

Photoredoxsysteme zur Konversion und chemischen Speicherung von Solarenergie



Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

eingereicht in der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
an der
Bergischen Universität Wuppertal
von
Ursula Maria Heffen
aus Bergisch Gladbach

Wuppertal, Januar 2017

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20170308-113043-5

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20170308-113043-5>]

Für Tim und Bernd und meine Eltern

Schreiben ist gut, Denken ist besser. Klugheit ist gut, Geduld ist besser.
(Hermann Hesse, Siddhartha)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Michael W. Tausch** für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die interessante Themenstellung. Darüber hinaus danke ich Herrn **Prof. Dr. Axel G. Griesbeck** für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die schöne Zeit im **Arbeitskreis Chemie und ihre Didaktik** möchte ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern herzlich danken. Ein besonderer Dank gilt **Ingrid Reisewitz-Swertz**, da sie immer genau sagen konnte, wo etwas zu finden ist. Außerdem möchte ich **Heidrun Geller** und **Jana Hübner** für die vielen lustigen Stunden im Praktikum danken. **René Krämer** danke ich für das großzügige Teilen des geringen Büroraums und **Nico Meuter** danke ich für das geduldige Beantworten aller Computerfragen.

Tim Liedtke danke ich für das Jagen innerer Dämonen, die mich während der Promotionszeit heimgesucht haben. Ohne seine Unterstützung hätte ich vielleicht zu früh aufgegeben.

Außerdem danke ich **Bernd Fröhlich** für seinen festen Glauben an mich und für jede Menge kulinarische Köstlichkeiten.

Zum Schluss möchte ich noch **meinen Eltern** danken, ohne die ich niemals mein Studium und damit auch meine Promotion geschafft hätte.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2013 bis Dezember 2016 im Arbeitskreis Chemie und ihre Didaktik an der Bergischen Universität Wuppertal unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael W. Tausch.

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael W. Tausch (Bergische Universität Wuppertal)
2. Gutachter: Prof. Dr. Axel G. Griesbeck (Universität zu Köln)

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis.....	1
2	Abkürzungsverzeichnis	4
3	Einleitung und Zielsetzung	6
4	Theoretischer Teil	8
4.1	Grundlagen photochemischer Prozesse.....	8
4.2	Photokatalyse	10
4.3	Organische Photokatalysatoren	17
4.4	Anorganische Photokatalysatoren.....	25
4.5	Zellanordnungen zur Konversion und Speicherung von Solarenergie	29
5	Eigene Untersuchung und Ergebnisse	33
5.1	Redoxaktive Farbstoffe	33
5.2	Synthese eines photoaktiven Merrifield-Harzes.....	36
5.3	Verschiedene Viologene	40
5.3.1	Methylviologen	41
5.3.2	Ethylviologen.....	43
5.3.3	Phenylviologen.....	46
5.3.4	Benzylviologen.....	49
5.3.5	Fazit.....	51
5.4	Organische Photokatalysatoren	53
5.4.1	Acridinfarbstoffe	53
5.4.1.1	Abbau des Proflavins	55
5.4.2	Xanthenfarbstoffe.....	57
5.5	Opferdonatoren.....	60
5.6	Anorganische Photokatalysatoren.....	63
5.6.1	Titandioxid.....	63
5.6.2	Zinkoxid	64
5.7	Zellanordnungen zur Konversion und Speicherung von Solarenergie	65
5.7.1	Photogalvanische Zellen	65
5.7.2	Photogalvanische Zellen im Microscale-Bereich	71

5.7.2.1	Photogalvanische Zellen im Microscale-Bereich mit Titandioxid.....	82
5.7.2.2	Photogalvanische Zellen zur Entwicklung von Wasserstoff	83
5.7.2.3	Entwicklung eines Verstärkers	85
6	Experimente, Kontexte und Materialien für die Lehre	86
6.1	Integration aktueller Forschungsthemen in den Chemieunterricht	86
6.2	Didaktische Standortbestimmung	87
6.3	Schulexperimente zur Konversion und Speicherung von Solarenergie.....	90
6.3.1	Anforderungen an Experimente.....	90
6.3.2	Modelle und Modellexperimente.....	91
6.3.3	Vorstellung der entwickelten Experimente.....	93
6.3.3.1	Homogene Photoredoxkatalyse	93
6.3.3.2	Heterogene Photoredoxkatalyse	101
6.4	Kontexte für die Einbettung im Unterricht	104
6.4.1	Vom Daniell-Element zum Solar-Wasserstoff.....	104
6.4.2	Photosynthese und Zellatmung im Reagenzglas.....	105
6.4.3	CO ₂ -Recycling durch künstliche Photosynthese.....	107
6.5	Anknüpfungspunkte zu obligatorischen Inhaltsfeldern der Lehrpläne	109
6.5.1	Sekundarstufe I.....	109
6.5.2	Sekundarstufe II.....	111
6.5.3	Fächerübergreifende Verknüpfungen	113
6.6	Materialien für den Einsatz in der Lehre	114
6.6.1	Das Experimentierkit „PhotoCat“	114
6.6.2	Der Projektkurs „Sonnenlicht, der Antrieb für das Leben“	120
7	Experimenteller Teil.....	123
7.1	Geräte.....	123
7.2	Chemikalien	124
7.3	Redoxaktive Farbstoffe	125
7.4	Photoaktive Merrifield-Harze	127
7.5	Viologene	129
7.6	Organische Photokatalysatoren	130

7.7	Opferdonatoren	131
7.8	Anorganische Photokatalysatoren	132
7.9	Zellanordnungen zur Konversion und Speicherung von Solarenergie	133
8	Zusammenfassung und Ausblick	139
9	Abbildungsverzeichnis	143
10	Tabellenverzeichnis	149
11	Literaturverzeichnis	151
12	Anhang	155
12.1	Schaltplan zum Verstärker	155
12.2	Projektkurs: Selbstdiagnosebogen	156
12.3	Projektkurs: Concept Map	156
12.4	Projektkurs: Auswertung Concept Map	157
12.5	PhotoCat: Versuchsvorschriften	158

2 Abkürzungsverzeichnis

(PH)*	angeregte Form des einfach protonierten Proflavin
(PH₂)²⁺	zweifach protoniertes Proflavin
A	Akzeptor
BV⁺	Benzylviologen-Monokation
BV²⁺	Benzylviologen-Dikation
D	Donor/Donator
E	Energie
E⁰	Standardelektrodenpotenzial
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
EV	Ethylviologen
EV⁺	Ethylviologen-Monokation
EV²⁺	Ethylviologen-Dikation
EY	Eosin Y
GHS	Global harmonisierte System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien
h	Stunde
HEDTA	(2-Hydroxyethyl)ethylendiamintriessigsäure
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
I	Intermediat
IC	Internal Conversion
ISC	Intersystem Crossing
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Katalysator
KLP	Kernlehrplan
LED	Light Emitting Diode
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MB	Methylenblau
MetOH	Methanol
Min.	Minuten
MV	Methylviologen
MV⁺	Methylviologen-Monokation
MV²⁺	Methylviologen-Dikation
NB	Nilblau

NHE	Normalwasserstoffelektrode
NR	Neutral Rot
P	Produkt
PBB	Photo-Blue-Bottle
PEC	Photoelektrochemische Zelle
PF	Proflavin
PF⁺	Proflavin-Monokation
PF²⁺	Proflavin-Dikation
PGZ	Photogalvanische Zelle
PH⁺	Einfach protonierte Form des Proflavin
PH₂²⁺	zweifach protonierte Form des Proflavin
PH₃³⁺	Dreifach protonierte Form des Proflavin
PK	Photokatalysator
PV⁺	Phenylviologen-Monokation
PV²⁺	Phenylviologen-Dikation
PVC	Polyvinylchlorid
PVZ	Photovoltazelle
REM	Rasterelektronenmikroskop
RISU	Richtlinie zur Sicherheit im Unterricht
S	Substrat
S₀	elektronischer Grundzustand
S₁	erster elektronisch angeregter Zustand
S₂	zweiter elektronisch angeregter Zustand
SCE	Saturated Calomel Electrode (Kalomelelektrode)
SEK. I	Sekundarstufe 1
SEK. II	Sekundarstufe 2
SOMO	Semi Occupied Molecular Orbital
SR	Schwingungsrelaxation
T₁	erster Triplettzustand
TEA	Triethylamin
TEOA	Triethanolamin
TL	Taschenlampe
TMPD	Tetramethylphenylendiamin
UV	Ultraviolett
UV-(LED)-TL	UV-(LED)-Taschenlampe
Vis	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
ZnTmPyP⁴⁺	Zn(II) tetrakis(N-methylpyridinium-2-yl

3 Einleitung und Zielsetzung

Um das Jahr 1970 rückte das Konzept der Photokatalyse in das Interesse der Wissenschaft. Der Ursprung des Anstiegs der Forschungsbemühungen war das Eintreten der Öl-Krise. Durch den Einsatz geeigneter Photokatalysatoren sollte es möglich sein, mithilfe von Sonnenenergie Wasserstoff aus Wasser zu gewinnen. Um Wasser elektrochemisch zu spalten, wird eine Potenzialdifferenz von 1,23 V benötigt. Diese Differenz entspricht einer Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung im Bereich von 1000 nm. Prinzipiell sollte es also möglich sein, Wasser in einer photoelektrochemischen Zelle zu spalten. Neben der Öl-Krise hatte auch das wachsende Umweltbewusstsein Einfluss auf Entwicklungen im Bereich der Photokatalyse, da die Aufreinigung von Abwässern ein weiteres prominentes Einsatzgebiet der Photokatalyse ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene organische und anorganische Photokatalysatoren untersucht und in verschiedenen Zellanordnungen zur Erzeugung von Strom eingesetzt. Die dafür ausgewählten Chemikalien wurden dabei nach den Anforderungen der „Green Chemistry“ ausgewählt. Unter dem Begriff der „Green Chemistry“ wird dabei die von Anastas und Warner 1998 [1] aufgestellte Definition zu Grunde gelegt, die unter anderem fordert, dass die Verwendung oder Erzeugung von giftigen Substanzen im Rahmen eines Versuchsaufbaus reduziert oder gänzlich vermieden wird. Schwerpunkt dieser Arbeit war dabei die Verwendung ungiftiger Photokatalysatoren, die Erzeugung umweltfreundlicher Abbauprodukte und die Verwendung eines unbedenklichen Lösungsmittels.

Da die Umwandlung und Speicherung von Solarenergie in chemische Energie darüber hinaus in einen aktuellen politischen Kontext eingebettet ist und in der Lebenswelt der Lernenden immer stärker an Bedeutung gewinnt, ergibt sich ein hohes didaktisches Potenzial für den Einsatz im Chemieunterricht. Deshalb wurden ausgehend von den fachwissenschaftlichen Untersuchungen Experimente für den Einsatz in der Lehre entwickelt. Diese Arbeit soll ein Beitrag im Rahmen der curricularen Innovationsforschung sein, die sich darum bemüht, aktuelle Themen aus der fachwissenschaftlichen Forschung aufzugreifen und für die Lehre an Schulen und Hochschulen zu nutzen.

Aus den oben erläuterten Sachverhalten leiten sich mehrere Zielsetzungen für diese Arbeit ab. Im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. W. Tausch sind schon Untersuchungen zum Thema „Photokatalytische Redoxreaktionen“ durchgeführt worden. An diese Arbeiten soll hier angeknüpft werden. Der Schwerpunkt lag dabei auf dem „Photo-Blue-Bottle-Experiment“, das hier im Rahmen des DFG-geförderten Projekts „Photo-LeNa“ (Photoprozesse in der Lehre der Naturwissenschaften) überarbeitet und weiter entwickelt werden sollte. Dazu gehörte insbesondere das Auffinden eines Ersatzstoffes für das im

Experiment eingesetzte Methylviologen, welches aufgrund seiner gesundheitsgefährdenden Wirkung nicht den Prinzipien der „Green Chemistry“ entspricht. Zusätzlich sollten auch neue Lichtquellen in Form von LEDs in den Versuchsaufbau integriert werden. Außerdem werden für einen experimentorientierten Chemieunterricht, wie er von der Kultusministerkonferenz gefordert wird, Versuche benötigt, die didaktisch prägnant und wissenschaftlich konsistent sind und an fachliche Inhalte der Lehrpläne für den Chemieunterricht in den einzelnen Bundesländern anknüpfen. Deshalb ist es notwendig, weitere Experimente zum Titelthema der Arbeit zu entwickeln und diese Experimente und ihre Deutungen an den aktuellen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse anzupassen. Darüber hinaus sollten die entwickelten Experimente didaktisch aufbereitet werden und in sinnstiftende Kontexte eingebettet werden, so dass sie in der Lehre an Schulen und Hochschulen zum Einsatz kommen können. Dies kann nur geschehen wenn darüber hinaus Materialien sowohl zur Unterstützung der Lehrenden als auch der Lernenden erstellt werden. In der vorliegenden Arbeit wird dies in Form eines Experimentierkits verwirklicht, welches neben Arbeitsblättern und Versuchsanweisungen für den Einsatz im Unterricht auch Hilfestellungen und Hinweise für Lehrkräfte enthält.

Um die oben erwähnten Aspekte zu diskutieren, ist die Arbeit wie folgt aufgebaut: Zunächst erfolgt ein Überblick über das historische Forschungsinteresse an photokatalytischen Reaktionen. In diesem Zusammenhang wird auch der Begriff der Photokatalyse erläutert und auf Schwierigkeiten bei der Begriffsbildung hingewiesen. Darüber hinaus wird in diesem Abschnitt ebenfalls das dem Photo-Blue-Bottle zugrunde liegende System aus Proflavin, Methylviologen und EDTA vorgestellt. Im darauffolgenden Kapitel werden die fachwissenschaftlichen Ergebnisse zu den untersuchten photokatalytischen Redoxreaktionen dargelegt. Kapitel 6 beschäftigt sich mit der Frage, inwiefern die fachwissenschaftlich gewonnenen Erkenntnisse zur curricularen Innovation des Chemieunterrichts genutzt werden können. Dazu wird das für die Schule relevante Fachwissen dargestellt und die Einsatzmöglichkeiten im Unterricht erläutert. Die didaktischen Materialien, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden, befinden sich auf der beigefügten DVD und im Anhang.

4 Theoretischer Teil

4.1 Grundlagen photochemischer Prozesse

Die Photochemie untersucht chemische Reaktionen, die durch Einwirkung von ultravioletter oder sichtbarer elektromagnetischer Strahlung sowie Infrarotstrahlung angetrieben werden. Das charakteristische Merkmal einer photochemischen Reaktion ist, dass eine der beteiligten chemischen Spezies in der Lage ist, eine der oben aufgezählten Arten von elektromagnetischer Strahlung zu absorbieren. Dabei wird diese aus dem Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand überführt. Dies wird auch als das „erste Gesetz der Photochemie“ bezeichnet und wurde von Grotthus und Draper formuliert [2]. Das „zweite Gesetz der Photochemie“ ergab sich aus dem von Einstein im Jahre 1905 beschriebenen photoelektrischen Effekt [3]. Es besagt, dass die Absorption von elektromagnetischer Strahlung ein Ein-Quanten-Prozess ist. Dies gilt allerdings nur für primäre photochemische Prozesse, welche direkt aus dem angeregten Zustand erfolgen [4].

Der Übergang eines Moleküls vom Grundzustand in den angeregten Zustand erfolgt bei Absorption von elektromagnetischer Strahlung innerhalb von 10^{-15} Sekunden [5]. Aufgrund des Franck-Condon-Prinzips ist der erste angeregte Zustand zusätzlich schwingungsangeregt. Um diese Vorgänge visuell darzustellen, wird meist das sogenannte Jablonski-Diagramm verwendet (siehe Abbildung 4-1).

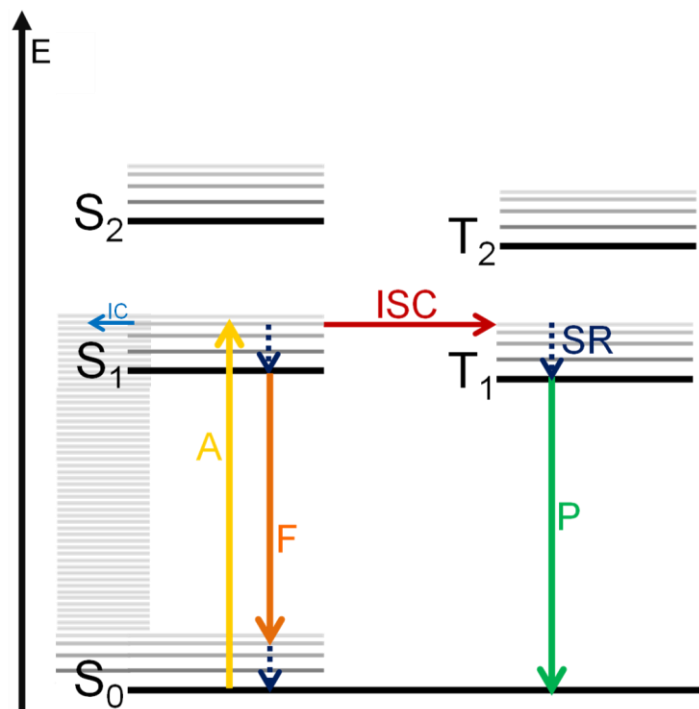


Abbildung 4-1: Jablonski-Diagramm [6]. Dargestellt ist die Absorption A von Licht; die Schwingungsrelaxation SR, das Intersystemcrossing ISC, die innere Umwandlung IC sowie Fluoreszenz F und Phosphoreszenz P

Auf der Ordinate des Jablonski-Diagramms befinden sich die Energien der Potenzialminima der verschiedenen Elektronenzustände, sowie die Energien der dazugehörigen Schwingungszustände. Weiterhin sind die möglichen strahlungslosen und strahlungsgekoppelten Übergänge zwischen den Elektronen- bzw. Schwingungszuständen eingezeichnet. Die Abszisse hat im Jablonski-Diagramm keine physikalische Bedeutung. Zur besseren Übersicht werden die verschiedenen Elektronenzustände aber versetzt zueinander eingezeichnet. Es darf jedoch nicht vernachlässigt werden, dass die verschiedenen Elektronen- und Schwingungszustände sich überschneiden können. Der erste angeregte Zustand S_1 ist in der Regel der Ausgangspunkt für alle sich anschließenden Abläufe, die letztendlich zur Desaktivierung des angeregten Zustandes führen. Die erste Möglichkeit stellt die Fluoreszenz dar. Dabei fällt das vorher in den ersten angeregten Zustand S_1 angeregte Elektron wieder zurück in den Grundzustand S_0 , wobei ein Teil der durch das absorbierte Photon aufgenommenen Energie wieder in Form eines Photons abgegeben wird. Aus dem ersten angeregten Zustand S_1 kann das Elektron jedoch auch in einen hoch angeregten Schwingungszustand S_0 übergehen. Dies geschieht nicht unter Abgabe von Strahlung und wird als innere Umwandlung (Internal Conversion; IC) bezeichnet.

Beim Übergang in den ersten angeregten Zustand bleibt der Spin gemäß dem Spinerhaltungssatz unverändert. Es liegen also Singulettzustände vor, was mit der Bezeichnung S_0 , S_1 , S_2 usw. gekennzeichnet wird. Durch Interkombination (Intersystem Crossing; ISC) kann sich der Spin des angeregten Elektrons nun umwandeln, so dass ein Triplettzustand T_1 entsteht. Da die Desaktivierung von T_1 nach S_0 verboten ist, ist T_1 deutlich langlebiger als S_1 . Aus dem T_1 -Zustand heraus kann das System dennoch mit wesentlich längerer Halbwertszeit wieder zu S_0 desaktiviert werden, wobei die dabei freiwerdende Energie in Form eines Photons abgegeben wird. Dies wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Der Energiebetrag des Photons, das bei der Phosphoreszenz abgegeben wird, ist geringer als der Energiebetrag des Photons, das bei der Fluoreszenz frei wird. Sowohl bei der Phosphoreszenz als auch der Fluoreszenz entspricht die Energie des absorbierten Photons nicht der Energie des emittierten Photons, da ein Teil der Energie in Form von Schwingungsenergie abgegeben wird. Die Rotverschiebung bei der Fluoreszenz wird als „Stokes-Verschiebung“ bezeichnet.

Für die vorliegende Arbeit ist es wichtiger zu diskutieren, inwieweit die durch die Absorption eines Photons von geeigneter Wellenlänge generierte chemische Spezies für chemische Reaktionen genutzt werden kann. Der erste Schritt jeder photochemischen Reaktion ist, wie oben schon erläutert, die Anregung eines Moleküls aus dem Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand. Dabei wird meist das Molekül

angeregt, dessen Chromophor am effizientesten die eingestrahlte elektromagnetische Strahlung absorbieren kann. Durch die Absorption eines Photons wird ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO) angehoben. Dieser Übergang wird als π - π^* -Übergang bezeichnet.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Übertragung eines Elektrons aus einem nichtbindenden Orbital eines freien Elektronenpaares (z.B. eines Sauerstoffatoms) in das LUMO eines bindenden Molekülorbitals (z.B. einer Carbonylgruppe). Dabei handelt es sich um einen n - π^* -Übergang. Angeregte Moleküle können sofort aus dem entstandenen Singulettzustand weiterreagieren oder zunächst ein Intersystem Crossing durchlaufen und dann aus dem Triplettzustand reagieren. In einer bimolekularen photochemischen Reaktion kann das eingangs angeregte Molekül nun mit einem zweiten Molekül, welches im Grundzustand vorliegt, reagieren. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten zur Wechselwirkung der beteiligten Moleküle; beide Wechselwirkungen sind dabei energetisch sehr ähnlich [7].

- 1) Zunächst kann das durch die Absorption der elektromagnetischen Strahlung generierte energetisch höher gelegene, einfach besetzte Molekül-Orbital (Semi Occupied Molecular Orbital; SOMO) mit dem LUMO des Moleküls im Grundzustand interagieren.
- 2) Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass das energetisch niedriger gelegene SOMO mit dem HOMO des Moleküls im Grundzustand in Wechselwirkung tritt.

4.2 Photokatalyse

Bereits im Jahre 1912 kontastierte der Italiener Ciamician bezüglich der Nutzung der Sonnenenergie: "So far, human civilization has made use almost exclusively of fossil solar energy" und stellte weiterhin fest: „Would it not be advantageous to make better use of radiant energy?“ [8]. Das Konzept der Photokatalyse stellt eine solche Nutzung von Solarenergie dar und tauchte in der wissenschaftlichen Literatur bereits um das Jahr 1930 herum auf [9]. In den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts wurden dann als Folge der Öl-Krise die experimentellen Bemühungen auf dem Gebiet der Photokatalyse intensiviert, da die Wasserphotolyse mit sichtbarem Licht unter Einsatz geeigneter Photokatalysatoren als eine vielversprechende Möglichkeit zur Nutzung von Solarenergie als erneuerbare Energiequelle angesehen wurde [10]. Darüber hinaus fanden auch das Konzept der photokatalytischen Wasserreinigung und die Abläufe der Photosynthese besondere Beachtung in der Forschung. Die im Rahmen all dieser Forschungsbemühungen

untersuchten Reaktionen weisen zwar eine Gemeinsamkeit auf (sie laufen alle unter Beteiligung von Licht ab), unterscheiden sich jedoch auf die eine oder andere Weise. So ist es zum Beispiel möglich, zwischen photoaktivierbaren katalytischen Prozessen, katalysierten photochemischen Reaktionen und photoaktiven Katalysatoren zu unterscheiden [11]. Die Photokatalyse befand sich deshalb auch bald im Fokus theoretischer Betrachtungen, welche zum Ziel hatten, sowohl die Terminologie der Katalyse als auch photochemische Grundlagen und Konzepte im Rahmen einer einheitlichen Definition zusammenzuführen [12].

Für eine chemische Reaktion in der ein Substrat S in ein Produkt P umgewandelt wird, existiert auch eine dazugehörige katalytische Reaktion, welche mithilfe des Katalysators K abläuft:



Die einfachste Beschreibung eines katalytischen Prozesses besagt, dass eine Reaktion katalytisch abläuft, wenn durch Zugabe des Katalysators die Reaktion beschleunigt wird und der Katalysator nicht verbraucht wird. Durch die Zugabe des Katalysators wird die Kinetik der chemischen Reaktion beeinflusst, jedoch nicht die Thermodynamik. Das heißt, dass sich die Lage des chemischen Gleichgewichts bei einer katalysierten Reaktion schneller einstellt, aber nicht verändert. Nach Abschluss der Reaktion liegt der Katalysator unverändert und in der gleichen Menge wie eingesetzt wieder vor.

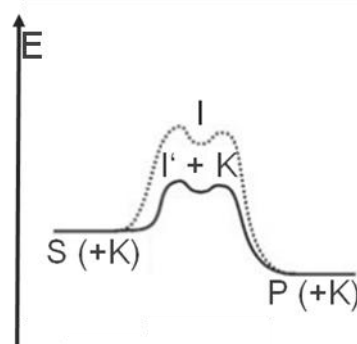


Abbildung 4-2: Thermische Reaktion Substrat S → Produkt P katalysiert durch Katalysator K; verläuft über Intermediat I' [9]

Diese Definition ist jedoch nicht vollständig. Wird der Reaktionsmechanismus genauer betrachtet, so fällt auf, dass der Katalysator mit dem Substrat in Wechselwirkung steht und dadurch in der Reaktion **(2)** ein anderer Reaktionsweg gewählt wird als in

Reaktion **(1)**. Beide Reaktionen laufen jedoch ohne die Beteiligung von elektronisch angeregten Zuständen ab. Die Beteiligung eines elektronisch angeregten Zustandes ist ein Merkmal von photochemischen Reaktionen, welche nach dem vereinfachten unten stehenden Schema ablaufen:



In Abbildung 4-3 ist der Reaktionsverlauf dargestellt. Zu Beginn der Reaktion wird das Substrat S in den angeregten Zustand S* durch Absorption von Licht überführt. Die dazugehörige photokatalytische Reaktion lautet:



Beide photochemischen Reaktionen laufen über einen elektronisch angeregten Zustand ab, bevor sich die neuen Bindungen des Produkts oder der Produkte bilden.

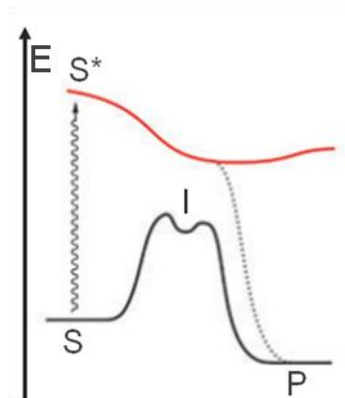


Abbildung 4-3: Photochemische Reaktion. Die Reaktion Substrat S → Produkt P läuft über den angeregten Zustand des Substrats S* ab [9]

Um zu einer allgemein gültigen Definition für Photokatalyse zu gelangen, sind mehrere Herangehensweisen möglich. Die eine Möglichkeit besteht darin, von den Begrifflichkeiten der Chemie zur Katalyse und dann zur Photokatalyse zu gehen, während eine andere Annäherung von den Konzepten der Chemie zur Photochemie und dann zur Photokatalyse führt. Dass eine einheitliche Definition notwendig ist, zeigt schon folgende Überlegung: Wird Licht als Reaktionspartner betrachtet, so könnte nach der allgemeingültigen Definition eines Katalysators nach Ostwald nur dann ein photokatalytischer Prozess vorliegen, wenn die zu Beginn der Reaktion absorbierten Photonen auch wieder freigesetzt werden würden. Ergänzend zur Reaktion **3** käme dann also folgende Rückreaktion hinzu:



Prinzipiell ist dies zwar denkbar, wird bei photokatalytischen Reaktionen aber nicht beobachtet und hat sich auch nicht als Definitionsmerkmal für den Begriff der Photokatalyse durchgesetzt. Eine frühe Definition der IUPAC verstand unter dem Begriff „Photokatalyse“ eine katalytische Reaktion, an der eine lichtabsorbierende Spezies (der Katalysator oder das Substrat) beteiligt ist [13]. In einer anderen, später überarbeiteten Empfehlung der IUPAC, fand sich ergänzend dazu die Definition einer photoassistierten Katalyse. Darunter wurden katalytische Reaktionen zusammengefasst, bei denen durch die Absorption von Licht ein Katalysator gebildet wird [14].

Balzani beschäftigte sich im Jahr 1983 mit den energetischen Aspekten der Photokatalyse und stellte die Photokatalyse gegen das Konzept der Energiespeicherung [15]. Unter Photokatalyse fasste er nur solche thermodynamisch erlaubten Reaktionen zusammen, die aufgrund einer sehr hohen thermischen Aktivierungsenergie sehr langsam verlaufen und bei denen die Energie des Lichts genutzt wird, um die Aktivierungsbarriere zu überwinden.

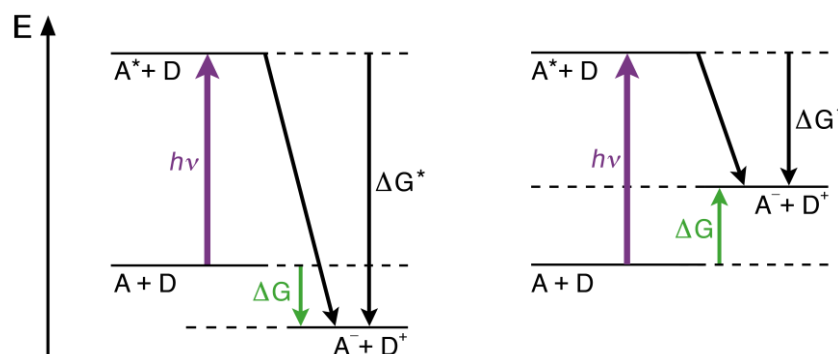


Abbildung 4-4: Photokatalyse (links) vs. Energiespeicherung (rechts) nach Balzani (A: Akzeptor; D: Donator) [15]

In seinem Konzept ist von Energiespeicherung die Rede, wenn bei einer thermodynamisch verbotenen Reaktion ($\Delta G > 0$) Lichtenergie in Form von chemischer Energie gespeichert wird. Aus energetischer Sicht ist diese Definition sinnvoll, sie steht jedoch im Widerspruch zur klassischen Definition von Katalyse nach Ostwald, bei der ein Katalysator ein Stoff ist, nicht eine Energieform, die an der Reaktion beteiligt ist. Unter dem Begriff Katalyse verbirgt sich eine Reaktion, deren Verlauf durch eine Substanz, den Katalysator, beschleunigt wird. Dabei spielt die Interaktion zwischen dem Katalysator und dem Substrat eine wichtige Rolle, denn durch diese kann eine thermodynamisch erlaubte, aus kinetischer Sicht aber sehr langsame Reaktion, ablaufen. Der Katalysator wird am Ende eines jeden katalytischen Zyklus quantitativ zurückgewonnen. Unter Beteiligung von

Licht ergibt sich daraus eine photochemische Reaktion, die durch Einsatz eines Katalysators beschleunigt wird. Dabei gibt es mehrere Möglichkeiten wie dies erreicht werden kann, nämlich zum einen durch Interaktion des Katalysators im Grundzustand oder im angeregten Zustand mit dem Substrat oder mit dem primären Produkt des Katalysators. Welche Interaktion auftritt, hängt stark von der Art der photochemischen Reaktion ab. Diese Definition ist jedoch nicht ausreichend, denn sie enthält noch keine Information darüber, ob der Katalysator seinerseits mit dem eingestrahlten Licht interagiert. 1985 beschrieben Teichner und Formenti [16] für die von ihnen untersuchten heterogenen Systeme das Phänomen der Photokatalyse als den Anstieg der Reaktionsrate einer thermodynamisch erlaubten Reaktion in Anwesenheit einer bestrahlten Spezies, durch das Einschlagen eines neuen Reaktionsweges und durch das Absenken der Aktivierungsenergie. Wird dieser Definition stringent gefolgt, so würden viele heute als photokatalytisch betrachteten Reaktionen an Halbleitern in das Feld der photogenerierten Katalyse fallen.

Nach der heutigen Definition der IUPAC fallen in das Gebiet der Photokatalyse solche Reaktionen, bei denen unter Einfluss von Strahlung in Form von ultraviolettem Licht, sichtbarem Licht oder Infrarot-Strahlung die Reaktionsrate einer Reaktion verändert wird und wenn dies in Gegenwart einer Substanz, die Licht absorbiert und die chemische Umwandlung der Reaktionspartner vermittelt, geschieht [17]. Diese Substanz wird dann als Photokatalysator bezeichnet. Der elektronisch angeregte Zustand des Photokatalysator-Teilchens interagiert mit den Teilchen der Ausgangsstoffe und bildet Intermediate, aus denen schließlich die Produkt-Teilchen hervorgehen. Dies ist in Abbildung 4-5 schematisch dargestellt.

