meinung zu Solarzellen ist, ...“ unterteilt in drei Einzelaspekte aus beiden Schülerlabortagen. ....	252
Graphik 44: Anzahl der Nennungen zur Frage „Wie war Ihr Eindruck von den Arbeitsmaterialien?“ aus beiden Schülerlabortagen. ....	253
Graphik 45: Jahre der Berufserfahrung an der Schule der Befragten an den Lehrerfortbildungstagen. ....	255
Graphik 46: Antworten der Teilnehmer*innen der Lehrerfortbildungen zur Frage „Wie bewerten Sie die Fortbildung „Photogalvanische Zellen“ im Allgemeinen?“ ....	256
Graphik 47: Antworten der Teilnehmer*innen der Lehrerfortbildungen zur Frage „Sind Sie der Meinung, dass die Fortbildung „Photogalvanische Zellen“ für den Chemieunterricht von Relevanz ist?“ ....	256
Graphik 48: Anzahl der Teilnehmer*innen der Lehrerfortbildungen zur Frage „Wie war Ihr Eindruck von den Experimenten?“ ....	257
Graphik 49: Prozentuale Verteilung der Antworten zur Frage „War der Aufbau der Zellen für Sie problemlos?“ aller Lehrerfortbildungen. ....	257
Graphik 50: Anzahl der Antworten zur Frage „Wie bewerten Sie den durchschnittlichen Schwierigkeitsgrad der Experimente für Ihre Schüler?“ aller Lehrerfortbildungen. ....	258
Graphik 51: Anzahl der Antworten zu den Items „Wie war Ihr Eindruck von den Arbeitsmaterialien?“ und „Wie bewerten Sie den durchschnittlichen Schwierigkeitsgrad der Materialien für Ihre Schüler?“ aller Lehrerfortbildungen. ....	259
Graphik 52: Anzahl der Antworten zu der Aussage „Der Unterrichtsbaustein „Photogalvanische Zellen“ passt zum aktuellen Bildungsplan des Fachs Chemie.“ aller Lehrerfortbildungen. ....	263

Graphik 53: Anzahl der Antworten zu den Items „An welche Themen würden Sie die photogalv. Zellen anbinden?“ und „Folgendermaßen würde ich die photogalvanischen Zellen für Schüler einsetzen:“ aller Lehrerfortbildungen. ....	264
Graphik 54: Anzahl der Antworten zu der Frage „Könnten Sie sich vorstellen, einen Koffer mit den Inhalten des Workshops im eigenen Unterricht einzusetzen?“ aller Lehrerfortbildungen. ....	265

## 11.5 Verzeichnis der Reaktionsgleichungen

Reaktionsgleichung 1: Der sich regenerierende Elektrolyt in DSSCs nach Grätzel. ....	24
Reaktionsgleichung 2: Reaktionsgleichungen der in der photogalvanischen Zelle ablaufenden Redoxreaktionen. ....	34
Reaktionsgleichung 3: Reaktionsgleichungen der in der photosensibilisierten Zelle ablaufenden Redoxreaktionen. ....	37
Reaktionsgleichung 4: Reaktionsgleichungen für den Nachweis von Titan-Kationen nach Waitz [54]. ....	39
Reaktionsgleichung 5: Reaktionsgleichungen zur Herstellung von Titandioxid-Pigmenten nach dem Chloridprozess. ....	40
Reaktionsgleichung 6: Reaktionsgleichungen zur Herstellung von Titandioxid-Pigmenten nach dem Sulfatprozess. ....	41
Reaktionsgleichung 7: Der Honda-Fujishima-Effekt. ....	46
Reaktionsgleichung 8: Der Kreidungszyklus nach Winkler [53]. ....	46
Reaktionsgleichung 9: Reaktionsgleichungen der Photomineralisierung. ....	47
Reaktionsgleichung 10: Reaktionsgleichungen der Zersetzung von umgebenden Molekülen am Titandioxid. ....	48
Reaktionsgleichung 11: Vereinfachte Reaktionsgleichungen der photokatalytischen Oxidation von Stickoxiden nach Kleffmann et al. [75]. ....	49
Reaktionsgleichung 12: Herstellung von Titandioxid-Glimmerplättchen, Sulfat- und Chloridprozess. ....	54
Reaktionsgleichung 13: Mineralisierung von Methylenblau als vereinfachte Reaktionsgleichung. ....	188
Reaktionsgleichung 14: Vereinfachte Reaktionsgleichung zur Reduktion von Methylenblau zu Leukomethylenblau an Titandioxid. ....	198

# 12. Glossar

---

## AM (Airmass)

Das Spektrum der Sonne und die Intensität der Strahlung unterscheidet sich je nachdem, welche Weglänge das Licht durch die Atmosphäre nimmt. AM0 ist definiert als das extraterrestrische Spektrum, AM1 als die Sonnenstrahlen, die senkrecht auf die Erdoberfläche fallen. AM1,5 beschreibt hingegen den Zenitwinkel  $48,2^\circ$ , ein Wert, der als Standard zur Vermessung von Solarmodulen verwandt wird, da er sich mit künstlichen Lichtquellen unter Verwendung von Filtern im Labor simulieren lässt.

## Ethylendiamintetraacetat-Dinatriumsalz (Arbeitsbezeichnung: EDTA)

EDTA ist ein sechszähliger Komplexbildner (siehe Abb. 155), der in vielerlei Anwendungsbereichen der Industrie wie in Kosmetik- oder Reinigungsartikeln eingesetzt wird. In den alternativen Solarzellen mit Titandioxid wird eine EDTA-Lösung als Elektrolyt eingesetzt: Dieser ist in der Lage Elektronen an die Löcher im Halbleiter abzugeben und stellt gleichzeitig Protonen zur Verfügung, die an der Gegenelektrode reduziert werden können. So ist mit einer EDTA-Lösung als Elektrolyt der Bau des 1-Topf-Aufbaus der photogalvanischen Zellen möglich. Des Weiteren erwies sich EDTA als sehr erfolgreicher Opferdonor wie Vorarbeiten von Bohrmann-Linde und Heffen zeigen [111,124]. EDTA agiert als zweifacher Elektronen-Donor und zerfällt durch Decarboxylierung irreversibel in mehreren Reaktionsschritten zu einem sekundären Amin, Kohlenstoffdioxid und Formaldehyd.

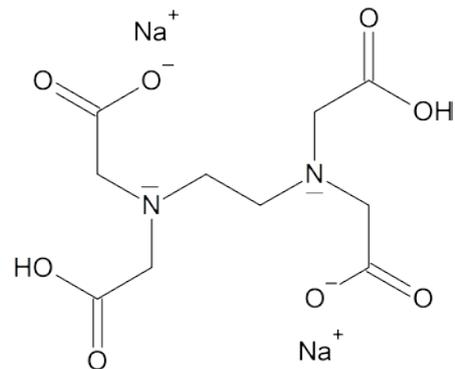


Abbildung 155: Struktur von Ethylendiamintetraacetat-Dinatriumsalz (EDTA)

## Excitonen

In der Literatur werden die Begriffe „Exciton“ und „Elektron-Loch-Paar“ häufig synonym verwendet [88]. Der Definition nach kann der elektronisch angeregte Zustand in einem Festkörper als „Quasi-Teilchen“ aufgefasst werden, welches wiederum in der Lage ist, durch den Festkörper zu wandern. Elektron und Elektrondefizit (das Loch) werden in diesem Fall als gebunden betrachtet, da die beiden Ladungsträger sich durch Coulomb-Kräfte gegenseitig anziehen [34]. In dieser Arbeit wird der Begriff Exciton nicht verwendet werden. Die beiden Ladungsträger werden bewusst einzeln betrachtet, da zum einen die Ladungstrennung ein grundlegender Schritt für die Erzeugung von Photostrom ist. Andererseits werden im schulischen Kontext die Teilchen im Halbleiter meist über den Hopping-Prozess bei Energiezufuhr eingeführt.

## Loch

Bei der Anregung von Halbleitern werden Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband überführt. Die im Valenzband zurückbleibenden Elektronendefizite werden vereinfacht als „Löcher“ bezeichnet. Diese positiven Ladungsträger können durch den Halbleiter wandern, wobei der Ladungstransport weiterhin über Elektronen erfolgt. Die Bewegung der Löcher durch den Halbleiter wird als „Hopping“-Prozess bezeichnet.

## Nachhaltigkeit

In dieser Arbeit wird der Aspekt der „Nachhaltigkeit von Energie- und Ressourcenversorgung“ als „Nachhaltigkeit“ abgekürzt. Dieser Aspekt ist Teil beinahe aller Bildungs-/Lehrpläne für das Fach Chemie des Gymnasiums: Erwartet wird hierbei von den Schülerinnen und Schülern eine kritische Auseinandersetzung mit der Energieversorgung und Nutzung von Ressourcen in puncto Folgen für die Umwelt und Gefährdung zukünftiger Generationen. Auffällig ist, dass der Begriff Nachhaltigkeit für die Integration der Leitlinie Bildung für nachhaltige Entwicklung (BNE) in die Bildungspläne in der Regel nicht definiert wurde. Für diese Arbeit wird das Drei-Säulen-Modell der nachhaltigen Entwicklung zugrunde gelegt, wobei die drei Bereiche, Ökologie, Ökonomie und Soziales als sich überlappend verstanden werden [280]. Trotz einiger Nachteile des Modells liegt der große Vorteil in seiner Übersichtlichkeit. Bis jetzt konnte sich international noch kein anderes Modell durchsetzen und so ist es auch Grundlage des internationalen Unesco-Weltaktionsprogramms BNE [281].

## Nanomaterialien

Nach der Empfehlung der Europäischen Kommission vom 18. Oktober 2011 lautet die Definition für Nanomaterial, dass sie ein in Prozessen anfallendes oder gefertigtes Material sind, das einzelne Partikel ungebunden, als Aggregat oder Agglomerat enthält. Dabei haben mindestens 50% der Partikel bei der Anzahlgrößenverteilung Außenmaße von 1 bis 100 nm. Trotz dreier Revisionen der Europäischen Kommission liegt keine genauere offizielle Definition von Nanomaterialien vor [282].

## Photodegradation

Der Begriff Photodegradation wird in der vorliegenden Arbeit als Abgrenzung zur Photomineralisierung verwendet. Dabei orientiert sich der Begriff an der Definition von IUPAC: *The photochemical transformation of a molecule into lower molecular weight fragments, usually in an oxidation process.* [283] Im Kontext der Arbeit werden photokatalytische Prozesse am Titandioxid immer dann als „Photodegradation“ bezeichnet, wenn ein Abbauprozess eines Moleküls vorliegt, ohne dass die Zwischenschritte, über die die photochemische Zersetzung erfolgt, und die Endprodukte der Reaktion bekannt sind. Der Begriff der Photomineralisierung wird hingegen immer dann benutzt, wenn eine photokatalytische Zersetzung eines Moleküls in seine mineralischen Bestandteile erfolgt.

## Photogalvanische Zellen

Der Begriff orientiert sich an der Begriffsbestimmung von Bohrmann-Linde [111] und bezeichnet Zellen, die in ihrem Aufbau mit galvanischen Zellen vergleichbar sind. Im Gegensatz zu der galvanischen Zelle wird jedoch eine Elektrode durch eine Photoelektrode mit halbleitendem Material ersetzt. Diese ist photosensibel und es werden im Halbleiter unter Bestrahlung Licht bestimmter Wellenlängenbereiche Elektron-Loch-Paare gebildet. Durch die Separierung dieser kann Lichtenergie zu elektrischer Energie konvertiert werden. Der interzelluläre Ladungstransport erfolgt über Redoxreaktionen zwischen dem Elektrolyten und den beiden Elektroden, vgl. Kap. 2.1.5.

Bsp.: 2-Topf-Zelle, 1-Topf-Zelle, Kompaktzelle, Transparente Zelle

## Photokatalyse

Mit dem zunehmenden Interesse an diesen Prozessen wurde versucht, für die Photokatalyse eine einheitliche Definition zu finden.<sup>49</sup> Für diese Arbeit wird sich an der Definition von IUPAC orientiert: „Change in the rate of a chemical reaction or its initiation under the action of ultraviolet, visible or infrared radiation in the presence of a substance — the photocatalyst — that absorbs light and is involved in the chemical transformation of the reaction partners.“ [284]

## Photosensibilisierte Zellen

In Abgrenzung zur photoelektrochemischen Zelle werden in dieser Arbeit photosensibilisierte Zellen als Bezeichnung für Zellen gewählt, in denen zusätzlich ein Photosensibilisator eingesetzt wird [34]. Bei den photosensibilisierten Zellen wird als Photosensibilisatoren organische Farbstoffe eingesetzt, die auf dem porösen Titandioxid-Film binden, vgl. Kap. 2.1.6.

## Pigmente

Nach DIN 55944 ist ein Pigment eine aus Teilchen bestehende Substanz, die im Anwendungsmedium praktisch unlöslich ist. Es wird als Farbmittel eingesetzt beziehungsweise findet aufgrund seiner korrosionshemmenden oder magnetischen Eigenschaften Verwendung [285].

---

<sup>49</sup> Eine übersichtliche Aufarbeitung der existierenden Definitionen für „Photokatalyse“ mit ihren Vor- und Nachteilen erfolgt in [124].

### 13. Literatur

---

- [1] Bloh, J. (2016). Photochemie und solare Brennstoffe. *Nachr. Chem.* **64**/3, 348–350.
- [2] Hardin, B. E., Snaith, H. J., McGehee, M. D. (2012). The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nature Photonics* **6**/3, 162–169.
- [3] Kazim, S., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., Ahmad, S. (2014). Perowskit als Lichtabsorptionsmaterial: ein Durchbruch in der Photovoltaik. *Angew. Chem.* **126**/11, 2854–2867.
- [4] Lämmermann, N., Schmid-Michels, F., Weißmann, A., Wobbe, L., Hütten, A., Kruse, O. (2019). Extremely robust photocurrent generation of titanium dioxide photoanodes bio-sensitized with recombinant microalgal light-harvesting proteins. *Sci Rep* **9**/1, 1–9.
- [5] Bahnemann, D. W., Kandiell, T. A., Dillert, R. (2011). Titandioxid. Neue Anwendungen für ein Massenprodukt. *Alumni-Magazin der Leibniz-Universität Hannover*, 44–46.
- [6] Bach, T. (2015). Mehr Chemie mit Licht! Mehr Licht in der Chemie! *Angew. Chem.* **127**/39, 11448–11449.
- [7] Ministerium für Schule und Bildung des Landes Nordrhein-Westfalen (2019). Leitlinie Bildung für nachhaltige Entwicklung. Schule in NRW Nr. 9052. Düsseldorf.  
[https://www.schulministerium.nrw.de/docs/Schulsystem/Unterricht/BNE/Kontext/Leitlinie\\_BNE.pdf](https://www.schulministerium.nrw.de/docs/Schulsystem/Unterricht/BNE/Kontext/Leitlinie_BNE.pdf).
- [8] Eilks, I., Ralle, B. (202). Participatory Action Research in Chemical Education. In: *Research in Chemical Education - What does it mean?* Eilks, I., Ralle, B. (Hrsg.). Shaker, Aachen, 97–98.
- [9] Fatet, J. (2005). Les recherches d'Edmond Becquerel sur la nature de la lumière entre 1839 et 1843, histoire d'une interaction réussie entre science et photographie. Diss. Université Claude Bernard Lyon 1.
- [10] Le Quéré, C., Andrew, R. M., Friedlingstein, P. et al. (2018). Global Carbon Budget 2018. *Earth Syst. Sci. Data* **10**/4, 2141–2194.
- [11] Jackson, R. B., Le Quéré, C., Andrew, R. M., Canadell, J. G., Peters, G. P., Roy, J., Wu, L. (2017). Warning signs for stabilizing global CO<sub>2</sub> emissions. *Environ. Res. Lett.* **12**/11, 110202.
- [12] Umweltbundesamt (Hrsg.) (2010). Energieziel 2050: 100% Strom aus erneuerbaren Quellen. Dessau-Roßlau.
- [13] Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V. (2016). Erneuerbare Energien und das EEG: Zahlen, Fakten, Grafiken. Anlagen, installierte Leistung, Stromerzeugung, EEG-Auszahlungen, Marktintegration der Erneuerbaren Energien und regionale Verteilung der EEG-Anlagen. [https://www.bdew.de/media/documents/20160218\\_Energie-Info-Erneuerbare-Energien-und-das-EEG-2016.pdf](https://www.bdew.de/media/documents/20160218_Energie-Info-Erneuerbare-Energien-und-das-EEG-2016.pdf).
- [14] International Renewable Energy Agency (2019). *Global Energy Transformation: A Roadmap to 2050* (2019 edition). <https://www.irena.org/>

/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/Apr/IRENA\_Global\_Energy\_Transformation\_2019.pdf.