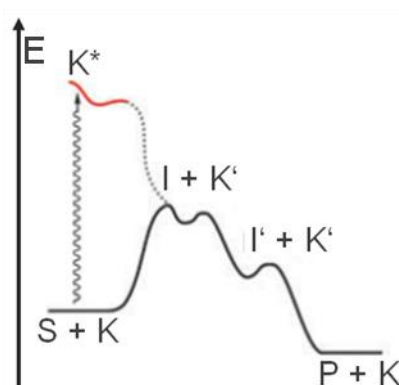


Abbildung 4-5: Photokatalysierte Reaktion. Die Umwandlung Substrat S → Produkt P geschieht mithilfe des angeregten Katalysators K*[9]

Der Photokatalysator selber wird dabei regeneriert und steht dann für einen weiteren Zyklus zur Verfügung. Diese Definition von Photokatalyse schließt Kettenreaktionen aus,

welche über photogenerierte Intermediate ablaufen [17], wie beispielsweise die radikalische Substitution an Alkanen mit Chlor oder Brom. Darüber hinaus sind ebenfalls photosensibilisierte Reaktionen ausgeschlossen, da in solchen Reaktionen die lichtabsorbierende Spezies lediglich Energie überträgt [18].

In einer photokatalytischen Reaktion können Elektronenübertragungsreaktionen, also Redox-Reaktionen stattfinden. An einer solchen photokatalysierten Redoxreaktion sind prinzipiell immer ein Akzeptor A und ein Donator D, sowie der Photokatalysator PK beteiligt:



Wenn alle beteiligten Komponenten in einer Phase vorliegen (z.B. in einer Lösung), wird von homogener Photokatalyse gesprochen. Analog dazu werden solche photokatalytischen Prozesse als heterogen bezeichnet, bei denen z.B. der Photokatalysator als Feststoff vorliegt, während die anderen Komponenten in Lösung vorliegen. Der primäre Elementarschritt der homogenen Photokatalyse ist die Absorption eines Photons durch das Photokatalysator-Molekül, wodurch dessen angeregter Zustand PK* generiert wird.

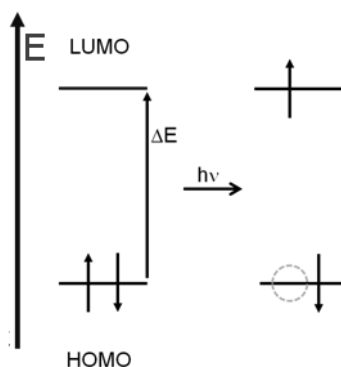


Abbildung 4-6: Grenzorbitalbetrachtung bei der Anregung von Molekülen. Das Oxidationsvermögen erhöht sich durch das generierte Elektronenloch, während das Reduktionsvermögen durch das angeregte Elektron erhöht wird [19].

Aus diesem Zustand heraus kann das angeregte Photokatalysator-Molekül nun ein Elektron auf das Akzeptor-Teilchen A übertragen. Es ist wichtig hervorzuheben, dass diese Elektronenübertragung nur aus dem photochemisch generierten angeregten Zustand erfolgen kann und keinesfalls aus dem Grundzustand. Turro bezeichnete die angeregten Zustände als „elektronische Isomere“ [19] des Grundzustandes, weil sich ihre

Eigenschaften (in diesem Fall das Redoxpotenzial) von denen des Grundzustandes signifikant unterscheiden können. Durch die Aufnahme eines Elektrons vom Photokatalysator-Molekül wird das Akzeptor-Molekül zur reduzierten Form A^- umgewandelt und das Photokatalysator-Teilchen liegt nun in seinem oxidierten Zustand PK^+ vor. Regeneriert wird der Photokatalysator durch eine weitere Elektronenübertragung von einem Donator-Molekül D auf PK^+ . Dabei wird der Donator D zu D^+ oxidiert. In Abbildung 4-7 ist ein solcher Reaktionszyklus schematisch dargestellt.

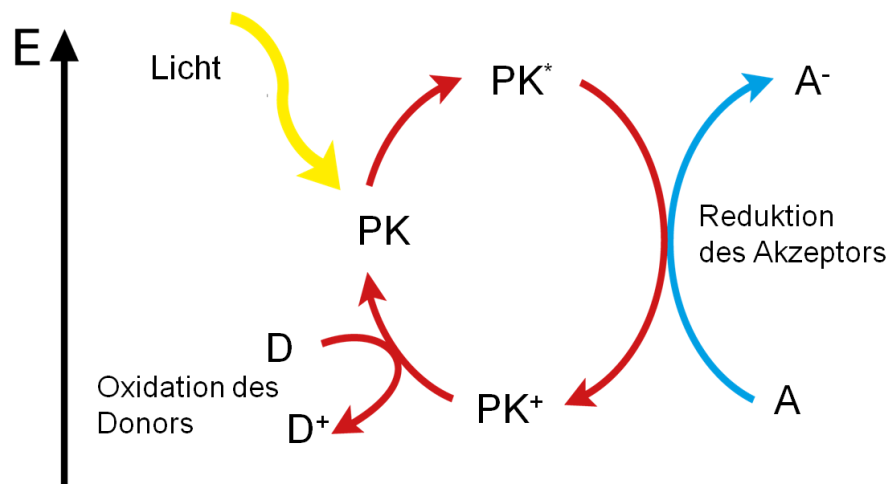


Abbildung 4-7: Schema zur homogenen Photokatalyse (PK: Photokatalysator; D: Donator; A: Akzeptor) [5]

Die bei der Reduktion von A zu A^- aufzuwendende Energie kann dabei größer sein, als die bei der Oxidation von D zu D^+ freiwerdende Energie. In der Summe kann also eine endergonische Redoxreaktion ablaufen. Im Rahmen dieses Reaktionszyklus wird schließlich ein Teil der Energie des absorbierten Photons in chemische Energie umgewandelt und im System (A^-/D^+) gespeichert.

Analoge Prozesse laufen ebenfalls in heterogenen photokatalytischen Reaktionen ab. In heterogenen Systemen dienen meist anorganische Halbleiter wie Titandioxid oder Zinkoxid als Photokatalysatoren. Sie können beispielsweise fein verteilt als Mikro- oder Nanopartikel in Lösungen von Akzeptor und Donator vorliegen. Durch Absorption eines Photons, dessen Energie größer ist als die Bandlücke E_g des Halbleiters wird dann ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben, wobei sich ein Elektron-Loch-Paar e^-/h^+ bildet, welches sich dann am Rand des Halbleiterkorns wie in der in Abbildung 4-8 angedeuteten Weise an Redoxprozessen beteiligen kann. Eine genauere Beschreibung der ablaufenden Elementarprozesse bei der Photokatalyse mit Halbleitern findet sich in Abschnitt 4.4.

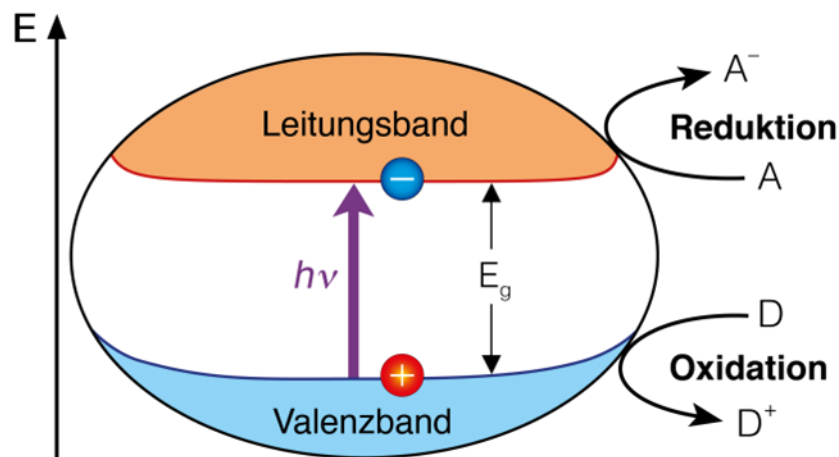


Abbildung 4-8: Schema zur heterogenen Photokatalyse (A: Akzeptor; D: Donator) [5]

4.3 Organische Photokatalysatoren

Photokatalysatoren, welche mithilfe von sichtbarem Licht chemische Reaktionen beschleunigen können, stellen eine wichtige Möglichkeit zur Entwicklung nachhaltiger chemischer Prozesse, sowohl in der Forschung als auch in der Industrie, dar [20]. In den letzten Jahren wurden dabei primär organometallische Iridium- und Ruthenium-Komplexe untersucht [21].

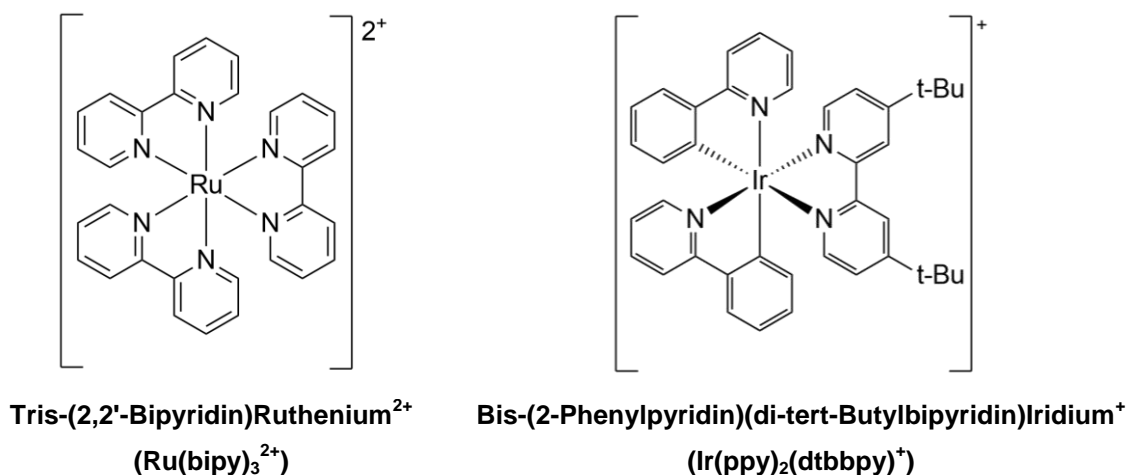


Abbildung 4-9: Zwei Beispiele für organometallische Photoredoxkatalysatoren

Diese Übergangsmetallkomplexe erwiesen sich als gute Photoredoxkatalysatoren, da sie ein Absorptionsmaximum im Bereich von 450 nm aufweisen, chemisch gesehen sehr stabil sind, langlebige angeregte Zustände besitzen und ein geeignetes Redoxpotenzial für viele Anwendungen, z.B. in der organischen Synthese, aufweisen, welches darüber

hinaus über die Art der Liganden an die jeweils vorliegenden Bedürfnisse angepasst werden kann [22].

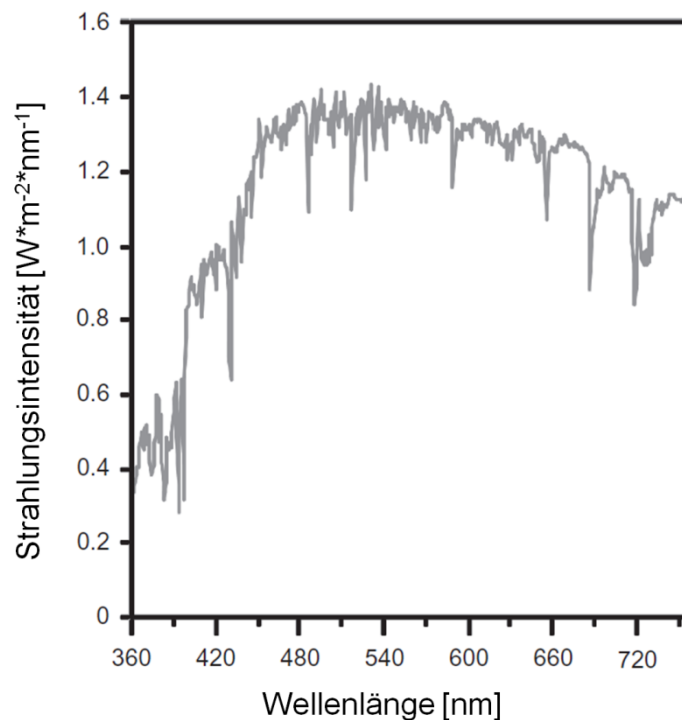


Abbildung 4-10: Intensität der Sonnenstrahlung (nach [23] und [24])

Nachteil solcher organometallischen Verbindungen sind jedoch sowohl ihre Giftigkeit als auch ihre geringe Verfügbarkeit. Darüber hinaus würde ein idealer Photokatalysator Licht im Bereich von 530 nm absorbieren, da dort (wie in Abbildung 4-10 zu erkennen ist) die höchste Strahlungsintensität des Sonnenlichts liegt und Sonnenlicht eine erneuerbare und saubere Energiequelle darstellt. Es liegt also nahe, kostengünstige, weithin verfügbare und nicht giftige organische Farbstoffe zu verwenden, die Licht im favorisierten Bereich absorbieren [25].

In der aktuellen Forschung [26, 27] werden verschiedene Farbstoffklassen untersucht:

- 1) Xanthenfarbstoffe (z.B. Eosin Y, Rhodamin B, Bengalrosa)
- 2) Acridinfarbstoffe (z.B. Riboflavin, Proflavin, Acridindorange)

Ein wichtiges Einsatzgebiet für Photokatalysatoren ist, wie im Kapitel zur Photokatalyse schon angesprochen, die Generierung von Wasserstoff mithilfe von Solarenergie. Die Entwicklung eines Systems, welches effizient Wasserstoff durch die direkte Photolyse von Wasser erzeugt, erwies sich jedoch als kompliziert. Deshalb wurden Mitte und Ende des 20. Jahrhunderts Versuchsaufbauten entwickelt, mit deren Hilfe sich indirekt über photokatalytische Elektronentransferreaktionen aus organischen Verbindungen Wasserstoff gewinnen lässt. Ein prominentes Beispiel, welches für die vorliegende Arbeit

von besonderem Interesse ist, ist ein System aus einem Opferdonor, einem Photokatalysator und einem Akzeptor bzw. Redoxmediator. Mögliche Komponenten für dieses System sind in Tabelle 4-1 aufgelistet.

Tabelle 4-1: Das System Opferdonor/Photokatalysator/Redoxmediator

Opferdonatoren	Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) Triethylamin (TEA) Triethanolamin (TEOA)
Photokatalysatoren	Porphyrinderivate (z.B. ZnTmPyP ⁺⁴) Acridinfarbstoffe (z.B. Proflavin) Organometallkomplexe (z.B. Ru(bpy) ₃ ²⁺)
Redoxmediator	Methylviologen (MV ²⁺)

Das in diesem System verwendete Methylviologen agiert als Redoxmediator bzw. als Substrat. Der Name Viologen resultiert aus der photochromen Redoxchemie der Viologene allgemein: Sie zeichnen sich allesamt durch ein stark negatives Redoxpotenzial aus und nehmen im Rahmen einer reversiblen Reduktion ein Elektron auf, wodurch sich ein Radikal bildet. Dieses Radikal färbt Lösungen kräftig blau bzw. violett und ist der Grund, weshalb Viologene als Redoxindikatoren verwendet werden [28]. In Anwesenheit von kolloidalem Platin kann dann aus einer sauren Lösung Wasserstoff erzeugt werden, wobei der notwendige Opferdonor in den meisten Fällen irreversibel verbraucht wird.

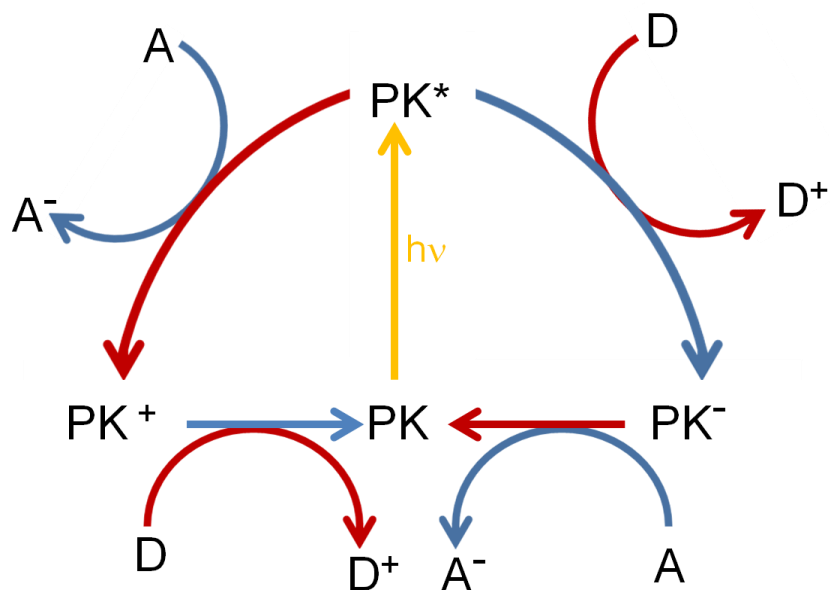


Abbildung 4-11: Quenchingmechanismen bei der Photokatalyse (linker Reaktionsweg: oxidatives Quenching; rechter Reaktionsweg: reduktives Quenching [5, 12]

Der in diesem System ablaufende photoinduzierte Elektronentransfer kann je nach thermodynamischen Bedingungen über zwei verschiedene Quenching-Mechanismen ablaufen: dem reduktiven oder dem oxidativen Quenching. Die beiden Mechanismen sind in Abbildung 4-11 dargestellt. Welcher der beiden Mechanismen abläuft, hängt neben der Art des Photokatalysators auch von der Konzentration des Substrats ab [29].

In der vorliegenden Arbeit ist das System aus EDTA, Proflavin und Methylviologen genauer untersucht worden. Schon 1967 berichtete Sweetser [30] als einer der ersten von einer Photoreduktion von Methylviologen unter Beteiligung von EDTA mit katalytischen Mengen Proflavin bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 450 \text{ nm}$. Seine Intention war jedoch nicht das Erzeugen von Wasserstoff, sondern die Entwicklung eines Systems zur kolorimetrischen Bestimmung von Sauerstoff in Gasen. Dazu setzte er das photochemisch generierte Methylviologen-Monokationradikal ein, da dieses eine tiefblaue Färbung aufweist und aufgrund seines Redoxpotenzials von $E^\circ(\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{\cdot+}) = -0,44 \text{ V}$ vs. NHE [30] in der Lage ist durch Sauerstoff ($E^\circ(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}) = -0,33 \text{ V}$ vs. NHE) [30] quantitativ zurück zum ursprünglichen farblosen Dikation zurück zu reagieren. Die Bildung des Monokationradikals kann mithilfe eines UV-Vis-Spektrometers einfach verfolgt werden, da es eine charakteristische Absorptionsbande mit einem Maximum bei ca. 605 nm zeigt, während keiner der anderen eingesetzten Stoffe hier eine Absorptionsbande besitzt [31]. Die Strukturformeln der an dieser Reaktion beteiligten Komponenten sind in Abbildung 4-12 dargestellt. Sweetser stützte sich bei der Entwicklung dieser Methode auf die Forschungsergebnisse von Millich und Oster [32], die schon 1958 Acridinfarbstoffe wie das Proflavin auf ihr Potenzial zur Photoreduktion in Anwesenheit von Opferdonatoren untersuchten.

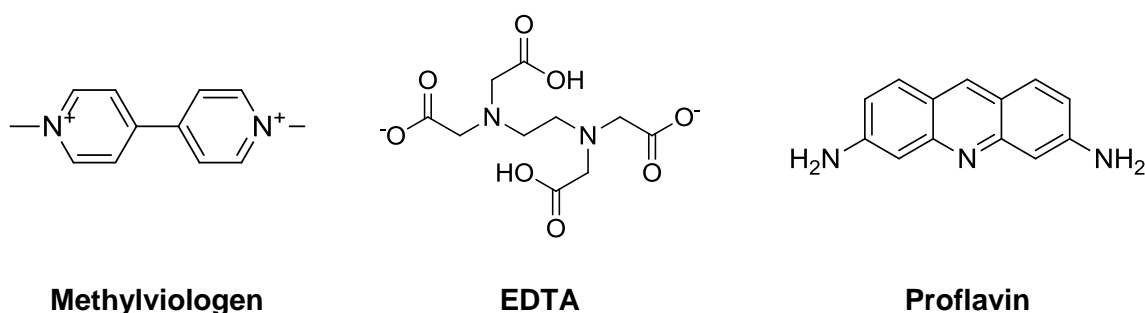


Abbildung 4-12: Verwendete Chemikalien

Krasna [33] stellte 1979 eine umfangreiche Untersuchung zur Wirksamkeit von Opferdonoren bei der photokatalytischen Reduktion von Methylviologen mit Proflavin an und fand heraus, dass alle von ihm getesteten Opferdonoren, die in diesem System

wirken konnten, entweder ein sekundäres oder tertiäres Stickstoffatom mit einer oder mehreren Carboxymethyl- oder beta-Hydroxyethyl-Gruppen oder einer Sulfhydryl-Gruppe enthielten. Dazu gehören zum Beispiel Triethanolamin, Cystein oder Mercaptoethanol (siehe Abbildung 4-13), wobei sich EDTA jedoch als der wirksamste Opferdonor erwies. Als Abbauprodukte für solche Opferdonatoren, die sich strukturell vom EDTA ableiten lassen und eine Carboxymethyl-Gruppe enthielten, welche an ein Stickstoffatom gebunden ist, fand Krasna [33] neben Kohlenstoffdioxid auch Formaldehyd.

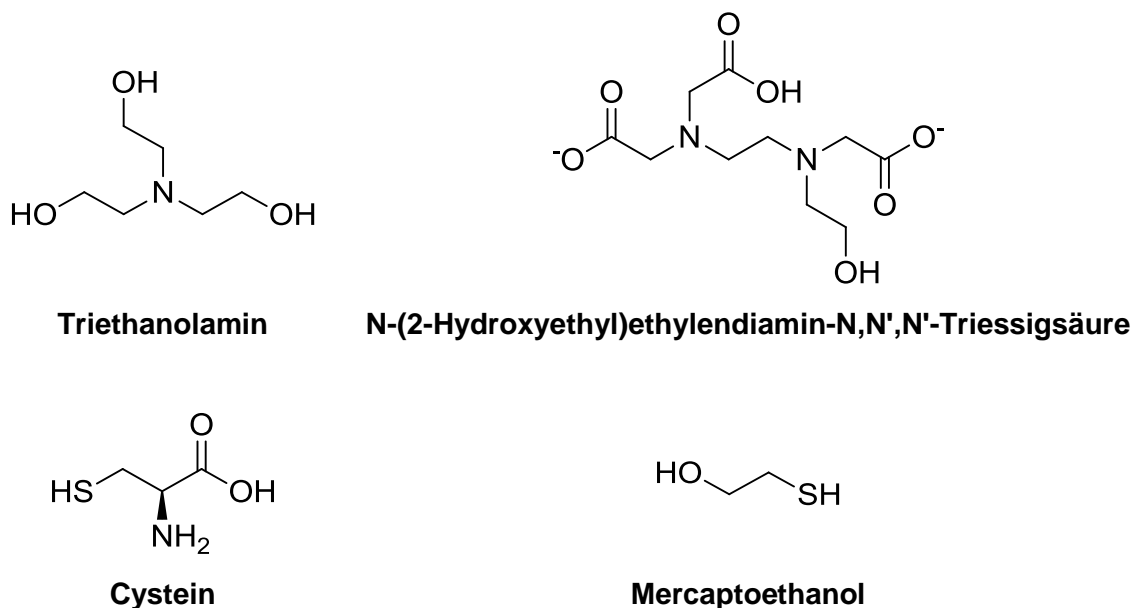


Abbildung 4-13: Beispiele für wirksame Opferdonatoren

Andere typische Opferdonatoren wie Ascorbinsäure oder Glucose zeigten keine Aktivität. Auch typische, rein organische Photokatalysatoren wie z.B. Metylenblau oder Riboflavin, welche an Stelle des Proflavin verwendet wurden, erwiesen sich in diesem System als nicht wirksam [31]. Riboflavin und Proflavin gehören beide zu den oben bereits erwähnten Acridinfarbstoffen. Diese zeichnen sich durch das gemeinsame AcridinGrundgerüst aus, an welchem sich je nach Farbstoff als auxochrome Gruppe primäre oder sekundäre Aminogruppen befinden. Acridinorange ist ein weiterer prominenter Vertreter dieser Farbstoffklasse. Die Bildung des Methylviologen-Monokationradikals läuft über den reduktiven Quenching-Mechanismus ab (vgl. Abbildung 4-11). Der ablaufende Mechanismus lässt sich dabei nach Bellin in mehrere Schritte aufgliedern [31]. Für die Bildung des Methylviologen-Monokationradikals muss zunächst der erste angeregte Singulett-Zustand des Proflavin erzeugt werden. Da Proflavin ein Absorptionsmaximum im Bereich von 444 nm aufweist [32], wird für die Reaktion blaues Licht benötigt. Durch Intersystemcrossing bildet sich dann der Triplett-Zustand. Auf den Triplett-Zustand wird

dann vom Opferdonor EDTA ein Elektron übertragen, so dass eine einfach reduzierte Spezies des Proflavin gebildet wird.

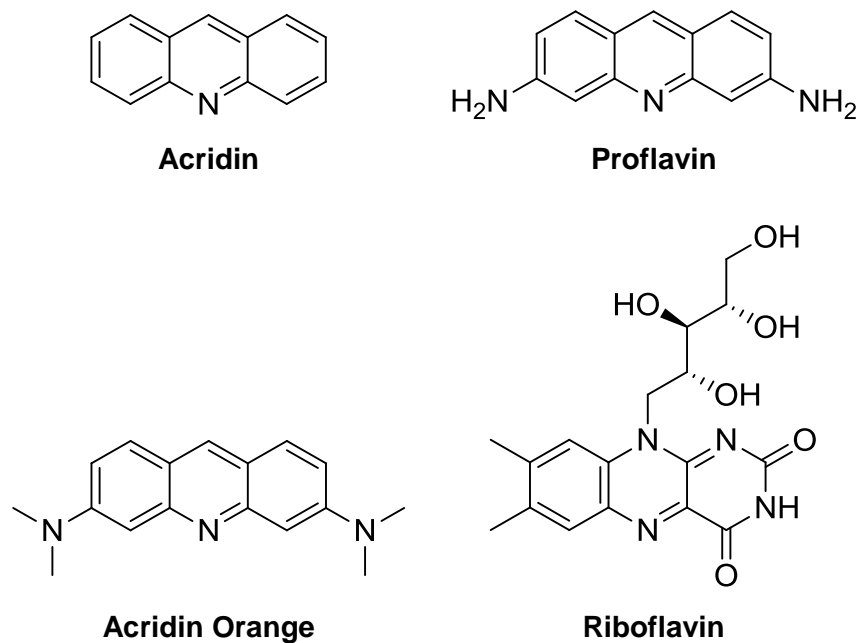


Abbildung 4-14: Acridinfarbstoffe

Diese Spezies ist dann in der Lage ein Elektron auf das Methylviologen-Dikation zu übertragen und dieses zum Monokationradikal zu reduzieren. Kalyanasundaram [29] fand ergänzend dazu, dass bei hohen Startkonzentrationen von Methylviologen die Bildung des Monokationradikals über den oxidativen Quenching-Mechanismus ablaufen kann. Die Bildung des Methylviologen-Monokationradikals erfolgt dann direkt aus dem angeregten Singulett-Zustand des Proflavin-Monokations. Dabei bildet sich das Methylviologen-Monokationradikal und der Photokatalysator wird selbst oxidiert. Mithilfe des Opferdonors EDTA kann der Photokatalysator nun regeneriert werden und anschließend in einem weiteren Reaktionszyklus wirken. Bei fortlaufender Bestrahlung der Reaktionslösung können jedoch auch Abbauprozesse des Photokatalysators stattfinden. Dabei ist gemäß den Ergebnissen von Kalyanasundaram [29] eine Abnahme der Absorptionsbande bei 444 nm zu beobachten, während sich im Bereich von 424 nm eine neue Absorptionsbande der Photolyseprodukte des Proflavins bildet. Sie bilden sich hauptsächlich durch Photoreduktion unter aneroben Bedingungen mit dem Opferdonor EDTA, können jedoch ebenfalls als Photokatalysator für die Reduktion des Methylviologendikations wirken. Bellin berichtet ebenfalls, dass diese Photolyseprodukte des Proflavins auch ohne die Anwesenheit von Licht das Dikation zum Monokationradikal umsetzen können [31]. Darüber hinaus konnte auch die Entstehung einer weiteren

Absorptionsbande im Bereich von 292 nm beobachtet werden. Dabei handelt es sich möglicherweise um Acridan [29].

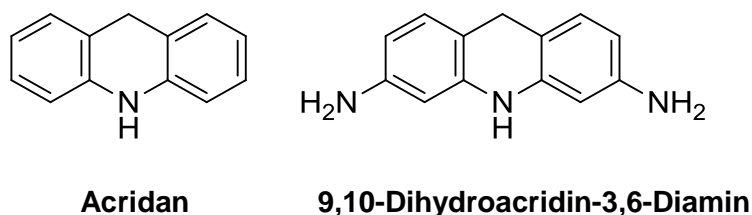
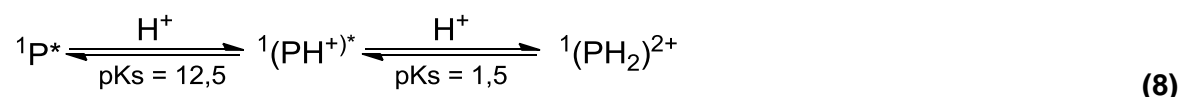
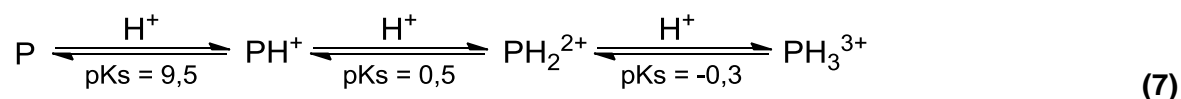


Abbildung 4-15: Acridane

Die Photoreduktion von Methylviologen ist ebenfalls abhängig vom pH-Wert der Lösung. Der Photokatalysator Proflavin besitzt drei Stickstoffatome, von denen jedes ein Proton aufnehmen kann. Je nach pH-Wert des umgebenden Mediums kann Proflavin¹ also in verschiedenen protonierten Formen vorliegen, wobei jede einen charakteristischen pKs-Wert aufweist. Auch die photochemisch angeregten Zustände besitzen charakteristische pKs-Werte. Im untenstehenden Schema nach Kalyanasundaram [29] sind die experimentellen Ergebnisse von Mataga [34] und Pileni [35] dazu zusammengefasst:



Der in diesem System wirksamste Opferdonor EDTA zeigt ebenfalls ein pH-abhängiges Gleichgewicht. Da die deprotonierte Form ein besseres Reduktionsmittel ist als die protonierte Form und der pKs-Wert von EDTA bei 6,16 [36] liegt, wird das pH-Optimum für das System aus Photokatalysator, EDTA und Methylviologen in den entsprechenden fachwissenschaftlichen Veröffentlichungen oft bei einem pH-Wert von 5 beobachtet [36].

¹ In dem System aus Opferdonor, Photokatalysator und EDTA liegt Proflavin als einfach geladenes Kation vor. Für diese Form wird im weiteren Verlauf der Arbeit die vereinfachte Abkürzung PF⁺ verwendet.

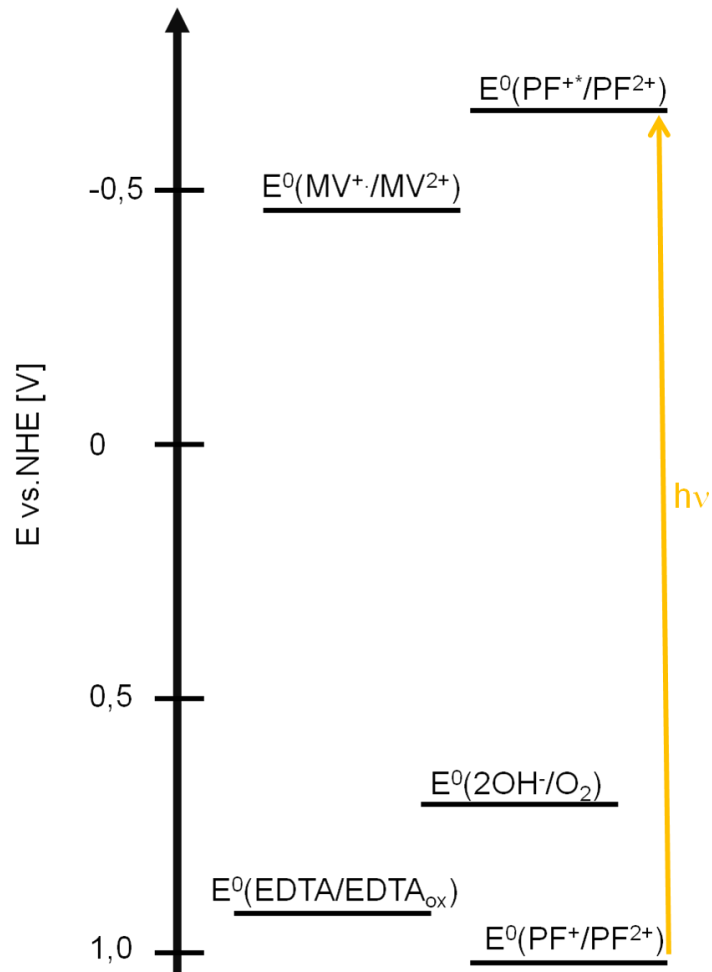


Abbildung 4-16: Redoxpotenziale von Proflavin, Methylviologen und EDTA [37]

Das Redoxpotenzial des Methylviologen-Dikations ist hingegen unabhängig vom pH-Wert [38]. Dies ist von besonderem Interesse, da außer der Anregung des Photokatalysators und dem sich ggf. anschließenden Intersystemcrossing alle weiteren Reaktionen Redoxreaktionen sind. Deshalb ist es unerlässlich, die Redoxpotenziale der beteiligten Stoffe zu betrachten. In Abbildung 4-16 sind die Redoxpotenziale der beteiligten Stoffe in Relation zueinander gesetzt. Theoretisch besteht die Möglichkeit, dass das Methylviologenmonokation ein weiteres Elektron aufnehmen kann. Winograd und Kuwana fanden dafür im Jahr 1970 einen Wert von -0,92 V bei einem pH-Wert zwischen 9 und 11 [39]. Bellin [31] berichtet darüber hinaus, dass dieser zweite Reduktionsschritt nicht reversibel abläuft und auch thermisch durch die Zugabe eines starken Reduktionsmittels wie Kaliumborhydrid erzeugt werden kann.

4.4 Anorganische Photokatalysatoren

Als anorganische Photokatalysatoren werden hauptsächlich Halbleiter verwendet. Der wohl prominenteste Vertreter dieser Klasse ist Titandioxid, aber auch andere Oxide wie z.B. das Zinkoxid finden Verwendung [40]. Bei anorganischen Festkörpern mit Halbleitereigenschaften wird zur Erklärung der photochemischen und photophysikalischen Vorgänge das Bändermodell benutzt (vgl. auch Absatz 4.2). Halbleiter besitzen wie Leiter und Nicht-Leiter ein Valenzband, in dem sich die Valenzelektronen befinden. Über diesem Valenzband liegt das unbesetzte Leitungsband, welches vom Valenzband durch die sogenannte Bandlücke getrennt ist. Für die Photokatalyse sind anorganische Halbleiter von großem Interesse, da die Bandlücke verhältnismäßig klein ist und mithilfe von photochemischer Anregung überwunden werden kann. Treffen Lichtquanten mit einem geeigneten Energiegehalt auf den Halbleiter, so werden Valenzelektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben [41]. In Tabelle 4-2 sind die Anregungswellenlängen einiger typischer anorganischer Halbleiter sowie der Energiebetrag ihrer Bandlücken angegeben.

Tabelle 4-2: Bandlücken einiger wichtiger Halbleiter [42]

Halbleiter	E_g [eV]	Anregungswellenlänge [nm]
TiO ₂	3,2	390
ZnS	3,6	350
CdS	2,4	520

Der Energiegehalt des absorbierten Photons muss mindestens der Energie der Bandlücke entsprechen, damit eine Anregung des Halbleiters stattfinden kann. Abbildung 4-17 zeigt die Elementarprozesse, die bei der Absorption eines Photons durch einen anorganischen Halbleiter ablaufen. Zunächst wird durch die Absorption eines Photons mit geeignetem Energiegehalt ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband übertragen. Dabei bildet sich ein Elektron-Loch-Paar. Auf der rechten Seite der Abbildung ist gezeigt, dass sich Elektron und Loch nun räumlich separieren können. Dabei bildet sich ein sogenannter Photostrom aus. Die Bildung eines Elektron-Loch-Paares und die anschließende räumliche Trennung von Elektron und Loch werden als photovoltaischer Effekt bezeichnet und ermöglichen unter anderem in Solarzellen die Umwandlung von Licht in Strom. Die Beobachtung, dass aus Licht Strom entstehen kann, machte schon Becquerel im Jahr 1839 [43], als er zwei Elektroden in eine Metallhalogenid-Lösung eintauchte und bei Bestrahlung mit Licht einen Spannungsaufbau zwischen diesen beiden Elektroden messen konnte.

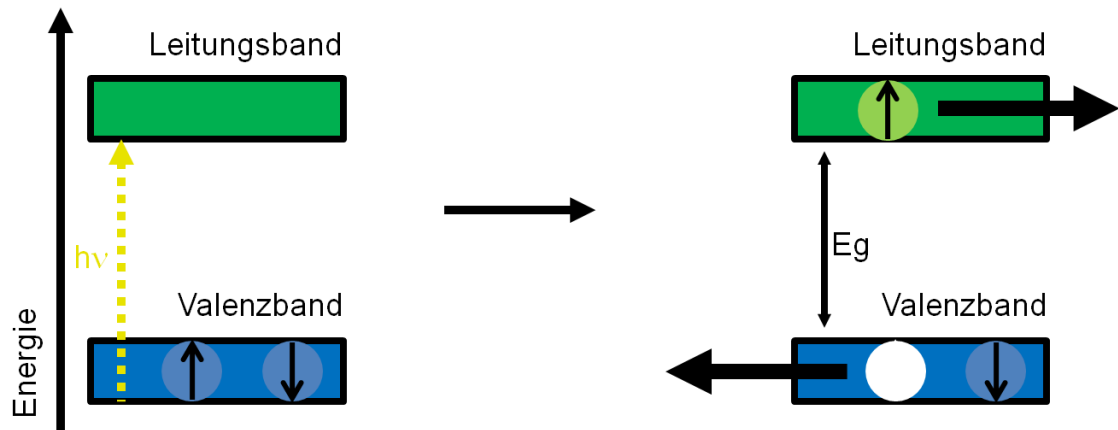


Abbildung 4-17: Elementarprozesse bei der Absorption eines Photons durch einen Halbleiter (Links: Bildung des Elektron-Loch-Paares; rechts: Separation von Elektron und Loch) [44] [45]

Für die vorliegende Arbeit ist jedoch die Wirkungsweise von Titandioxid und anderen anorganischen Halbleitern als Photoredoxkatalysatoren wichtiger. Durch die Ausbildung des Elektron-Loch-Paares können nämlich nun auch Redoxreaktionen am anorganischen Halbleiter ablaufen. So besteht die Möglichkeit, dass das Elektronenloch, welches formal einer positiven Ladung im Valenzband entspricht, ein Elektron von einem geeigneten Elektronendonator aufnimmt. Dies entspricht einer Reduktion des Halbleiter-Teilchens. Das Elektron im Leitungsband hingegen kann auf einen geeigneten Akzeptor übertragen werden, was einer Oxidation des Halbleiter-Teilchens entspricht. Diese beiden Prozesse können nur dann stattfinden, wenn die Redoxpotenziale von Akzeptor und Donator energetisch gesehen zum Halbleiter passen. Das Redoxpotenzial eines geeigneten Elektronendonors liegt energetisch gesehen über dem Valenzband. Entsprechend liegt das Redoxpotenzial eines geeigneten Elektronenakzeptors unter dem Leitungsband. Entscheidend für die Effektivität solcher Systeme ist die Oberfläche des eingesetzten anorganischen Halbleiters, da alle Prozesse (wie auch in der oben gezeigten Abbildung angedeutet) nur dort stattfinden können. Der Halbleiter Titandioxid wird bereits seit den 1970er Jahren in der Anwendung für photochemische Reaktionen intensiv erforscht. Mit den von Fujishima und Honda [10] veröffentlichten Ergebnissen zur photokatalytischen Wasserspaltung mit Titandioxid steigerte sich das Forschungsinteresse an anorganischen Halbleitern drastisch.

Titandioxid existiert in drei verschiedenen Kristallmodifikationen, wobei die photochemisch aktive Form die Anatas-Modifikation ist (siehe Abbildung 4-18). Das Kristallgitter wird aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Titan und Sauerstoff als Ionengitter angesehen. In allen drei Modifikationen ist jedes Titan-Atom von sechs Sauerstoff-Atomen umgeben und jedes Sauerstoffatom von drei Titanatomen, so dass sich die Zusammensetzung $\text{TiO}_{6/3}$ ergibt. In allen drei Modifikationen ergeben sich also

TiO₆-Oktaeder, die jedoch je nach Modifikation unterschiedlich verknüpft sind und eine unterschiedliche Anzahl von gemeinsamen Kanten mit anderen TiO₆-Oktaedern haben. Im Rutil sind es zwei gemeinsame Kanten, in der Brookit-Modifikation drei und im Anatas sind es vier gemeinsame Kanten.

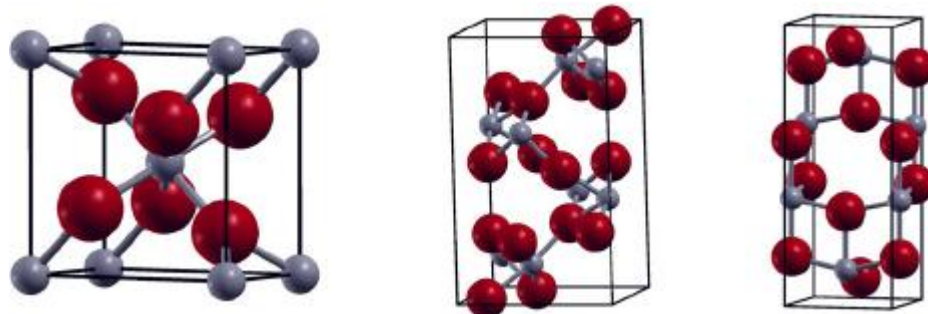


Abbildung 4-18: Kristallstrukturen von den drei TiO₂-Modifikationen (v.l.n.r: Rutil, Brookit, Anatas)). Entnommen aus [46, 47]

Nach der dritten Regel von Pauling bedeutet eine hohe Anzahl an gemeinsamen Seitenkanten, dass aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Kationen in der Mitte des Oktaeders die Stabilität des Kristallgitters abnimmt. Das Rutil stellt also die stabilste Modifikation des Titandioxids dar. In allen drei Modifikationen liegt das Titan-Kation in der Oxidationsstufe +4 vor. Durch die Unterschiede in der Struktur ergeben sich auch Unterschiede in der Bandlücke der drei Modifikationen. Während Rutil eine Bandlücke von 3,0 eV besitzt [48] und somit schon mit Photonen der Wellenlänge von 415 nm angeregt werden kann, ist die Bandlücke bei der Anatas-Modifikation mit 3,2 eV [49] deutlich größer, so dass für die Anregung nur UV-Licht im Bereich von 388 nm verwendet werden kann. Der Vorteil beim Einsatz anorganischer Halbleiter in der Photokatalyse liegt darin begründet, dass der verwendete Partikel nach der Reaktion durch Filtration wiederzurückgewonnen werden kann, da es sich um heterogene Systeme handelt (z.B. kolloidale Suspensionen). Ein Nachteil ist jedoch ihre Bandlücke, die in den meisten Fällen den Einsatz von sichtbarem Licht nicht zulässt. Werden jedoch Halbleiter verwendet, deren Bandlücke sehr klein ist (wie das z.B. bei CdTe oder InP der Fall ist), so konnte beobachtet werden, dass diese zwar Licht im Bereich des sichtbaren Spektrums absorbieren, jedoch unter Bestrahlung nicht stabil sind und korrodieren oder inert werden [49]. Dieses Phänomen wird als Photokorrosion bezeichnet. Dabei führen die durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung gebildeten Löcher dazu, dass aus dem Halbleiter-Gitter Kationen in Lösung gehen. In der Fachwissenschaft wird unter anderem versucht dieses Problem dadurch zu lösen, indem die Oberfläche des verwendeten anorganischen Halbleiters mithilfe von Farbstoffen sensibilisiert wird [50]. Dies ist jedoch nicht Thema der vorliegenden Arbeit, sondern wird zur Vollständigkeit erwähnt.

Da für die photokatalytische Aktivität von anorganischen Halbleitern die Oberfläche der einzelnen Partikel entscheidend ist, ist folgerichtig auch die Größe der einzelnen Teilchen von Interesse. Die Größe der einzelnen Halbleiterteilchen hat darüber hinaus auch Einfluss auf die Bandlücke. Sehr kleine Halbleiterpartikel, die nur aus mehreren tausend Atomen bestehen, werden als quantum-size particles bezeichnet [51]. In erster Näherung ist in diesen Partikeln die Energiedifferenz zwischen den Energiezuständen umgekehrt proportional zum Quadrat des Durchmessers des Partikels und seiner Masse [52]. Die Bandlücke wird also mit zunehmender Partikelgröße kleiner und die Absorption wird in den langwelligeren Bereich verschoben. Beschrieben wurde dieser Effekt im Jahre 1979 erstmalig von Papavassiliou, welcher an CdS-Partikeln forschte [53]. Dass sich durch die Partikelgröße auch die Absorptionseigenschaften ändern können, wurde auch von Nedeljkovic et. al. [54] gezeigt. Sie forschten an HgSe-Partikeln und fanden bei einer Größe von 50 nm eine Bandlücke von 0,3 eV und eine daraus resultierende Absorptionsgrenze von 4130 nm. Bei einer Partikelgröße von 3 nm ergab sich eine Bandlücke von 3,2 eV und eine Absorptionsgrenze von 388 nm. Aufgrund dessen haben in den letzten Jahren die Forschungsbemühungen über den Einsatz von Nanopartikeln als Photokatalysatoren zugenommen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanopartikeln unterscheiden sich oft deutlich von Festkörpern oder größeren Partikeln. So weisen Nanopartikel aufgrund ihrer großen Teilchenoberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen eine größere chemische Aktivität auf. Durch die große Oberfläche gewinnen außerdem Oberflächenkräfte wie z.B. Van-der-Waals-Kräfte an Bedeutung [55]. Dadurch sind Nanopartikel gerade für die Photokatalyse von großem Interesse.

4.5 Zellanordnungen zur Konversion und Speicherung von Solarenergie

Das in Abschnitt 4.3 vorgestellte System aus Elektronendonator, Photokatalysator und dem Redoxmediator Methylviologen kann auch als elektrochemische Zelle aufgebaut werden, in der zum einen Strom aus Licht gewonnen werden kann, aber auch Solarenergie in chemische Energie umgewandelt und gespeichert werden kann. Diese elektrochemischen Zellen unterscheiden sich zwar von klassischen photoelektrochemischen oder photoelektrischen Zellen, können jedoch aufgrund einiger Gemeinsamkeiten zusammen mit diesen beschrieben werden.

Grundsätzlich werden drei grundlegende Zellanordnungen [56, 57] zur Konversion von Licht in Strom unterschieden:

- 1) Photovoltaische Zelle (PVZ)
- 2) Photoelektrochemische Zelle (PEC)
- 3) Photogalvanische Zelle (PGZ)

Der Aufbau dieser Zellen ist in Abbildung 4-19 gezeigt. Alle diese Zellen haben gemeinsam, dass sie aus einer photoaktiven Elektrode, einer Gegenelektrode und ggf. aus einem Medium für den Ladungstransport bestehen, unterscheiden sich jedoch im Bezug auf die Beteiligung chemischer oder rein physikalischer Prozesse sowie des Stoffumsatzes. Die photovoltaische und die photoelektrochemische Zelle besitzen meist einen kompakten Aufbau und innerhalb der Zelle findet kein Netto-Stoffumsatz statt. Ziel dieser beiden Zellen ist es, Licht möglichst effektiv in Strom umzuwandeln. In der einschlägigen Fachliteratur werden unter dem Begriff photoelektrische Zellen solche Zellen eingeordnet, die ausschließlich aus Halbleiter-Materialien bestehen (z.B. Silicium) [58]. In einer solchen Zelle erfolgt eine direkte Umwandlung von Licht in Strom, ohne die Beteiligung anderer chemischer Stoffe durch die Bildung von Elektron-Loch-Paaren an der Phasengrenze zwischen zwei Halbleitern. In einer photoelektrochemischen Zelle hingegen findet ein Ladungsaustausch durch eine Elektrolyt-Lösung statt. Bei Grätzel [59] finden sich darüber hinaus noch die Begriffe regenerative Zelle (eine Zelle, in welcher Licht in elektrische Energie ohne einen Netto-Stoffumsatz umgewandelt wird) und photosynthetische Zelle (eine Zelle, in der mithilfe zweier Redox-Systeme ein Stoffumsatz erfolgt). In Übereinstimmung mit Chemie 2000+ [56] sollen jedoch in der vorliegenden Arbeit solche photoelektrochemischen Zellen, in denen die Umwandlung von Licht in Strom mithilfe eines Stoffumsatzes in der Zellanordnung ablaufen, als photogalvanische Elemente bezeichnet werden. Eine solche Bezeichnung wird auch in der Fachwissenschaft verwendet [60] und ergibt sich daraus, dass der Aufbau dem eines

galvanischen Elements ähnelt, da beide Elektroden in ein flüssiges Medium eintauchen. Der Austausch der generierten Ladungen findet also auch hier an Phasengrenzen zwischen der festen Elektrode und dem flüssigen Medium statt.

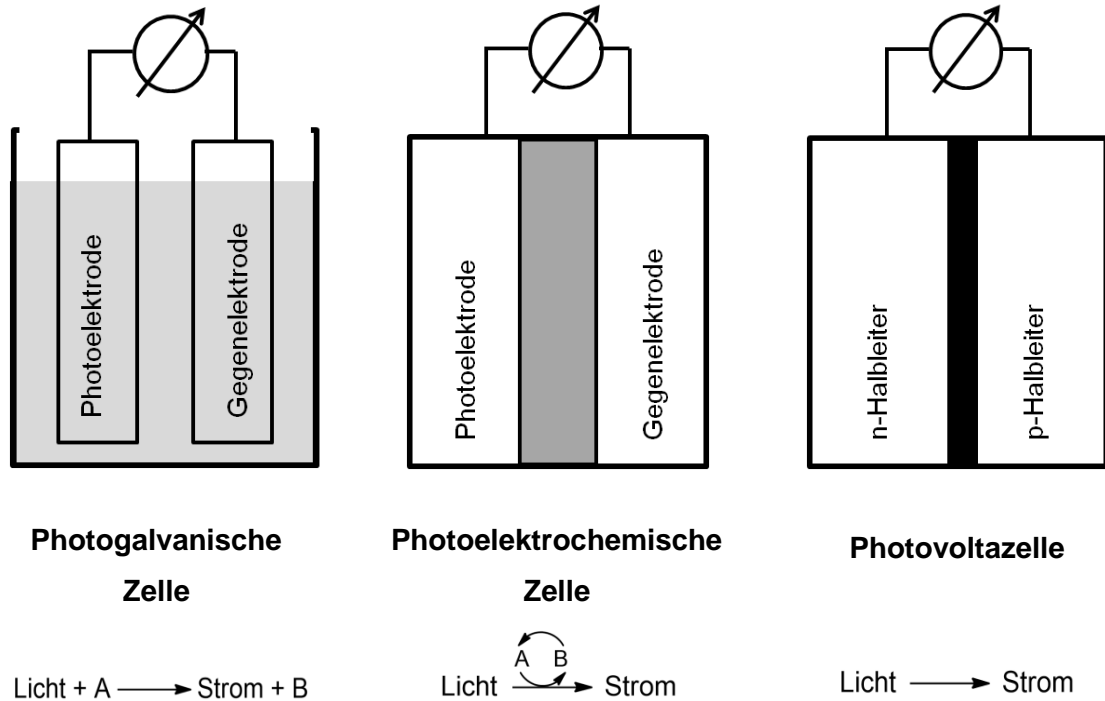


Abbildung 4-19: Zellanordnung zur Konversion von Licht und Strom (in Anlehnung an [45, 61])

Wird nun das in Abschnitt 4.3 vorgestellte System als elektrochemische Zelle aufgebaut, so geschieht das nicht zur bloßen Erzeugung von Strom aus Licht, sondern zur Erzeugung von Wasserstoff; also zur Konversion und Speicherung von Licht in Form von chemischer Energie. Tsubomura [62] entwickelte dazu 1979 einen Aufbau, der in der entsprechenden Veröffentlichung als photogalvanische Zelle bezeichnet wird. Dieser Aufbau ist in Abbildung 4-20 dargestellt und dient nur zur Erzeugung von Strom aus Licht. In diesem Aufbau konnte für das für die vorliegende Arbeit besonders wichtige System Proflavin/EDTA/Methylviologen ein Photostrom von $25 \mu\text{A pro cm}^2$ gemessen werden sowie eine Photospannung von 350 mV [62]. Kalyanasundaram und Neumann-Spallart [63] stellten 1982 einen ähnlichen Versuchsaufbau vor, der jedoch zur Erzeugung von Wasserstoff diente. In diesem Artikel wird der Begriff photoelektrochemische Zelle verwendet. Gemäß den oben erläuterten Definitionen werden in der vorliegenden Arbeit beide Aufbauten als photogalvanisches Element betrachtet, da dieser dem Aufbau eines galvanischen Elements entspricht und ein Stoffumsatz erfolgt.

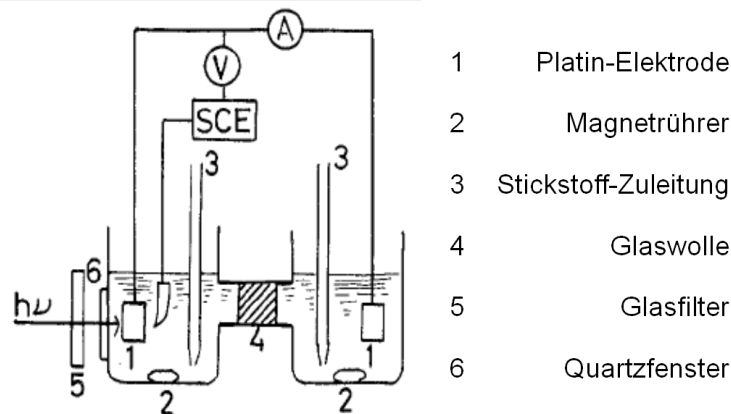


Abbildung 4-20: Photogalvanische Zelle [62]

Beide Zellen unterscheiden sich jedoch von dem in Abbildung 4-19 gezeigten photogalvanischen Element, da sowohl in der Zelle von Tsubomura als auch in der von Kalyanasundaram et. al. die Anode selbst nicht photosensibel ist, sondern lediglich die auf der Anodenseite ablaufende Reaktion (vgl. Abbildung 4-21).

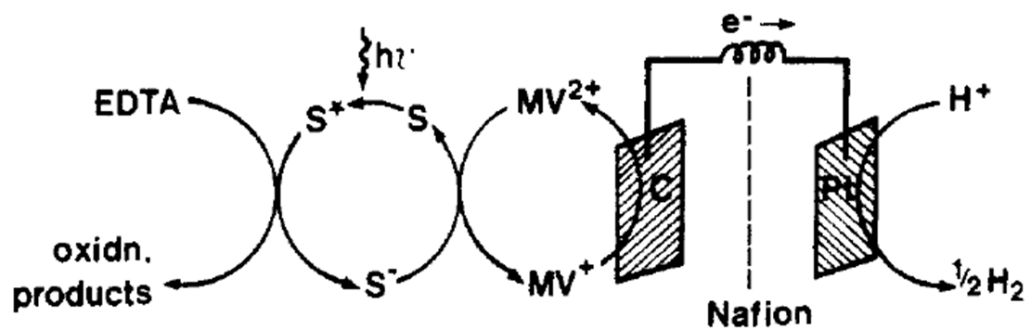


Abbildung 4-21: Photogalvanische Zellen zur Entwicklung von Wasserstoff [63]

Wie oben schon kurz erwähnt, wird bei der Herstellung von Wasserstoff über das System aus Opferdonor, Photokatalysator und Redoxmediator der thermische Katalysator (z.B. Platin) in kolloidaler Form oder als feinkörniger Feststoff in die Reaktionslösung gegeben. Laufen jedoch die beiden Reaktionsschritte (die photokatalytische Redoxreaktion und die (thermische) katalytische Wasserstofferzeugung) in zwei getrennten Kompartimenten ab, so wie in der von Kalyanasundaram [63] vorgestellten Zelle (vgl. Abbildung 4-21), so hat dies gewisse Vorteile. Die Platin-Elektrode auf der Kathoden-Seite dient dann gleichzeitig als Katalysator für die Erzeugung des Wasserstoffs, während die Kohlenstoffelektrode auf der Anoden-Seite lediglich zur Elektronenübertragung dient. Als Trennung zwischen den beiden Kompartimenten kann eine semipermeable Membran (z.B. aus Nafion oder eine Glasfritte) eingesetzt werden. Darüber hinaus werden die jeweiligen Reaktionsprodukte getrennt voneinander gebildet, so dass eine nachträgliche Trennung wegfällt und unerwünschte Nebenreaktionen der Endprodukte untereinander oder mit reaktiven

Intermediaten wegfallen. Auch für die Forschung bietet dies einen entscheidenden Vorteil: Die beiden Reaktionsschritte können zunächst unabhängig voneinander untersucht und optimiert werden.

In der photogalvanischen Zelle von Tsubomura [62] erfolgt die photokatalytische Reduktion des Methylviologen-Dikations zum Monokation-Radikal über den oxidativen Reaktionsweg, während in der Zelle von Kalyanasundaram und Neumann-Spallart [63] diese Reduktion über den reduktiven Reaktionsweg erfolgt (vgl. Abschnitt 4.3; hier wird auch erläutert unter welchen Bedingungen der oxidative bzw. der reduktive Reaktionsweg gewählt wird). In beiden Varianten des photoelektrochemischen Zellaufbaus wird der reduzierte Elektronenmediator MV^+ an der Kohlenstoffelektrode wieder oxidiert, während gleichzeitig an der Platingegenelektrode Protonen zu Wasserstoff reduziert werden. Im Anodenraum läuft folglich folgende Reaktion ab:



An der Anode läuft folgende Reaktion ab:



An der Kathode läuft entsprechend die untenstehende Reaktion ab:



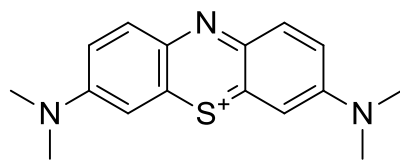
Das innerhalb des reduktiven Quenching-Mechanismus gebildete Anion des Photokatalysators kann in verschiedenen Fällen (z.B. beim Einsatz von Proflavin oder Phenosafranin als Photokatalysator) selbst als starkes Reduktionsmittel wirken, so dass der Elektronenmediator MV^{2+} überflüssig wird [62].

5 Eigene Untersuchung und Ergebnisse

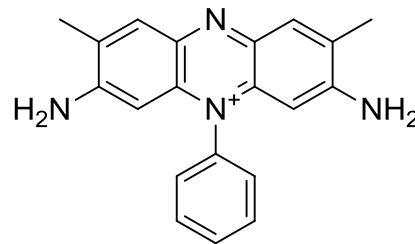
Die fachwissenschaftlichen Untersuchungen konzentrieren sich zunächst auf Ersatzstoffe für das Methylviologen im System aus Photokatalysator, Opferdonor und Viologen. Dazu wurden redoxaktive Farbstoffe (Kapitel 5.1), ein photoaktives Merrifield-Harz (Kapitel 5.2) und verschiedene Viologene (Kapitel 5.3) untersucht. Im Anschluss werden die anderen Komponenten, der Photokatalysator und der Opferdonor, untersucht und variiert (Kapitel 5.4 - 5.6). Abschließend werden verschiedene Zellanordnungen zur Konversion und Speicherung von Lichtenergie vorgestellt und untersucht (Kapitel 5.7).

5.1 Redoxaktive Farbstoffe

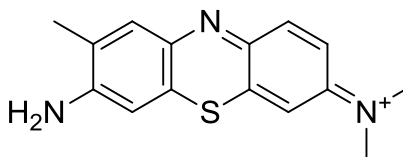
Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene redoxaktive Farbstoffe als Ersatzstoff für das Viologen im System aus Photokatalysator, Viologen und Opferdonor getestet. Die untersuchten Farbstoffe und die dazugehörigen Strukturformeln sind in Abbildung 5-1 dargestellt.



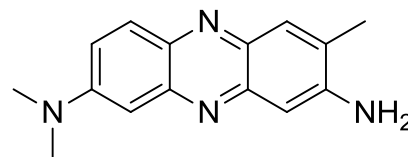
Methylenblau



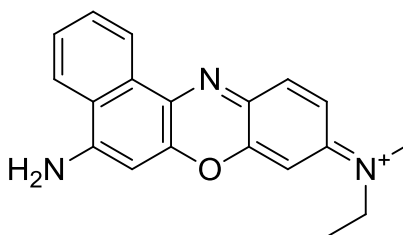
Safranin T



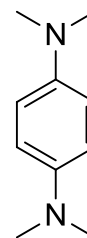
Toluidin Blau



Neutral Rot



Nilblau



Tetramethylphenylendiamin (TMPD)

Abbildung 5-1: Untersuchte Farbstoffe

Eine photokatalytische Umsetzung sollte dabei rein optisch nachvollziehbar sein, da redoxaktive Farbstoffe bei einem bestimmten Elektrodenpotenzial einen Farbwechsel zeigen. Im Kontrollexperiment zeigte sich, dass Methylblau photochemisch von EDTA zur Leukoform reduziert werden kann. Diese Reaktion läuft bei Anwesenheit von Sauerstoff reversibel ab. Diese Beobachtungen decken sich mit denen von Oster und Wotherspoon [64]. Ähnliche Ergebnisse zeigten sich auch bei der Bestrahlung von Toluidin Blau und Nilblau in einer wässrigen EDTA-Lösung. Beide Farbstoffe konnten photochemisch zur Leukoform reduziert werden und bei Anwesenheit von Sauerstoff wieder zur farbigen Form zurückreagieren. Abbildung 5-2 zeigt exemplarisch für dieses Verhalten ein UV-/Vis-Spektrum der Bestrahlung von Toluidin Blau und EDTA.

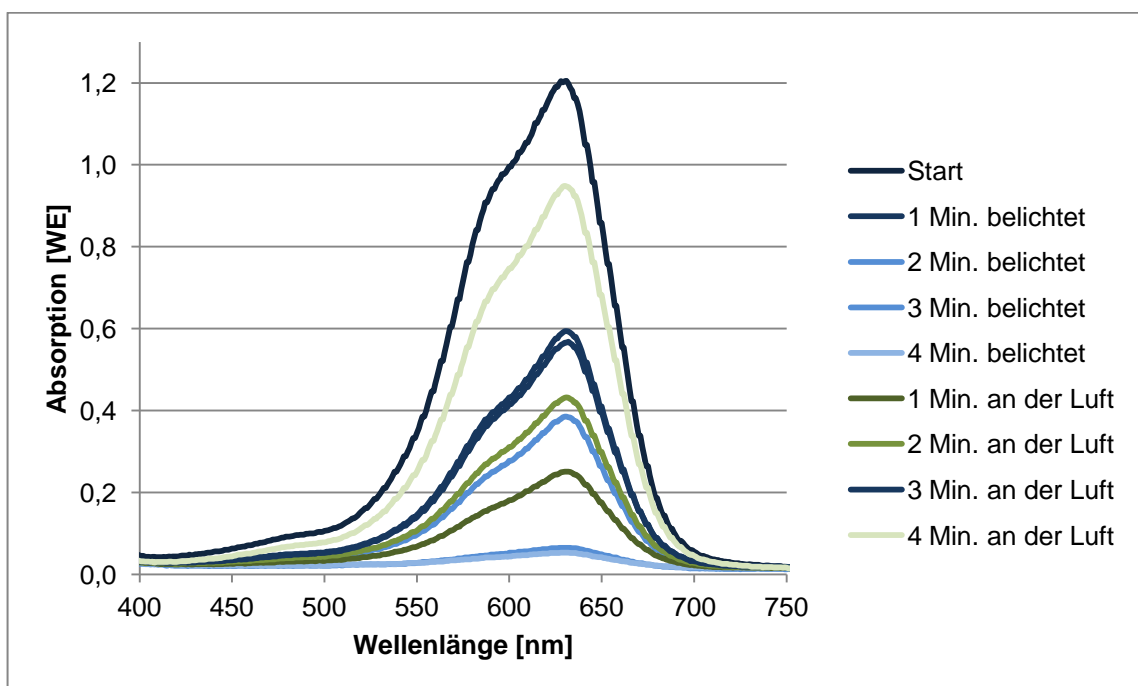
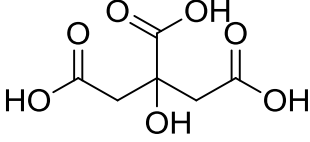
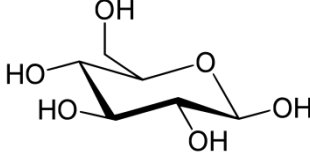
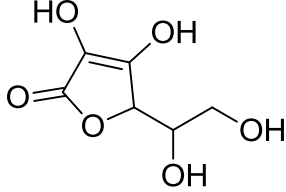
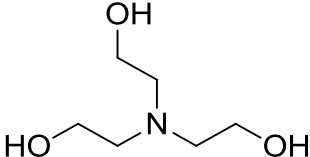


Abbildung 5-2: Bestrahlung von Toluidin Blau mit EDTA in wässriger Lösung mit einer Halogenlampe

Nach vier Minuten Bestrahlung mit einer Halogenlampe war die Absorptionsbande des Toluidinblau mit einem Maximum bei 640 nm nahezu verschwunden. Nach vier Minuten an der Umgebungsluft war diese Bande jedoch wieder deutlich zu erkennen. Bei Bestrahlung von Safranin T bzw. Neutral Rot mit EDTA in wässriger Lösung konnte keine Bildung der Leukoform beobachtet werden. Wurde an Stelle von Methylviologen TMPD zu einer wässrigen Lösung aus EDTA und Proflavin gegeben, so färbte sich die Lösung bei Bestrahlung blau. Dies ist ein Hinweis auf die Bildung des farbigen Semichinondiimin-Radikal-Kations, welches auch unter dem Namen Wurster-Blau bekannt ist [65]. Diese Reaktion verlief jedoch nicht reversibel. Daraufhin wurden an Stelle von EDTA weitere Opferdonatoren in Anwesenheit der Farbstoffe und Proflavin untersucht, aber auch hier konnte keine durch Proflavin photokatalysierte Reduktion zur Leukoform beobachtet

werden. Die verwendeten Opferdonatoren sind in Tabelle 5-1 dargestellt und sind alle in der Literatur als Opferdonatoren beschrieben [33, 66].