- [15] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit. Die Klimakonferenz in Paris. <https://www.bmu.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/pariser-abkommen/>.
- [16] Perez, M., Perez, R. (2015). Update 2015 - A fundamental look at supply side energy reserves for the planet. EA-SHCP-Newsletter **62**/November, 4–6.
- [17] Fraunhofer ISE (2019). Photovoltaics Report. <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>.
- [18] Fraunhofer ISE (2019). Recent Facts about Photovoltaics in Germany. <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/en/documents/publications/studies/recent-facts-about-photovoltaics-in-germany.pdf>.
- [19] Deutscher Wetterdienst. Strahlungskarten. [https://www.dwd.de/DE/leistungen/solarenergie/lstrahlungskarten\\_sb.html?nn=16102](https://www.dwd.de/DE/leistungen/solarenergie/lstrahlungskarten_sb.html?nn=16102).
- [20] Yoshikawa, K., Kawasaki, H., Yoshida, W., Irie, T., Konishi, K., Nakano, K., Uto, T., Adachi, D., Kanematsu, M., Uzu, H., Yamamoto, K. (2017). Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nat. Energy* **2**/5, 17032.
- [21] Lips, K., Rech, B. (2010). Silizium-Photovoltaik. *Energie der Zukunft. PdN-ChiS* **59**/2, 10–14.
- [22] Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., Ho-Baillie, A. W.Y. (2018). Solar cell efficiency tables (version 52). *Prog Photovolt Res Appl* **26**/7, 427–436.
- [23] O'Regan, B., Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature* **353**/6346, 737.
- [24] Low, F. W., Lai, C. W. (2018). Recent developments of graphene-TiO<sub>2</sub> composite nanomaterials as efficient photoelectrodes in dye-sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **82**, 103–125.
- [25] Gorlov, M., Kloo, L. (2008). Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Dalton transactions* **20**, 2655–2666.
- [26] Green, M. A., Ho-Baillie, A., Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics* **8**, 506-514.
- [27] Grancini, G., Roldán-Carmona, C., Zimmermann, I., Mosconi, E., Lee, X., Martineau, D., Nabey, S., Oswald, F., Angelis, F. de, Graetzel, M., Nazeeruddin, M. K. (2017). One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nature Communications* **8**, 15684.
- [28] Grätzel, M. (2017). The Rise of Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Accounts of chemical research* **50**/3, 487–491.

- [29] Zimmermann, I., Aghazada, S., Nazeeruddin, M. K. (2019). Lead and HTM Free Stable Two-Dimensional Tin Perovskites with Suitable Band Gap for Solar Cell Applications. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **58/4**, 1072–1076.
- [30] Wali, Q., Elumalai, N. K., Iqbal, Y., Uddin, A., Jose, R. (2018). Tandem perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **84**, 89–110.
- [31] Tang, C. W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **48/2**, 183–185.
- [32] Jaselskis, B., Moore, C. E., Von Smolinsk, A. (2007). Theodor Von Grotthuss (1785-1822) – A Trail Blazer. *Bull. Hist. Chem.* **32/2**, 119–128.
- [33] Einstein, A. (1905). Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.* **322/6**, 132–148.
- [34] Wöhrle, D., Tausch, M. W., Stohrer, W.-D. (2010). *Photochemie. Konzepte, Methoden, Experimente*, 2010. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim.
- [35] Riedel, E., Janiak, C. (2015). *Anorganische Chemie*, 9. Aufl. De Gruyter, Berlin, Boston.
- [36] Hamann, C. H., Vielstich, W. (2005). *Elektrochemie*, 4. Aufl. Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [37] Bohrmann-Linde, C., Kröger, S., Krollmann, P., Tausch, M. W., Wachtendonk, M. v., Wambach-Laicher, J. (2014). *Chemie 2000+ NRW Sek II Qualifikationsphase*. Buchner C C, Bamberg.
- [38] Würfel, P. (2010). Wie Solarzellen funktionieren. *PdN-ChiS* **59/2**, 19–22.
- [39] Fonash, S. J. (2010). *Solar Cell Device Physics*, 2. Aufl. Elsevier Academic Press, Amsterdam.
- [40] Bauer, T., Wilhelm, T. (2013). Moment mal... (4): Wie funktioniert die Solarzelle? *PdN-PiS* **62/7**, 32–34.
- [41] William Shockley, Hans J. Queisser (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **32/3**, 510–519.
- [42] Koli, P. (2018). Photogalvanic cells: only solar cells having dual role of solar power generation and storage. *WIREs Energy Environ* **7/1**, e274.
- [43] Grätzel, M., Rotzinger, F. P. (1985). The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV). *Chemical Physics Letters* **118/5**, 474–477.
- [44] Haeßner, C., Köhler, K., Wussow, K. (2014). Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie. *ChiuZ* **48/4**, 246–259.
- [45] Häder, D.-P., Betz, M. (Hrsg.) (1999). *Photosynthese*. 17 Tabellen. Thieme, Stuttgart.
- [46] Grätzel, M., Smestad, G. (1998). Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter. *J. Chem. Educ.* **75/6**, 752–756.
- [47] Bohrmann-Linde, C., Krees, S. (2005). Anthocyane als Photosensibilisatoren für Titandioxid. *PdN-ChiS* **54/3**, 24–30.

- [48] Schweda, E., Jander, G., Blasius, E. (2012). *Anorganische Chemie*, 17. Aufl. Hirzel, Stuttgart.
- [49] Mitschker, J. (2015). *Quantenchemische und quantendynamische Untersuchungen zur Photochemie von Wasser auf einer Titandioxidoberfläche*. Diss. Universität Oldenburg.
- [50] Pagel, R. (2005). *Laserpulsinduzierte Deaggregation von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in wässriger Suspension. Untersuchungen zur Wasseroxidation und Adsorption von Halogenid-Ionen mittels optoakustischer Kalorimetrie*. Diss. Freie Universität Berlin.
- [51] Sitzmann, H., Wölk, H.-J. (letzte Aktualisierung: 2016). *Titandioxid*. Thieme, RÖMPP online.
- [52] Hanaor, D. A. H., Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science* **46/4**, 855–874.
- [53] Winkler, J. (2003). *Titandioxid. Produktion, Eigenschaften und effektiver Einsatz*. Vincentz Network, Hannover.
- [54] Wilke, T., Dege, J., Waitz, T. (2017). Experimente zu Eigenschaften von Nanomaterialien in Chemieunterricht und Schülerlabor. *CHEMKON* **24/4**, 209–212.
- [55] Kronos. Flussdiagramm zum Chlorid-Prozess. <https://kronostio2.com/en/about-tio2/chloride-process>.
- [56] Groteklaes, M. (letzte Aktualisierung: 2007). *Chlorid-Prozeß*. Thieme, RÖMPP online.
- [57] Gesenhues, U. (1993). Herstellung und Anwendung von Titandioxid. *PdN-ChiS* **42/5**, 14–19.
- [58] Kronos. Flussdiagramm zum Sulfat-Prozess. <http://kronostio2.com/en/about-tio2/sulfate-process>.
- [59] Groteklaes, M. (letzte Aktualisierung: 2005). *Sulfat-Prozess*. Thieme, RÖMPP online.
- [60] Griebler, W.-D., Röder, W. (2000). Der Stoffkreislauf von Schwefelsäure am Beispiel der Titandioxidherstellung. *PdN-ChiS* **49/7**, 9–12.
- [61] Fraunhofer ISI. Energieverbrauch und CO<sub>2</sub>-Emissionen industrieller Prozesstechnologien – Einsparpotenziale, Hemmnisse und Instrumente. [http://www.isi.fraunhofer.de/content/dam/isi/dokumente/ccx/2013/Umweltforschungsplan\\_FKZ-370946130.pdf](http://www.isi.fraunhofer.de/content/dam/isi/dokumente/ccx/2013/Umweltforschungsplan_FKZ-370946130.pdf).
- [62] Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., Garcia-Tenorio, R., Vaca, F. (2014). A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *MSA* **05/07**, 441–458.
- [63] Groteklaes, M. (letzte Aktualisierung: 2007). *Titandioxid-Pigmente*. Thieme, RÖMPP online.
- [64] Griebler, W.-D. (2005). *Nano-Titandioxid*. *PdN-ChiS* **54/3**, 7–12.
- [65] Kandiel, T. A., Dillert, R., Feldhoff, A., Bahnemann, D. W. (2010). Direct Synthesis of Photocatalytically Active Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorods Partly Decorated with Anatase Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **114/11**, 4909–4915.

- [66] Riss, A., Diwald, O. (2009). Partikel-Morphologien und Festkörper-Eigenschaften. Gestalten in der Nanowelt. *ChiuZ* **43/2**, 84–92.
- [67] Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg. Nanoportal-BW. Stichwort Titandioxid. <https://nanoportal-bw.de/pb/,Lde/Startseite/Service-Seiten/T>.
- [68] Satoh, N., Nakashima, T., Kamikura, K., Yamamoto, K. (2008). Quantum size effect in TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates. *Nature Nanotech* **3/2**, 106–111.
- [69] Huang, C. P., Dong, C., Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management* **13/5-7**, 361–377.
- [70] Lan, Y., Lu, Y., Ren, Z. (2013). Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy* **2/5**, 1031–1045.
- [71] Fujishima, A., Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238/5358**, 37–38.
- [72] Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. (2005). TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44/12**, 8269–8285.
- [73] Kisch, H., Lindner, W. (2001). Synthesen durch Halbleiter-Photokatalyse: Solare Chemie. *ChiuZ* **35/4**, 250–257.
- [74] Umweltbundesamt (2018). Quantifizierung von umweltbedingten Krankheitslasten aufgrund der Stickstoffdioxid-Exposition in Deutschland. Abschlussbericht. Dessau-Roßlau.
- [75] Laufs, S., Burgeth, G., Duttlinger, W., Kurtenbach, R., Maban, M., Thomas, C., Wiesen, P., Kleffmann, J. (2010). Conversion of nitrogen oxides on commercial photocatalytic dispersion paints. *Atmospheric Environment* **44/19**, 2341–2349.
- [76] Bundesanstalt für Straßenwesen (2018). Photokatalytische Oberflächen zur Minderung von Stickoxidbelastungen an Straßen – TiO<sub>2</sub>-Pilotstudie Lärmschutzwand. [https://bast.opus.hbz-nrw.de/opus45-bast/frontdoor/deliver/index/docId/2128/file/V309\\_barrierefreies+Internet+PDF.pdf](https://bast.opus.hbz-nrw.de/opus45-bast/frontdoor/deliver/index/docId/2128/file/V309_barrierefreies+Internet+PDF.pdf).
- [77] Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L., Stolarczyk, J. K. (2013). Photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> an TiO<sub>2</sub> und anderen Halbleitern. *Angew. Chem.* **125/29**, 7516–7557.
- [78] Fraunhofer IST (letzter Zugriff: 2019). Photokatalytische Selbstreinigung. [https://www.ist.fraunhofer.de/de/leistungsangebot/analytik\\_und\\_qualitaetssicherung/photokatalytische-messtechnik/photokatalytische-selbstreinigung.html](https://www.ist.fraunhofer.de/de/leistungsangebot/analytik_und_qualitaetssicherung/photokatalytische-messtechnik/photokatalytische-selbstreinigung.html).
- [79] Schmidt, H. K. (2001). Das Sol-Gel-Verfahren: Anorganische Synthesemethoden. *ChiuZ* **35/3**, 176–184.
- [80] Antonelli, D., Ying, J. (1995). Synthese von hexagonal gepacktem, mesoporösem TiO<sub>2</sub> mit einer modifizierten Sol-Gel-Methode. *Angew. Chem.* **107/18**, 2202–2206.

- [81] Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., Watanabe, T. (1997). Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature* **388**/6641, 431–432.
- [82] Neinhuis, C., Groß, F., Elfenthal, L., Blöß, S., Grau, R., Fleisch, M., Bahnemann, D. W. (2014). Reinigen mit Licht und Regen. *ChiuZ* **48**/2, 92–100.
- [83] Bahnemann, D. W. (2005). Selbstreinigung durch Photokatalyse. An Titandioxid beschichteten Oberflächen. *PdN-ChiS* **54**/3, S. 30–33.
- [84] Bahnemann, D. W., Koenigs, M. (2006). Warum gibt es selbstreinigende Fenster? Superhydrophilie und ihre Anwendungen. *PdN-ChiS* **55**/1, 29–31.
- [85] Zydziak, N., Zanin, M.-H. A., Trick, I., Hübner, C. (2015). Direct generation of titanium dioxide nanoparticles dispersion under supercritical conditions for photocatalytic active thermoplastic surfaces for microbiological inactivation. *Materials Chemistry and Physics* **153**, 274–284.
- [86] Pfeifer, P., Ramming, M. (2001). Vom Ilmenit zum Titandioxid. Ein Mineral als Rohstoff für ein Weißpigment. *NiU-C* **12**/61, 12–15.
- [87] Griebler, W.-D., Gesenhues, U. (2005). Demonstrationsversuche zu Titandioxid. *PdN-ChiS* **54**/3, 13–15.
- [88] Winkler, J. (2005). Titandioxid Pigmente. *PdN-ChiS* **54**/3, 2–6.
- [89] Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N., Fischer, G. (2017). *Anorganische Chemie*, 103. Aufl. De Gruyter, Berlin, Boston.
- [90] Ceresana eK (2018). Marktstudie Titandioxid.  
<https://www.ceresana.com/de/marktstudien/chemikalien/titandioxid/marktstudie-titandioxid.html>.
- [91] Zusatzstoff-Zulassungsverordnung vom 29. Januar 1998 (BGBl. I S. 230, 231), die zuletzt durch Artikel 23 der Verordnung vom 5. Juli 2017 (BGBl. I S. 2272) geändert worden ist, 29.1.1998.
- [92] Verordnung EG Nr 1233/2009 des europäischen Parlaments vom 30. Nov. 2009 über kosmetische Mittel, 30.11.2009.
- [93] Pfaff, G. (2007). *Spezielle Effektpigmente. Grundlagen und Anwendungen*, 2. Aufl. Vincentz Network, Hannover.
- [94] Maisch, R., Weigand, M. (1991). *Perlglanzpigmente. Physikalische Grundlagen, Eigenschaften, Anwendungen*. Verl. Moderne Industrie, Landsberg/Lech.
- [95] Pfaff, G. (1997). Perlglanzpigmente. *Der Chemiker als Designer von Farbe und Glanz*. *ChiuZ* **31**/1, 6–16.
- [96] KMK Kultusminister Konferenz. Bildungsstandards im Fach Chemie für den Mittleren Schulabschluss. Beschluss vom 16.12.2004.  
[https://www.kmk.org/fileadmin/Dateien/veroeffentlichungen\\_beschluesse/2004/2004\\_12\\_16-Bildungsstandards-Chemie.pdf](https://www.kmk.org/fileadmin/Dateien/veroeffentlichungen_beschluesse/2004/2004_12_16-Bildungsstandards-Chemie.pdf).