Tabelle 5-1: Opferdonatoren

Opferdonor	Strukturformel
Citronensäure	
Glucose	
Ascorbinsäure	
Triethanolamin	

5.2 Synthese eines photoaktiven Merrifield-Harzes

In Anlehnung an Forschungsergebnisse der Arbeitsgruppe von Schmidt [67] wurde ein photoaktives Merrifield-Harz synthetisiert, welches ebenfalls als Ersatzstoff für Methylviologen fungieren könnte. Dazu wurde nach der Vorschrift aus [67] das Harz aus Merrifield-Harz und 4,4'-Bipyridin hergestellt.

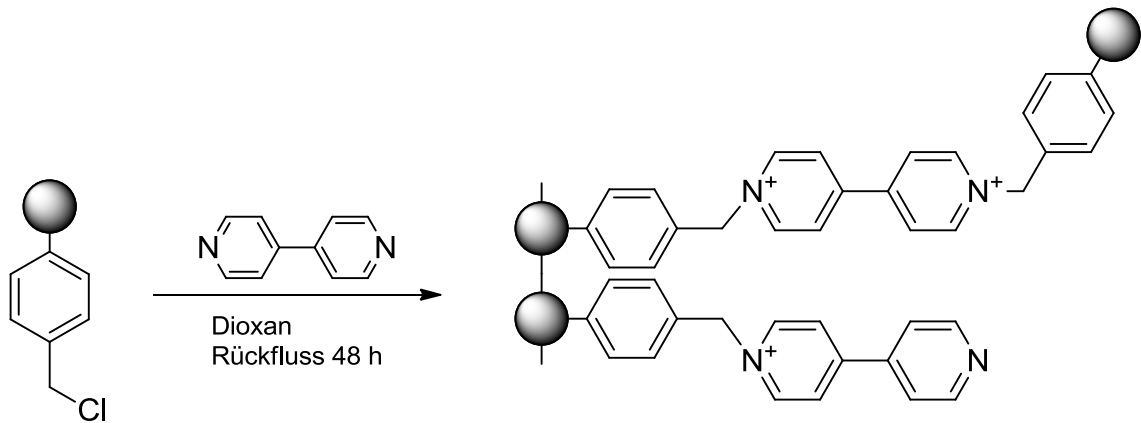


Abbildung 5-3: Synthese des photoaktiven Merrifield-Harzes [67]

Das Merrifield-Harz wurde zunächst eine Stunde im Lösemittel quellen gelassen. Dann wurde das 4,4'-Bipyridin dazugegeben und die Suspension unter Rückfluss gerührt. Das Produkt wurde durch Filtration gewonnen und mit dem Lösemittel gewaschen.



Abbildung 5-4: Photoaktives Merrifield-Harz vor (links) und während der Bestrahlung (rechts)

Das so hergestellte Harz kann in Anwesenheit des Opferdonors EDTA und des Photokatalysators Proflavin photochemisch reduziert werden. Bei Bestrahlung färbt sich das Harz von orange nach blau (vgl. Abbildung 5-4). In Tabelle 5-2 sind die verschiedenen Synthesansätze zusammengefasst. In Anlehnung an die ursprüngliche Veröffentlichung zur Festphasen-Synthese von Peptiden von Merrifield [68] wurde neben Dioxan auch

Ethylacetat als Lösungsmittel verwendet. Dies wurde deshalb auch hier als Lösungsmittel eingesetzt. Außerdem wurde die Reaktionszeit variiert.

Tabelle 5-2: Synthese von photoaktivem Merrifield-Harz (Weitere Syntheseansätze wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit [69] unter Betreuung der Autorin durchgeführt)

Merrifield-Harz	4,4'-Bipyridinium	Lösemittel	Reaktionszeit
0,75 g	1,08 g (7 mmol)	Dioxan	48 h
0,75	1,08 g (7 mmol)	Ethylacetat	48 h
0,75	1,08 g (7 mmol)	Dioxan	24 h
0,75	1,08 g (7 mmol)	Ethylacetat	24 h

Zur Überprüfung der photokatalytischen Umsetzung wurde (wie in [67] vorgeschlagen) der pH-Wert der Lösung überwacht. Dazu wurde das Polymer in eine wässrige Lösung aus EDTA und Proflavin gegeben und dann mit einer Halogenlampe bestrahlt. Alle 15 Minuten wurde der pH-Wert der Lösung mit einem pH-Meter gemessen.

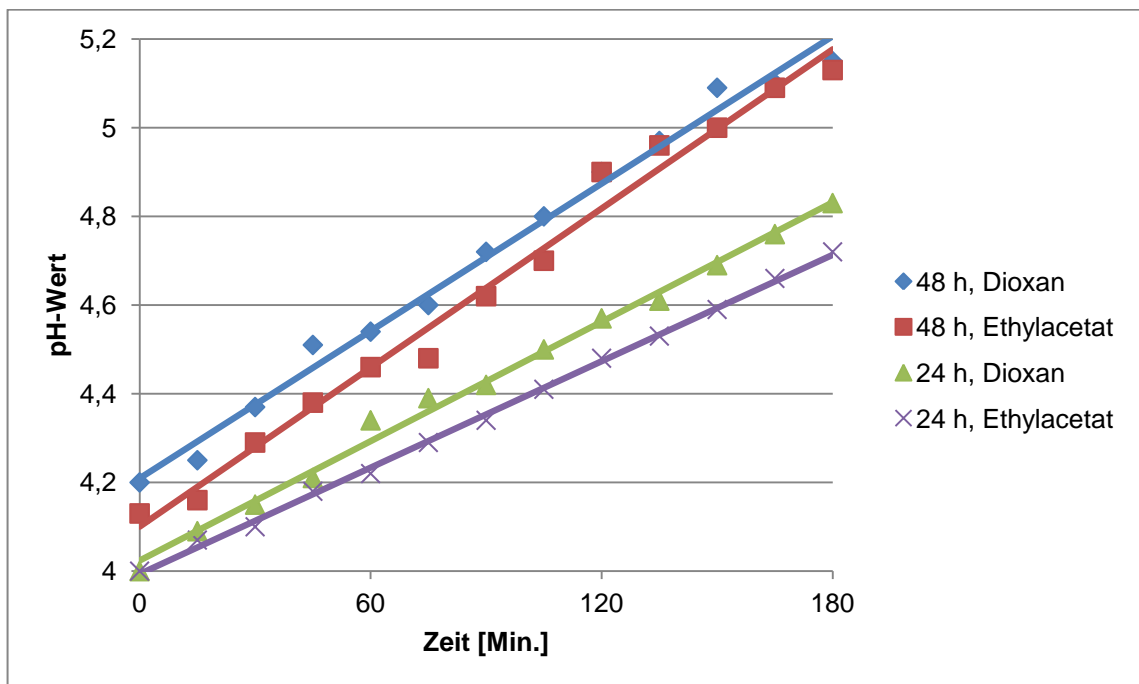


Abbildung 5-5: pH-Wert der Suspension aus EDTA, Proflavin und photoaktivem Merrifield-Harz bei Bestrahlung

In Abbildung 5-5 ist der Verlauf des pH-Wertes für die Syntheseansätze gezeigt. Während all dieser Belichtungen war ein Anstieg des pH-Wertes zu beobachten, was als Zeichen für eine photokatalytische Umsetzung gewertet werden kann, da im Rahmen des photokatalytischen Zyklus Hydroxid-Ionen gebildet werden. Es fällt jedoch auf, dass der pH-Wert bei den Polymeren, die bei 48 Stunden unter Rückfluss hergestellt wurden, der

pH-Wert deutlich stärker ansteigt, als bei denen, die nur 24 Stunden lang zur Reaktion gebracht wurden. Außerdem lag der pH-Wert bei diesen Proben schon zu Beginn der Messung niedriger. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass eine geringere Menge des 4,4'-Bipyridin mit dem Merrifield-Harz reagiert hat.

Bei einer Betrachtung des synthetisierten Harzes unter dem Lichtmikroskop lassen sich regelmäßige Kugeln beobachten (vgl. Abbildung 5-6). Diese haben einen Durchmesser von ca. 89 – 99 μm .

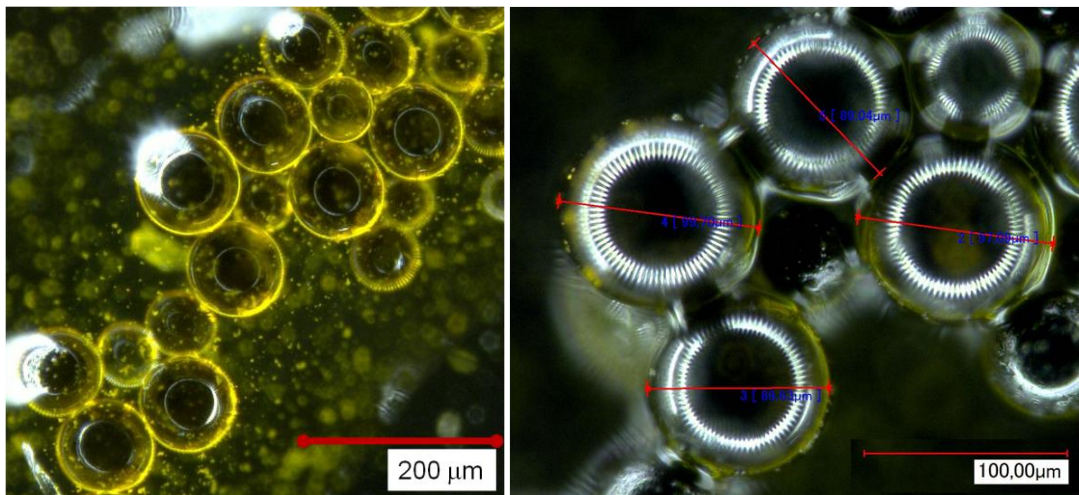


Abbildung 5-6: Photoaktives Merrifield-Harz unter dem Mikroskop (500-fache Vergrößerung (links) und 1000-fache Vergrößerung (rechts))

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass in dem selbst synthetisierten Harz viele Kugeln zerbrochen sind.

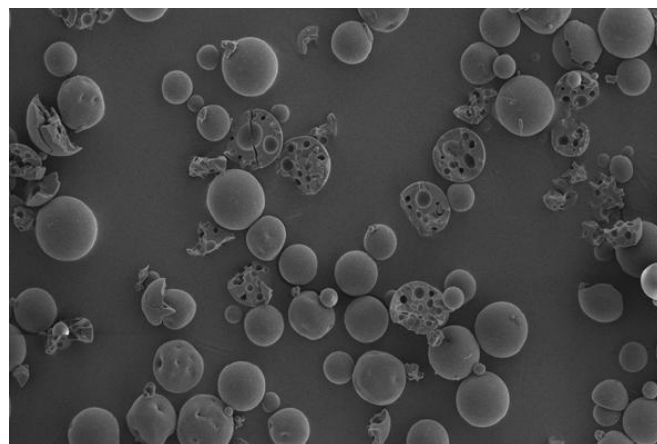


Abbildung 5-7: REM-Aufnahmen des Merrifield-Harz²

² Aufgenommen von Ann-Christin Swertz, Max-Planck-Institut für Kohleforschung in Mülheim

Schmidt et al. [67] berichten außerdem, dass sich das photoaktive Merrifield-Harz auch bei Bestrahlung mit UV-Licht verfärbt. Um dies mit dem in dieser Arbeit synthetisierten Harz zu überprüfen wurde dieses in Polylactat eingeschlossen und auf ein Uhrglas aufgebracht. Bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe färbt sich die so erzeugte Folie tiefblau. An der Luft färbt sich die Folie nach wenigen Minuten wieder orange.

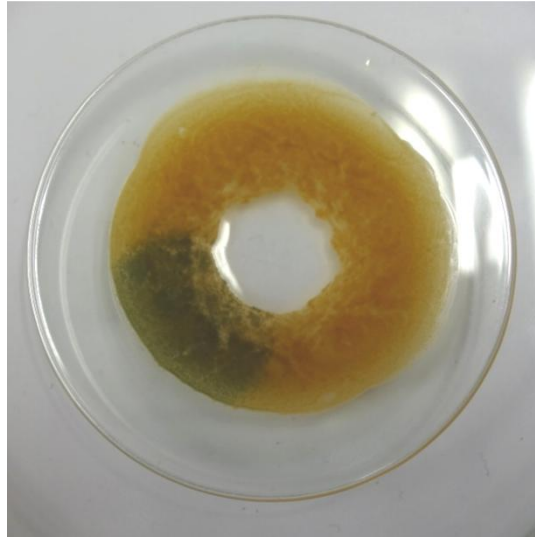


Abbildung 5-8: Photoaktives Merrifield-Harz in Polylactat. Die untere linke Ecke wurde mit einer UV-Lampe bestrahlt

5.3 Verschiedene Viologene

Das ursprünglich zur Konversion und Speicherung von Solarenergie eingesetzte Methylviologen im System Photokatalysator-Substrat-Opferdonor ist aufgrund seiner Toxizität keine geeignete Chemikalie. Es steht darüber hinaus im Verdacht Parkinson auszulösen [70]. Nach Michaelis und Hill [28] bilden jedoch neben dem Methylviologen auch weitere Viologene tief-farbige Radikalkationen.

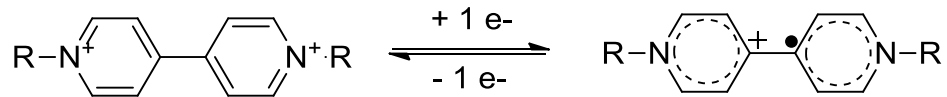


Abbildung 5-9: Redoxverhalten der Viologene

Wie Abbildung 5-10 zu entnehmen ist, stellt jedoch nur Methylviologen eine akute Gesundheitsgefährdung dar. Es liegt also nahe, Methylviologen durch eines der anderen Viologene zu ersetzen. Im Folgenden werden deshalb alle unten gezeigten Viologene untersucht.

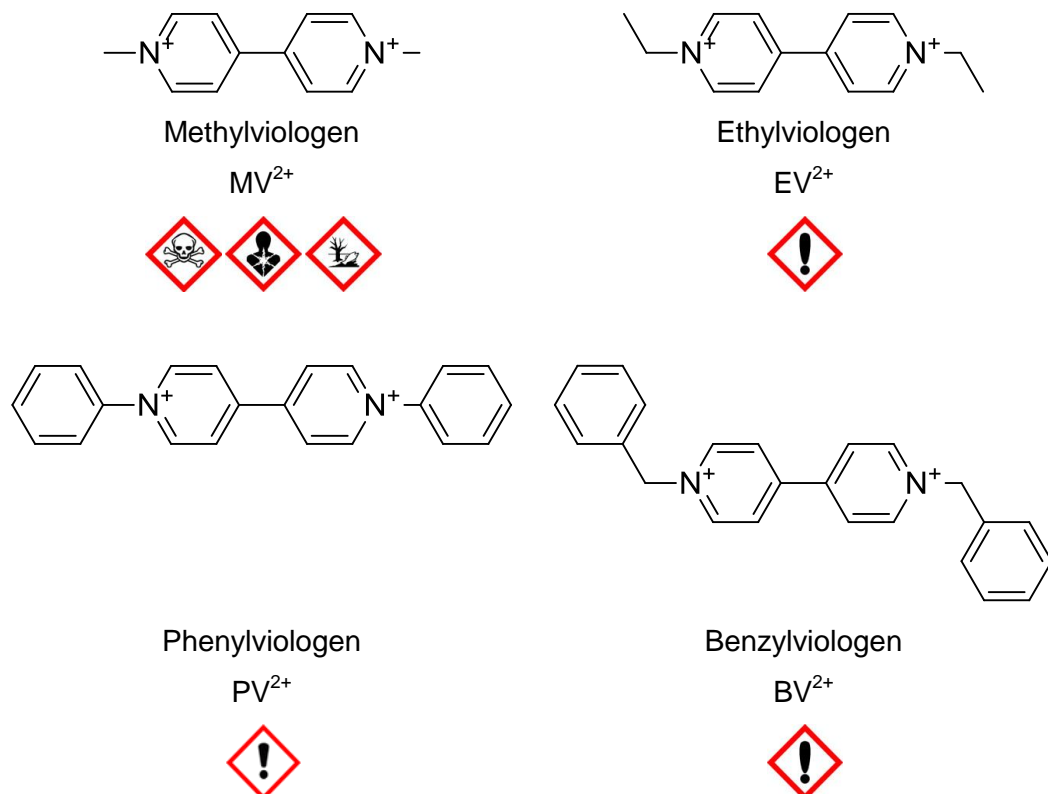


Abbildung 5-10: Untersuchte Viologene und deren GHS-Kennzeichnungen

5.3.1 Methylviologen

Um zu beurteilen, ob ein anderes Viologen als Ersatzstoff für das Methylviologen eingesetzt werden kann, muss zunächst das Methylviologen selbst untersucht werden. Wird eine Lösung aus Proflavin, EDTA und Methylviologen bestrahlt, so ist eine Farbänderung der Lösung zu beobachten. Am Anfang der Reaktion ist die Lösung gelb gefärbt und im Laufe der Bestrahlung färbt sich die Lösung tiefblau. In Abbildung 5-11 ist die Reaktionslösung vor und nach der Bestrahlung gezeigt. Durch Spülen der Reaktionslösung mit Luft färbt sich die Lösung wieder gelb.

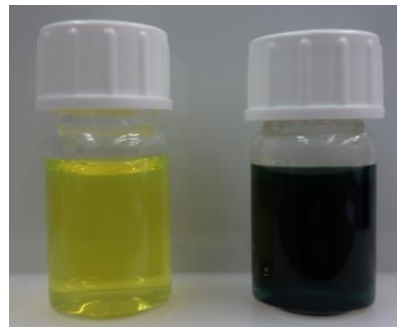


Abbildung 5-11: Reaktionslösung aus Proflavin, EDTA und Methylviologen vor (links) und nach der Bestrahlung (rechts)

Abbildung 5-12 zeigt ein UV-/Vis-Spektrum dieser Reaktionslösung. Bis auf die Absorptionsbande im Bereich von 400 – 500 nm mit einem Absorptionsmaximum bei 444 nm sind keine weiteren Peaks zu erkennen.

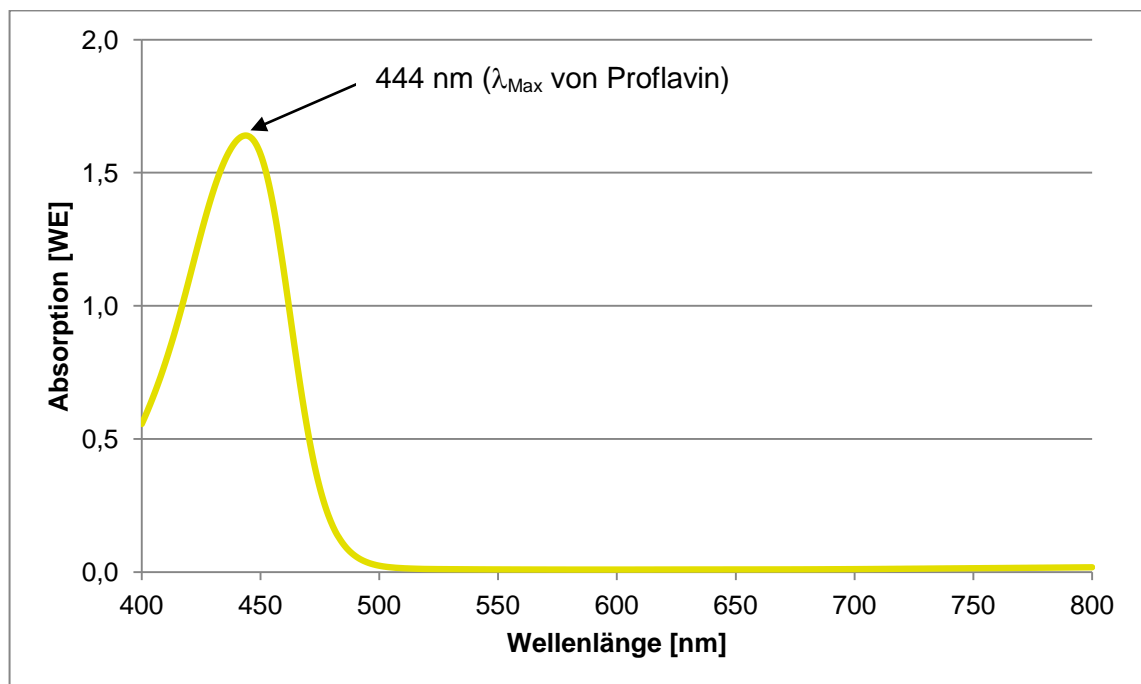


Abbildung 5-12: UV-/Vis-Spektrum Proflavin mit EDTA und Methylviologen in Wasser (Lichtquelle: Halogenlampe)

In Übereinstimmung mit den Literaturdaten aus [32] kann diese Bande dem Proflavin zugeordnet werden, da weder das Methylviologen-Dikation noch das EDTA sichtbares Licht absorbieren. Bei Bestrahlung der Lösung (siehe Abbildung 5-13) bildet sich eine neue Absorptionsbande mit einem Maximum bei 605 nm aus.

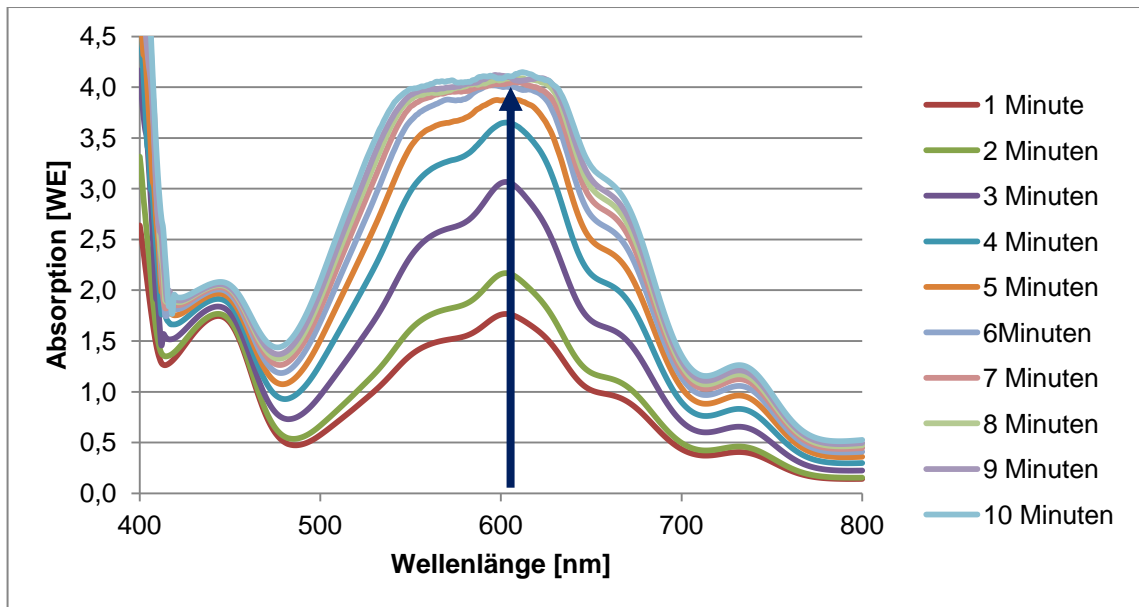


Abbildung 5-13: UV-Vis-Spektren der Bestrahlung von Methylviologen, Proflavin und EDTA (Lichtquelle: Halogenlampe)

Dieser Peak kann dem Methylviologen-Radikal-Kation zugeordnet werden [31].

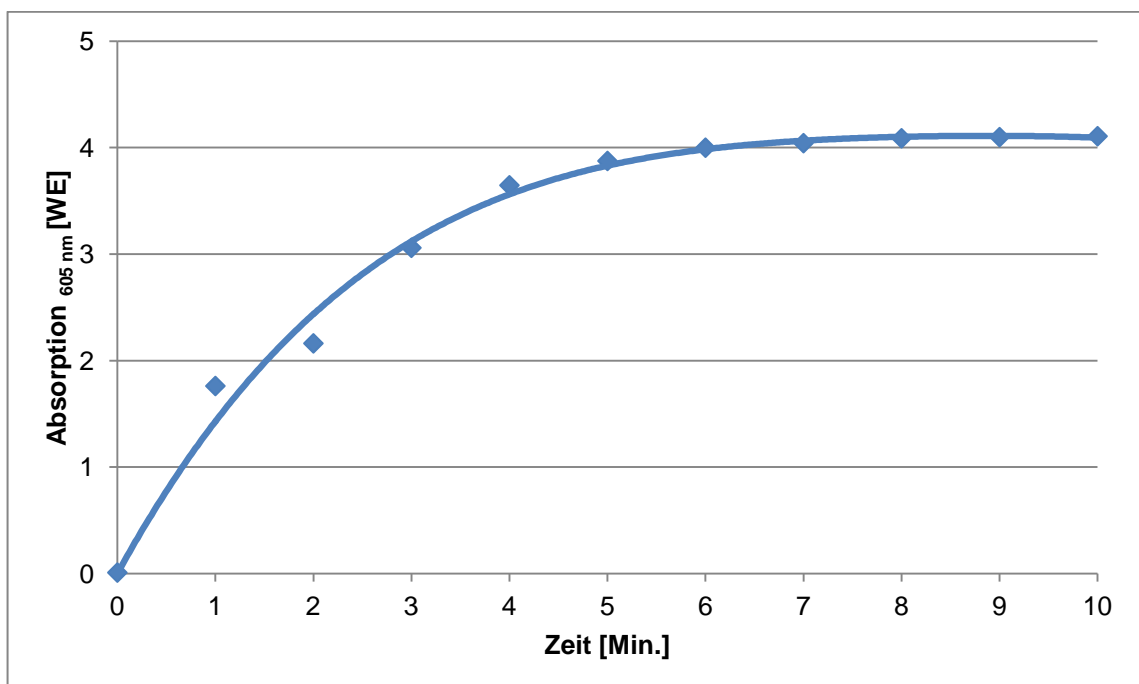


Abbildung 5-14: Reaktionsverlauf der Bestrahlung von Proflavin, EDTA und Methylviologen (Lichtquelle: Halogenlampe)

Dank der Bildung dieser neuen Bande kann der Reaktionsverlauf sehr gut verfolgt werden. Nach 6 Minuten Bestrahlung stellt sich ein Gleichgewicht ein. Wird die Intensität des Absorptionsmaximums des Methylviologen-Monokation-Radikals gegen die Zeit aufgetragen, so lässt sich die Einstellung dieses Gleichgewichts noch besser erkennen (vgl. Abbildung 5-14). Die Einstellung des Gleichgewichts ist darauf zurückzuführen, dass nicht unter Sauerstoffausschluss gearbeitet wurde und ein Teil des gebildeten Methylviologen-Monokation-Radikals mit dem Sauerstoff aus der Luft zurück zum Dikation reagiert.

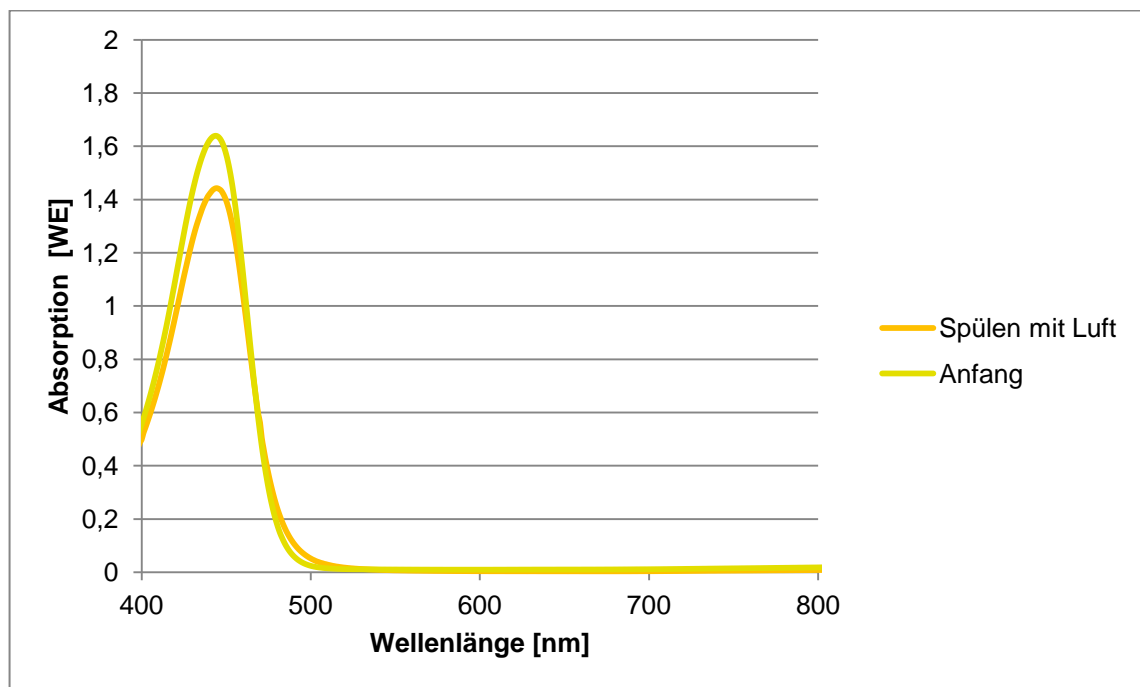


Abbildung 5-15: UV-/Vis-Spektren der Reaktionslösung Proflavin, EDTA und Methylviologen zu Beginn der Bestrahlung und nach dem Spülen mit Luft (Lichtquelle: Halogenlampe)

Beim Spülen der Reaktionslösung mit Luft verschwindet der Peak bei 605 nm und das Spektrum ist fast deckungsgleich mit dem zur Anfang der Reaktion (vgl. Abbildung 5-15). Die Intensität der Absorption von Proflavin nimmt jedoch ab. Dies kann als Hinweis darauf gedeutet werden, dass neben der photokatalytischen Umsetzung von Methylviologen in einer Nebenreaktion der Photokatalysator abgebaut wird und wird im Unterkapitel 5.4.1.1 genauer untersucht.

5.3.2 Ethylviologen

In diesem Abschnitt wird in der Reaktionslösung aus Proflavin, EDTA und Viologen das Methylviologen durch Ethylviologen ersetzt. Auf makroskopischer Ebene ist bei der Bestrahlung einer solchen Lösung das gleiche Phänomen wie oben im Abschnitt über

Methylviologen beschrieben zu beobachten. Die Reaktionslösung ist zu Anfang gelb und färbt sich im Verlauf der Bestrahlung tiefblau. An der Luft färbt sich die Lösung wieder gelb. In Abbildung 5-16 ist das UV-/Vis-Spektrum dieser Reaktionslösung vor der Bestrahlung gezeigt. Es ist wieder nur eine Bande im Bereich von 400 – 500 nm mit einem Absorptionsmaximum bei 444 nm zu sehen. Diese charakteristische Bande kann wieder dem Proflavin zugeordnet werden, da auch Ethylviologen keine Absorption im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zeigt.