- [97] Tausch, M. W. (2015). Photo-LeNa. Photoprozesse in der Lehre der Naturwissenschaften. Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule **64/1**, 5–9.
- [98] Tausch, M. W., Flint, A. (2017). Chemiedidaktik 2016: Experimentell-konzeptionelle Forschung. Nachr. Chem. **65/3**, 383–384.
- [99] Ottmann, H. (2004). Wie funktioniert eine Solarzelle? Schüleraktivierende Arbeitsformen im naturwissenschaftlichen Unterricht. Schulmagazin 5-10 **72/11**, 40–46.
- [100] van Bien, N. (2007). Empirische Untersuchungen zum selbständigen Wissens- und Könnenserwerb an Lernstationen im Themenbereich „Photovoltaik“. Diss. Universität Koblenz-Landau.
- [101] Lühken, A., Hoßfeld, V. (2014). Siliziumchemie - Vom Alltag ins Schullabor. NiU-C **25/143**, 28–33.
- [102] Hoßfeld, V. (2016). Siliciumverbindungen im Chemieunterricht - Entwicklung und Erprobung von alltagsorientierten, experimentellen Zugängen. Diss. Frankfurt.
- [103] Zepp, M. (2017). Organische Photovoltaik für Unterricht und Lehre. Diss. Wuppertal.
- [104] Jahnel, C., Jung, P., Risch, B. (2014). Sonne(n) mit Verstand. Modellexperimente zum Thema "UV-Strahlung und Sonnenschutzmittel". NiU-C **25/144**, 28–33.
- [105] Dege, J., Waitz, T., Wilke, T. (2015). Von der Sonnencreme zur Solarzelle. Ein Schule-Hochschule-Projekt über Titandioxid-Nanopartikel. PdN-ChiS **64/4**, 32–36.
- [106] Sieve, B., Struckmeier, S., Winkler, C. (2016). Woraus bestehen Tuschkastenpigmente? Chemische Analyse der Pigmente in Tuschkastenfarben. NiU-C **154**, 21–24.
- [107] Struckmeier, S., Böhm, D., Sieve, B. (2016). Vielseitiges Titandioxid. Herstellung, Eigenschaften und Einsatzbereich von Titandioxid. NiU-C **154**, 30–37.
- [108] Boysman, N., Hamacher, U., Englert, U. (2011). Los geht die Zeitreise durch die Welt der Farben! Eine Chemie-AG zum Thema Farben und Farbigkeit an der RWTH Aachen. PdN-ChiS **60/6**, 40–47.
- [109] Scharfenberg, F.-J., Ehrl, S. (2011). Die Grätzel-Zelle im Unterricht. Vergleich und Bewertung von Schülerexperimenten. NiU-C **22/121**, 33–39.
- [110] Bohrmann, C., Twellmann, M., Tausch, M. W. (2001). Vom galvanischen Element zur Solarzelle. Lichtgetriebene elektrochemische Prozesse im Chemieunterricht. NiU-C **12/66**, 12–16.
- [111] Bohrmann, C. (2003). Photoelektrochemie und Elektrolumineszenz. Experimentelle und multimediale Erschließung eines neuen Themengebietes für die Lehre. Diss. Duisburg-Essen.
- [112] Bohrmann-Linde, C. (2005). Solarzelle und LED. Zwei Beispiele für Multimedia-gestützte Lerneinheiten. NiU-C **16/90**, 31–34.
- [113] Bohrmann-Linde, C., Krees, S., Reisewitz-Swertz, I., Meuter, N. (2009). Auf den Spuren der Photovoltaik - Kompaktzellen mit Rasierscherfolien. PdN-ChiS **58/4**, 46–49.

- [114] Bohrmann-Linde, C., Spinnen, S., Sahling, P. (2015). Von der Babywindel zur transparenten Solarzelle. Neue photogalvanische Zellen mit Nano-Titandioxid. PdN-ChiS **64/1**, 10–14.
- [115] Bohrmann-Linde, C., Tausch, M. W. (2001). Hypermedia-Baustein: Photoelektrochemische Zelle. PdN-ChiS **50/7**, 37–38.
- [116] Bohrmann-Linde, C., Tausch, M. W. (2003). Photogalvanic Cells for Classroom Investigations. A Contribution for the Ongoing Curriculum Modernization. J. Chem. Educ. **80/20**, 1471.
- [117] Tausch, M. W., Wöhrle, D. (1989). Katalytische Wasserphotolyse. PdN-ChiS **38/2**, 46.
- [118] Tausch, M. W., Wöhrle, D. (1989). Photokatalyse. PdN-ChiS **38/3**, 37–46.
- [119] Tausch, M. W., Mundt, C., Kehlenbeck, V. (1991). Vollständige Mineralisierung von Perchlorethylen. PdN-ChiS **40/4**, 28–31.
- [120] Heffen, M., Tausch, M. W. (2015). Photokatalyse - homogen und heterogen. Das Photo-Blue-Bottle-Experiment runderneuert. PdN-ChiS **64/8**, 42–46.
- [121] Ibanez, J. G., Tausch, M. W., Bohrmann-Linde, C., Fernandez-Gallardo, I., Robles-Leyzaola, A., Krees, S., Meuter, N., Tennior, M. (2011). The Basis for Photocatalytic Writing. J. Chem. Educ. **88/8**, 1116–1118.
- [122] Seesing, M., Tausch, M. W. (2005). Redoxreaktionen an Nano-Titandioxid. Reaktionsmöglichkeiten eines modernen Photokatalysators. PdN-ChiS **54/3**, 16–19.
- [123] Tausch, M. W. (2011). Photokatalyse – Reif für den Schulunterricht. PdN-ChiS **60/1**, 29–32.
- [124] Heffen, M. (2017). Photoredoxsysteme zur Konversion und chemischen Speicherung von Solarenergie. Diss. Bergische Universität Wuppertal.
- [125] Grandrath, R., Zeller, D., Kremer, R., Venzlaff, J., Tausch, M. W., Bohrmann-Linde, C. (2019). E<sup>3</sup>-Energieumwandlungen experimentell erleben. NiU-C **30/4**, 29–33.
- [126] Adelhelm, M., Höhn, E.-G. (2005). Solare Wasserreinigung. Ein Modellexperiment zur Photokatalyse mit TiO<sub>2</sub>. PdN-ChiS **54/3**, 19–21.
- [127] Artelt, K., Kutteroff, F., Wilke, T., Waitz, T., Habekost, A. (2015). Von der Bisphenol A-Problematik zur Photokatalyse. Ein Vorschlag zur Einführung photokatalytischer Reaktionen an Titandioxid im Chemieunterricht. PdN-ChiS **64/1**, 25–28.
- [128] Behle, J., Lühken, A. (2014). Wandfarbe gegen dicke Luft!? Schulexperimentelle Untersuchungen zur Photokatalyse an Titandioxid. NiU-C **26/150**, 27–31.
- [129] Bortz, J., Döring, N. (2006). Forschungsmethoden und Evaluation. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [130] Schinkel, E. (2014). Schulbuchanalyse. Geschichte in Wissenschaft und Unterricht **65/7/8**, 482–497.
- [131] Amann, W. (Hrsg.) (1998). Elemente - Chemie II. Unterrichtswerk für Gymnasien. Klett-Schulbuchverl., Stuttgart.

- [132] Elemente Chemie Oberstufe Gesamtband Nordrhein-Westfalen. Schülerbuch (mit Periodensystem auf CD-ROM) (2014). Klett, Stuttgart.
- [133] Elemente Chemie Oberstufe Einführungsphase Nordrhein-Westfalen. Schülerbuch Klasse 10/11 (2014). Klett, Stuttgart.
- [134] Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K. T. (Hrsg.) (1998). Chemie heute. Sekundarbereich II, 1. Aufl. Schroedel, Hannover.
- [135] Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K. T., Sieve, B. (Hrsg.) (2009). Chemie heute - S II. Schroedel, Braunschweig.
- [136] Bohrmann-Linde, C., Härtner, H., Kremer, M., Tausch, M. W., Werner, E. (2012). Chemie 2000+, 1. Aufl. Buchner, Bamberg.
- [137] Bohrmann-Linde, C., Tausch, M. W., Wachtendonk, M. v. (2010). Chemie 2000+. Sekundarstufe II, 1. Aufl. Buchner, Bamberg.
- [138] Tausch, M., Wachtendonk, M. v. (2011). Chemie 2000+, Sekundarstufe 1, 2. Aufl. Buchner, Bamberg.
- [139] Sweller, J., Ayres, P., Kalyuga, S. (2011). Cognitive Load Theory, 1. Aufl. Springer Science+Business Media LLC, New York, NY.
- [140] Tausch, M. W. (2016). Didaktisch integrativer Chemieunterricht. Kohärente Inhalte, Methoden und Medien. PdN-ChiS **65/5**, 44–48.
- [141] Ministerium für Kultus, Jugend und Sport Baden-Württemberg (2016). Bildungsplan für das Gymnasium. Chemie. [http://www.bildungsplaene-bw.de/site/bildungsplan/get/documents/lsbw/export-pdf/depot-pdf/ALLG/BP2016BW\\_ALLG\\_GYM\\_CH.pdf](http://www.bildungsplaene-bw.de/site/bildungsplan/get/documents/lsbw/export-pdf/depot-pdf/ALLG/BP2016BW_ALLG_GYM_CH.pdf).
- [142] Ministerium für Schule und Bildung des Landes Nordrhein-Westfalen (2019). Chemie. Kernlehrplan für die Sekundarstufe I Gymnasium in Nordrhein-Westfalen. [https://www.schulentwicklung.nrw.de/lehrplaene/lehrplan/198/3415\\_Chemie.pdf](https://www.schulentwicklung.nrw.de/lehrplaene/lehrplan/198/3415_Chemie.pdf).
- [143] Stork, H. (1995). Was bedeuten die aktuellen Forderungen "Schülervorstellungen berücksichtigen. konstruktivistisch lehren" für den Chemieunterricht der Sekundarstufe I?". ZdfN **1/1**, 15–28.
- [144] Koenen, J. (2016). Gestaltung von Experimentiersituationen - Wahl verschiedener Öffnungsgrade. In: Chemieunterricht im Zeichen der Erkenntnisgewinnung. Koenen, J., Emden, M., Sumfleth, E. (Hrsg.). Waxmann, Münster, 19–24.
- [145] Kirchner, S., Priemer, B. (2007). Probleme von Schülern mit offenen Experimentieraufgaben in Physik. In: Naturwissenschaftlicher Unterricht im internationalen Vergleich. F tit und Physik, Bd. 27 ; 33. Jahrestagung der GDCP vom 18. bis 21. September 2006 in den Räumen der Universität Bern. Höttecke, D. (Hrsg.). LIT-Verl., Berlin, 346–348.
- [146] Schmidkunz, H., Lindemann, H., Mannherz, J., Moser, L. (2001). Galvanische Elemente und die Spannungsreihe im forschend-entwickelten Unterrichtsverfahren. NiU-C **12/66**, 30–32.

- [147] Beal, C. R., Arroyo, I. M., Cohen, P. R., Woolf, B. P. (2010). Evaluation of animal watch: An intelligent tutoring system for arithmetic and fractions. *Journal of Interactive Online Learning* **9/1**, 64–77.
- [148] Kakoschke, A. (2018). Didaktische Prinzipien zur Stoffauswahl und -anordnung. In: *Konkrete Fachdidaktik Chemie. Grundlagen für das Lernen und Lehren im Chemieunterricht*, 1. Aufl. Sommer, K., Wambach-Laicher, J., Pfeifer, P. (Hrsg.). Friedrich Aulis, Seelze, 304–319.
- [149] Didaktik der Chemie Wuppertal (letzter Zugriff: 2019). Homepage der Didaktik der Chemie. <https://chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/>.
- [150] Risch, B., Pfeifer, P. (2018). Didaktische Reduktion - Elementarisierung. In: *Konkrete Fachdidaktik Chemie. Grundlagen für das Lernen und Lehren im Chemieunterricht*, 1. Aufl. Sommer, K., Wambach-Laicher, J., Pfeifer, P. (Hrsg.). Friedrich Aulis, Seelze, 45–69.
- [151] Bohrmann-Linde, C., Zeller, D. (2019). Chemiedidaktik - Sommer, Sonne, Titandioxid. *Nachr. Chem.* **67/7-8**, 16–19.
- [152] Hessisches Kultusministerium (2010). Lehrplan Physik. Gymnasialer Bildungsgang Gymnasiale Oberstufe. <https://kultusministerium.hessen.de/sites/default/files/media/go-chemie.pdf>.
- [153] Ministerium für Schule und Bildung des Landes Nordrhein-Westfalen (2014). Chemie. Kernlehrplan für die Sekundarstufe II Gymnasium/Gesamtschule in Nordrhein-Westfalen. [https://www.schulentwicklung.nrw.de/lehrplaene/lehrplan/151/KLP\\_GOSt\\_Chemie.pdf](https://www.schulentwicklung.nrw.de/lehrplaene/lehrplan/151/KLP_GOSt_Chemie.pdf).
- [154] Wagner, S., Dillert, R., Bahnemann, D. W., Kasper, C. (2012). Winzige Eindringlinge. Untersuchungen zur Toxizität von TiO<sub>2</sub>. *L&M* **12/5**, 40–43.
- [155] Hartley, P. A., Parfitt, G. D., Pollack, L. B. (1985). The role of the van der Waals force in the agglomeration of powders containing submicron particles. *Powder Technology* **42/1**, 35–46.
- [156] Selbherr, A. (2017). Untersuchung verschiedener Titandioxid-Proben und Herstellungsverfahren von Photoelektroden für photogalvanische Zellen für den Chemieunterricht. Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie zur Zulassung zur wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an Gymnasien. Universität Tübingen.
- [157] Evonik Industries. AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst. Technical Information. <https://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf>.
- [158] Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., Matsumura, M. (2001). Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis* **203/1**, 82–86.
- [159] Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O. O., Li, D., Abe, R. (2010). What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **216/2-3**, 179–182.
- [160] Klingshirn, C., Grundmann, M., Hoffmann, A., Meyer, B., Waag, A. (2006). Zinkoxid - ein alter, neuer Halbleiter. Neue Wachstumsmethoden für Nanostrukturen und Hoffnung auf