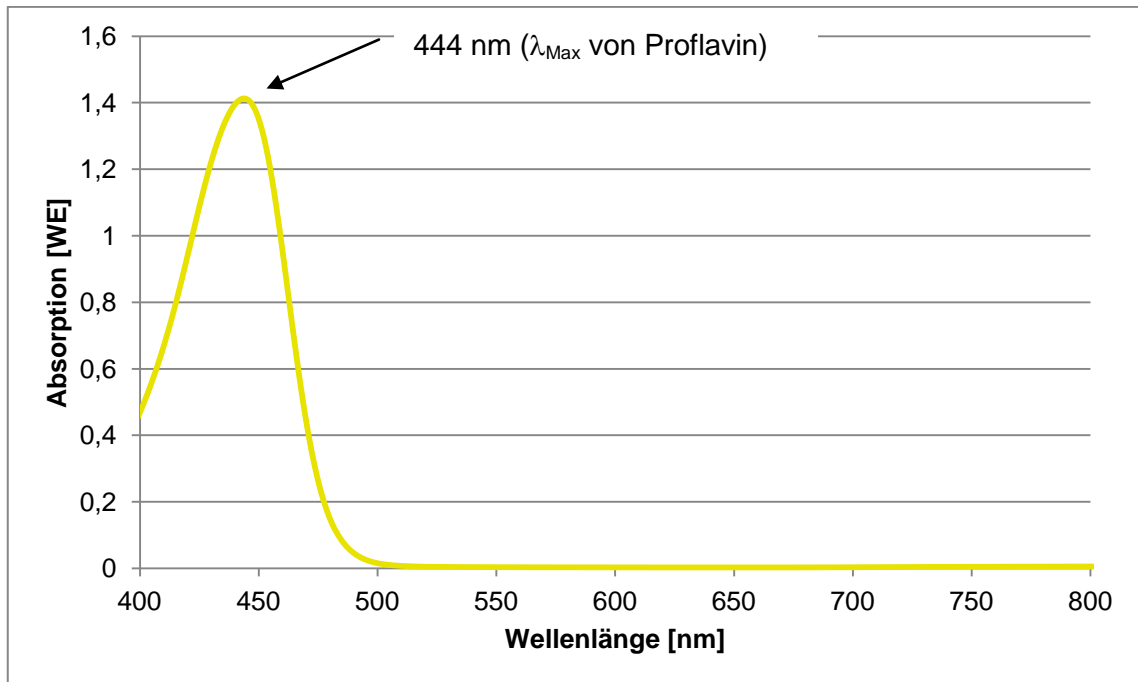


Abbildung 5-16: UV-/Vis-Spektrum Proflavin mit EDTA und Ethylviologen in Wasser (Lichtquelle: Halogenlampe)

Bei Bestrahlung der Lösung bildet sich eine neue Absorptionsbande im Bereich von 500 – 700 nm mit einem Maximum bei 605 nm. Dieser Absorptionspeak kann in Übereinstimmung mit der Fachliteratur dem Ethylviologen-Monokation-Radikal zugeordnet werden [71]. Die zusätzliche CH_2 -Gruppe nimmt keinen Einfluss auf das Absorptionsmaximum. Auch hier nimmt die Intensität dieser Bande im Laufe der Bestrahlung zu. Wird hier das Absorptionsmaximum bei 605 nm gegen die Zeit aufgetragen, ergibt sich wieder eine Sättigungskurve.

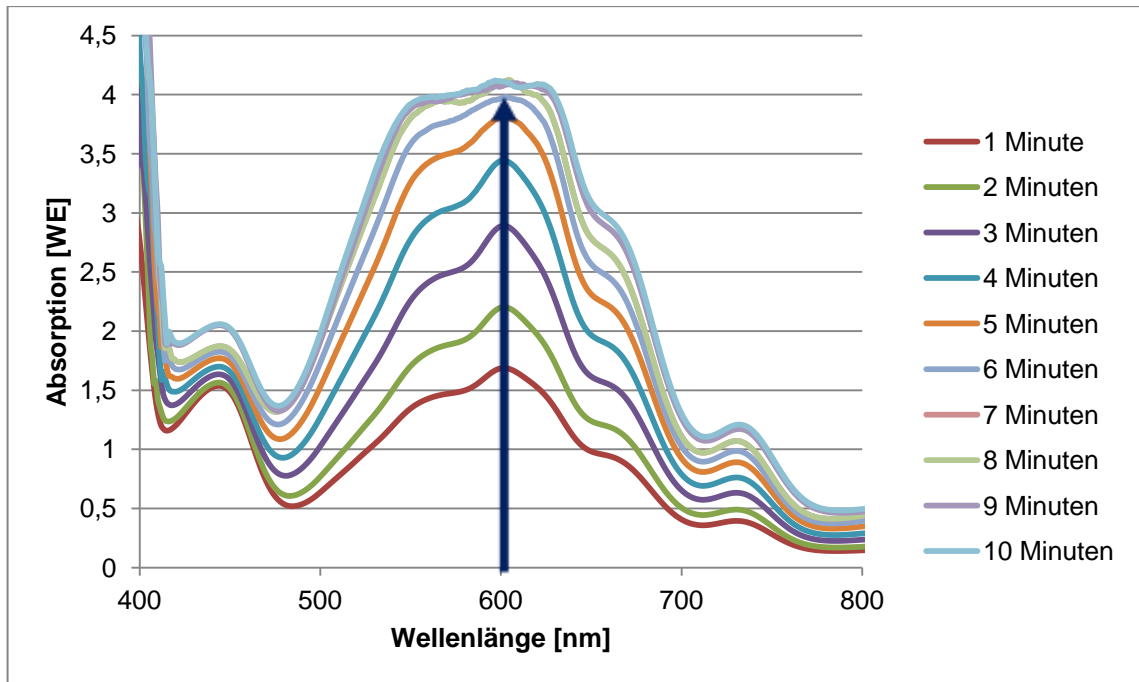


Abbildung 5-17: UV-Vis-Spektren der Bestrahlung von Ethylviologen, Proflavin und EDTA (Lichtquelle: Halogenlampe)

Zu Beginn der Bestrahlung nimmt die Absorption stark zu und zum Ende stellt sich ein Gleichgewicht ein. Da auch hier nicht unter Sauerstoffausschluss gearbeitet wurde, reagiert ein Teil des gebildeten Monokation-Radikals mit dem Sauerstoff zurück zum Dikation.

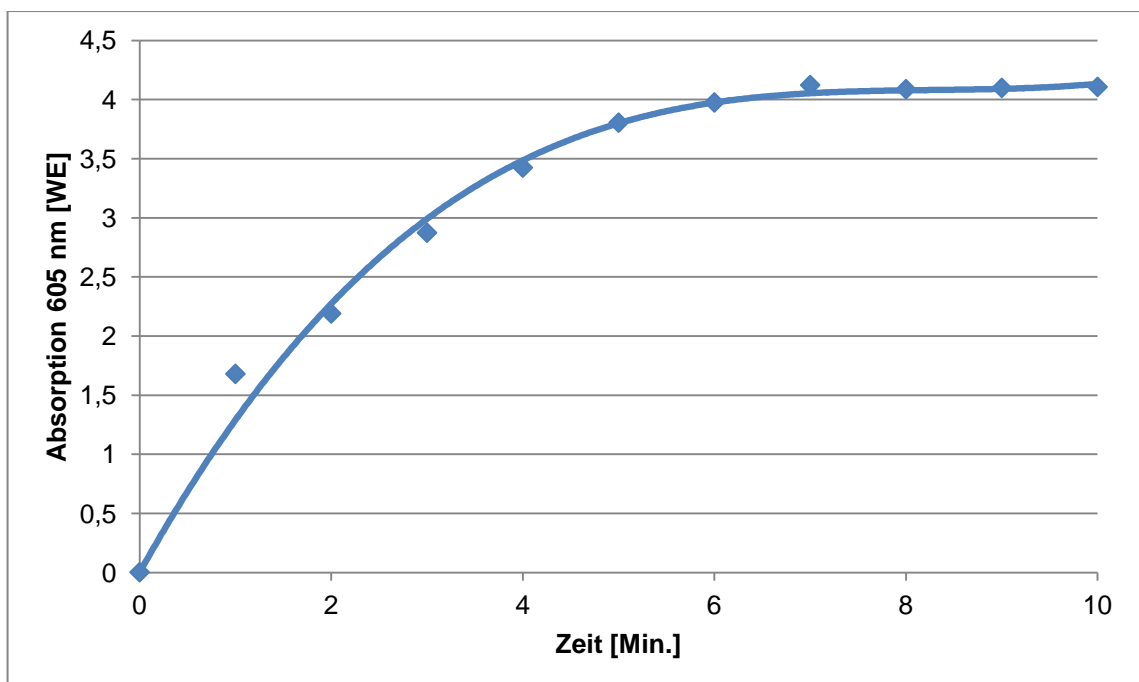


Abbildung 5-18: Reaktionsverlauf der Bestrahlung von Proflavin, EDTA und Ethylviologen (Lichtquelle: Halogenlampe)

Beim Spülen der Reaktionslösung mit Luft nimmt die Intensität des Peaks bei 605 nm ab und verschwindet schließlich ganz. Das Monokation-Radikal reagiert mit dem Luftsauerstoff zurück zum farblosen Dikation. Die Intensität der Absorption von Proflavin nimmt auch hier ab. Auch hier laufen also Nebenreaktionen ab, in deren Verlauf der Photokatalysator abgebaut wird.

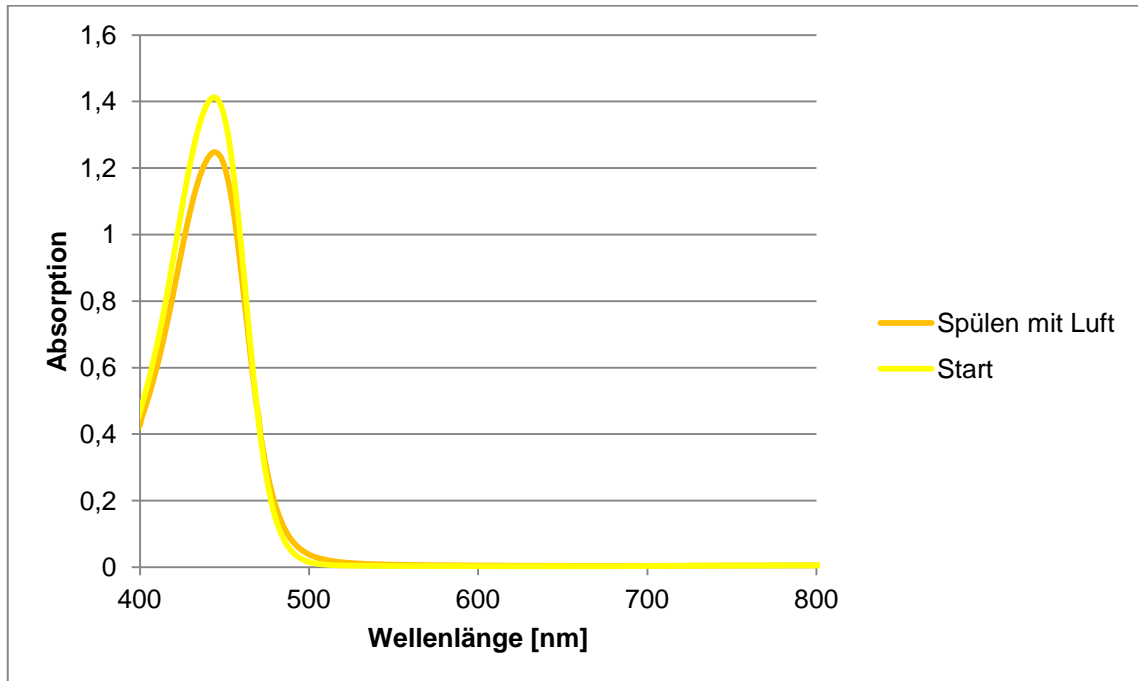


Abbildung 5-19: UV-/Vis-Spektren der Reaktionslösung aus Proflavin, EDTA und Ethylviologen zu Beginn der Bestrahlung und nach Spülen mit Luft (Lichtquelle: Halogenlampe)

5.3.3 Phenylviologen

Anstelle des Methylviologens wird in der hier beschriebenen Versuchsreihe Phenylviologen verwendet. Auch hier färbt sich die Lösung bei Bestrahlung von gelb nach blau. Bei Schütteln oder Spülen der Lösung mit Luft färbt sich diese wieder gelb. Abbildung 5-20 zeigt das UV-/Vis-Spektrum dieser Reaktionslösung vor der Bestrahlung. Es ist nur eine Bande im Bereich von 400 – 500 nm mit einem Absorptionsmaximum bei 444 nm zu sehen. Diese charakteristische Bande kann auch hier wieder dem Proflavin zugeordnet werden. Bei Bestrahlung der Lösung bildet sich eine neue Absorptionsbande im Bereich von 500 – 750 nm mit einem Maximum bei 705 nm (vgl. Abbildung 5-21). Diese Bande zeigt kein klar definiertes Absorptionsmaximum.

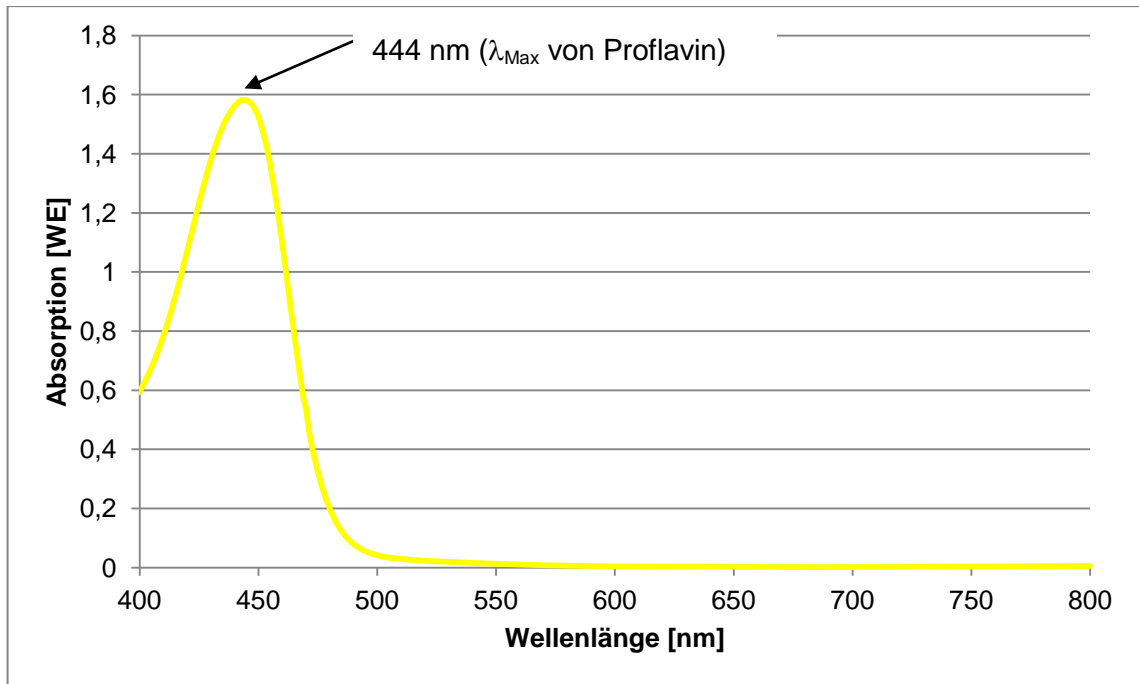


Abbildung 5-20: UV-/Vis-Spektrum Proflavin mit EDTA und Phenylviologen in Wasser (Lichtquelle: Halogenlampe)

Diese Beobachtung konnten auch Porter und Vaid [72] machen. Einzig im Bereich von 705 nm lässt sich ein klar von der Absorptionsbande differenzierbares Maximum bestimmen.

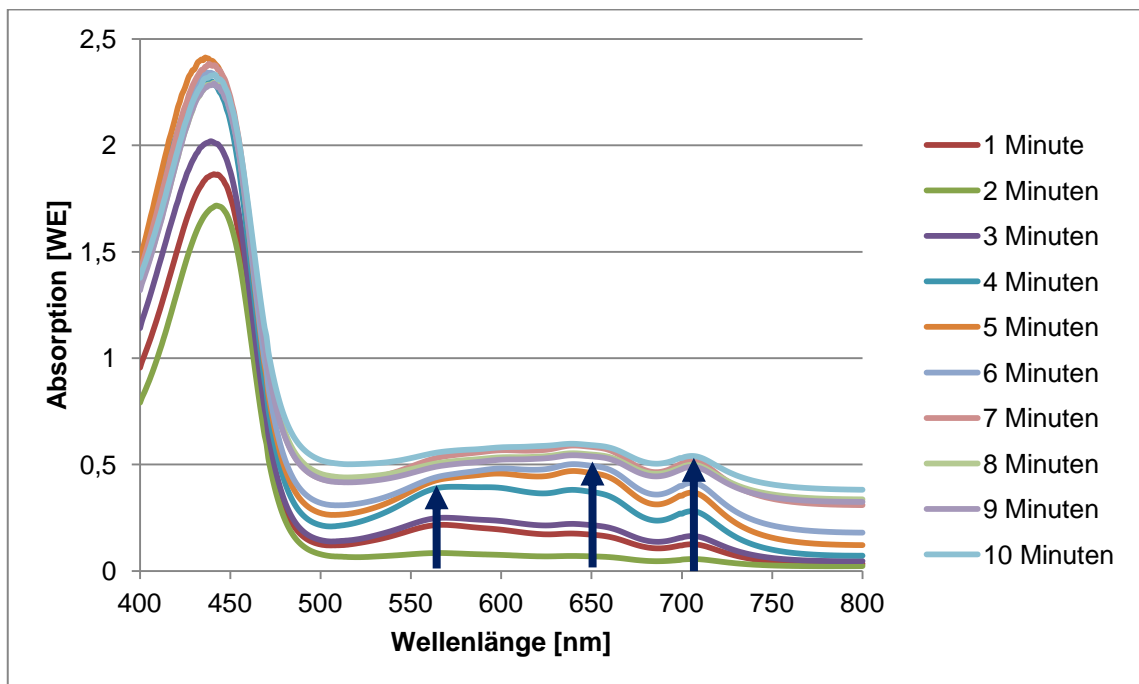


Abbildung 5-21: UV-/Vis-Spektren der Bestrahlung von Phenylviologen, Proflavin und EDTA (Lichtquelle: Halogenlampe)

Porter und Vaid [72] geben in diesem Bereich ein Maximum bei 713 nm an. Die sich neu gebildete Absorptionsbande nimmt auch hier im Laufe der Bestrahlung zu und nach 6 Minuten Bestrahlung stellt sich wiederum ein Gleichgewicht ein. Da auch hier nicht unter Sauerstoffausschluss gearbeitet wurde, reagiert ein Teil des gebildeten Monokation-Radikals mit dem Sauerstoff zurück zum Dikation. Da jedoch kein sauber definiertes Absorptionsmaximum gefunden werden kann, wird an dieser Stelle darauf verzichtet, den Reaktionsverlauf mithilfe der Zunahme der Absorption am Absorptionsmaximum zu untersuchen.

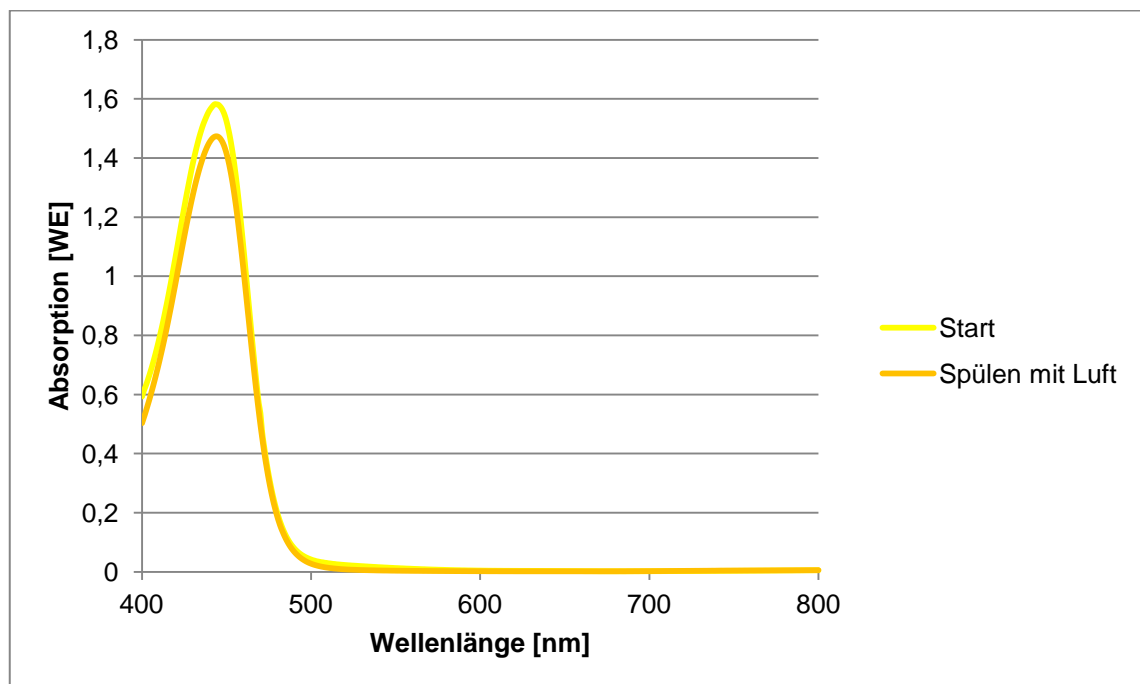


Abbildung 5-22: UV-/Vis-Spektren der Reaktionslösung Proflavin, EDTA und Phenylviologen zu Beginn der Bestrahlung und nach Spülen mit Luft (Lichtquelle: Halogenlampe)

Beim Einleiten von Sauerstoff in die Reaktionslösung nimmt die Intensität der durch Bestrahlung gebildeten Absorptionsbande ab und verschwindet schließlich ganz. Das Monokation-Radikal reagiert mit dem Luftsauerstoff zurück zum farblosen Dikation. Die Intensität der Absorption von Proflavin nimmt auch hier wieder ab. Neben der photokatalytischen Umsetzung des Viologens laufen also auch hier Nebenreaktionen ab, in deren Verlauf der Photokatalysator abgebaut wird.

5.3.4 Benzylviologen

Abschließend wurde der Einsatz von Benzylviologen als Redoxmediator in einer Lösung aus Proflavin und EDTA untersucht. Auch hier ließ sich bei Bestrahlung der Lösung eine Farbveränderung beobachten. Allerdings färbte die Lösung sich nicht tiefblau, sondern violett. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit Michaelis und Hill [28]. Das UV-/Vis-Spektrum der Lösung zeigt unbestrahlt wie in den anderen Fällen auch nur eine Absorptionsbande im Bereich von 400 – 500 nm (siehe Abbildung 5-23). Das Absorptionsmaximum liegt bei 444 nm, deshalb lässt sich auch hier diese Bande dem Proflavin zuordnen, da das Benzylviologen genau wie das EDTA kein Licht im sichtbaren Bereich absorbiert.

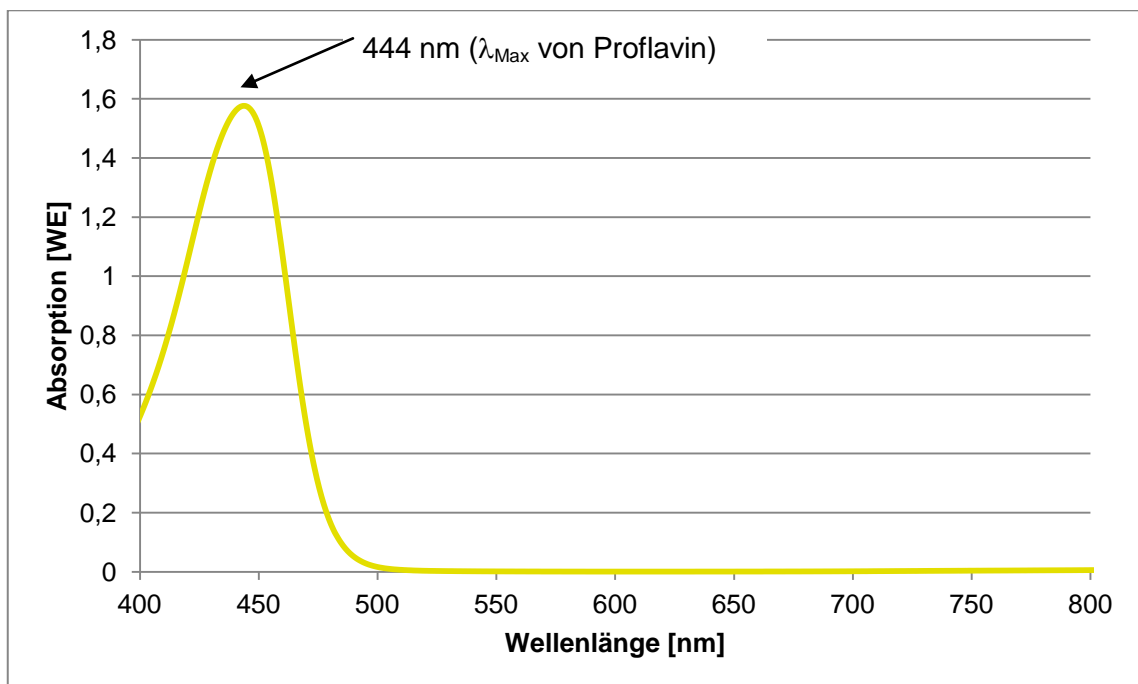


Abbildung 5-23: UV-/Vis-Spektrum Proflavin mit EDTA und Benzylviologen in Wasser (Lichtquelle: Halogenlampe)

Bei Bestrahlung bildet sich im Bereich von 500 – 700 nm eine neue Absorptionsbande aus, deren Maximum mit 550 nm im Vergleich zu Methyl- oder Ethylviologen hypsochrom verschoben ist (vgl. Abbildung 5-24). Auch die Fachliteratur berichtet von einem Absorptionsmaximum bei 550 nm [73]. Nach 8 Minuten stellt sich ein Gleichgewicht ein.

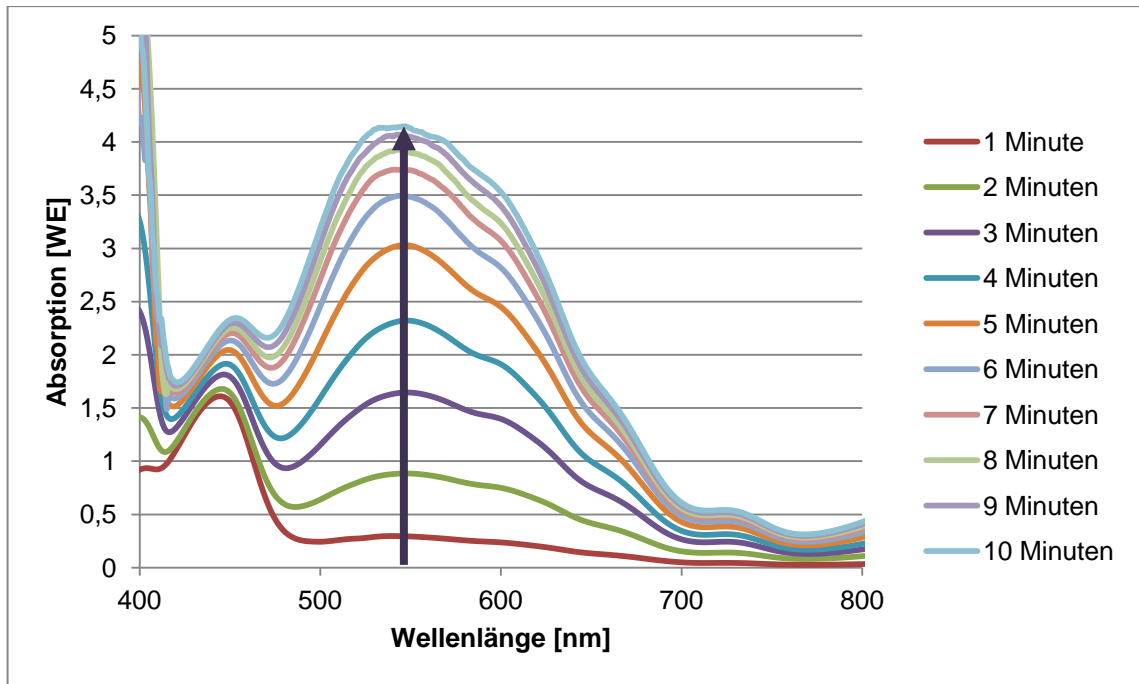


Abbildung 5-24: UV-Vis-Spektren der Bestrahlung von Benzylviologen, Proflavin und EDTA (Lichtquelle: Halogenlampe)

Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5-25 die Absorption am Maximum von 550 nm gegen die Zeit aufgetragen.

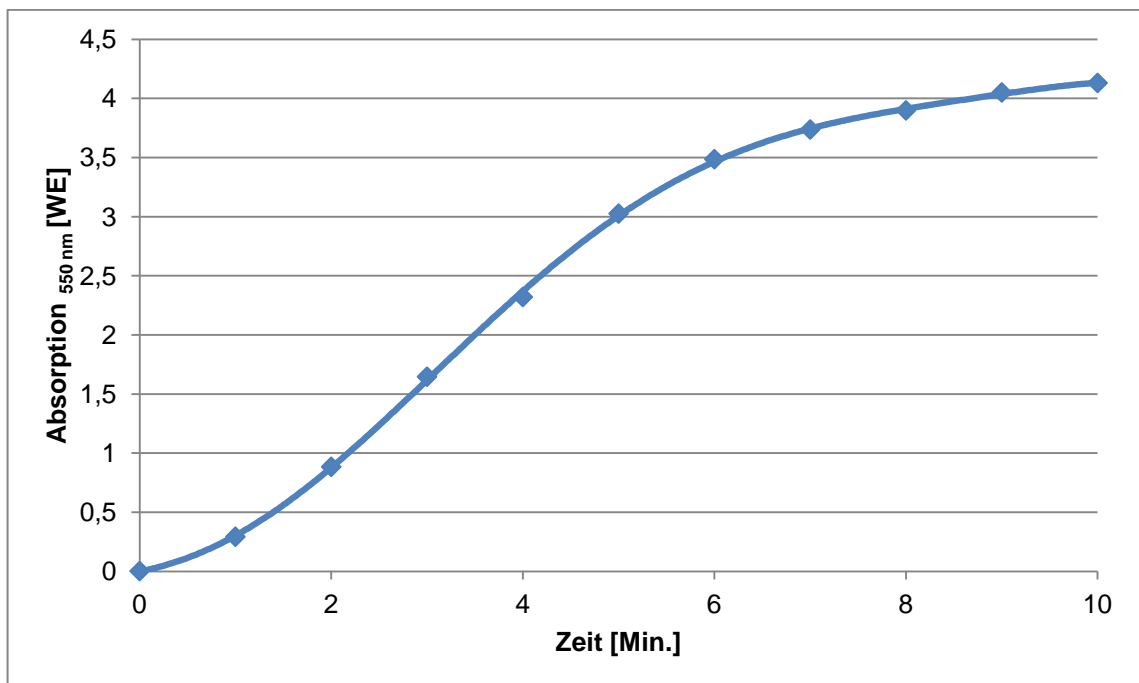


Abbildung 5-25: Reaktionsverlauf der Bestrahlung von Proflavin, EDTA und Benzylviologen (Lichtquelle: Halogenlampe)

Zu Beginn der Bestrahlung nimmt die Absorption stark zu und zum Ende der Bestrahlung stellt sich auch hier wieder ein Gleichgewicht ein. Ein Teil des gebildeten Monokation-Radikals reagiert also mit dem Sauerstoff aus der Luft zurück zum Dikation. Durch Spülen der Lösung mit Luft verschwindet die zuvor gebildete Absorptionsbande und im UV-/Vis-Spektrum ist nur noch, wie in Abbildung 5-26 gezeigt, der Absorptionspeak vom Proflavin zu sehen.

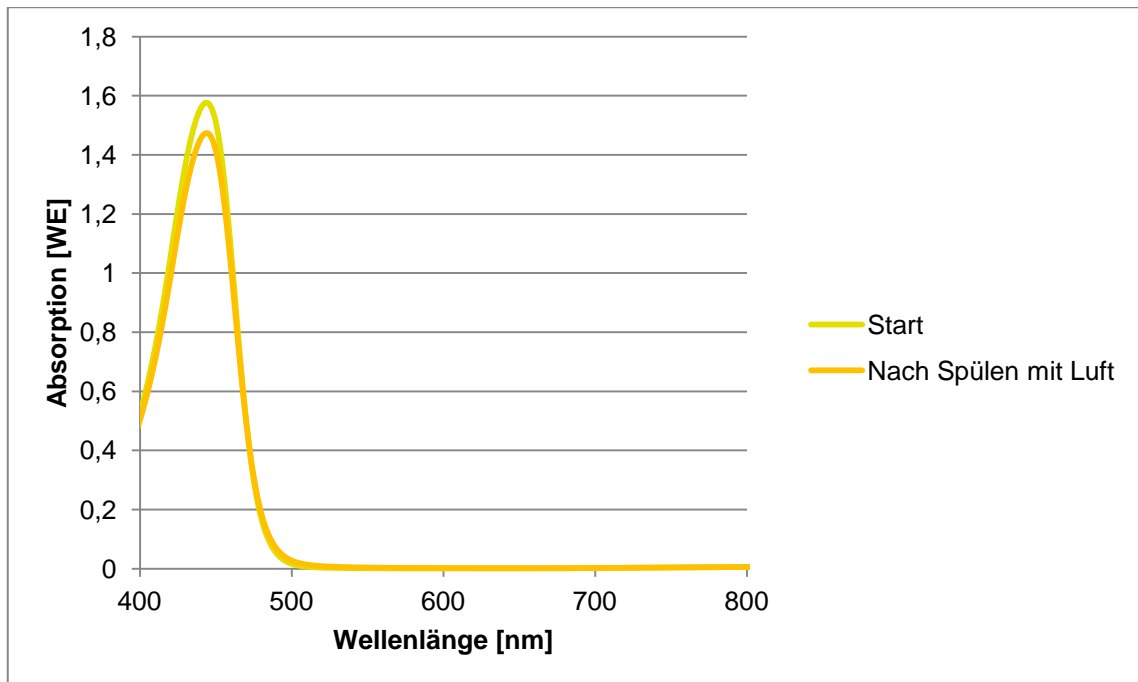


Abbildung 5-26: UV-/Vis-Spektren der Reaktionslösung Proflavin, EDTA und Benzylviologen zu Beginn der Bestrahlung und nach Spülen mit Luft (Lichtquelle: Halogenlampe)

Das Monokation-Radikal reagiert also vollständig mit dem Luftsauerstoff zurück zum farblosen Dikation. Wieder lässt sich eine Abnahme der Intensität von der Absorption von Proflavin beobachten. Dies weist darauf hin, dass auch hier neben der photokatalytischen Umsetzung des Viologens in einer Nebenreaktion der Photokatalysator abgebaut wird.

5.3.5 Fazit

Zwischen Ethyl- und Methylviologen ist mithilfe der UV-/Vis-Spektroskopie kein Unterschied zu ermitteln. Beide verhalten sich ähnlich. Die zusätzliche CH_2 -Gruppe nimmt keinen Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften, hat aber laut Literatur Auswirkungen auf das Redoxpotenzial. So wird das Redoxpotenzial von Methylviologen mit $E^\circ(\text{MV}^{2+}/\text{MV}^+) = -446 \text{ mV}$ (vs. NHE) [74] angegeben und das Redoxpotenzial von Ethylviologen mit $E^\circ(\text{EV}^{2+}/\text{EV}^+) = -449 \text{ mV}$ (vs. NHE) [75]. Benzylviologen und Phenylviologen unterscheiden sich in ihren spektroskopischen Eigenschaften jedoch stark

von diesen beiden Viologenen. Der Einsatz von Methyl- oder Ethylviologen ist also von Vorteil, da der Reaktionsverlauf mithilfe von UV-/Vis-Spektroskopie sehr einfach anhand des Absorptionsmaximums, welches sich im Gegensatz zu Phenyl- oder Benzylviologen deutlich von der durch Bestrahlung neu gebildeten Absorptionsbande abhebt, verfolgt werden kann.

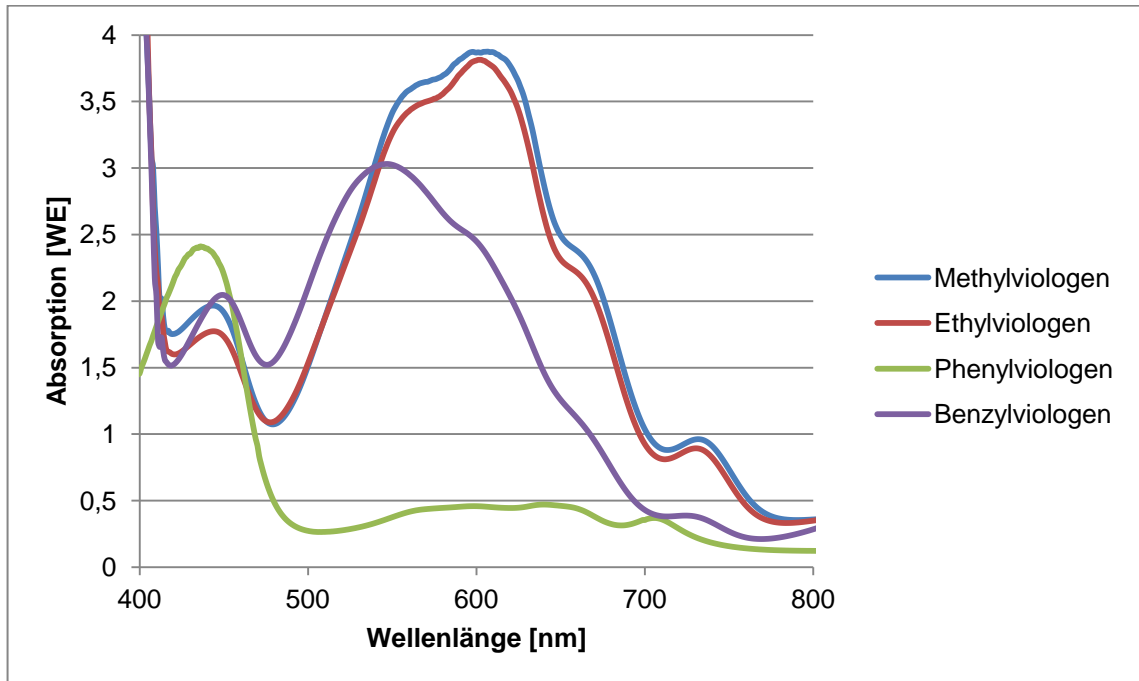


Abbildung 5-27: UV-/Vis-Spektren der Bestrahlung von Proflavin mit EDTA und einem Viologen nach 5 Minuten (Lichtquelle: Halogenlampe)

Des Weiteren liegt das Redoxpotenzial von Benzylviologen mit $E^\circ(\text{BV}^{2+}/\text{BV}^+) = -359 \text{ mV}$ (vs. NHE) [75] auch deutlich über dem von Methyl- oder Ethylviologen und das Redoxpotenzial des Phenylviologens liegt mit $E^\circ(\text{PV}^{2+}/\text{PV}^+) = -288 \text{ mV}$ (vs. NHE) [76] nochmals deutlich über dem der anderen Viologene. Sowohl für den Einsatz im Photo-Blue-Bottle-Experiment als auch zur Herstellung von Wasserstoff sollte der geringe Unterschied im Redoxpotenzial von Methyl- und Ethylviologen keine weitreichenden Auswirkungen haben, während Benzylviologen und Phenylviologen aufgrund ihres deutlich positiveren Redoxpotenzials weniger gut geeignet sind. Darüber hinaus setzen die unpolaren, aromatischen Reste von Phenyl- und Benzylviologen die Löslichkeit in Wasser herab. So zeigte sich, dass zum Ansetzen einer Lösung mit der gleichen Konzentration wie die der von Methyl- oder Ethylviologen die Lösung beim Phenyl- und Benzylviologen gerührt und leicht erwärmt werden musste. Da auf Wasser als Lösungsmittel hier aber zum einen aus Sicherheitsgründen und zum anderen aus Umweltgründen nicht verzichtet werden sollte, ist die Verwendung von gut wasserlöslichen Substanzen notwendig.

5.4 Organische Photokatalysatoren

Das System aus Proflavin, EDTA und Methylviologen ist (wie oben dargelegt) umfangreich analysiert worden. Um zu untersuchen, inwieweit andere organische Photokatalysatoren das Proflavin ersetzen können, wurde hier eine Messreihe mit vier verschiedenen Farbstoffen als Photokatalysatoren durchgeführt. Die ersten zwei Farbstoffe, Proflavin und Acridinorange, gehören zu den Acridinfarbstoffen, während Eosin Y und Bengalrosa zu den Xanthenfarbstoffen gehören. Die Ergebnisse zu den jeweiligen Farbstoffklassen werden in den zwei folgenden Abschnitten vorgestellt.

5.4.1 Acridinfarbstoffe

Von den beiden Farbstoffen wurden zunächst UV-/Vis-Spektren aufgenommen, welche in Abbildung 5-28 gezeigt sind. Die aus den Spektren entnommenen Absorptionsmaxima sind in Tabelle 5-3 zusammen mit den Strukturformeln der Farbstoffe angeführt. Die Absorptionsmaxima stimmen mit den literaturbekannten Daten für Proflavin [29] und Acridinorange [77] überein. Diese Photokatalysatoren wurden ausgewählt, da ihre Absorptionsmaxima nicht im Bereich des Absorptionsmaximums des Methylviologen-Radikals liegen, so dass der Reaktionsverlauf ohne Probleme mithilfe der UV-/Vis-Spektroskopie verfolgt werden kann.

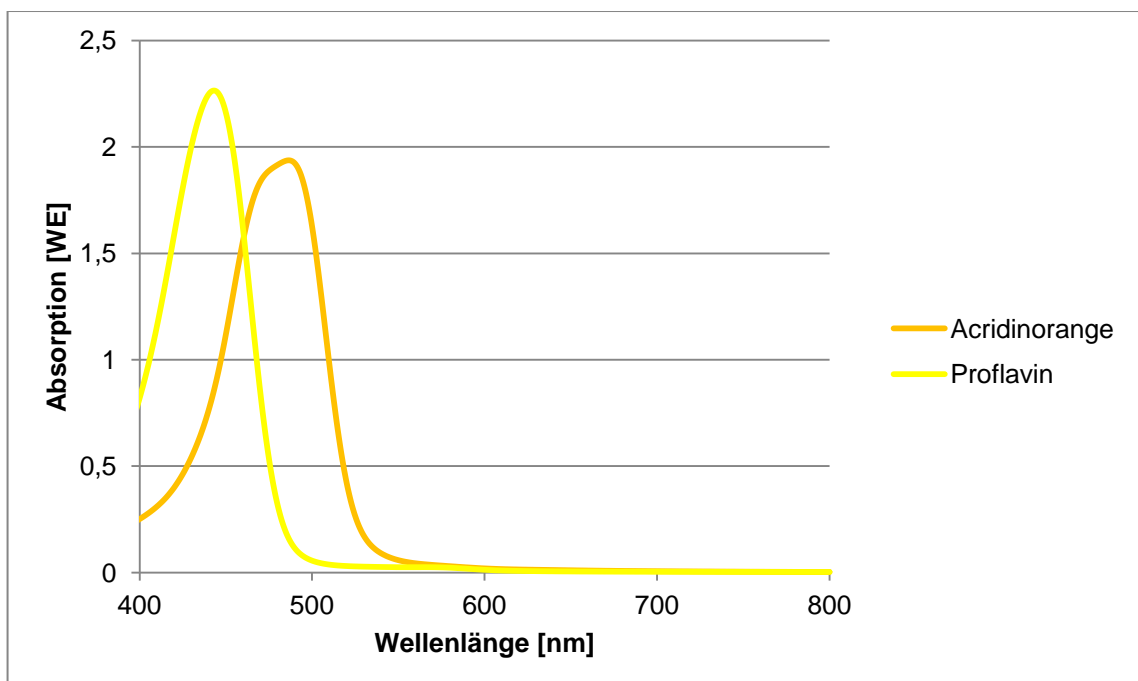
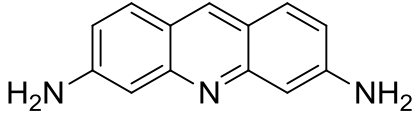
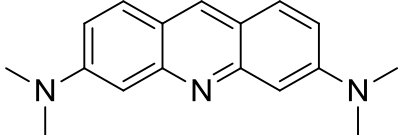


Abbildung 5-28: UV-/Vis-Spektren von Proflavin und Acridinorange in wässriger Lösung

Dann wurden die Photokatalysatoren zu einer wässrigen Lösung von EDTA und Methylviologen gegeben und mit der Halogenlampe bestrahlt.

Tabelle 5-3: Untersuchte Photokatalysatoren aus der Klasse der Acridinfarbstoffe, dazugehörige Strukturformeln und gemessene Absorptionsmaxima

Photokatalysator	Strukturformel	λ_{Max}
Proflavin		444 nm
Acridinorange		490 nm

Sowohl bei Einsatz des Proflavins als auch bei der Verwendung von Acridinorange konnte nach kurzer Zeit eine Blaufärbung der Lösung beobachtet werden, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus [29] und [77] steht. Um den Reaktionsverlauf zu verfolgen, wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten jede Minute die Absorption bei 605 nm gemessen. Ein Vergleich zwischen Proflavin und Acridinorange weist dabei keine Unterschiede auf. In beiden Fällen intensiviert sich die Absorption nach ca. 6 Minuten nicht mehr (vgl. Abbildung 5-29).

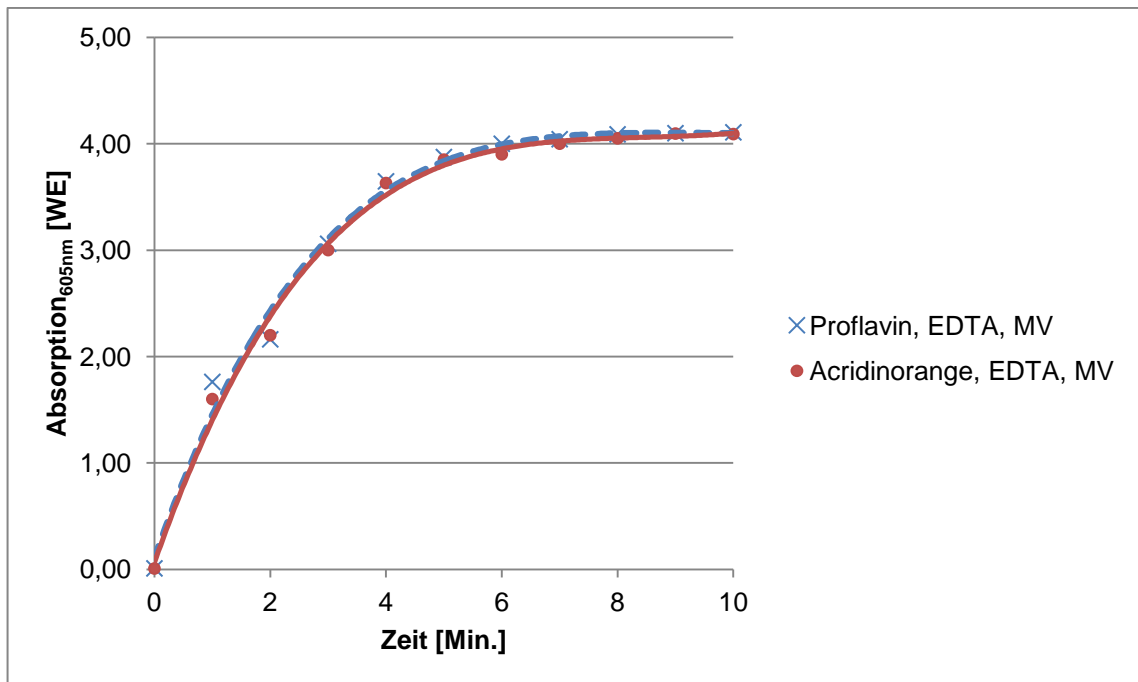


Abbildung 5-29: Reaktionsverlauf der Belichtung von Methylviologen und EDTA mit den Photokatalysatoren Proflavin und Acridinorange

Eine Wiederholung des Experiments mit Ethylviologen lieferte sowohl bei der Verwendung von Proflavin als auch von Acridinorange die gleichen Ergebnisse. Das Proflavin ist jedoch dem Acridinorange als Photokatalysator vorzuziehen, da es im Gegensatz zum Acridinorange weniger toxisch ist. [78, 79]

5.4.1.1 Abbau des Proflavins

Um zu untersuchen, inwiefern der Photokatalysator selbst im Rahmen von Nebenreaktionen abgebaut wird, wurde mithilfe des Photometers eine Eichgerade mit bekannten Konzentrationen einer wässrigen Proflavin-Lösung aufgenommen. Dann wurde eine Lösung aus EDTA, Proflavin und Ethylviologen jeweils eine Minute lang bestrahlt und dann mit Luft gespült. Dieser Zyklus aus Bestrahlen und Spülen mit Luft wurde 10-mal wiederholt und nach jedem Spülen die Absorption bei 444 nm gemessen. Die so erhaltenen Messwerte sind in Abbildung 5-30 grafisch aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass nach den 10 Zyklen die Konzentration des Proflavin von anfänglich $4.15 \cdot 10^{-6}$ mol/L auf $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L gefallen ist.

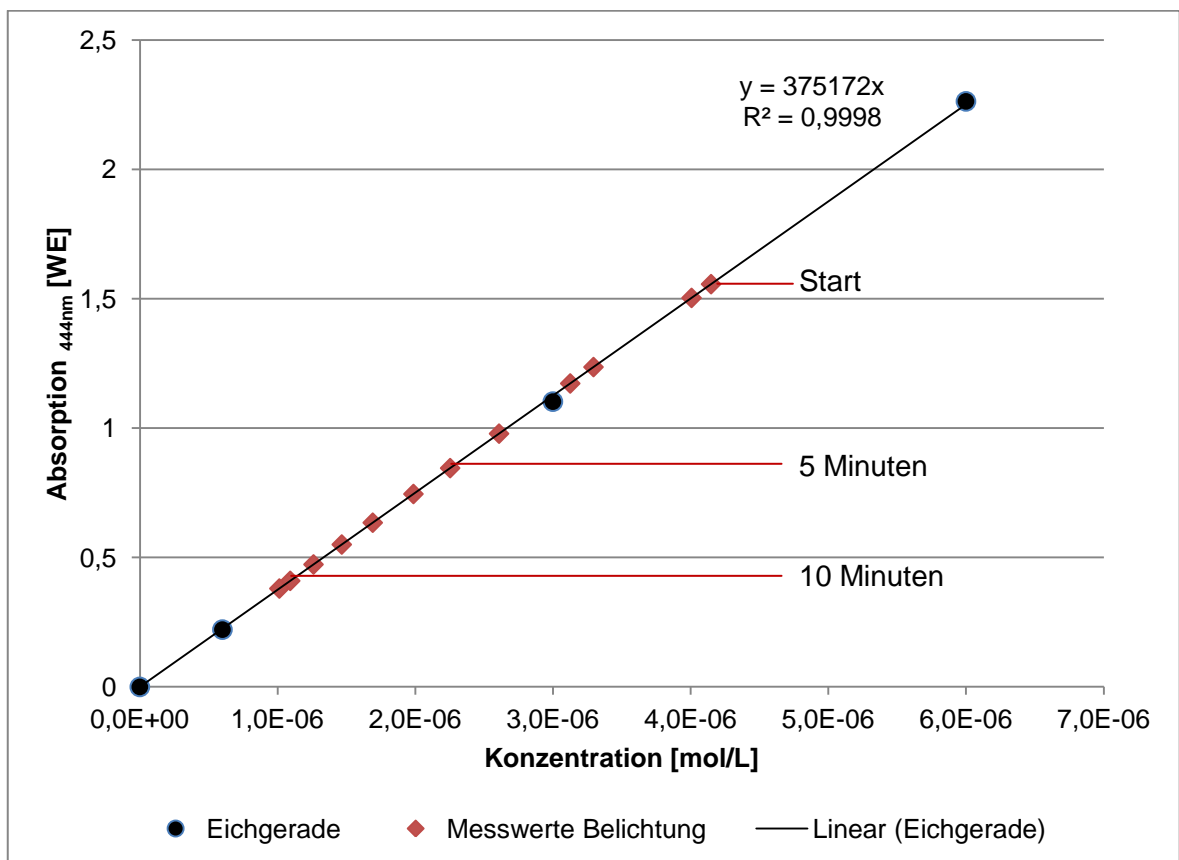


Abbildung 5-30: Absorption bei 444nm aufgetragen gegen die Konzentration von Proflavin

Am Boden der Küvette bildete sich ein orangefarbener Feststoff. Der Bodensatz wurde abfiltriert und wieder in Wasser gelöst. Dann wurde von der so erhaltenen Lösung ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. Das gemessene Spektrum ist in der Abbildung 5-31 gezeigt. Im Gegensatz zu einem Spektrum von Proflavin zeigt sich hier eine Absorptionsbande im Bereich von 400 - 550 nm mit einem Maximum bei 455 nm. Möglicherweise handelt es sich hierbei um die von Kalyanasundaram [29] beschriebenen Acridane. Um dies vollständig aufzuklären, wären jedoch weitere Untersuchungen und Analysemethoden notwendig.

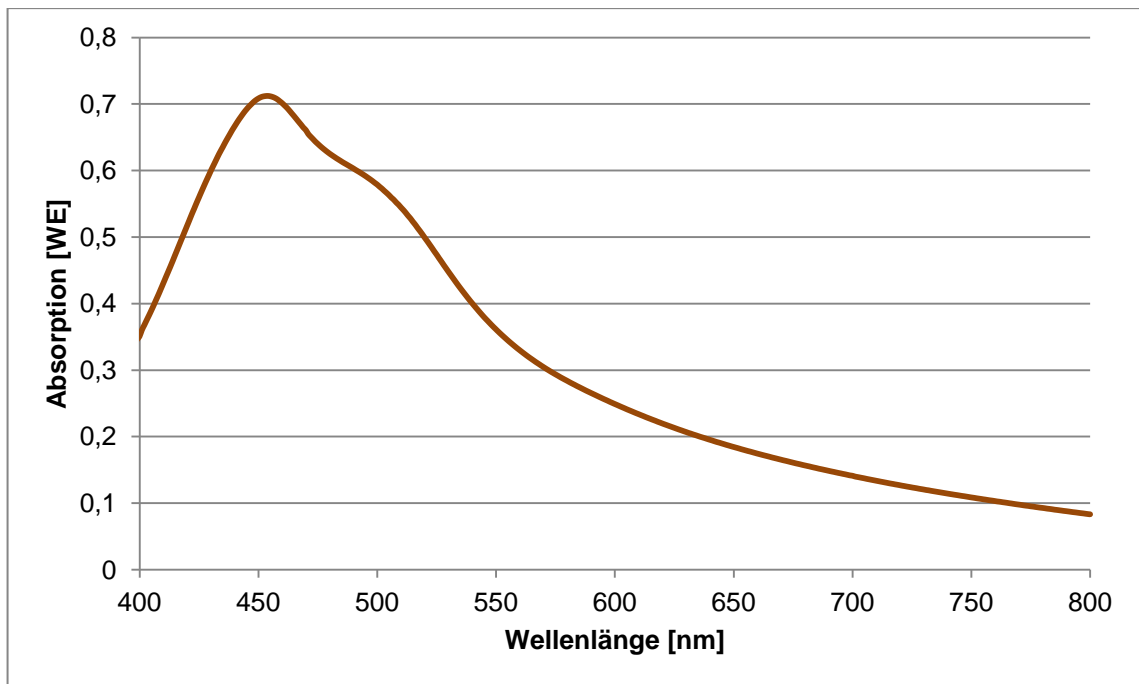


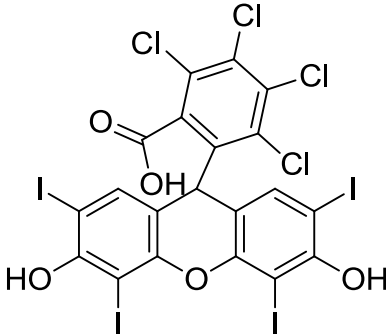
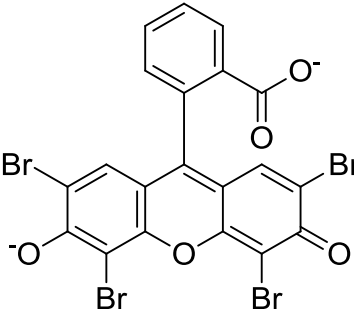
Abbildung 5-31: UV-/Vis-Spektrum des bei der Bestrahlung von Proflavin, EDTA und Ethylviologen gebildete Niederschlags

Der Abbau des Proflavin durch wird das wiederholte Einleiten von Luft forciert. Dies entspricht in etwa den Bedingungen für den Einsatz dieses Systems im Schulexperiment. In der photogalvanischen Zelle wurde jedoch unter Sauerstoffausschluss gearbeitet, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der Abbau des Proflavins dort nicht in der hier beobachteten Größenordnung abläuft.

5.4.2 Xanthenfarbstoffe

Die als Photokatalysatoren verwendeten Xanthenfarbstoffe und ihre Strukturformeln sind in Tabelle 5-4 aufgeführt. Auch hier wurde von den beiden Farbstoffen zunächst UV-/Vis-Spektren aufgenommen, welche in Abbildung 5-32 gezeigt sind. Die aus den Spektren entnommenen Absorptionsmaxima sind in Tabelle 5-4 zusammen mit den Strukturformeln der Farbstoffe angeführt.

Tabelle 5-4: Untersuchte Photokatalysatoren aus der Klasse der Xanthenfarbstoffe, dazugehörige Strukturformeln und gemessene Absorptionsmaxima

Photokatalysator	Strukturformel	λ_{Max}
Bengalrosa		548 nm
Eosin Y		516 nm

Die Absorptionsmaxima stimmen mit den literaturbekannten Daten für Eosin Y und Bengalrosa [80] überein. Der Reaktionsverlauf kann auch hier mithilfe der UV-/Vis-Spektroskopie verfolgt werden, da beide Photokatalysatoren keine Absorption im Bereich des Absorptionsmaximums des Methylviologen-Radikals zeigen. Es stellte sich jedoch im Laufe dieser Versuchsreihe heraus, dass bei Einsatz von Bengalrosa und Eosin Y in einer wässrigen Lösung von EDTA und Methylviologen auch nach einer Belichtungszeit von einer Stunde keine Farbveränderung zu beobachten war. Die Belichtung wurde dann abgebrochen. In Anlehnung an Mills et al. [81] und Ito et al. [82] wurden die Messungen dann in einer Lösung aus Ethanol bzw. Methanol und Wasser wiederholt. Die Belichtung von Eosin Y mit EDTA und Methylviologen wurde in einer 1:1-Lösung aus Methanol und Wasser durchgeführt. Auch hier wurde der Reaktionsverlauf durch Messung der Absorption bei 605 nm nachverfolgt. Das Experiment wurde dann mit Ethylviologen wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-33 dargestellt.

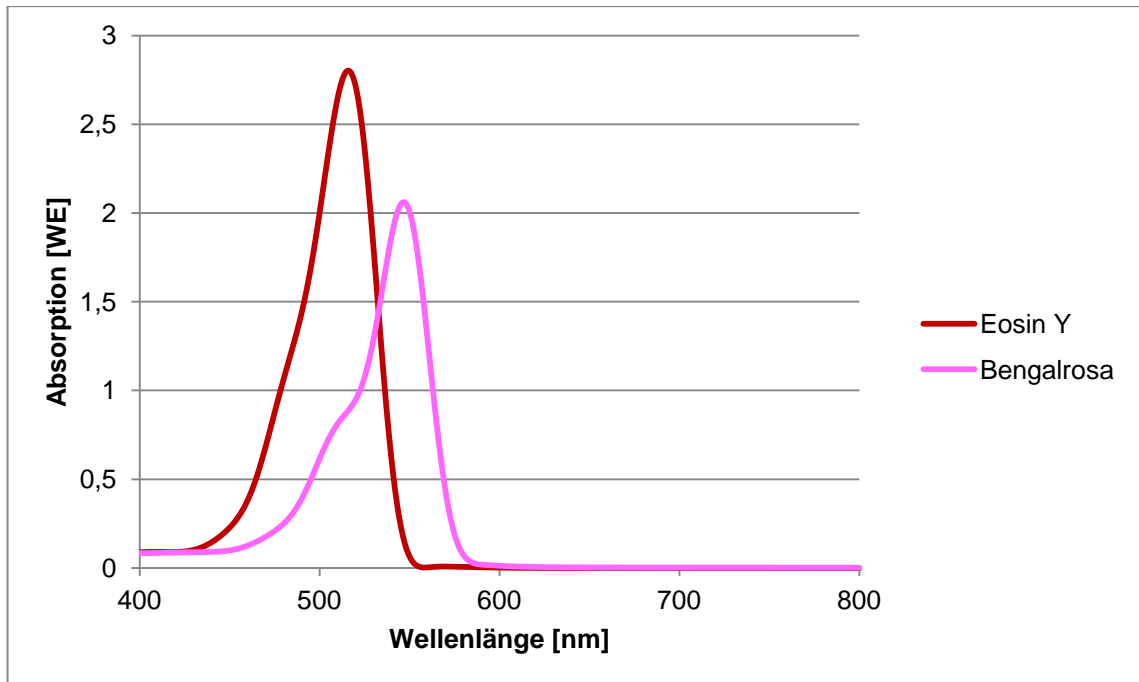


Abbildung 5-32: UV-/Vis-Spektren von Eosin Y und Bengalrosa in wässriger Lösung

Auch hier stellte sich nach ca. 6 Minuten Belichtungszeit ein Gleichgewicht ein. Zwischen den beiden verwendeten Viologen ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen.

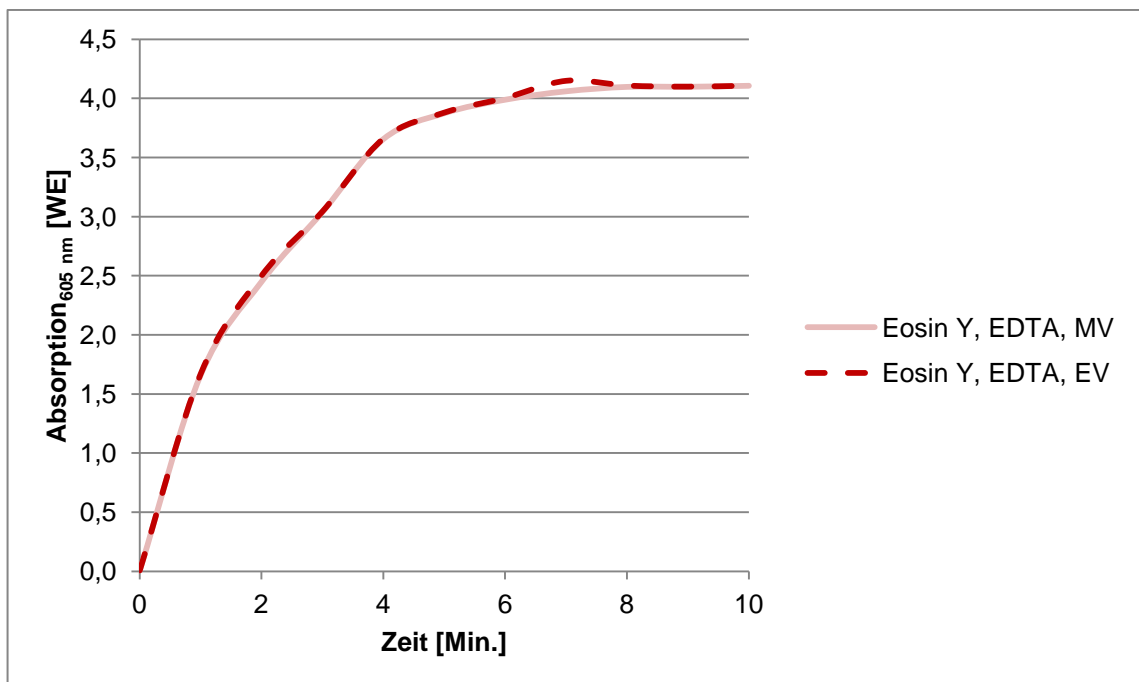


Abbildung 5-33: : Änderung der Intensität der Absorption bei 605 nm während der Belichtung von Eosin Y mit EDTA und Methyl- bzw. Ethylviologen in Wasser und Methanol (1:1)

Bei Einsatz von Bengalrosa war auch nach einer Bestrahlungszeit von 60 Minuten keine Farbänderung der Lösung zu beobachten. Die Intensität der Absorption bei 605 nm

änderte sich innerhalb dieses Zeitraumes nur minimal. Die Belichtung wurde dann abgebrochen.

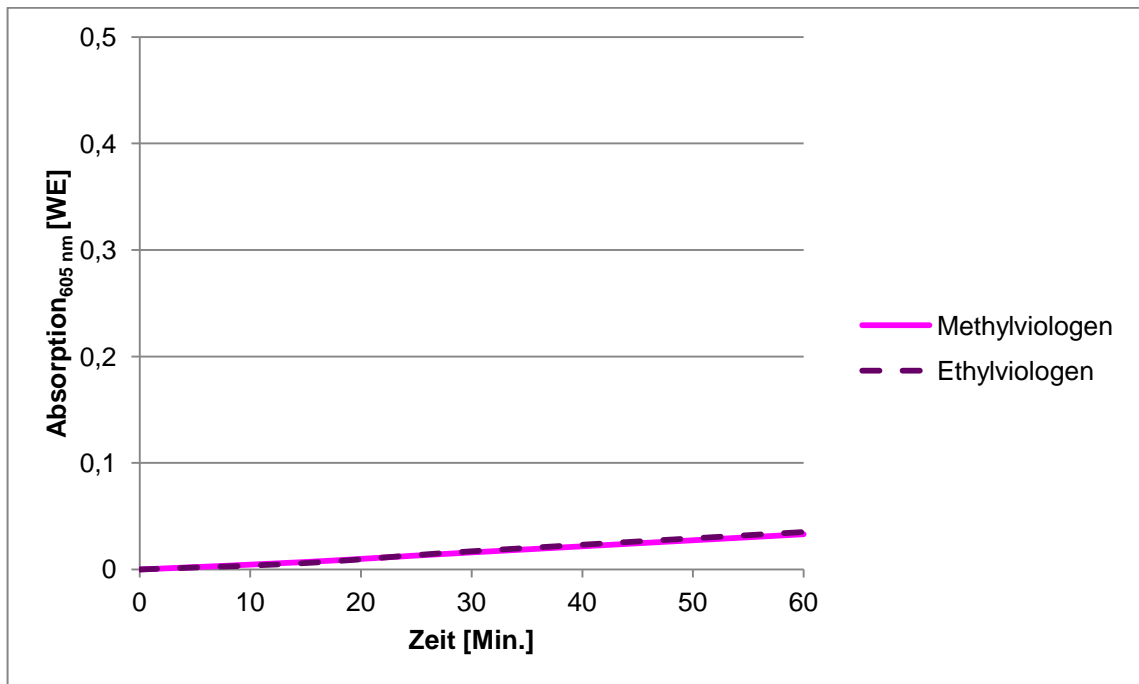


Abbildung 5-34: Änderung der Intensität der Absorption bei 605 nm während Belichtung von Bengalrosa, EDTA und Methyl- bzw. Ethylviologen in einer wässrigen Lösung mit 5 Vol.-% EtOH

Eine Belichtung von Ethylviologen mit Bengalrosa und EDTA lieferte keine davon abweichenden Ergebnisse. Da die untersuchten Xanthenfarbstoffe nur in Anwesenheit von Ethanol bzw. Methanol bei der photokatalytischen Umsetzung des Viologens wirksam waren, sind die Acridinfarbstoffe für die Ziele dieser Arbeit die geeigneteren Photokatalysatoren.