- Anwendungen in der Elektronik haben zur stürmischen Renaissance geführt. *Physik Journal* **5/1**, 33–39.
- [161] Nyborg, J. K., Peersen, O. B. (2004). That zincing feeling: the effects of EDTA on the behaviour of zinc-binding transcriptional regulators. *Biochemical Journal* **381**/Pt 3.
- [162] Krężel, A., Maret, W. (2016). The biological inorganic chemistry of zinc ions. *Archives of biochemistry and biophysics* **611**, 3–19.
- [163] Zeller, D., Bohrmann-Linde, C. (2017). Solarzellen ohne Silicium für den Chemieunterricht. *Nachr. Chem.* **65**, 1236–1239.
- [164] Shalan, A. E., Narra, S., Oshikiri, T., Ueno, K., Shi, X., Wu, H.-P., Elshanawany, M. M., Diau, E. W.-G., Misawa, H. (2017). Optimization of a compact layer of TiO<sub>2</sub> via atomic-layer deposition for high-performance perovskite solar cells. *Sustainable Energy Fuels* **1/7**, 1533–1540.
- [165] Gauglitz, G., Vo-Dinh, T. (2005). *Handbook of spectroscopy*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [166] Dräger, B. (letzte Aktualisierung: 2011). Anthocyane. Thieme, RÖMPP online.
- [167] Böhm, H., Mazza, G., Miniati, E. (1994). Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains. *Nahrung* **38/3**, 343.
- [168] Galappaththi, K., Ekanayake, P., Petra, M. I. (2016). Computational study of modification of cyanidin as high efficient organic sensitizer for dye sensitized solar cells. *Scientia Bruneiana Special Issue* **15**.
- [169] El Kouari, Y., Migalska-Zalas, A., Arof, A. K., Sahraoui, B. (2015). Computations of absorption spectra and nonlinear optical properties of molecules based on anthocyanidin structure. *Opt Quant Electron* **47/5**, 1091–1099.
- [170] Bohrmann-Linde, C., Zeller, D. (2018). Photosensitizers for photogalvanic cells in the chemistry classroom. *WJCE* **6/1**, 36–42.
- [171] Klein, G. (Hrsg.) (1931). *Handbuch der Pflanzenanalyse*. Springer, Wien.
- [172] Singla, R. K., Giliyaru, V. B. (2011). Crocin: An Overview. *Indo Global Journal of Pharmaceutical Science* **1/4**, 281–286.
- [173] Fry, H. C., Liu, Y., Dimitrijevic, N. M., Rajh, T. (2014). Photoinitiated charge separation in a hybrid titanium dioxide metalloporphyrin peptide material. *Nature Communications* **5**, 4606.
- [174] Yamazaki, E., Murayama, M., Nishikawa, N., Hashimoto, N., Shoyama, M., Kurita, O. (2007). Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy* **81/4**, 512–516.
- [175] Akhtari, K., Hassanzadeh, K., Fakhraei, B., Fakhraei, N., Hassanzadeh, H., Zarei, S. (2013). A density functional theory study of the reactivity descriptors and antioxidant behavior of Crocin. *Computational and Theoretical Chemistry* **1013**, 123–129.
- [176] Alhamed, M., Issa, A., Doubal, A. (2012). Studying of Natural Dyes Properties as Photo-Sensitizer for Dye Sensitized Solar Cells (DSSC). *Journal of Electron Devices* **16**, 1370–1383.

- [177] Dashek, W. v., Miglani, G. S. (Hrsg.) (2017). *Plant cells and their organelles*. Wiley Blackwell, Chichester, West Sussex, Oxford.
- [178] Bai, N. J., Nair, B. B., Shashirekha, V. (2018). *Spirulina (Arthrospira)*. Taxonomy, biology and applications. Bishen Sing Mahendra Pal Singh, Dehra Dun.
- [179] Parusel, A. B. J., Grimme, S. (2000). A Theoretical Study of the Excited States of Chlorophyll a and Pheophytin a. *J. Phys. Chem. B* **104**/22, 5395–5398.
- [180] Graczyk, A., Żurek, J. M., Paterson, M. J. (2014). On the linear and non-linear electronic spectroscopy of chlorophylls: a computational study. *Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology* **13**/1, 103–111.
- [181] Syafinar, R., Gomesh, N., Irwanto, M., Fareq, M., Irwan, Y. M. (2015). Chlorophyll Pigments as Nature Based Dye for Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). *Energy Procedia* **79**, 896–902.
- [182] Siemsen, F., Bunk, A., Fischer, K., Korneck, F., Engel, H., Roux, D. (1998). Solar energy from spinach and toothpaste: fabrication of a solar cell in schools. *Eur. J. Phys.* **19**, 51–58.
- [183] Lestari, A. N. (2016). KONSTRUKSI KIT DAN PROSEDUR PRAKTIKUM DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS (DSSC) DAN POTENSINYA UNTUK MEMBANGUN LITERASI SAINS SISWA SMA. S2 thesis.
- [184] Sjursnes, B. J., Kvittingen, L., Schmid, R. (2015). Normal and Reversed-Phase Thin Layer Chromatography of Green Leaf Extracts. *J. Chem. Educ.* **92**/1, 193–196.
- [185] Quach, H. T., Steeper, R. L., Griffin, G. W. (2004). An Improved Method for the Extraction and Thin-Layer Chromatography of Chlorophyll a and b from Spinach. *J. Chem. Educ.* **81**/3, 385.
- [186] Gargesi, K. (2019). Modifikationen verschiedener Parameter bei photogalvanischen Zellen: Untersuchung zu Photosensibilisatoren und verschiedenen Materialien für die Gegenelektrode. Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie zur Zulassung zur wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an Gymnasien. Universität Tübingen.
- [187] Wang, X.-F., Matsuda, A., Koyama, Y., Nagae, H., Sasaki, S.-i., Tamiaki, H., Wada, Y. (2006). Effects of plant carotenoid spacers on the performance of a dye-sensitized solar cell using a chlorophyll derivative: Enhancement of photocurrent determined by one electron-oxidation potential of each carotenoid. *Chemical Physics Letters* **423**/4, 470–475.
- [188] Tausch, M. W., Meuter, N., Zückert, R. e. a. (2017). Ein Fall für Zwei (Teil 2 von 2). Beilstein TV. <https://chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/index.php?id=4753&L=0>.
- [189] Tausch, M. W., Schmitz, R.-P., Meuter, N. (2013). Ein Fall für 2. Interaktion von Chlorophyll und Beta-Carotin bei der Photosynthese. *PdN-ChiS* **62**/8, 15–20.
- [190] Gijsman, P., Meijers, G., Vitarelli, G. (1999). Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability* **65**/3, 433–441.
- [191] Carlsson, D. J., Wiles, D. M. (1969). The Photodegradation of Polypropylene Films. III. Photolysis of Polypropylene Hydroperoxides. *Macromolecules* **2**/6, 597–606.

- [192] Röhm GmbH (letzter Zugriff: 2019). Plexiglas. Ultraviolette Strahlung - Nutzen und Risiken. <https://www.plexiglas.de/product/plexiglas/de/produkte/technische-daten/uv-strahlung/>.
- [193] Kohnle, K. (2018). Untersuchung der Verwendung von Pedot:PSS, Graphen und weiteren Kohlenstoff-Modifikationen zur Optimierung photogalvanischer Zellen. Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie zur Zulassung zur wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an Gymnasien. Universität Tübingen.
- [194] Balraju, P., Kumar, M., Roy, M. S., Sharma, G. D. (2009). Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on modified iron phthalocyanine nanostructured TiO<sub>2</sub> electrode and PEDOT:PSS counter electrode. *Synthetic Metals* **159/13**, 1325–1331.
- [195] Marzocchi, M., Gualandi, I., Calienni, M., Zironi, I., Scavetta, E., Castellani, G., Fraboni, B. (2015). Physical and Electrochemical Properties of PEDOT:PSS as a Tool for Controlling Cell Growth. *ACS applied materials & interfaces* **7/32**, 17993–18003.
- [196] Wakizaka, D., Fushimi, T., Ohkita, H., Ito, S. (2004). Hole transport in conducting ultrathin films of PEDOT:PSS prepared by layer-by-layer deposition technique. *Polymer* **45/25**, 8561–8565.
- [197] Lenz, A., Kariis, H., Pohl, A., Persson, P., Ojamäe, L. (2011). The electronic structure and reflectivity of PEDOT:PSS from density functional theory. *Chemical Physics* **384/1-3**, 44–51.
- [198] Vitoratos, E., Sakkapoulus, S., Dalas, E., Paliatsas, N., Karageorgopoulos, D., Petraki, F., Kennou, S., Choulis, S. (2009). Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS. *Organic Electronics* **10/1**, 61–66.
- [199] Worfolk, B. J., Andrews, S. C., Park, S., Reinspach, J., Liu, N., Toney, M. F., Mannsfeld, S. C. B., Bao, Z. (2015). Ultrahigh electrical conductivity in solution-sheared polymeric transparent films. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **112/46**, 14138–14143.
- [200] Gangopadhyay, R., Das, B., Molla, M. R. (2014). How does PEDOT combine with PSS? Insights from structural studies. *RSC Adv* **4/83**, 43912–43920.
- [201] Banerji, A. (2012). Vom Plexiglas® zum OLED-Display - Konjugierte Polymere in der curricularen Innovation. Diss. Bergische Universität Wuppertal.
- [202] Tran, P. D., Wong, L. H., Barber, J., Loo, J. S. C. (2012). Recent advances in hybrid photocatalysts for solar fuel production. *Energy Environ. Sci.* **5/3**, 5902.
- [203] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science (New York, N.Y.)* **306/5696**, 666–669.
- [204] Balgar, T. (letzte Aktualisierung: 2010). Graphen. Thieme, RÖMPP online.
- [205] Geim, A. K., Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature materials* **6/3**, 183–191.
- [206] Rösner, M. (2016). Electronic Structure of Novel Two-dimensional Materials and Graphene Heterostructures. Diss. Universität Bremen.

- [207] Cooper, D. R., D'Anjou, B., Ghattamaneni, N., Harack, B., Hilke, M., Horth, A., Majlis, N., Massicotte, M., Vandsburger, L., Whiteway, E., Yu, V. (2012). Experimental Review of Graphene. *ISRN Condensed Matter Physics* **2012/4**, 1–56.
- [208] Müllen, K., Feng, X. (Hrsg.) (2017). *Chemistry of carbon nanostructures*. De Gruyter, Berlin, Boston.
- [209] Wellmann, P. (2017). *Materialien der Elektronik und Energietechnik. Halbleiter, Graphen, Funktionale Materialien*. Springer, Wiesbaden.
- [210] Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., Geim, A. K. (2005). Two-dimensional atomic crystals. *PNAS* **102/30**, 10451–10453.
- [211] Eigler, S., Hirsch, A. (2014). Chemie an Graphen und Graphenoxid - eine Herausforderung für Synthesechemiker. *Angew. Chem.* **126/30**, 7852–7872.
- [212] Schedy, A., Quarthal, D., Oetken, M. (2017). Graphen - Das Elektrodenmaterial der Zukunft - Die elektrochemische Synthese von Graphenoxid und seine chemische Reduktion. *CHEMKON* **24/4**, 341–349.
- [213] Ding, H., Zhang, S., Juan, P.-C., Liu, T.-Y., Du, Z.-F., Zhao, D.-L. (2016). Enhancing the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells by modifying TiO<sub>2</sub> photoanodes with exfoliated graphene sheets. *RSC Adv.* **6/47**, 41092–41102.
- [214] Wang, Y.-C., Cho, C.-P. (2017). Application of TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites to photoanode of dye-sensitized solar cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **332**, 1–9.
- [215] Paton, K. R., Varrla, E., Backes, C., Smith, R. J., Khan, U., O'Neill, A., Boland, C., Lotya, M., Istrate, O. M., King, P., Higgins, T., Barwich, S., May, P., Puczkarski, P., Ahmed, I., Moebius, M., Pettersson, H., Long, E., Coelho, J., O'Brien, S. E., McGuire, E. K., Sanchez, B. M., Duesberg, G. S., McEvoy, N., Pennycook, T. J., Downing, C., Crossley, A., Nicolosi, V., Coleman, J. N. (2014). Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature materials* **13/6**, 624–630.
- [216] Sahling, P. (2014). *Transparente Solarzellen auf TiO<sub>2</sub>-Basis*. Bachelor-Thesis. Bergische Universität Wuppertal.
- [217] Babey, P. A., Emilio, C. A., Ferreyra, R. E., Gautier, E. A., Gettar, R. T., Litter, M. I. (2001). Kinetics and mechanisms of EDTA photocatalytic degradation with TiO<sub>2</sub>. *Water Science and Technology* **44/5**, 179–185.
- [218] Schäfer, A. (2017). *Optimierung der Zelleistung transparenter photogalvanischer Zellen auf der Basis von Titandioxid zur Erschließung des Kontexts „Gebäudeintegrierte Photovoltaik“ im Chemieunterricht. Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie zur Zulassung zur wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an Gymnasien*. Universität Tübingen.
- [219] Brock, T. (letzte Aktualisierung: 2009). Verdickungsmittel. Thieme, RÖMPP online.
- [220] Motekaitis, R. J., Cox III, X. B., Taylor, P., Martell, A. E., Miles, B., Tvedt Jr, T. J. (1982). Thermal degradation of EDTA chelates in aqueous solution. *Can. J. Chem.* **60/10**, 1207–1213.

- [221] Didaktik der Chemie Bayreuth (letzter Zugriff: 2019). Pektingele entgelieren II. [http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/experimente/lebensmittel/pektin\\_entgelieren\\_edta.htm](http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/experimente/lebensmittel/pektin_entgelieren_edta.htm).
- [222] Bohrmann-Linde, C., Kleefeld, S. (2018). Chemische Reaktionen mit der Wärmebildkamera betrachtet. *Nachr. Chem.* **66/12**, 1182–1185.
- [223] Bohrmann-Linde, C., Kleefeld, S. (2019). Can You See the Heat? – Using a Thermal Imaging Camera in the Chemistry Classroom. *WJCE* **7/2**, 179–184.
- [224] Schreier, W. J., Schrader, T. E., Koller, F. O., Gilch, P., Crespo-Hernández, C. E., Swaminathan, V. N., Carell, T., Zinth, W., Kohler, B. (2007). Thymine dimerization in DNA is an ultrafast photoreaction. *Science (New York, N.Y.)* **315/5812**, 625–629.
- [225] Solem, E., Tuczek, F., Decker, H. (2016). Tyrosinase versus Catechol Oxidase: One Asparagine Makes the Difference. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **55/8**, 2884–2888.
- [226] Tschirch, J., Dillert, R., Bahnemann, D. W., Proft, B., Biedermann, A., Goer, B. (2008). Photodegradation of methylene blue in water, a standard method to determine the activity of photocatalytic coatings? *Research on Chemical Intermediates* **34/4**, 381–392.
- [227] Rajchakit, U., Limpanuparb, T. (2016). Rapid Blue Bottle Experiment: Autoxidation of Benzoin Catalyzed by Redox Indicators. *J. Chem. Educ.* **93/8**, 1490–1494.
- [228] Mills, A., McGrady, M. (2008). A study of new photocatalyst indicator inks. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **193/2-3**, 228–236.
- [229] Pitcher, M. W., Emin, S. M., Valant, M. (2012). A Simple Demonstration of Photocatalysis Using Sunlight. *J. Chem. Educ.* **89/11**, 1439–1441.
- [230] KMK Kultusminister Konferenz (2016). Kompetenzen in der digitalen Welt. Kompetenzbereiche, Beschluss der Kultusministerkonferenz vom 8.12.2016.
- [231] Ministerium für Schule und Bildung des Landes Nordrhein-Westfalen (2018). Medienkompetenzrahmen NRW. [https://www.schulministerium.nrw.de/docs/Schulsystem/Medien/Medienkompetenzrahmen/Medienkompetenzrahmen\\_NRW.pdf](https://www.schulministerium.nrw.de/docs/Schulsystem/Medien/Medienkompetenzrahmen/Medienkompetenzrahmen_NRW.pdf).
- [232] Bundesministerium für Bildung und Forschung (2019). Wissenswertes zum DigitalPakt Schule. <https://www.bmbf.de/de/wissenswertes-zum-digitalpakt-schule-6496.php>.
- [233] Schmid, U., Goertz, L., Behrens, J. (2017). Monitor Digitale Bildung. Die Schulen im digitalen Zeitalter.
- [234] Rat für kulturelle Bildung (2019). Jugend/Youtube/Kulturelle Bildung.Horizont 2019. Studie: Eine repräsentative Umfrage unter 12- bis 19-Jährigen zur Nutzung kultureller Bildungsangebote an digitalen Kulturorten. [https://www.rat-kulturelle-bildung.de/fileadmin/user\\_upload/pdf/Studie\\_YouTube\\_Webversion\\_final.pdf](https://www.rat-kulturelle-bildung.de/fileadmin/user_upload/pdf/Studie_YouTube_Webversion_final.pdf).
- [235] Hattie, J. (2015). Lernen sichtbar machen, 3. Aufl. Schneider Verlag Hohengehren, Baltmannsweiler.