5.5 Opferdonatoren

Um die Wirksamkeit unterschiedlicher Opferdonatoren im System aus Photokatalysator, Viologen und Opferdonor zu testen, wurden zwei Messreihen angefertigt. In der ersten Messreihe wurde Methylviologen verwendet und in der zweiten Reihe Ethylviologen. Die getesteten Opferdonatoren lassen sich in drei Gruppen unterteilen:

- 1) Stickstoffhaltige Verbindungen
- 2) Schwefelhaltige Verbindungen
- 3) CHO-Verbindungen

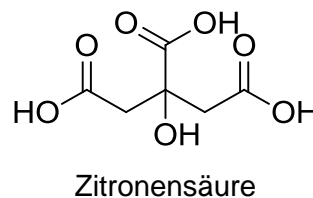
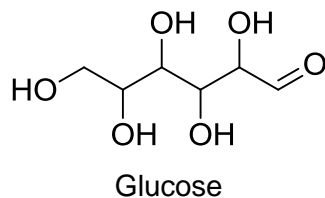
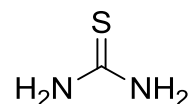
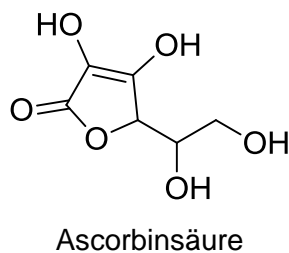
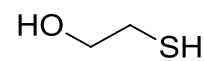
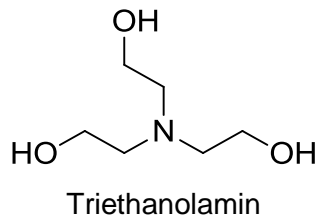
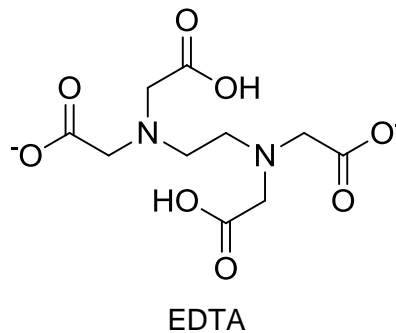
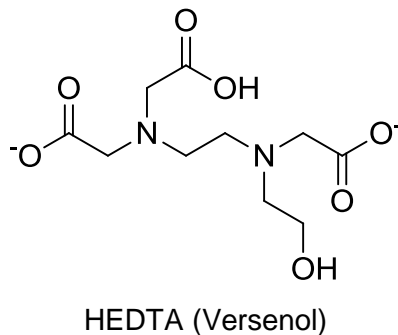


Abbildung 5-35: Verwendete Opferdonatoren

Um den Reaktionsverlauf zu verfolgen, wurde mithilfe des UV-/Vis-Spektrometers die Absorption bei 605 nm gemessen. Die Lösung wurde jeweils eine Minute mit einer blauen Glasfaser-LED bestrahlt. Um die Lösung vom Sauerstoff der Umgebungsluft

abzuschirmen, wurde die Küvette bis zum Rand gefüllt und mit einem Deckel verschlossen. Für die Bestrahlung wurde die Glasfaser-LED in den Innenraum des Photometers eingebracht. Nach der Bestrahlung wurde die LED ausgeschaltet, aus dem Strahlengang des Photometers entfernt und sofort die Absorption gemessen. So konnte die Absorption der Lösung in der Küvette ohne Erschütterung, durch die wieder Sauerstoff in die Lösung eingebracht werden könnte, gemessen werden. Die Messergebnisse sind in Abbildung 5-36 (für Methylviologen) und Abbildung 5-37 (für Ethylviologen) grafisch dargestellt.

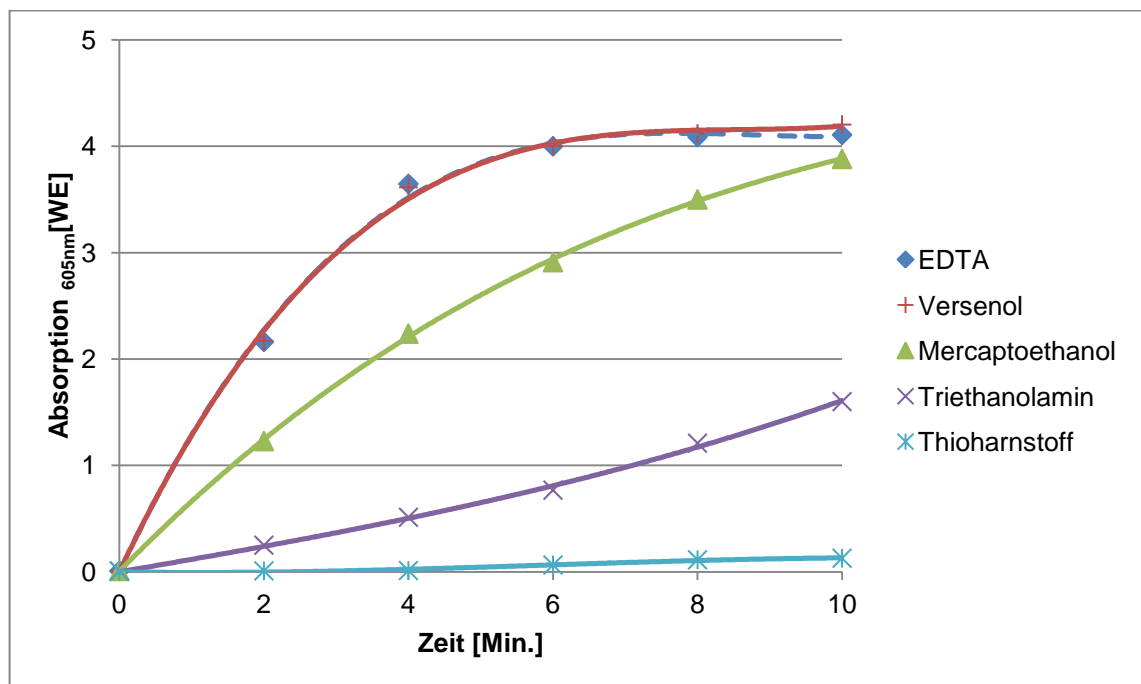


Abbildung 5-36: Änderung der Intensität der Absorption bei 605 nm während der Bestrahlung von Methylviologen und Proflavin mit verschiedenen Opferdonatoren

Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass für die photokatalytische Reduktion von Methylviologen unter den gegebenen Umständen EDTA und Versenol die effektivsten Opferdonatoren sind. Im Falle des Triethanolamins kann zwar auch die Bildung des farbigen Radikals beobachtet werden, aber nach 10 Minuten Bestrahlung konnte nur eine geringe Absorption gemessen werden, welche deutlich kleiner ist als bei der Bestrahlung einer entsprechenden Lösung mit EDTA. Die Bestrahlung mit Thioharnstoff liefert nur eine minimale Bildung des Radikals und Ascorbinsäure, Glucose und Zitronensäure liefern überhaupt keinen Umsatz. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Krasna [33] überein.

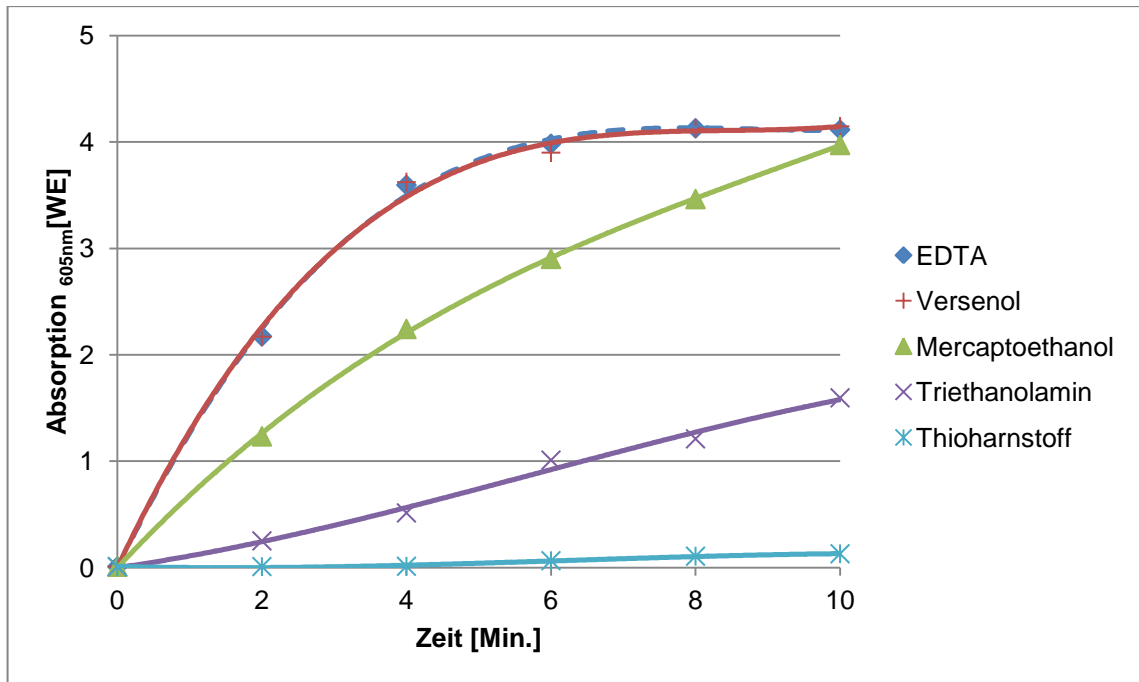


Abbildung 5-37: Änderung der Intensität der Absorption bei 605 nm während der Bestrahlung von Ethylviologen und Proflavin mit verschiedenen Opferdonatoren

Die Wiederholung der Messreihe mit Ethylviologen liefert ähnliche Ergebnisse. Wieder zeigt sich, dass EDTA der effektivste Opferdonor ist, gefolgt von Versenol und Mercaptoethanol. Triethanol lieferte eine mittlere Umsetzung zum Radikal. Im Gegensatz zu der Bestrahlung mit Methylviologen konnte bei der Bestrahlung von Proflavin, Ethylviologen und Thioharnstoff keine Radikal-Bildung gemessen werden und auch Ascorbinsäure, Glucose und Zitronensäure liefern keinen Umsatz.

5.6 Anorganische Photokatalysatoren

Neben den organischen Photokatalysatoren ist auch der Einsatz von anorganischen Photokatalysatoren denkbar. Da im Arbeitskreis schon seit langem mit dem Photokatalysator Titandioxid gearbeitet wurde, lag der Einsatz nahe. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse dazu dargestellt. Außerdem wurde zusätzlich noch ein weiterer photokatalytisch aktiver Halbleiter getestet: das Zinkoxid.

5.6.1 Titandioxid

Da Titandioxid Licht im UV-Bereich absorbiert, diente hier eine High-Power-UV-LED ($\lambda = 365 \text{ nm}$) als Lichtquelle. Das Titandioxid (Hombikat 100) wurde zu einer Lösung aus EDTA und Methylviologen bzw. Ethylviologen gegeben und 3 Minuten bestrahlt. Eine Untersuchung mithilfe der UV-/Vis-Spektroskopie konnte nicht durchgeführt werden.

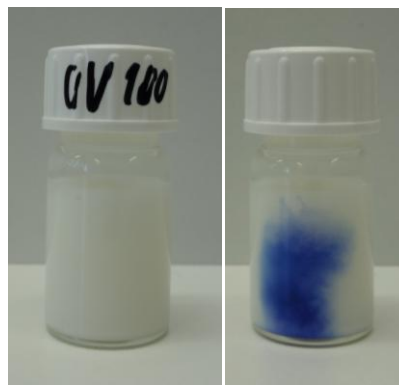


Abbildung 5-38: Unbestrahlte (links) und bestrahlte (rechts) Suspension aus Titandioxid, EDTA und Ethylviologen

Sowohl die Suspension mit Ethylviologen als auch die Suspension mit Methylviologen färbte sich blau. Diese Färbung war jedoch lokal begrenzt und trat nur dort auf, wo das UV-Licht direkt auf die Suspension auftrat.

Als nächstes wurde anstelle des Feststoffes eine stabilisierte Nano-Suspension (Hombikat XXS) von Titandioxid verwendet. Diese Suspension wurde zu der Reaktionslösung aus Ethylviologen und EDTA gegeben. Bei der Zugabe des Photokatalysators bildete sich jedoch keine Suspension, sondern das Titandioxid wurde durch den starken Komplexbildner EDTA ausgefällt und es bildete sich ein Feststoff am Boden. Weitere Versuche wurden nicht durchgeführt. Anstelle des EDTA kann jedoch Triethanolamin (kurz TEOA) verwendet werden, welches ebenfalls ein gut untersuchter Opferdonor ist [33]. Zu einer wässrigen Lösung aus TEOA, Ethylviologen wurde die Titandioxid-Nanosuspension gegeben und es bildete sich eine trübe, milchig-weiße

Suspension. Bei Bestrahlung mit UV-Licht färbt sich die Suspension wie erwartet blau (vgl. Abbildung 5-39). Bei Schütteln färbt sich die Suspension wieder weiß.

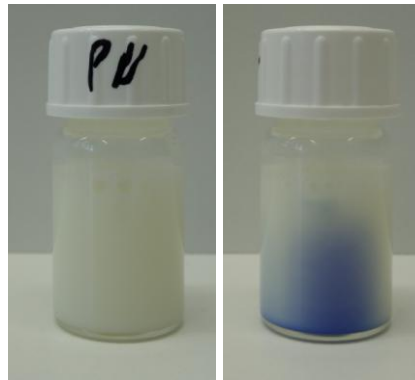


Abbildung 5-39: Unbestrahlte (links) und bestrahlte (rechts) Suspension aus Titandioxid, EDTA und Ethylviologen

Das Experiment wurde auch mit Methylviologen durchgeführt, wobei sich die gleichen Ergebnisse fanden. Eine Untersuchung mithilfe von UV-/Vis-Spektroskopie war in beiden Fällen nicht möglich.

5.6.2 Zinkoxid

Auch die Bestrahlung einer Suspension aus Zinkoxid, EDTA und Ethylviologen bzw. Methylviologen lieferte eine Blaufärbung. Der Reaktionsverlauf ließ sich auch hier nicht mithilfe von UV-/Vis-Spektroskopie verfolgen.

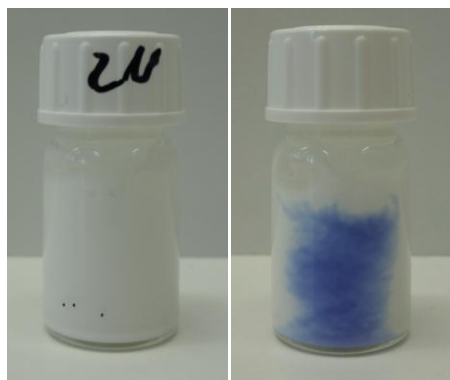


Abbildung 5-40: Unbestrahlte (links) und bestrahlte (rechts) Suspension aus Zinkoxid, EDTA und Ethylviologen

5.7 Zellanordnungen zur Konversion und Speicherung von Solarenergie

Für die vorliegende Arbeit wurden drei verschiedene Zellanordnungen zur Konversion und Speicherung von Solarenergie untersucht. Als Photokatalysatoren wurden aufgrund der in Kapitel 5.4 vorgestellten Ergebnisse die Farbstoffe Proflavin und Acridinorange verwendet. Als Opferdonatoren wurden ausgehend von den Ergebnissen aus Kapitel 5.5 EDTA, Versenol und Triethanolamin verwendet.

5.7.1 Photogalvanische Zellen

Als erstes wurde eine photogalvanische Zelle mithilfe eines U-Rohrs mit Fritte aufgebaut. Dazu wurden in zwei Gummistopfen Platinelektroden eingebracht und eine Seite des U-Rohrs mit Alufolie umwickelt. 35 mL der Reaktionslösung aus Photokatalysator, Opferdonor und Viologen wurden in die beiden Schenkel des U-Rohrs gefüllt und daraufhin wurden diese mit den Gummistopfen und den Elektroden verschlossen. An die Elektroden wurde ein Multimeter angeschlossen.

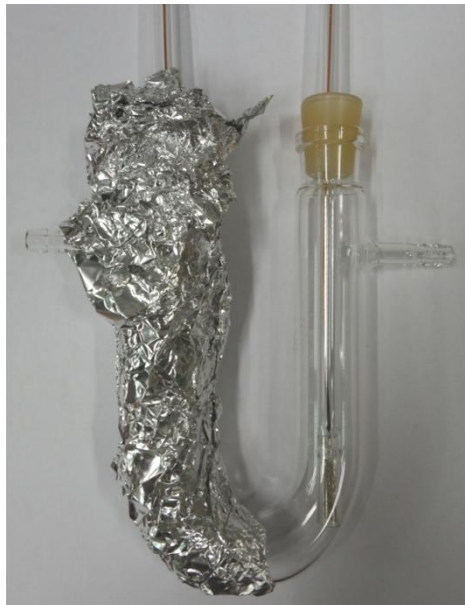


Abbildung 5-41: U-Rohr mit Fritte als photogalvanische Zelle

Die Lösung wurde dann 20 Minuten mit Stickstoff gespült und im Anschluss daran mit einer Halogenlampe für 20 Minuten bestrahlt. Um herauszufinden, ob die Apparatur dicht ist und im Laufe der Bestrahlung nicht wieder Sauerstoff in die Lösung diffundiert, wurde in einem Vorversuch die Lösung 5 Minuten bestrahlt und die Spannung für 30 Minuten alle 5 Minuten gemessen. Die Lösung wurde während der Bestrahlung gerührt. Das

Ergebnis ist in Abbildung 5-42 grafisch dargestellt. Über einen Zeitraum von 25 Minuten blieb die Spannung nach der Bestrahlung nahezu konstant.

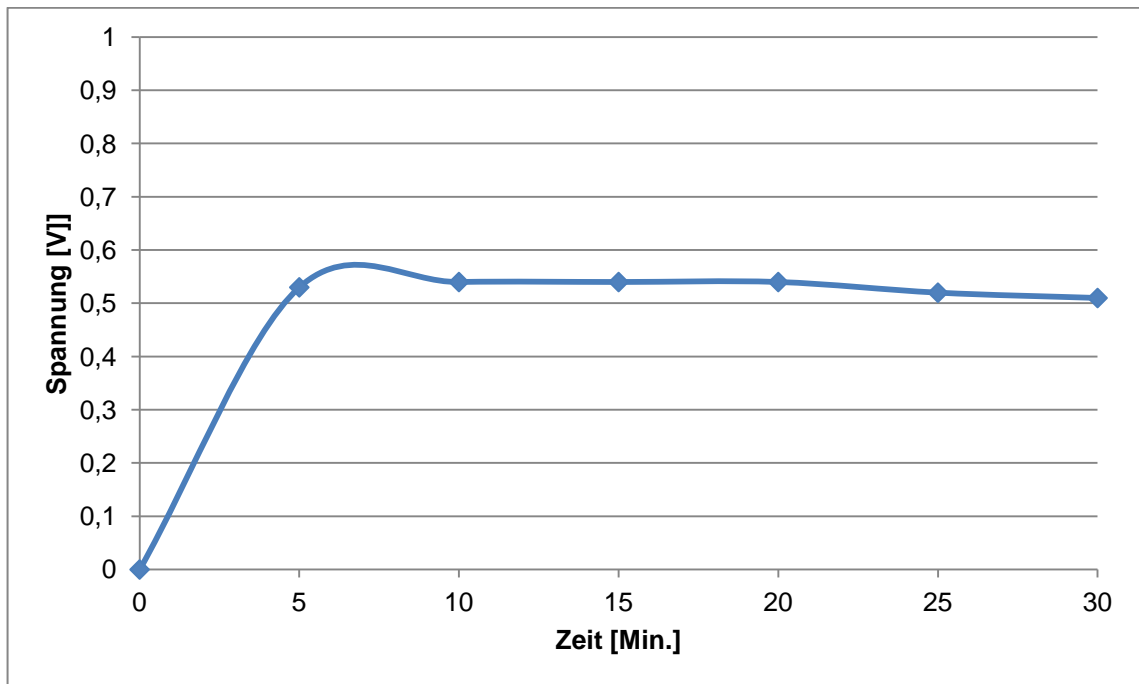


Abbildung 5-42: Verlauf der Spannung bei der Belichtung einer Lösung aus Proflavin, Ethylviologen und EDTA in einer photogalvanischen Zelle im U-Rohr mit Fritte

Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Apparatur dicht ist und kein Sauerstoff von außen in den Reaktionsraum diffundiert. Im Anschluss wurden mehrere Messungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die gemessenen Werte nicht reproduzierbar waren und die für die Spannung gemessenen Endwerte stark schwankten (vgl. Tabelle 5-5). Diese stark voneinander abweichenden Werte lassen sich darauf zurückführen, dass die Lösung auf beiden Seiten der Fritte nicht gleichmäßig gerührt werden konnte. Der Versuchsaufbau wurde deshalb verworfen.

Tabelle 5-5: Gemessene Werte bei der Bestrahlung von Ethylviologen, Proflavin und EDTA in der photogalvanischen Zelle im U-Rohr

1. Messung		2. Messung		3. Messung	
Stromstärke [μA]	Spannung [V]	Stromstärke [μA]	Spannung [V]	Stromstärke [μA]	Spannung [V]
---	0,54	2,0	0,49	---	0,68

Im Anschluss wurde eine photogalvanische Zelle aus PVC und Plexiglas aufgebaut. Die Halbzelle aus Plexiglas enthält die Lösung, welche belichtet wird, während die Halbzelle aus PVC die Reaktionslösung vom Licht abschirmt. In jede Halbzelle können 190 mL der Lösung gefüllt werden.



Abbildung 5-43: Photogalvanische Zelle aus PVC und Plexiglas

Als Salzbrücke dient hier ein Stück Silikonschlauch mit einem Filterpapier. In den Deckeln der beiden Halbzellen befinden sich Aussparungen für die Platinelektroden und für den Schlauch, mit dessen Hilfe die Lösungen mit Stickstoff gespült werden. Der Deckel kann mit mehreren Schrauben und einer Dichtung verschlossen werden. Dann werden die beiden Halbzellen in einen Plexiglasbehälter gegeben, so dass sie fest stehen und nicht umkippen können. Die Lösung wird in die Halbzellen gefüllt und dann werden diese mit dem Deckel, in dem sich die Elektroden befinden, verschlossen. Die Lösung wird für 20 Minuten mit Stickstoff gespült und dann bestrahlt. Mithilfe einer Rührplatte kann die Lösung in beiden Halbzellen gerührt werden. Um zu überprüfen, ob der Aufbau dicht ist, wurde zunächst 5 Minuten mit einer Halogenlampe belichtet. Dann wurde die Apparatur 25 Minuten lang an der Umgebungsluft stehen gelassen. Währenddessen wurde die Spannung gemessen. Die Messergebnisse sind in Abbildung 5-44 dargestellt. Dieser Versuchsaufbau erwies sich ebenfalls als nicht geeignet, da sich die Reaktionslösung in der bestrahlten Halbzelle innerhalb von 30 Minuten deutlich entfärbte und die Spannung stetig absank. Es muss also davon ausgegangen werden, dass wieder Sauerstoff in die Lösung diffundiert ist. Dieser Versuchsaufbau wurde daraufhin ebenfalls nicht weiter untersucht.

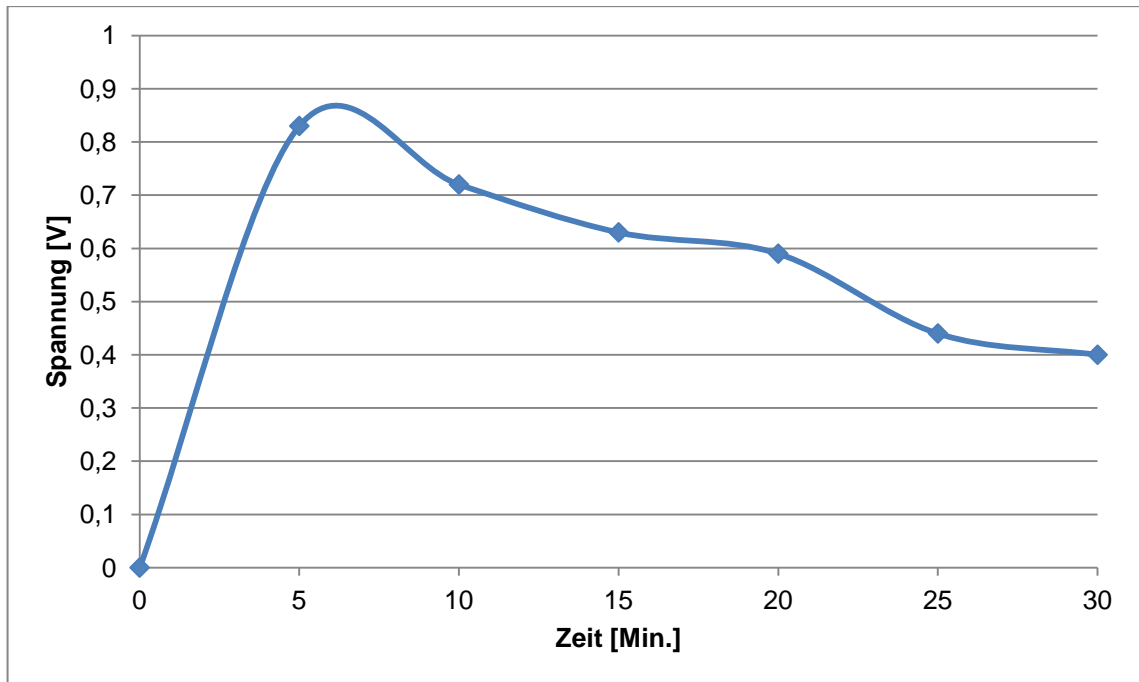


Abbildung 5-44: Verlauf der Spannung bei der Belichtung einer Lösung aus Proflavin, Ethylviologen und EDTA in einer photogalvanischen Zelle aus Plexiglas und PVC

Abschließend wurde ein dritter Aufbau untersucht. Hier bestehen die beiden Halbzellen aus Glasflaschen mit seitlichem Ansatz, welche über ein Gasrohr mit einer Fritte verbunden werden.

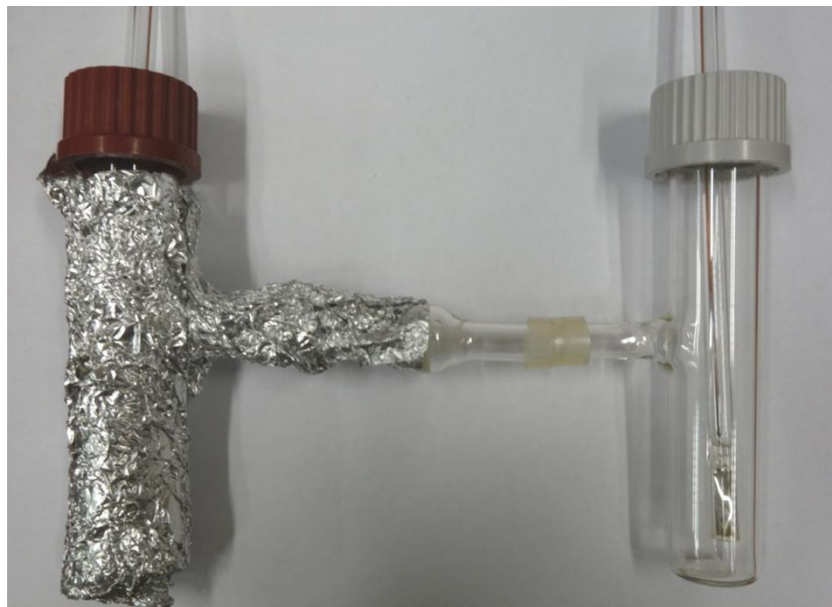


Abbildung 5-45: Photogalvanische Zelle aus Glasgeräten

Die eine Halbzelle wurde wieder mit Alufolie abgeschirmt. In die Dichtung der beiden Deckel wurde passgenau für die Platinelektroden ein Loch gestanzt. Um die Lösung mit Stickstoff spülen zu können, wurden jeweils zwei Kanülen (eine zum Anschluss der

Gasflasche und eine als Druckausgleich) verwendet. In jede Halbzelle können jeweils 65 mL Lösung gefüllt werden.

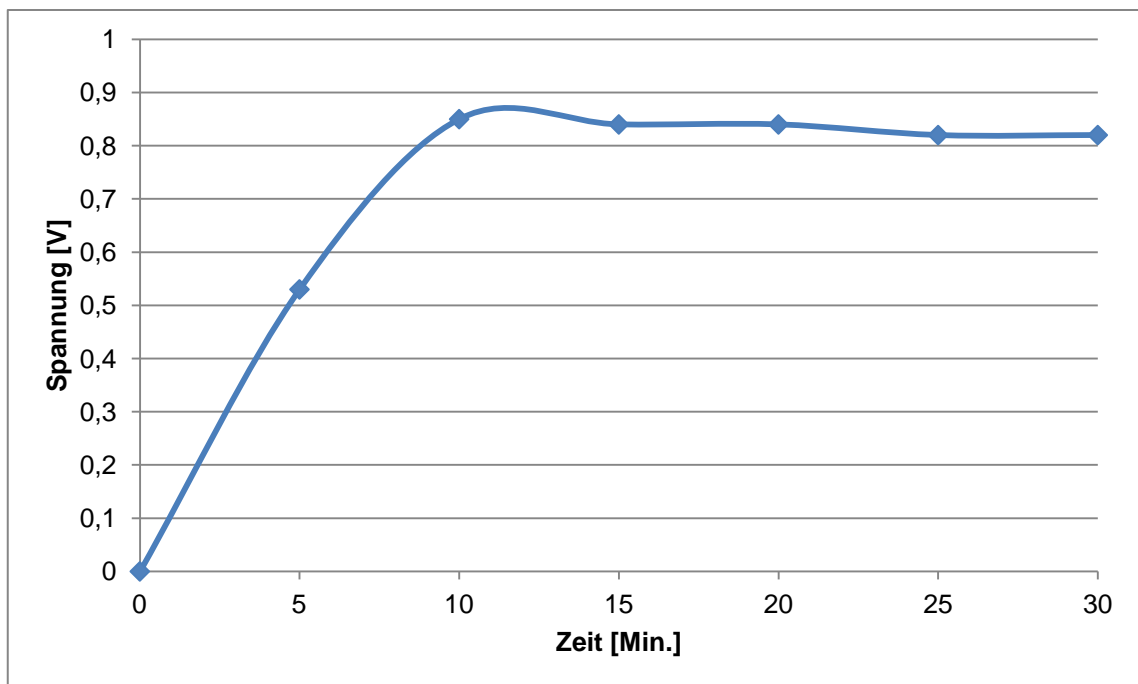


Abbildung 5-46: Verlauf der Spannung bei der Belichtung einer Lösung aus Proflavin, Ethylviologen und EDTA in einer photogalvanischen Zelle aus Glasflaschen mit seitlichem Ansatz

Durch den Einsatz von zwei Rührplatten wurde sichergestellt, dass die Lösung in beiden Halbzellen gleichmäßig gerührt werden konnte. Für die Belichtung wurde eine Halogenlampe verwendet. Um zu untersuchen, ob die Apparatur dicht ist und während der Bestrahlung keine Luft in den Reaktionsraum strömt, wurde eine Reaktionslösung aus Proflavin, EDTA und Ethylviologen für 5 Minuten bestrahlt und dann für weitere 25 Minuten stehen gelassen. Dabei wurde alle 5 Minuten die Spannung mithilfe eines Multimeters gemessen, das an die Platinelektroden angeschlossen wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-46 dargestellt. Die Spannung nimmt über den untersuchten Zeitraum hinweg nur minimal ab, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Apparatur dicht ist und kein Sauerstoff während der Messungen in die Lösung diffundieren kann. Deshalb wurden im Anschluss an dieses Experiment verschiedene Messreihen angesetzt. Diese sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst. Die dort aufgeführten Photokatalysatoren und Opferdonatoren wurden aufgrund der Ergebnisse aus den vorhergegangenen Untersuchungen ausgewählt. Die jeweiligen Reaktionslösungen wurden jeweils 20 Minuten mit Stickstoff gespült und dann unter Rühren in der Apparatur 30 Minuten mit einer starken Halogenlampe bestrahlt.