- [236] Helmke, A. (2017). Unterrichtsqualität und Lehrerprofessionalität. Diagnose, Evaluation und Verbesserung des Unterrichts, 7. Aufl. Klett/Kallmeyer, Seelze-Velber.
- [237] Horz, H. (2015). Medien. In: Pädagogische Psychologie, 2. Aufl. Wild, E., Möller, J. (Hrsg.). Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 121–149.
- [238] Reiners, C. (2017). Chemie vermitteln. Fachdidaktische Grundlagen und Implikationen. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg.
- [239] KMK Kultusminister Konferenz (2017). Bildung in der digitalen Welt. Strategie der Kultusministerkonferenz.  
[https://www.kmk.org/fileadmin/Dateien/pdf/PresseUndAktuelles/2018/Digitalstrategie\\_2017\\_mit\\_Weiterbildung.pdf](https://www.kmk.org/fileadmin/Dateien/pdf/PresseUndAktuelles/2018/Digitalstrategie_2017_mit_Weiterbildung.pdf).
- [240] Hillmayr, D., Reinhold, F., Ziernwald, L., Reiss, K. (2017). Digitale Medien im mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterricht der Sekundarstufe. Einsatzmöglichkeiten, Umsetzung und Wirksamkeit. Waxmann Verlag, Münster.
- [241] Becker, S., Nerdel, C. (2017). Gelingensbedingungen für die Implementation digitaler Werkzeuge im Unterricht. In: Lernprozesse mit digitalen Werkzeugen unterstützen. Perspektiven aus der Didaktik naturwissenschaftlicher Fächer. Meßinger-Koppelt, J., Schanze, S., Groß, J. (Hrsg.). Joachim Herz Stiftung Verlag, Hamburg, 36–55.
- [242] Ropohl, M., Härtig, H., Kampschulte, L., Lindmeier, A., Ostermann, A., Schwanewedel, J. (2018). Planungsbereiche für den Medieneinsatz im Fachunterricht. MNU **71**/3, 148–155.
- [243] Mishra, P., Koehler, M. J. (2006). Technological Pedagogical Content Knowledge: A Framework for Teacher Knowledge. Teachers College Rec **108**/6, 1017–1054.
- [244] Huwer, J., Irion, T., Kuntze, S., Schaal, S., Thyssen, C. (2019). Von TPaCK zu DPaCK - Digitalisierung im Unterricht erfordert mehr als technisches Wissen. MNU **72**/05, 358–364.
- [245] Anton, M. (2017). Strukturierungen erleichtern das Verstehen von Schlüsselkonzepten. PdN-ChiS **66**/1, 34–37.
- [246] Mayer, R. E. (2005). The Cambridge handbook of multimedia learning. Cambridge University Press, Cambridge, New York.
- [247] Schnotz, W., Bannert, M. (2003). Construction and interference in learning from multiple representation. Learning and Instruction **13**/2, 141–156.
- [248] Böhringer, J., Bühler, P., Schlaich, P. (2011). Kompendium der Mediengestaltung für Digital- und Printmedien, 5. Aufl. Springer, Berlin.
- [249] Arndt, K. (2016). Experimentierkompetenz erfassen. Analyse von Prozessen und Mustern am Beispiel von Lehramtsstudierenden der Chemie. Logos Verlag, Berlin.
- [250] Klafki, W. (2007). Neue Studien zur Bildungstheorie und Didaktik. Zeitgemäße Allgemeinbildung und kritisch-konstruktive Didaktik. Beltz Verlagsgruppe, Weinheim.

- [251] Emden, M., Koenen, J. (2016). Hilfekarten als Lernimpulse. In: Chemieunterricht im Zeichen der Erkenntnisgewinnung. Koenen, J., Emden, M., Sumfleth, E. (Hrsg.). Waxmann, Münster, 25–31.
- [252] Herold Blasius, R., Rott, B. (2018). Der Einfluss von heuristischen Hilfekarten auf das Problemlösen – Ergebnisse einer Studie. In: Beiträge zum Mathematikunterricht 2018. Fachgruppe Didaktik der Mathematik der Universität Paderborn (Hrsg.). WTM-Verlag, Münster, 775–778.
- [253] Koenen, J. (2016). Lösungsbeispiele - eine Einführung. In: Chemieunterricht im Zeichen der Erkenntnisgewinnung. Koenen, J., Emden, M., Sumfleth, E. (Hrsg.). Waxmann, Münster, 32–41.
- [254] Koenen, J., Emden, M. (2016). Gestaltung von Lösungsbeispielen. In: Chemieunterricht im Zeichen der Erkenntnisgewinnung. Koenen, J., Emden, M., Sumfleth, E. (Hrsg.). Waxmann, Münster, 40–51.
- [255] Höffler, T. N., Leutner, D. (2007). Instructional animation versus static pictures: A meta-analysis. *Learning and Instruction* **17/6**, 722–738.
- [256] Lowe, R., Ploetzner, R. (Hrsg.) (2017). Learning from dynamic visualization. Innovations in research and application. Springer, Cham.
- [257] Kläger, S. (2018). Chemie lernen mit Animationen. Eye-Tracking gestützte Untersuchung des Umgangs mit einer Animation zum photogalvanischen Element. Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie zur Zulassung zur wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an Gymnasien. Universität Tübingen.
- [258] Nehring, A., Busch, S. (2018). Chemistry Demonstrations and Visual Attention: Does the Setup Matter? Evidence from a Double-Blinded Eye-Tracking Study. *J. Chem. Educ.* **95/10**, 1724–1735.
- [259] Nehring, A., Springfeld, H., Taubert, C. (2017). Die Gestaltgesetze für Demonstrationsexperimente unter der Lupe: ein Forschungsbericht. *MNU* **6**, 422–427.
- [260] Eckard, J., Rodemer, M., Bernholt, S., Graulich, N. (2019). Blickbewegungen beim Umgang mit organischen Reaktionsmechanismen. In: Naturwissenschaftliche Bildung als Grundlage für berufliche und gesellschaftliche Teilhabe. Gesellschaft für Didaktik der Chemie und Physik Jahrestagung in Kiel 2018. Regensburg, 87–810.
- [261] Fäth, J., Watzka, B., Girwidz, R. (2013). Eye-Tracker-Untersuchung zu Gestaltungsprinzipien einer Animation. In: Inquiry-based Learning - Forschendes Lernen. Gesellschaft für Didaktik der Chemie und Physik, Jahrestagung in Hannover 2012 ; [Gesellschaft für Didaktik der Chemie und Physik, Band 33. Bernholt, S. (Hrsg.). IPN, Kiel, 746–748.
- [262] Petko, D. (2014). Einführung in die Mediendidaktik. Lehren und Lernen mit digitalen Medien. Beltz, Weinheim.
- [263] Wagner, I., Schnotz, W. (2017). Learning from Static and Dynamic Visualizations: What Kind of Questions Should We Ask? In: Learning from dynamic visualization. Innovations in research and application. Lowe, R., Ploetzner, R. (Hrsg.). Springer, Cham, 69–91.

- [264] Mayer, R. E., Moreno, R. (2002). Animation as an Aid to Multimedia Learning. *Educational Psychology Review* **14**/1, 87–99.
- [265] Ploetzner, R., Lowe, R. (2017). Looking Across Instead of Back and Forth: How the Simultaneous Presentation of Multiple Animation Episodes Facilitates Learning. In: *Learning from dynamic visualization. Innovations in research and application.* Lowe, R., Ploetzner, R. (Hrsg.). Springer, Cham, 51–68.
- [266] Duit, R. (2017). Elektrizitätslehre aus Schülersicht. Schülervorstellungen und Lernschwierigkeiten im Bereich der Elektrizitätslehre. *Naturwissenschaften im Unterricht. Physik* **28**/157, 2–7.
- [267] Zeller, D., Bohrmann-Linde, C. (2019). Forschung trifft Schule –Ergebnisse des Mentoring-Projekts ALSO-TiO<sub>2</sub>. In: *Naturwissenschaftliche Bildung als Grundlage für berufliche und gesellschaftliche Teilhabe. Gesellschaft für Didaktik der Chemie und Physik Jahrestagung in Kiel 2018.* Regensburg, 703–706.
- [268] Kishore, P., Kisiel, J. (2013). Exploring high school students' perceptions of solar energy and solar cells. *International Journal of Environmental and Science Education* **8**/3, 521–534.
- [269] Rehm, M., Stäudel, L. (2012). Grundbegriffe und Basiskonzepte der Chemie. *NiU-C* **23**/128, 2–7.
- [270] Busch, H., Ralle, B. (2011). Fachbegriffe und ihre Bedeutung. Diagnostik fachsprachlicher Kompetenz. *NiU-C* **22**/124/125, 52–55.
- [271] Mayring, P. (2016). Einführung in die qualitative Sozialforschung. Eine Anleitung zu qualitativem Denken, 6. Aufl. Beltz, Weinheim, Basel.
- [272] Hessisches Kultusministerium (2010). Lehrplan Chemie. Gymnasialer Bildungsgang Gymnasiale Oberstufe. <https://kultusministerium.hessen.de/sites/default/files/media/go-chemie.pdf>.
- [273] Dörschelln, J. (2018). Organische Leuchtdioden – Implementation eines innovativen Themas in den Chemieunterricht. Köln.
- [274] Meuter, N. (Diss. 2018). Photolumineszenz und Photochromie in Lösungen und in Feststoffmatrices – Interaktionsbox Photo-Mol. Wuppertal.
- [275] Dörschelln, J., Banerji, A., Zepp, M., Tausch, M. W. (2016). organic photo electronics. Didaktisches Kofferset zu organische LEDs und Solarzellen **65**/1, 28–30.
- [276] Krees, S. (2012). CHEM<sub>2</sub>DO - Experimentieren mit Siliconen und Cyclodextrinen. *PdN-ChiS* **8**/61, 44–45.
- [277] Hasselmann, M., Klaus, M., Quarthal, D., Oetken, M. (2016). Elektrochemische Speichersysteme der Zukunft. Die faszinierende Chemie der Lithium-Ionen-Akkumulatoren. *MNU* **69**/2, 82–90.
- [278] Novotny, J., Quarthal, D., Rubner, I., Hasselmann, M., Wagner, C., Klaus, M., Oetken, M. (2019). Das Experimentierset EnergieExplorer – Handbuch.

- [279] Dege, J., Waitz, T., Haffner, S., Pietzner, V., Abu-Much, R., Hugerat, M., Wilke, T. (2016). TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Sunscreen. A Course Design Introducing Nanotechnology to Upper Secondary Chemistry Classes. *Journal of Nano Education* **8**/1, 1–11.
- [280] Wissenschaftliche Dienste des deutschen Bundestags (2004). Der aktuelle Begriff: Nachhaltigkeit. Nr. 06/2004.  
[http://webarchiv.bundestag.de/archive/2008/0506/wissen/analysen/2004/2004\\_04\\_06.pdf](http://webarchiv.bundestag.de/archive/2008/0506/wissen/analysen/2004/2004_04_06.pdf).
- [281] Unesco-Weltaktionsprogramm, B.-P. (letzter Zugriff: 2019). Was ist BNE? <https://www.bne-portal.de/de/einstieg/was-ist-bne>.
- [282] European Commission (Letztes Update: 2019). Definition of a nanomaterial.  
[http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition_en.htm).
- [283] PAC (2009). photodegradation. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Nič, M., Jiráť, J., Košata, B., Jenkins, A., McNaught, A. (Hrsg.). IUPAC, Research Triangle Park, NC.
- [284] PAC (2009). photocatalysis. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Nič, M., Jiráť, J., Košata, B., Jenkins, A., McNaught, A. (Hrsg.). IUPAC, Research Triangle Park, NC, 384.
- [285] DIN 55944 Farbstoffe; Einteilung nach koloristischen und chemischen Gesichtspunkten, 1988-01.

# Anhang

## A Verwendete Materialien und Chemikalien

In den folgenden Tabellen werden alle Materialien und Chemikalien aufgelistet, die in dieser Arbeit für die Durchführung und Auswertung der Experimente verwendet wurden.

Materialtyp	Material	Hersteller/Modell	Bezugsquelle
<b>Heizelemente</b>	Efco 180 Brennofen	EFCO-UHLIG	EFCO-UHLIG
	Heizplatte	Neolab D-6010	Neolab
<b>Küvette</b>	Großküvette 40 µL	Hellma Analytics	- nicht mehr käuflich -
	Großküvette 22 µL	Hellma Analytics	Hedinger
	Plexiglas-Küvette	Hedinger	Hedinger
	TicTac-Dose	Ferrero	
<b>Leitfähiges Material</b>	FTO-Gläser, TEC15 Glas	Hartford Glass Co	Hartford Glass Co
	Graphitvlies, Textilprobe	Deutsche Institute für Textil- und Faserforschung Denkendorf	Deutsche Institute für Textil- und Faserforschung Denkendorf
	Kerafol 90/10 Wärmeleitfolie	KERATHERM GRAFIT	Conrad
	Graphitspray GRAPHIT 33 76009, 200 mL	Kontakt Chemie	Conrad
	Rasierscherfolie	Braun	Braun
	Selbstklebendes Kupferband	PB Fastener – Selbstklebende Cu-Folie	Conrad
	Silberleitlack 3 g	Ferro GmbH	Conrad
<b>Messgeräte</b>	ALL-CHEM-MISST 2	AK Kappenberg	Hedinger
	Cassy-Lab 2	LD Didactic/Pocket Cassy	www.ld-didactic.de
	Peak Tech (3419 DMM)	Peak Tech	www.ld-didactic.de
<b>Spektrometer/Mikroskope</b>	Lichtmikroskop	BH2-Mikroskop von Olympus Deutschland (mit digitaler Kamera nachgerüstet)	Arbeitskreis Chassé, Institut für Physikalische Chemie an der Universität Tübingen
	Lichtmikroskop	Keyence VHD-1000X	Arbeitskreis Bohrmann-Linde, Didaktik der Chemie an der Universität Wuppertal
	Rasterelektronenmikroskop	HITACHI SU8030, Bruker Nano EDX	Arbeitskreis Chassé, Institut für Physikalische Chemie an der Universität Tübingen
	Röntgendiffraktometer	Phillips X-ray Diffractometer	Arbeitskreis Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer,

			Abteilung für Festkörperchemie und theoretische Anorganische Chemie im Institut für Anorganische Chemie an der Universität Tübingen
	UV/VIS-Spektrometer	UV/VIS-Spektrometer, Jasco V730	Praktikum der Physikalischen Chemie, unter Betreuung von Akadem. Oberrat Dr. Wolfgang Langer, Universität Tübingen
<b>Lichtquellen</b>	High Power LED 365 nm	Sahlmann Photochemical Solutions	Sahlmann Photochemical Solutions
	Multi Mode LED Flashlight	LE Lighting Ever	Amazon.de
	SDO-UV365	SiDiOU Group	Amazon.de
	UltraFire WF-502B	HWA/WYS	Amazon.de
	ULTRA VITALUX 300 W 230 V E27	OSRAM	Conrad
	X-Tactical 103	Lite Xpress	Amazon.de
<b>Weitere Zellkomponenten</b>	Agar Agar	RUF	
	Filterpapier	Macherey-Nagel	
	Foldback-Klammern	Staples	Lyreco.com
	Gelatine gemahlen	Dr. Oetker	
	Modelliermasse FIMO	Staedler	
	Objektträger	Thermo Scientific	
	Parafilm M	Pechiney Plastic Packaging	Sigma Aldrich
	Pattex Multi Alleskleber	Henkel	
	Spirulina-Tabletten	Sanatur	
	tesafilm®	tesa®	
	tesa® Verlegeband (gewebeverstärkt)	tesa®	
<b>Weitere Versuchskomponenten</b>	UV-Perlen	UV-Perlen für Rubber Loops, folia 33902	Amazon.de
	Winkelschleifer	Parkside, PWS 125 A1	Lidl
	„Wundermotor“	LEMO-SOLAR GmbH	<a href="https://lemo-solar.de/">https://lemo-solar.de/</a>

Chemikalie	Hersteller/Bezugsquelle	Gebinde	CAS-Nr.
2,6-Dichlorophenolindophenol Natriumsalz Dihydrat	abcr GmbH & Co Kg.	5 g	620-45-1
Crocin	Sigma Aldrich	5 g	42553-65-1
Ethylendiamin-tetraacetat Dinatriumsalz Dihydrat	Carl Roth GmbH	1 kg	6381-92-6
Graphite flakes	Alfa Aesar	250 g	7782-42-5
PEDOT:PSS, 3-4% in H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	5 g	155090-83-8
Polyvinyl Alcohol 72000	PanReac AppliChem	250 g	9002-89-5

Titan(IV)oxid	Carl Roth GmbH	100 g	13463-67-7
Titandioxid, Hombikat XXS100	Huntsman	1 kg	13463-67-7
Titandioxid, Hombikat UV100	Huntsman	1 kg	13463-67-7
Titandioxid, Aeroxide P25	Evonik	500 g	13463-67-7
Titandioxid, Aeroxide P90	Evonik	500 g	13463-67-7
Zinkoxid	Alfa Aesar	50 g	1314-13-2
Zinkoxid, nano ROTI <sup>®</sup> nanoMETIC	Carl Roth GmbH	10 g	1314-13-2

## B Versuchsdurchführungen im Experimenterteil

### Versuchsanleitungen Kap. 4.4 Photosensibilisierung

#### *Herstellung einer Himbeersaft-Lösung für die Photosensibilisierung (Kap. 4.4.1)*

Zur Herstellung der Lösung werden ca. 50 g gefrorene Himbeeren abgewogen und zum Auftauen erhitzt. Mit einem Glasstab werden die Himbeeren zerdrückt und anschließend 100 mL Wasser dazugegeben. Die Himbeersaft-Lösung wird anschließend abdekantiert.

Das Photosensibilisieren der Photoelektrode ist erfolgt so, dass die Titandioxid-Photoelektroden für fünf Minuten in die Farbstoff-Lösung gelegt und anschließend mit destilliertem Wasser abgespült werden.

#### *Herstellung einer Crocin-Lösung für die Photosensibilisierung (Kap. 4.4.2)*

Für die Herstellung der Crocin-Lösung zum Anfertigen des Spektrums wurden 0,2 g Crocin abgewogen und mit 80 mL destilliertem Wasser in Lösung gebracht. Die Konzentration der Lösung beträgt  $c = 2,05 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Die Titandioxid-Photoelektroden wurden dafür für fünf Minuten in die Lösungen gelegt und anschließend mit destilliertem Wasser abgespült.

#### *Herstellung einer Safran-Lösung für die Photosensibilisierung (Kap. 4.4.2)*

Für die Herstellung der Safran-Lösung wurden acht Safranfäden mit einem Mörser zerdrückt und anschließend mit 40 mL destilliertem Wasser versetzt. Die Titandioxid-Photoelektroden wurden dafür für fünf Minuten in die Lösungen gelegt und anschließend mit destilliertem Wasser abgespült.

#### *Herstellung einer Chlorophyll-Lösung nach Grätzel (Kap. 4.4.3) [49]*

In der vorgeschlagenen Versuchsanleitung werden frische Blätter mit Aceton in einem Mörser zerkleinert. Die tiefgrüne Lösung wird dann in eine dunkle Flasche überführt und es wird eine Schicht unzerkleinerter Blätter hinzugegeben. Anschließend wird die Photoelektrode hinzugegeben und mit so viel Aceton aufgefüllt, dass die Photoelektrode bedeckt ist. Dann wird die Photoelektrode für 24 Stunden in der Lösung belassen, damit die in den Blättern natürlich vorkommenden Enzyme arbeiten können. Die Photoelektrode kann dann mit Aceton abgewaschen und in den Kompaktaufbau eingesetzt werden. Da die Farbstoffe sehr lichtinstabil sind, sollte sie sofort verwendet werden.

#### ***Herstellung einer Spirulina-Lösung für die Photosensibilisierung (Kap. 4.4.3)***

Da sich Chlorophyll a gut in Aceton löst, wurde dieses Lösemittel als Basis genommen. Zum Anfertigen eines Extrakts wurden 4 g Spirulina-Tabletten, die als Nahrungsergänzungsmittel im Handel erworben werden können, in einem Mörser zerkleinert. Anschließend wurde das Spirulina-Pulver mit 30 mL Aceton in Lösung gebracht und für 15 Minuten in einem Erlenmeyerkolben, abgedeckt mit einem Uhrglas, zum Sieden erhitzt. Die Lösung erhält eine tiefe dunkelgrüne Farbe. Die Titandioxid-Photoelektroden werden ebenso für fünf Minuten in die Spirulina-Lösung gelegt und anschließend mit destilliertem Wasser vorsichtig abgespült.

#### ***Herstellung eines Spinat-Extrakts nach Lestari für die Photosensibilisierung (Kap. 4.4.4) [183]***

In ihrer Abschlussarbeit verwendete Andri Lestari aus der Chemiedidaktik der Indonesia University of Education konzentrierte Essigsäure, um die photosensibilisierenden Farbstoffe aus den Spinat-Blättern zu extrahieren. Zunächst wurde zu dem aufgetauten Tiefkühlspinat konzentrierte Essigsäure gegeben, bis dieser komplett bedeckt war. Nach kurzem Rühren wird das Gemisch für 20 Minuten (modifiziert: im Abzug) stehen gelassen. Durch ein Sieb werden die Zellreste entfernt und der Spinat-Extrakt aus Essigsäure kann dann zur Sensibilisierung verwendet werden. Die Titandioxid-Photoelektroden wurden anschließend für fünf Minuten in die Spinat-Extrakte gelegt und mit destilliertem Wasser gesäubert.

#### ***Herstellung eines Spinat-Extrakts nach Siemens et al. für die Photosensibilisierung (Kap. 4.4.4) [182]***

Erst wird in einem dunklen Raum der Tiefkühlspinat mit Seesand und einer Messerspitze Calciumcarbonat im Mörser zermörsert. Nach der Zugabe von 100 mL Ethanol wird für weitere vier Minuten gemörsert und das Gemisch in einen Erlenmeyerkolben überführt. Für weitere 10 Minuten wird auf einer Rührplatte das Gemisch weiter verrührt. Durch einen Filter wird dann die grüne Lösung filtriert. Zu dem Filtrat wird im nächsten Schritt 30 mL Hexan gegeben und tropfenweise destilliertes Wasser hinzugefügt. Das Gemisch wird anschließend für eine Stunde in den Kühlschrank gestellt. Danach sollten drei Schichten zu beobachten sein: Die unterste gelb-grüne Schicht enthält das Ethanol, Wasser, Carotin, die Xanthophylle und die Zellreste. Die oberste dunkelgrüne Schicht besteht aus den Chlorophyllen, die sich im Hexan gelöst haben. In der Durchführung wurde Hexan durch Heptan ersetzt, da für den Einsatz in der Schule für Heptan keine Ersatzstoffprüfung notwendig ist. Dazwischen befinden sich Zellreste. Über einen Scheidetrichter kann die organische Heptan-Phase abgetrennt werden und wird anschließend zu Sensibilisierung verwendet. Die Titandioxid-Photoelektroden wurden anschließend für fünf Minuten in die Spinat-Extrakte gelegt und mit destilliertem Wasser gesäubert.

#### ***Herstellung eines Spinat-Extrakts mit Aceton/Ethanol für die Photosensibilisierung (Kap. 4.4.4)***

50 g tiefgefrorene Spinatblätter wurden nach dem Auftauen mit 100 mL Aceton oder Ethanol vermengt und für zehn Minuten stehen gelassen. Der grüne Spinat-Extrakt kann anschließend abdekantiert werden. Die Titandioxid-Photoelektroden wurden anschließend für fünf Minuten in die Spinat-Extrakte gelegt und mit destilliertem Wasser gesäubert.

#### *Säulenchromatografie eines Spinat-Extrakts (Kap. 4.4.4)*

Dazu wurde der Spinat-Extrakt mit Aceton als Lösemittel durch eine Säulenchromatographie (SC) in seine einzelnen Bestandteile aufgetrennt. Als stationäre Phase wurde Kieselgel verwendet und für die mobile Phase Petrolether:2-Propanol im Verhältnis 10:1, wie das Laufmittel für die DC des Spinat-Extrakts.

### **Versuchsanleitungen Kap. 4.5 Untersuchungen weiterer Zellkomponenten**

#### *Herstellung von Graphen-Elektroden (Kap. 4.5.2)*

##### *a. Trocknen des Graphens im Ofen und anschließendes Aufpressen auf FTO-Glas*

Nach der Reduktion des Graphenoxids wurde der Feststoff mit einer Nutsche abfiltriert und auf dem Filterpapier für 90 Minuten bei 150°C in einen Ofen gegeben. Nach dem Trocknen ist der Feststoff zu schwarzen Fasern zusammengebacken, die sich nur schlecht voneinander lösen lassen. Für die Herstellung der Elektrode, wurde der Feststoff auf der leitfähigen Seite eines FTO-Glases verteilt und ein zweites Glas mit der leitfähigen Seite zum Feststoff daraufgelegt. Bei 90°C wurde dieses „Sandwich“-Konstrukt anschließend von beiden Seiten für je fünf Minuten auf einer Heizplatte erhitzt. Die Elektroden wurden dann voneinander getrennt, wobei das Graphen erneut angedrückt werden musste. Für eine bessere Haftung auf dem FTO-Glas wurde für weitere fünf Minuten bei 90°C gesintert.

##### *b. Rakeln mit einer Graphen-Paraffin-Suspension auf FTO-Glas*

Nach der Reduktion wurde der Feststoff mit Wasser in ein Schnappdeckelglas überführt und anschließend mit Paraffin überschichtet. Nach kräftigem Schütteln sind die Graphen-Partikel gleichmäßig in der Paraffin-Schicht suspendiert, sodass die Suspension dekantiert und zum Rakeln verwendet werden konnte. Mit dem Rakel-Verfahren wurde eine gleichmäßige Schicht auf das FTO-Glas aufgetragen und anschließend bei 90°C auf einer Heizplatte gesintert. Nach dem Sinterprozess fällt auf, dass die Graphen-Schicht keine Haftung auf der leitfähigen Schicht hat und sozusagen vom Glas „rutscht“. Die fehlende Haftung könnte entscheidende Auswirkungen auf die Messwerte haben, denn der Stromfluss kann bei einem fehlenden Kontakt nicht erfolgen.

##### *c. Auftragen der Graphen-Wasser-Suspension auf FTO-Glas mit einem Pinsel*

Für diese Herstellungsmethode wurde die Graphen-Wasser-Suspension verwendet und eine Kristallisierschale gegeben, um die Suspension auf einer Heizplatte bei 120°C einzudampfen. Es wurde solange eingedampft, bis eine dickflüssige Paste entstanden war, die mit einem Pinsel möglichst gleichmäßig auf FTO-Gläser aufgetragen werden konnte. Anschließend wurden die Graphen-Gegenelektroden auf einer Heizplatte bei 90°C für fünf Minuten gesintert. Durch diese Methode weist die Graphen-Schicht eine leicht hellbraune Farbe auf, was darauf hindeuten könnte, dass in der Beschichtung noch Graphenoxid vorliegt oder durch Oxidation an der Luft entstanden ist. Auch weist sie durch das Auftragen mit einem Pinsel tiefe Rillen auf, die möglicherweise einen Einfluss auf den Stromfluss haben könnten.

#### d. Auftrocknen der Graphen-Wasser-Suspension auf das FTO-Glas

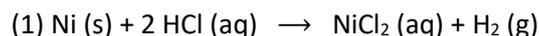
Beim letzten Herstellungsverfahren wurde die Graphen-Wasser-Suspension verwendet, um eine Schicht auf das FTO-Glas aufzutrocknen. In eine Kristallisierschale wurden die Gläser mit der leitfähigen Seite nach oben nebeneinandergelegt und anschließend mit der Graphen-Wasser-Suspension überschichtet. Dann wurde die wässrige Suspension solange bei 120°C auf einer Heizplatte erhitzt, bis das Wasser verdampft ist und die Gläser gleichmäßig beschichtet sind. Anschließend wurden die Gegenelektroden für fünf Minuten bei 90°C gesintert. Wie auch beim Auftrag mit dem Pinsel ist die Graphen-Schicht eher braun als schwarz, was ebenso auf Graphenoxid hindeuten könnte. Zusätzlich ist die Schicht durch das Eindampfen in ihrer Dicke ungleichmäßig aufgetrocknet, sodass durch die Unebenheiten eine kinetische Hemmung des Elektronenflusses entstehen könnte.

## Versuchsanleitungen Kap. 4.6 Transparente Solarzelle

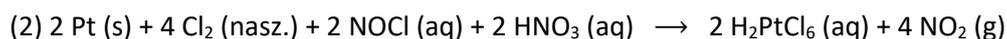
### Herstellung der Platin-Gegenelektrode nach Kremer (Kap. 4.6.2)

Der Herstellungsprozess der Gegenelektrode nach Kremer<sup>50</sup> erfolgt in zwei Schritten: 1. Die Darstellung einer Platin/Palladium-Lösung und 2. die Abscheidung der Edelmetalle auf einem FTO-Glas.

1. Darstellung einer Platin-/Palladium-Lösung: Zunächst werden -Rasierscherfolien der Firma Braun in konzentrierter Salzsäure aufgelöst und anschließend mit destilliertem Wasser verdünnt. Da die Rasierscherfolien aus Nickel bestehen und nur mit einer dünnen Palladium- und Platin-Legierung überzogen sind, kann das Nickel von den Edelmetallen durch das Lösen in einer konzentrierten Säure getrennt werden. Durch die Zugabe der Salzsäure werden Nickel-Atome zu Nickel-(II)-Kationen oxidiert, während Protonen zu Wasserstoff-Molekülen reduziert werden. Die Lösung färbt sich dunkelgrün und der Wasserstoff gas aus dieser aus.



Im nächsten Schritt wird die Lösung mit dest. Wasser verdünnt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird verworfen und der Rückstand im Filter zusammen mit diesem in Königswasser gelöst. Königswasser ist in der Lage, auch Edelmetalle wie Platin und Palladium zu oxidieren, sodass die Metalle in eine Lösung überführt werden können. Das im Königswasser enthaltene naszierende Chlor und das Nitrosylchlorid überführen das Platin durch Oxidation in Hexachloroplatinsäure, die wiederum spontan in Platin(IV)-chlorid zerfällt.



Im Anschluss an den Lösungsprozess wird die entstandene Lösung erneut filtriert und das Filtrat weiter behandelt, indem durch die Zugabe von Salzsäure und Weinsäure die in der Lösung befindlichen Nitrate in Form von nitrosen Gasen ausgedampft werden. Die Lösung kann dann für die Metallabscheidung verwendet werden.

---

<sup>50</sup> Geplante Veröffentlichung der Dissertation von Richard Kremer, Didaktik der Chemie Wuppertal, 2020.

2. Abscheidung der Edelmetallschicht durch Elektrolyse: Die FTO-Gläser verwendet werden mit einem selbstklebenden Kupferstreifen als Kontakt auf die leitfähige Seite versehen, der für einen besseren Halt auch auf die Rückseite des Glases geführt und zusammengedrückt wird. Im nächsten Schritt wird aus eine Moosgummiblatt ein rechteckiger Rahmen ausgeschnitten, der an einer Seite offen ist und somit ein „u“ entsteht. Als Gegenelektrode zum FTO Glas dient eine Graphitfolie, die zur Stabilisierung mit doppelseitigem Klebeband auf einen Objektträger geklebt wird. Anschließend werden die drei Komponenten zu einer Elektrolysekammer zusammengesetzt. Als Abstandhalter zwischen Graphitfolie sowie FTO-Glas dient der Moosgummirahmen und der Aufbau wird durch zwei Foldback-Klammern zusammengehalten. Mit einer feinen Pipette wird in die Kammer die Platin-/Palladium-Lösung gefüllt. Anschließend werden an die beiden Elektroden über Krokodilklemmen eine Spannung angeschlossen: das FTO-Glas als Minuspol und die Graphitfolie als Pluspol. Die Spannung beträgt für die vermessene Platin-Gegenelektrode 1,4 V für 40 Minuten. Anschließend kann mittels Kanüle das Elektrolyt herausgezogen werden und die Klammer in ihre Komponenten zerlegt werden. Die Platin-Gegenelektrode kann, nachdem sie mit Aceton gereinigt wurde, in den Aufbau der transparenten Zelle eingesetzt werden.<sup>51</sup>

---

<sup>51</sup> Die ausführliche Durchführung des Versuchs wird in Richard Kremers Promotion veröffentlicht werden: Geplante Veröffentlichung der Dissertation von Richard Kremer, Didaktik der Chemie Wuppertal, 2020.

## C Verlaufspläne der Schülerlabortage

In den folgenden Tabellen sind die geplanten Verlaufspläne der beiden Schülerlabortage dargestellt.

Zeit gesamt: 80 Min.	Unterrichtsphase	Unterrichtsinhalte/Lehrer-Schüler-Interaktion	Medien/Sozialform
5'	Einleitung durch Lehrkraft	Dozentin wird von Lehrkraft vorgestellt	
10'	Einleitung in das Thema alternative Solarzellen	Dozentin gibt durch Unterrichtsgespräch Impuls zum Einstieg in das Thema Energiefrage als aktuelles Problem Energie"verbrauch" weltweit und in Deutschland + Hessen Solarzellen aus Silicium vs. Titandioxid Schüler*innen werden mündlich zu ihrem Vorwissen zu Halbleitern und Solarzellen befragt	Präsentation/ Unterrichtsgespräch mit Abfrage
20'	Station 1: Photogalvanische Kompaktzelle	Schüler*innen experimentieren in den Kleingruppen an den bereits aufgebauten Stationen, notieren Beobachtungen und werten die Auswertungsfragen aus Dozentin geht herum, unterstützt die Handhabung und beantwortet Fragen	ABs/Experimentierstationen mit Kleingruppen
10'	Auswertung von Versuch 1 und Hinführung zu Versuch 2	Dozentin wertet im Unterrichtsgespräch Station 1 aus und leitet zu Station 2 über Licht als Energieträger Zelle: Umwandlung von Energieformen Spektrum der Sonne: Nachteil der photogalvanischen Zellen Schüleranschrieb: Lösungen werden an der Tafel gesammelt	Tafel/Unterrichtsgespräch
20'	Station 2: Photosensibilisierte Kompaktzelle	Wie bei Station 1	ABs/Experimentierstation mit Kleingruppen
15'	Auswertung von Versuch 2	Dozentin wertet im Unterrichtsgespräch Station 2 aus Farbstoffe als Lichtantennen Abhängigkeit zwischen gemessener Photospannung und Lichtfarbe	Präsentation/ Unterrichtsgespräch
5'	Abschluss	Dozentin klärt Nachfragen und wiederholt mit den Schüler*innen die wichtigsten Punkte, danach werden die Schüler*innen mündlich zu ihrer Meinung zum Labortag befragt	Präsentation/ Murmelrunde
5'	Evaluation	Schüler*innen bearbeiten die Fragebögen	Fragebögen/ Einzelarbeit

Tabelle 64: Stundenverlaufsplan des Labortags vom 20.12.2017.

Zeit gesamt: 150 Min.	Labortagphase	Inhalte des Labortags/Lehrer-Schüler-Interaktion	Medien/Sozialform
15'	Einleitung in das Thema alternative Solarzellen	Dozentin gibt durch Unterrichtsgespräch Impuls zum Einstieg in das Thema Energiefrage als aktuelles Problem	Präsentation/ Unterrichtsgespräch mit Abfrage

		Energieverbrauch weltweit und in Deutschland + Baden-Württemberg Solarzellen aus Silicium vs. Titandioxid Schüler*innen werden mündlich zu ihrem Vorwissen zu Halbleitern und Solarzellen befragt	
<15'	Sicherheitseinweisung		
30'	Versuchsteil 1: 1) Herstellung von Photoelektroden 2) Bau der photogalvanischen Kompaktzelle	Schüler*innen experimentieren in den Kleingruppen an den bereits aufgebauten Stationen, notieren Beobachtungen und werten die Auswertungsfragen aus Differenzierung durch Hilfekarten und Zusatzfragen Dozentin geht herum, unterstützt die Handhabung und beantwortet Fragen	ABs/Experimentierstationen in Kleingruppen
10'	Auswertung von Versuchsteil 1	Dozentin wertet mit den Schüler*innen die einzelnen Aufgaben im Unterrichtsgespräch Station 1 aus und leitet zu Station 2 über Licht als Energieträger Zelle: Umwandlung von Energieformen Schüleranschrieb: Lösungen werden an der Tafel gesammelt	Tafel, Präsentation/ Unterrichtsgespräch
PAUSE	10 Minuten	Laufweg zum Seminarraum	
15'	Überleitung zum 2. Teil durch Dozent	Die Überleitung zum nächsten Versuchsteil erfolgt durch die Dozentin mit einem Unterrichtsgespräch am Whiteboard Spektrum der Sonne: Nachteil der photogalvanischen Zellen „Grätzel“-Zelle: Farbstoffe als „Lichtantennen“ für das Titandioxid	Whiteboard/ Unterrichtsgespräch
30'	Versuchsteil 2: 1) Herstellung der Lösungen (Himbeeren, Rotkohl, Brombeeren, Spinat) 2) Bau der photosensibilisierten Kompaktzelle	Siehe Station 1	ABs/Experimentierstation in Kleingruppen
15'	Auswertung von Versuchsteil 2	Dozentin wertet im Unterrichtsgespräch Station 2 aus Farbstoffe als Lichtantennen Abhängigkeit zwischen gemessener Photospannung und Lichtfarbe Schüleranschrieb: Lösungen werden an der Tafel gesammelt	Tafel, Präsentation/ Unterrichtsgespräch
5'	Fragebögen	Schüler*innen bearbeiten die Fragebögen	Fragebögen/ Einzelarbeit
5'	Abschluss	Schüler*innen geben mündlich Rückmeldungen zum Labortag in Form eines Blitzlichts	Blitzlicht im Plenum

Tabelle 65: Verlaufsplan des Labortags vom 8.3.2018.

## D Tabelle der gesichteten Schulbücher

In der Tabelle ist das Analyseraster für die Schulbuchanalyse zum Stichwort „Halbleiter“ und die Ergebnisse zu den einzelnen Schulbüchern zusammengefasst. Die Spalte „Ja/Nein“ zeigt auf, ob der Begriff „Halbleiter“ überhaupt im Buch enthalten ist oder nicht. Erst die weiteren Spalten geben einen Eindruck über die Einbettung des Begriffs „Halbleiter“ in das Schulbuch sowie über konkrete Inhalte.

Titel Herausgeber*in	Sek I/II	Jahrgangsstufe	Bundes- land	Verlag/Ort	Auflage/ Jahr	Ja/ Nein	Überthema	Einbettung: Überschriften der Kapitel	Um- fang	Welche Halbleiter?	Versuche?	Inhalte	Anmerkungen
Chemie K. Arnold	Sek II	Oberstufe Gesamtband	-	Cornelsen/ Berlin	1/2010	Ja	Chemische Bindungen - Struktur und Eigen- schaften von Stoffen	Struktur und Eigenschaften der Metalle - Metallbindung, Struktur und Eigenschaften anorganischer Polymere	55f.	SiC, BN	keine	Eigenschaften von Halbleitern	nur ein Satz zu Halbleitern: „Als Halbleiter besitzt es (Siliciumcarbid) auch bei hohen Temperaturen eine ausreichende elektr. Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Korrosionsresistenz und geringer thermischer Ausdehnung.“ (S.55)
Chemie 2000+ M.W. Tausch, M. von Wachtendonk	Sek I	7	NRW	C.C.Buchner/ Bamberg	1/2009	Nein							
Chemie 2000+ M.W. Tausch, M. von Wachtendonk	Sek I	gesamt	-	C.C.Buchner/ Bamberg	1/2010	Ja	Energie aus chemischen Reaktionen	Extra Strom aus Licht- Photovoltaik	208f.	Si, TiO <sub>2</sub>	Leitfähig- keit von Metallen/ Halb- metallen	Leitfähigkeit Halbmetalle, Infobox: Silicium, Sachtext: Photovoltaik	ausführlicher Sachtext zu Halbleitern

Chemie 2000+ M.W. Tausch, M. von Wachtendonk	Sek II	gesamt	-	C.C.Buchner/ Bamberg	1/2007	Ja	Vom Rost zur Brennstoff- zelle	Aus Licht wird Strom, Der photovoltaische Effekt, Stromleitung in Metallen, Halbleitern und Lösungen bei Energiezufuhr	152 ff.	Si, TiO <sub>2</sub>	1) photogalva nische 2-TZ 2) Kompo nenten der Photoelektr ode 3)1-TZ 4)Strom- leitung Metalle/ Halbleiter	1) Photo- votaischer Effekt, 2) Stromleitung, 3)Halbleiter Teilchenebene	keine Erklärung des Bändermodells, obwohl es in der Graphik genutzt wird (Bändermodell wird erst auf S. 333 erklärt – Verweis fehlt)
							Vom Blattgrün zum Farb- monitor	Anorganische Leuchdioden, Anorganische Halbleiter für Licht und Farben	333 ff.	Si, organische Halbleiter	keine	1) LEDs: Bändermodell, 2) Dotierung von Si, 3) Organische LEDs	
Chemie 2000+ M.W. Tausch, M. von Wachtendonk	Sek II	Kernfach (gleich aufgebaut: Kursstufe)	B.-W.	C.C.Buchner/ Bamberg	1/2011	Ja	Kunststoffe	Kunststoffe als org. Halbleiter	218f.	organ. Halbleiter	keine	Kunststoffe als Halbleiter, Solarzellen und Leuchdioden	Hier wird bereits mit dem Bändermodell argumentiert, das aber erst auf S. 259 eingeführt wird; Leuchtdioden und Solarzellen nicht durch Absatz getrennt
									258f.	TiO <sub>2</sub>			
Chemie 2000+ M.W. Tausch, M. von Wachtendonk, C. Bohrmann- Linde, S. Krees	Sek II	Einführungs- phase	B.-W.	C.C.Buchner/ Bamberg	2/2013	Nein							

Chemie 2000+ M.W. Tausch, M. von Wachtendonk, C. Bohrmann- Linde, S. Krees	Sek II	Qualifikations- phase	B.-W.	C.C.Buchner/ Bamberg	1/2015	Ja	Redoxreak- tionen, Elektro- chemie	Halbleiter, Photogalvan. Zellen	80f., 83	Si, TiO <sub>2</sub>	1) elektr. Leitfähig- keit von Silicium bei Raum- temperatur und Wärme 2) Photogalv. 2-TZ, 1-TZ und KZ	1) Halbleiter allgemein, 2) Halbleiter in Solarzellen (Si/TiO <sub>2</sub> ), 3) Photogalv. Zellen inkl. Photo- voltaischer Effekt + Dauereinsatz	es fehlt ein Vergleich zu elektrischer Leitung in normalem Metall (online verfügbar); Sensibilisator wird auf S. 81 eingeführt aber erst auf 84 erklärt; es fehlt auch ein Spektrum der elektromagn. Strahlung (UV- Strahlung und Lichtfarben: deren Energien sind abstrakt)
							Naturstoffe - Neue Materialien	Anorg. Leuchtstoffe, <i>Anorganische Halbleiter für Licht und Farben</i> , elektrisch leitfähige Kunststoffe	249f.	Si	keine	Dotierung von Silicium, LEDs	
Chemie für Gymnasien R. Blume et al.	Sek I	Teilband 1	Länder- ausgabe D	Cornelsen/ Berlin	5/1995	Nein							
Chemie für Gymnasien R. Blume et al.	Sek I	Teilband 2	Länder- ausgabe D	Cornelsen/ Berlin	5/1996	Nein							
Chemie heute W. Asselborn	Sek I	-	-	Schroedel/ Braunschweig	9/1996	Nein							
Chemie heute W. Asselborn	Sek I	gesamt	-	Schroedel/ Braunschweig	1/2010	Ja	Energie aus Sonnenlicht	Exkurs: Umwelt- probleme	331	Si	keine	allgemeine Infos zu Solarzellen/ Sonnen- kollektoren	keine theoretischen Inhalte und kein Bezug zum Fach Chemie
Chemie heute W. Asselborn	Sek I	gesamt	-	Schroedel/ Braunschweig	2/2013	Ja	Energie aus Sonnenlicht	Exkurs: Umwelt- probleme	331	Si	keine	allgemeine Infos zu Solarzellen/ Sonnen- kollektoren	keine theoretischen Inhalte und kein Bezug zum Fach Chemie

<b>Chemie heute</b> R. Schulte-Coerne	Sek II	-	-	Schroedel/ Braunschweig	5/1989	Ja	Chemische Bindung	Metallische Bindung, Vom Reinstsilicium zum Chip	38f.	allgemein	keine	Bändermodell, Dotierung	nur allgemein, Anwendung fehlt völlig
<b>Chemie heute</b> R. Schulte-Coerne	Sek II	-	-	Schroedel/ Braunschweig	5/1998	Ja	Chemische Bindung	Metallische Bindung, Vom Reinstsilicium zum Chip	48	allgemein	keine	Bändermodell, Dotierung	gleich zu Vorgänger
<b>Chemie heute</b> R. Schulte-Coerne	Sek II	SII	-	Schroedel/ Braunschweig	8/2014	Ja	Chemische Bindung	Halbleiter leisten ganze Arbeit, Vom Silicium zum Chip	70	Si, Ge	Keine	1) Bändermodell ausführlicher 2) Dotierung 3) Herstellung eines Chips	es fehlen aktuelle Anwendungs- gebiete
							Chemie und Umwelt	Neue Werkstoffe	290	Si	keine	Halbleiter- technik (3 Sätze)	Inhaltlich nicht ausreichend
<b>Chemie heute</b> R. Schulte-Coerne	Sek II	Qualifikations- phase	NRW	Schroedel/ Braunschweig	1/2014	Nein							
<b>Chemie plus</b> K. Arnold	Sek I	Gymn. Klasse 7	NRW	Volk und Wissen	1/2000	Nein							
<b>Chemie. Stoff Formel Umwelt</b>  M.W. Tausch, M. von Wachtendonk, et al.	Sek I	Chemie 1	-	C.C.Buchner/ Bamberg	2/1997	Nein							
<b>Einblicke 2</b>  J. Birkner et al.	Sek I	Physik/Chemie	NRW	Klett/ Stuttgart	1/2011	Nein							

elemente chemie II W. Eisner	Sek II	-	-	Klett/ Stuttgart	1/1998	ja	Metallische Bindung	Das Bändermodell	85	allgemein	keine	Halbleiter im Bändermodell	nur allgemein, Anwendung fehlt
elemente chemie II W. Eisner	Sek II	-	-	Klett/ Stuttgart	1/2000	Ja	Die Bindung in Metallen	Halbleiter, Dotierung, Solarzelle als Anwendung	55/ 237	allgemein	keine	Vergleich zu vorher- gehenden Version: Bändermodell ist raus, dafür Halbleiter auf Teilchenebene erklärt. Dotierung neu, Solarzelle mit Aufbau und Funktionsweise	Anwendung von Halbleitern auf 180 Seiten entfernt zur Erklärung zu Halbleitern
elemente chemie II W. Eisner	Sek II	-	-	Klett/ Stuttgart	11/2009	Ja	Die Bindung in Metallen	Metallgitter, Elektronengasm odell, Halbleiter, Dotierung, Solarzelle als Anwendung	55/ 237	allgemein	keine	Vergleich zu vorher- gehenden Version: Bändermodell ist raus, dafür Halbleiter auf Teilchenebene erklärt. Dotierung neu. Solarzelle mit Aufbau und Funktionsweise	Anwendung von Halbleitern auf 180 Seiten entfernt zur Erklärung zu Halbleitern
elemente chemie II P. Gietz	Sek II		NRW	Klett/ Stuttgart	1/2014	Ja	Erneuer- bare Energie- quellen	Beispiele für erneuerbare Energiequellen	460 ff.	Si	keine	nur allgemein: Solarzelle als erneuerbare Energiequelle, Begriff Halbleiter wird nicht genannt und Aufbau nicht erklärt	keine Diskussion des Begriffs "erneuerbare Energiequellen", keinerlei Vertiefung des Themas, noch Bezug zum Fach Chemie
elemente chemie P. Gietz	Sek II	Kursstufe	B.-W.	Klett/ Stuttgart	1/2015	Nein							
elemente chemie P. Gietz	Sek II	Lehrerband	NRW	Klett/ Stuttgart	1/2019	Nein							

elemente chemie P. Gietz	Sek II	Einführungsphase	NRW	Klett/ Stuttgart	1/2018	Naja	Erneuerbare Energiequellen	Beispiele für erneuerbare Energiequellen	160 ff.	Si	keine	nur allgemein: Solarzelle als erneuerbare Energiequelle, Begriff Halbleiter wird nicht genannt und Aufbau nicht erklärt	keine Diskussion des Begriffs "erneuerbare Energiequellen", keinerlei Vertiefung des Themas, noch Bezug zum Fach Chemie
Elemente der Zukunft: Chemie P.Pfeiffer et al.	ges.	Ausgabe N	-	Oldenbourg/ München	1/1996	nein							
Fokus Chemie K. Arnold	ges.	Gymnasium	B.-W.	Cornelsen/ Berlin	1/2007	Nein							
Fokus Chemie K. Arnold	Sek I	1	Nieder- sachsen	Cornelsen/ Berlin	1/2014	Nein							
Fokus Chemie K. Arnold	Sek I	7/8	Berlin/ Branden- burg	Cornelsen/ Berlin	1/2016	Nein							
Fokus Chemie K. Arnold	Sek II	Einführungsphase	NRW	Cornelsen/ Berlin	1/2010	Nein							
Chemie Interaktiv I. Eilks	Sek I	9/10 Ausgabe N	-	Cornelsen/ Berlin	1/2007	Nein							
Chemie Interaktiv I. Eilks	Sek I	7/8 Ausgabe N	-	Cornelsen/ Berlin	1/2007	Nein							
Chemie Interaktiv I. Eilks	Sek I	5/6 Ausgabe N	-	Cornelsen/ Berlin	1/2007	Nein							
Natur und Technik S. Bresler et al.	Sek I	Physik/Chemie 9/10	NRW	Cornelsen/ Berlin	1/2007	Nein							
Natur und Technik Chemie B. Barhein et al.	Sek I	Gesamtband	NRW	Cornelsen/ Berlin	1/2016	Nein							
Natürlich! Chemie H. Deißberger	Sek I	8NTG	-	C.C.Buchner/ Duden Paetec Bamberg	1/2006	Nein							
Neo Chemie L. Kraft et al.	Sek I	Teilband 1	Nieder- sachsen	Schroedel/ Braunschweig	1/2014	Nein							
Salters Chemie Chemical Storylines W. Altmeyer	Sek II	Kontexte	-	Schroedel/ Braunschweig	2/2012	Nein							
Salters Chemie Chemical Storylines W. Altmeyer	Sek II	Theoret. Grundlagen	-	Schroedel/ Braunschweig	2/2012	Nein							

umwelt: chemie W. Bäuerle et al.	ges.	-	-	Klett/ Stuttgart	2/1999	Nein								
Prisma Chemie A. Marquart	Sek I	1	NRW	Klett/ Stuttgart	1/2014	Nein								
Prisma Chemie A. Marquart	Sek I	-	NRW	Klett/ Stuttgart	1/2018	Nein							nur ein Satz: „Halbmetalle sind Stoffe, die nur manche Eigenschaften von Metallen aufweisen.“	
Fachwerk Chemie E. Freiling-Fischer	Sek I	2	NRW	Cornelsen/ Berlin	1/2015	Nein								
Erlebnis Naturwissen- schaften Chemie H.-D. Kirks	Sek I	2	NRW	Schroedel/ Braunschweig	1/2015	Naja	Brennstoff- zellen	Luft und Wasser	210f.	-	Elektrolyse von Wasser für Brennstoff- zelle	Elektrolyse von Wasser für Brennstoffzelle durch Solarzelle	Solarzelle wird mit Elektrolyse verknüpft	
Erlebnis Naturwissen- schaften Chemie H.-D. Kirks	Sek I	3	NRW	Schroedel/ Braunschweig	1/2016	Nein							Fulleren: Halbleiter, wieder Solarzelle für Elektrolyse	

## E Publikationen

---

### Publikationen

1. Diana Zeller; Claudia Bohrmann-Linde; Sebastian Kläger (2020), Digital learningtoolsfor teaching „Alternative Solar Cells with Titanium Dioxide“ (ALSO-TiO<sub>2</sub>) – acontribution to sustainable development education, in: *World Journal of Chemical Education*, XX.
2. Diana Zeller; Claudia Bohrmann-Linde (2019), Sommer, Sonne, Titandioxid, in: *Nachrichten aus der Chemie*, 67(7-8), 16-19.
3. Rebecca Grandrath; Diana Zeller; Richard Kremer; Julian Venzlaff; Michael Tausch; Claudia Bohrmann-Linde (2019), E3 - Energieumwandlung experimentell erleben, in: *Naturwissenschaften im Unterricht - Chemie*, 30(4), 29-33.
4. Diana Zeller; Claudia Bohrmann-Linde, Alternative Solarzellen mit Titandioxid - Ein Mentoring Projekt, in: *MNU* (akzeptiert).
5. Diana Zeller; Claudia Bohrmann-Linde (2019), Ein interaktives Ebook zur alternativen Dokumentation der Laborarbeit und zur Erschließung des Themas „Alternative Solarzellen mit Titandioxid“, in: *Chemie und Schule*, 34(3), 11–14.
6. Diana Zeller; Claudia Bohrmann-Linde (2019), Forschung trifft Schule - Ergebnisse des Mentoring-Projekts ALSO-TiO<sub>2</sub>, in; Christian Maurer (Hrsg.), Band 39 aus Tagungsband der Gesellschaft für Didaktik der Chemie und Physik, Kapitel Naturwissenschaftliche Bildung als Grundlage für berufliche und gesellschaftliche Teilhabe, Gesellschaft für Didaktik der Chemie und Physik (GDChP), Regensburg, 703-706.
7. Claudia Bohrmann-Linde; Diana Zeller (2018), Photosensitizers for Photogalvanic Cells in the Chemistry Classroom, in: *World Journal of Chemical Education*, 6(1), 36-42.
8. Diana Zeller; Claudia Bohrmann-Linde (2017), Solarzellen ohne Silicium für den Chemieunterricht, in: *Nachrichten aus der Chemie*, 65(12), 1236-1239.

---

### Tagungsbeiträge

GDCh-Tagung in Aachen 2019: „Sonnencreme, Wandfarbe und alternative Solarzellen: Ein didaktisches Kofferset zur Erschließung von Titandioxid“

GDCh-Tagung in Karlsruhe 2018: Experimentalvortrag "Mit Sonne und Himbeeren zum elektrischen Strom – Photosensibilisierte TiO<sub>2</sub>-Zellen für den Chemieunterricht"

---

### Posterbeiträge

Forschung trifft Schule – Ergebnisse des Mentoring-Projekts Alternative Solarzellen mit Titandioxid (ALSO-TiO<sub>2</sub>) (Posterpräsentation auf der GDCh-Tagung 2018 in Karlsruhe/GDChP-Tagung 2018 in Kiel).

Ein interaktives Ebook zur alternativen Dokumentation der Laborarbeit und zur Erschließung des Themas „Alternative Solarzellen mit Titandioxid (ALSO-TiO<sub>2</sub>) (VCÖ-Tagung 2019 in Wien/ GDCh-Tagung 2019 in Aachen).

Ein interaktives Ebook zur alternativen Dokumentation der Laborarbeit und zur Erschließung des Themas „Alternative Solarzellen mit Titandioxid (ALSO-TiO<sub>2</sub>) (Posterpräsentation auf der GDCh-Tagung in Aachen am 15-18. September 2019)

# F Curriculum Vitae

**Diana Zeller**

---

## **Persönliche Angaben**

**Geboren am:** 02. Oktober 1991

**Geburtsort:** Frankfurt am Main

---

## **Ausbildung**

### **Goethe-Universität Frankfurt:**

1. Staatsexamen: Gymnasiallehramt Chemie und Geschichte WS 2011/12 - WS 2015/16  
Erweiterungsfach: Gymnasiallehramt Kunst Seit WS 2012/13

---

## **Berufliche Erfahrungen**

- Seit 1.10.2018 Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Doktorandin in der Didaktik der Chemie an der Bergischen Universität Wuppertal, betreute Bachelorarbeiten: Fabian Wolf, Isabell Meyer, Jaqueline Fischer
- Sept. 2018 Abschluss des „Baden-Württemberg-Zertifikats für Hochschullehre“ mit insgesamt 200 Akademischen Arbeitseinheit à 45 Min.
- 1.1.2018 – 1.10.2018 Mitglied des Teams JCF Tübingen
- SoSe 17 – WS 18/19 Gründungsmitglied der Promovierendeninitiative Nachhaltigkeit/Sustainability, Organisation und Umsetzung sowie Rednerin am Symposium „Nachhaltige Entwicklung“ am 1./2. Dezember 2017
- SoSe 17 – WS 2017/18 Doktorandensprecherin am School Board der Tübingen School of Education (TüSE)
- 1.5.2017 – 1.7.2019 Freiberufliche Mitarbeiterin als Guide am Historischen Museum Frankfurt
- 1.10.2016 – 30.9.2018 Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Doktorandin in der Didaktik der Chemie an der Eberhard Karls Universität Tübingen

Wichtige Tätigkeitsfelder:

- Tübinger Fenster für Forschung (TüFFF)
- FCI gefördertes Mentoringprojekt ALSO TiO<sub>2</sub>
- Dozentin an der Kinderuniversität Tübingen: Forschungstag
- Gestaltung und Verwaltung der Website
- Betreute Staatsexamensarbeiten: Anne Selbherr, Anna Schäfer, Nicole Gayde, Marius Porstendörfer, Fabian Krämer, Katrin Kohnle, Katja Gargesi

WS 2015/16	Examensarbeit „Die Regentschaft Anna Amalias von Sachsen-Weimar-Eisenach (1759-1775) – Reformen des „aufgeklärten Absolutismus““ in der Frühen Neuzeit bei Prof. Dr. Jürgen Müller; Archivaufenthalt in Weimar unterstützt durch Forschungsgelder von <i>historiae faveo</i> , dem Förder- und Alumniverein der Geschichtswissenschaften an der Goethe-Universität Frankfurt
1.4.2015 – 31.9.2016	Tutorin in der Mittelalter Lounge, ein Projekt im Starken Start am Historischen Seminar der Goethe-Universität Frankfurt
1.7. – 3.7.2015	Betreuung der Summer School of Chemistry – Arzneimittel am Institut für Didaktik der Chemie, Goethe-Universität Frankfurt
1.4. – 1.7.2015	Assistentin für das ACI-Praktikum für Lehrämter am Institut der Anorganischen und Analytischen Chemie der Goethe-Universität Frankfurt
1.5. – 1.7.2014	Studentische Hilfskraft für das Institut für Kunstpädagogik: Koordination des Goethelabs „Wege ins Stadtgrün“ als interdisziplinäres Projekt in der Science Week der Goethe-Universität Frankfurt vom 2.-5.6.2014, sowie Begleitung der Schulklassen an den Projekttagen des 2./3.6.2014
1.4.2013 – 1.4.2015	Studentische Hilfskraft im Starken Start bei der Akademie für Bildungsforschung und Lehrerbildung (ABL) der Goethe-Universität Frankfurt