Tabelle 5-6: Messergebnisse für Stromstärke und Spannung für verschiedene Systeme aus Photokatalysator, Opferdonor und Viologen bei der Belichtung mit der Halogenlampe

Photokatalysator	Viologen	Opferdonor	Stromstärke [μA]	Spannung [V]
Proflavin	Methylviologen	EDTA	1,8	0,84
Acridinorange	Methylviologen	EDTA	1,7	0,83
Proflavin	Ethylviologen	EDTA	1,4	0,84
Acridinorange	Ethylviologen	EDTA	1,1	0,84
Proflavin	Methylviologen	Versenol	1,4	0,83
Acridinorange	Methylviologen	Versenol	1,9	0,83
Proflavin	Ethylviologen	Versenol	1,6	0,84
Acridinorange	Ethylviologen	Versenol	1,3	0,83
Proflavin	Methylviologen	Triethanolamin	--	0,81
Acridinorange	Methylviologen	Triethanolamin	--	0,80
Proflavin	Ethylviologen	Triethanolamin	--	0,81
Acridinorange	Ethylviologen	Triethanolamin	--	0,81

Es zeigt sich deutlich, dass unter den gewählten Bedingungen die Viologene Ethylviologen und Methylviologen analog verwendet werden können. Auch die Opferdonatoren EDTA und Versenol liefern Spannungswerte, die nicht voneinander abweichen. Das Triethanolamin liefert unter den vorliegenden Bedingungen ebenfalls Spannungswerte im gleichen Bereich, da die Belichtungszeit ausreichend lang gewählt wurde.

5.7.2 Photogalvanische Zellen im Microscale-Bereich

Im Gegensatz zu den oben untersuchten Aufbauten sind die in diesem Abschnitt beschriebenen und untersuchten photogalvanischen Elemente nur dazu gedacht, das Prinzip der Konversion und Speicherung von Solarenergie mithilfe des Systems aus Photokatalysator, Opferdonor und Viologen zu demonstrieren. Daraus ergeben sich für die Erforschung dieser Aufbauten andere Schwerpunkte. Erste Versuche wurden mit der von Posala [83] entwickelten Zelle durchgeführt. Hier dienen Platinelektroden als Elektroden. Die Halbzellen bestehen aus Schnapdeckelgläschen, in deren Deckel Löcher für die Elektroden geschnitten wurden. Als Salzbrücke dient ein mit der Reaktionslösung getränktes Filterpapier (vgl. Abbildung 5-47). Die Bestrahlung erfolgt mit der Halogenlampe eines Diaprojektors.



Abbildung 5-47: Miniatur-Aufbau nach Posala [83]

Zunächst wurde versucht, die Ergebnisse von Nietz [84] und Posala [83] zu reproduzieren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-48 gezeigt. Die Apparatur wurde dazu zunächst, wie in der Abbildung oben gezeigt, aufgebaut. Im Anschluss daran wurde die Lösung sechs Minuten lang mit dem Diaprojektor aus 10 cm Entfernung bestrahlt. Schließlich wurde die Lösung drei Minuten lang mit Luft gespült. Die Abfolge aus Bestrahlen und Spülen mit Luft stellt einen Zyklus dar. Es wurden zunächst zwei Zyklen durchlaufen und zum Abschluss die Lösung zwar bestrahlt, jedoch nicht mit Luft gespült. Innerhalb dieser Zeit sollte die Spannung nahezu konstant bleiben, um zeigen zu können, dass in dem vorliegenden System die Energie des eingestrahnten Lichts in chemische Energie umgewandelt wird und in dieser Form auch gespeichert werden kann.

In Übereinstimmung mit den vorhergegangenen Arbeiten konnten Spannungswerte im Bereich von 750 mV gemessen werden. Gleichzeitig wurde an Stelle von Methylviologen auch Ethylviologen in dem Miniatur-Aufbau eingesetzt. Bei beiden Substanzen steigt bei

Beginn der Bestrahlung die Spannung auf ca. 750 mV an. Wird die Lösung mit Luft gespült, fällt die Spannung wieder ab. Bei einer erneuten Bestrahlung der Lösung steigt die Spannung wieder an und fällt dann bei Spülen der Lösung mit Luft erneut ab. Wird die Lösung nicht sofort im Anschluss an die Bestrahlung gespült, so bleibt die Spannung wie gewünscht über einen längeren Zeitraum fast konstant. Es ist kein Unterschied zwischen Methyl- und Ethylviologen zu erkennen.

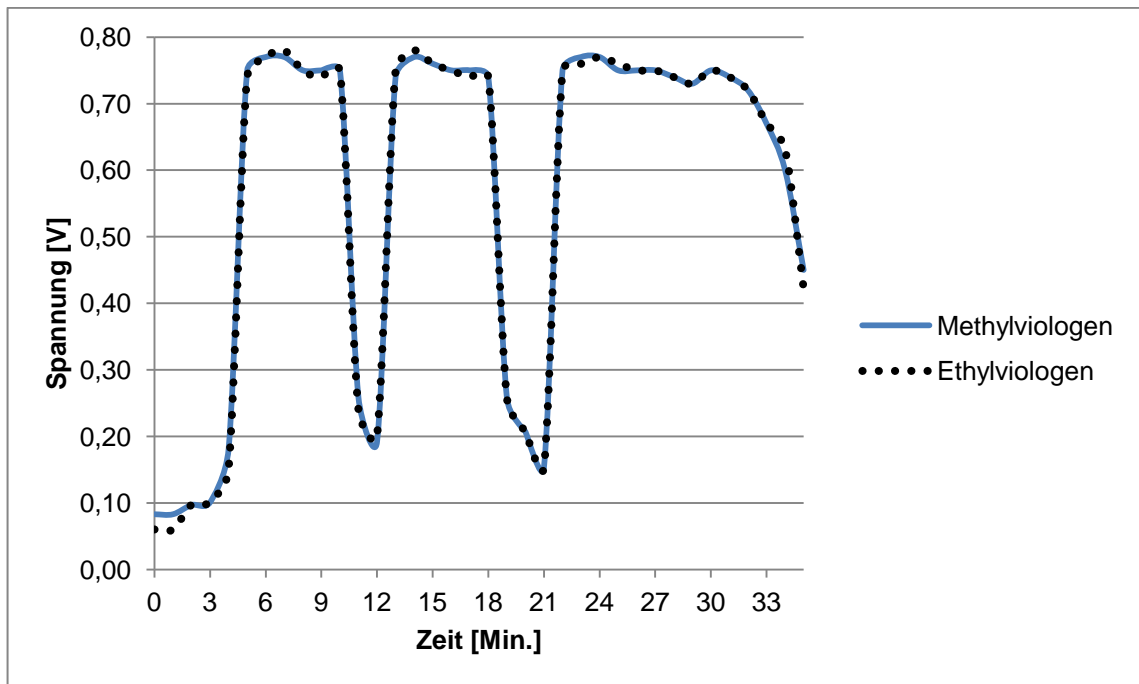


Abbildung 5-48: Spannungsverlauf bei der Belichtung des Miniatur-Aufbaus

Ethylviologen ist also für den Einsatz im Schulexperiment besser geeignet als Methylviologen, da alle Versuche mit Ethylviologen durchgeführt werden können, ohne dass die Prägnanz der Beobachtungen verändert wird und das Ethylviologen im Gegensatz zum Methylviologen nicht gesundheitsschädlich ist.

Der Miniaturaufbau der photogalvanischen Zelle wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht und weiterentwickelt und so für den Einsatz in der Schule optimiert. Verschiedene Parameter des Miniatur-Aufbaus (vgl. Abbildung 5-47) bedürfen einer besseren Lösung:

1) Abschirmung der nicht bestrahlten Halbzelle

Die abgedunkelte Zelle ist vollständig mit Pappe umwickelt, so dass sie vom Beobachter nicht einzusehen ist. Sie wird damit zur „Blackbox“. Vorgänge in dieser Halbzelle können nicht beobachtet werden.

2) Die Salzbrücke

Als Salzbrücke dient ein mit der Reaktionslösung getränktes Filterpapier. Dieses muss von den Schülerinnen und Schülern mit den Händen angefasst werden. Darüber hinaus trocknet es an der Umgebungsluft leicht aus, so dass ein Spannungseinbruch zu beobachten ist.

3) Die Elektroden

Die Platinelektroden sind teuer und nicht an jeder Schule vorhanden. Außerdem sind die Elektroden schwer und lang und müssen, wie in Abbildung 5-47 zu sehen ist, mithilfe eines Stativs fixiert werden. In der Masterarbeit von Nietz [84] wurden stattdessen Rasierscherblätter verwendet. Diese sind zwar günstiger in der Anschaffung und leichter, aber nicht einfach zugänglich.

4) Neue Lichtquellen

Als Lichtquelle diente bisher ein Diaprojektor mit einer starken Halogenlampe. Dieser ist sehr gut geeignet, da er eine hohe Lichtintensität aufweist [84]. Er ist jedoch sperrig und wird im Betrieb sehr heiß. Darüber hinaus sind Diaprojektoren in Schulen nur noch selten zu finden.

Abschirmung der nicht bestrahlten Halbzelle

Für die Abschirmung der Halbzelle wurde nur ein kleines Stück Pappe gewählt, dass an beiden Seiten über die Breite der Gläschen hinausragt. Fixiert werden die beiden Schnappdeckelgläschen mit einem Gummiband. So kann die Lösung in beiden Halbzellen beobachtet werden. Analog zu der oben durchgeführten Messung wurden wieder zwei Zyklen aus Bestrahlen und Spülen mit Luft durchgeführt. Ein dritter Zyklus wurde begonnen, aber nicht mit dem Spülen von Luft abgeschlossen. Das Stück Pappe reicht aus, um die nicht zu bestrahlende Halbzelle vollständig abzuschirmen, da der Verlauf des

Spannungsaufbaus bzw. Spannungsabbaus sich nicht von dem der vollständig abgeschirmten Zelle unterscheidet.

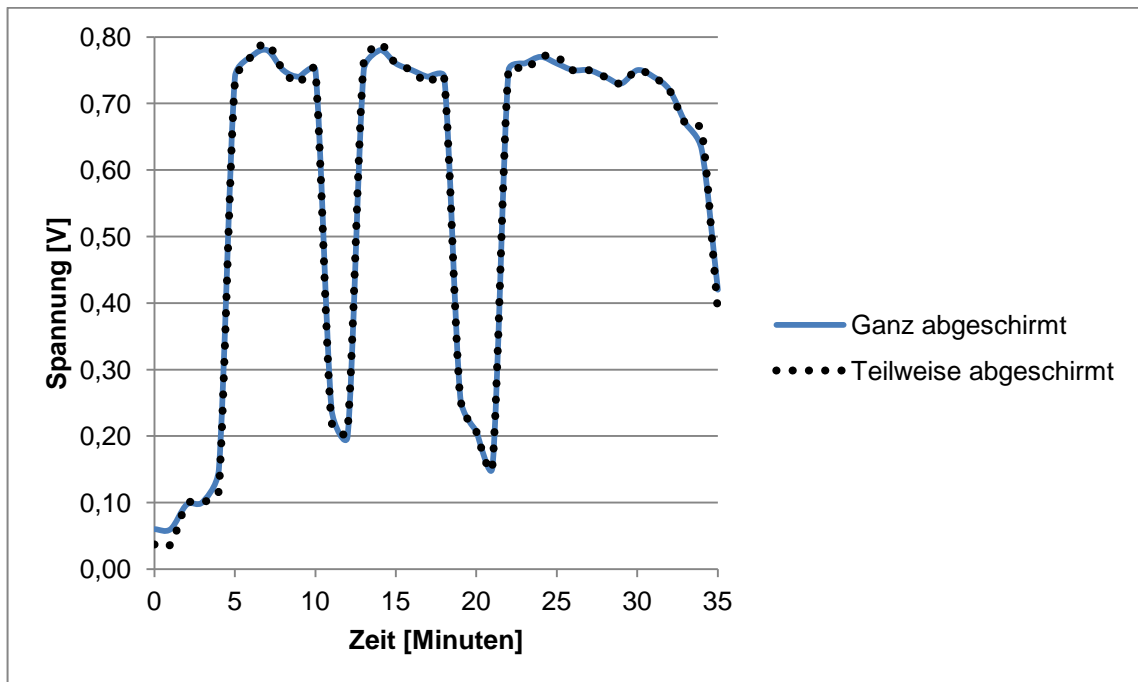


Abbildung 5-49: Spannungsverlauf bei der Belichtung des Miniatur-Aufbaus bei unterschiedlichen Methoden zu Abschirmung der nicht zu bestrahlenden Halbzelle

Die Salzbrücke

Als nächstes wurde die Salzbrücke überarbeitet. Der Einsatz von Filterpapier erschien unerlässlich, da alle weiteren Alternativen wie eine Glasfritte oder eine Membran z.B. aus Nafion eine vollständige Überarbeitung der Materialien der beiden Halbzellen mit sich führen würden. Da der Versuchsaufbau aber möglichst einfach gehalten werden sollte, sollte das Filterpapier beibehalten werden. Allerdings muss es in jedem Fall vor dem Austrocknen geschützt werden, da die intensive Bestrahlung mit dem Diaprojektor im Verlauf von vielen Zyklen das Filterpapier austrocknet. In Abbildung 5-50 ist der Spannungsverlauf innerhalb mehrerer Zyklen von Bestrahlen und Spülen mit Luft gezeigt. Nach dem siebten Zyklus wurde die Salzbrücke wieder mit einigen Millilitern Lösung getränkt. Dadurch erreichte die Spannung in der darauffolgenden Bestrahlung wieder deutlich höhere Werte. Als neue Salzbrücke wurde daraufhin das Filterpapier in ein dünnes Stück Silikonschlauch gesteckt (vgl. Abbildung 5-56). Wird das Filterpapier anstatt mit der Reaktionslösung mit einer 0,1 molaren Kaliumnitratlösung getränkt, lassen um bis zu 50 mV höhere Werte für die Spannung messen.

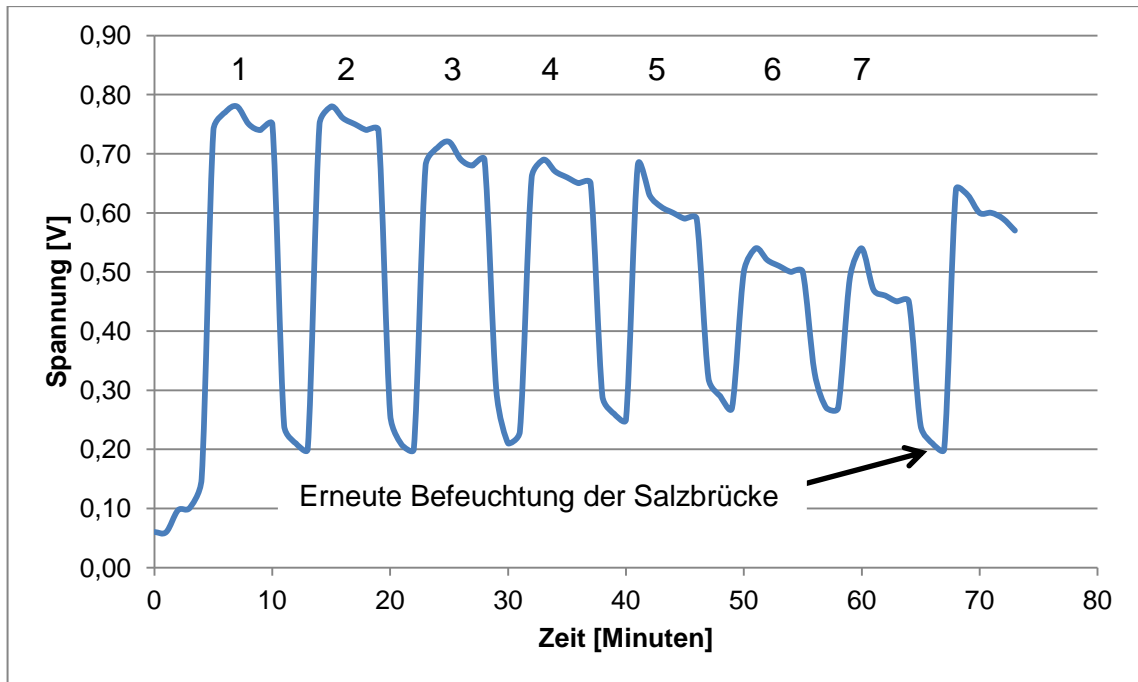


Abbildung 5-50: Spannungsverlauf bei der Belichtung des Miniatur-Aufbaus im Verlauf von sieben Zyklen und nach erneutem befeuchten der Salzbrücke

Die Elektroden

Danach wurden verschiedene Elektroden getestet. Dabei wurden nur Metalle in betracht gezogen, deren Redoxpotenziale über dem des Ethylviologens liegen. Dann wurden Alltagsgegenstände gesucht, die aus dem entsprechenden Material sind. Die bei der Verwendung der verschiedenen Materialien gemessenen Spannungswerte sind in Tabelle 5-7 zusammengefasst. Der Nickelschweißdraht und die Bleistiftmine liefern die höchsten Spannungswerte.

Tabelle 5-7: Maximale Spannungswerte bei Verwendung verschiedene Elektrodenmaterialien

Metall	Elektrodenmaterial	Spannung _{Max} [mV]
Nickel	Schweißdraht	650
Kupfer	Nagel	500
Kohlenstoff	Bleistiftmine	650
Edelstahl	Schraube	600

Von der Bleistiftmine lösten sich jedoch kleine Partikel ab, die sich als grauer Feststoff auf dem Boden ablagerten. Außerdem zeigte sich, dass beim Einsatz der Bleistiftminen als Elektroden im Verlauf von mehreren Zyklen die Spannung durch Spülen der Lösung mit Luft nicht wieder gesenkt werden konnte. Da das Graphit große Poren hat, diffundieren

die Moleküle aus der Lösung in diese Poren und erzeugen so einen künstlichen Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Halbzellen. Dieser Effekt verschwand, wenn die Bleistiftminen nach jedem Gebrauch mit viel destilliertem Wasser gespült wurden.

Neue Lichtquellen

Zum Schluss wurde noch überprüft, ob statt des Diaprojektors eine andere Lichtquelle verwendet werden kann. Das Proflavin zeigt eine Absorptionsbande im Bereich von 400 – 500 nm. Die Lichtquelle muss daher hauptsächlich Licht in diesem Bereich des elektromagnetischen Spektrums emittieren.

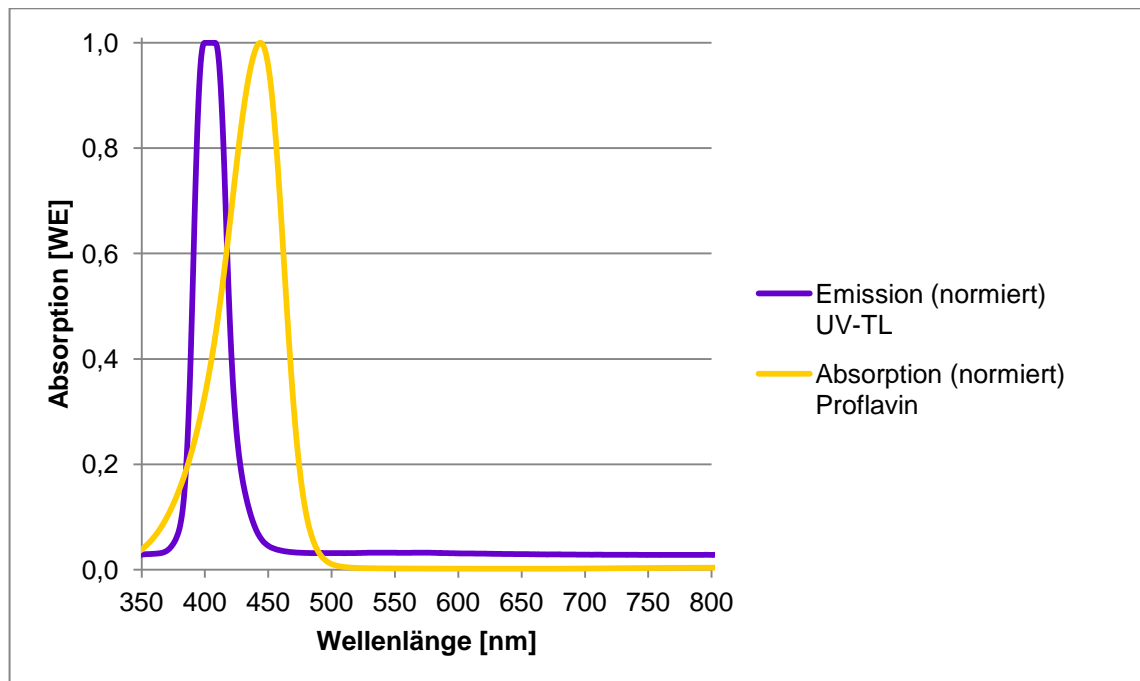


Abbildung 5-51: UV-/Vis-Spektrum (normiert) der Absorption von Proflavin in Wasser und Emissionsspektrum (normiert) der UV-LED-Taschenlampe ($\lambda_{\text{Max}} = 405 \text{ nm}$)

Die Wahl fiel deshalb auf eine UV-LED-Taschenlampe. Wie in der Abbildung oben zu erkennen ist, emittiert diese Licht im Bereich von 360 – 450 nm mit einem deutlichen Absorptionsmaximum bei ca. 405 nm. Somit ergibt sich eine Überschneidung der Emission der Taschenlampe und der Absorption des Proflavins. Wieder wurden zwei Zyklen aus Bestrahlen und Spülen mit Luft in dem Miniatur-Aufbau durchgeführt. Danach wurde die Lösung noch einmal bestrahlt und dann an der Luft stehen gelassen. In der einen Messung wurde, wie vorher auch, der Diaprojektor zur Bestrahlung verwendet, während in der anderen Messreihe die UV-Taschenlampe verwendet wurde.

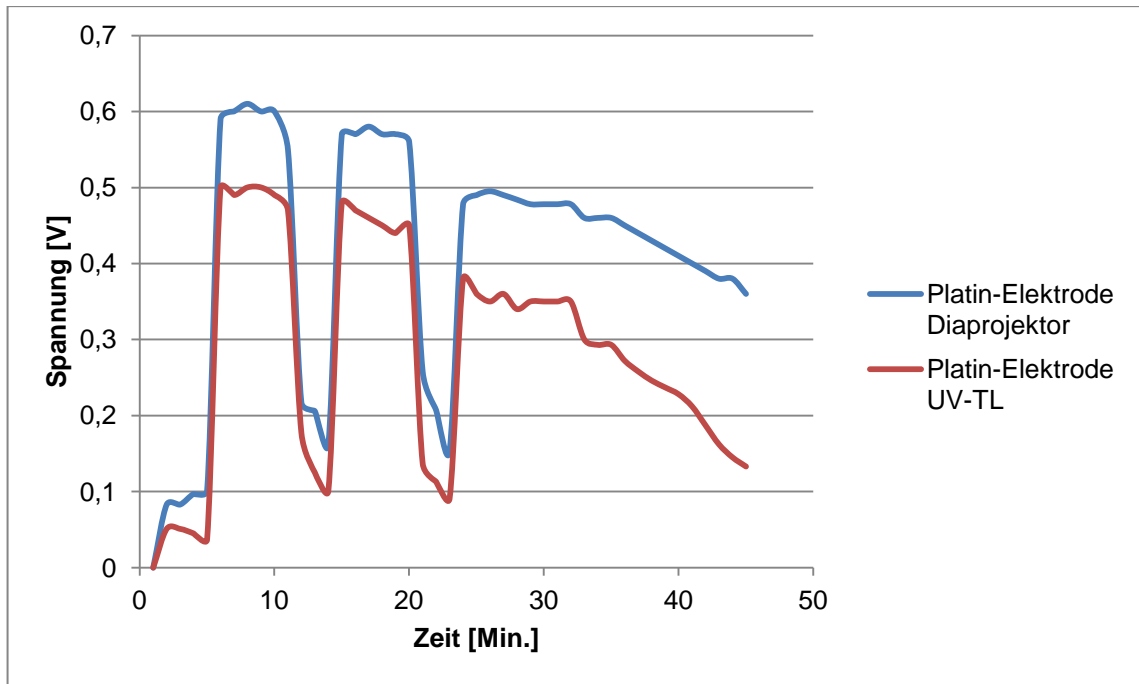


Abbildung 5-52: Spannungsverlauf bei der Belichtung des Miniatur-Aufbaus unter Verwendung verschiedener Lichtquellen

Die Ergebnisse sind in der oben gezeigten Abbildung dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei Einsatz der Taschenlampe niedrigere Spannungswerte gemessen wurden als bei der Bestrahlung mit dem Diaprojektor.

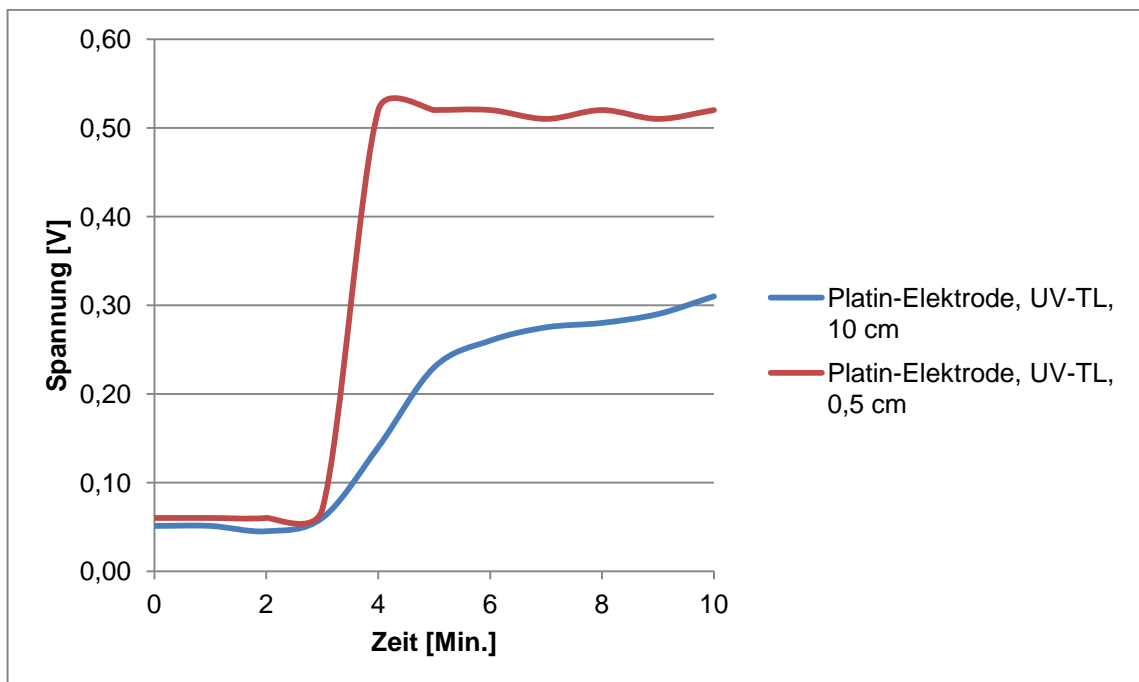


Abbildung 5-53: Spannungsverlauf bei der Belichtung des Miniatur-Aufbaus unter Verwendung einer UV-LED-Taschenlampe bei verschiedenen Abständen zur Apparatur

Außerdem fällt die Spannung nach Bestrahlung mit der Taschenlampe an der Luft deutlich schneller ab. Trotzdem ist der Effekt der Konversion von Solarenergie in chemische Energie gut zu erkennen. Um höhere Spannungswerte zu erreichen, könnte die Belichtungsdauer mit der UV-Taschenlampe erhöht werden oder der Abstand zwischen Lichtquelle und Reaktionslösung verringert werden. Abbildung 5-53 zeigt zwei Messreihen. In der ersten wurde die UV-Taschenlampe in einem Abstand von 10 cm zur photogalvanischen Zelle platziert. In der zweiten wurde die UV-Taschenlampe direkt vor der zu bestrahlenden Halbzelle aufgebaut. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei geringem Abstand zur Reaktionslösung nach Einschalten der Lichtquelle sehr schnell eine Spannung im Bereich von 500 mV erreicht wird. Ein großer Abstand zur Lichtquelle lässt die Spannung auch nach 10 Minuten Belichtung weiter ansteigen. Beim Einsatz der UV-LED-Taschenlampe ist es ohne weiteres möglich, die Lichtquelle direkt vor der Reaktionslösung zu platzieren, da nach einer Bestrahlungsdauer von 6 Minuten kein Anstieg der Temperatur in der Reaktionslösung gemessen werden konnte. Wird der Zellaufbau hingegen direkt vor den Diaprojektor gestellt, so konnte nach einer Belichtung von 6 Minuten ein Anstieg der Temperatur von bis zu 5°C gemessen werden.

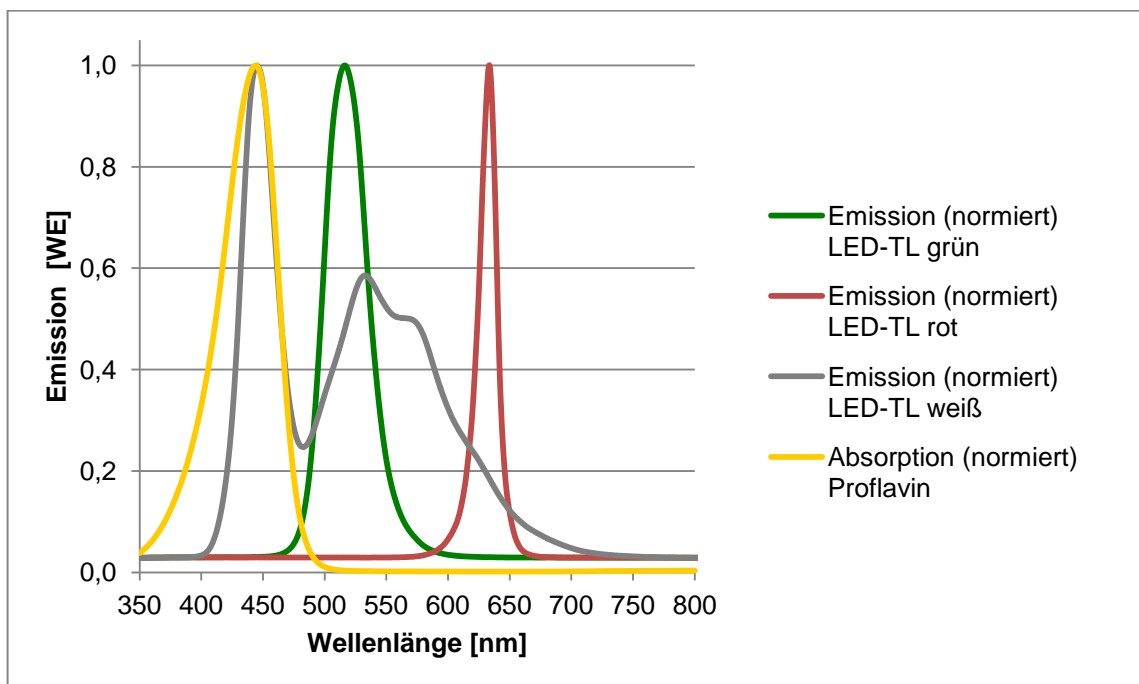


Abbildung 5-54: Emissionsspektren verschiedener LED-Taschenlampen

Neben der UV-LED-Taschenlampe wurden auch noch weitere LED-Taschenlampen untersucht. Ihre Emissionsspektren sind in Abbildung 5-54 gezeigt. Die Reaktion kann jedoch nur von einer Lichtquelle angetrieben werden, welche Licht emittiert, das der Photokatalysator absorbieren kann. Bei Bestrahlung mit dem Licht einer roten oder

grünen LED-Taschenlampe tritt keine Blaufärbung der Lösung ein. Das weiße Licht einer LED-Taschenlampe färbt die Lösung hingegen blau, da es sich aus verschiedenen Lichtfarben (u.a. blau) zusammensetzt. Eine weitere Lichtquelle, die gerade für Schulversuche von besonderem Interesse ist, ist die Sonne. Sollte diese scheinen, so kann sie ebenfalls zum Antrieb der Reaktion genutzt werden. Es reicht dafür auch, wenn das Gläschen z.B. auf die Fensterbank gestellt wird.



Abbildung 5-55: Reaktionslösung (links) und photogalvanische Zelle (rechts) auf der Fensterbank

In Abbildung 5-55 ist ein Schraubdeckelgläschen mit der Reaktionslösung am Fenster zu sehen. Soll der fertige Zellaufbau in der Sonne bestrahlt werden, so ist es nötig (wie in der Abbildung oben gezeigt) die eine Halbzelle mithilfe von Alufolie abzuschirmen.

Die Microscale low-cost Photogalvanische Zelle

Die überarbeitete und optimierte Zellanordnung für die Konversion und Speicherung von Lichtenergie im Schulversuch ist abschließend in der Abbildung unten gezeigt.



Abbildung 5-56: Microscale low-cost Apparatur

Als Halbzellen dienen wieder die Schnappdeckelgläsern mit einem Fassungsvermögen von 5 mL, da diese Menge an Lösung ausreicht, um die gewünschten Werte für die Spannung zu erzeugen. Sie sind durch ein Stück Karton voneinander abgeschirmt. Ein Schlauch mit eingelegtem Filterpapier dient als Salzbrücke und die Platinelektroden wurden durch günstige Edelstahlschrauben ersetzt. Als Lichtquelle dient nun die UV-Taschenlampe, welche direkt vor der zu bestrahlende Halbzelle platziert wird.

Sowohl in den Arbeiten von Nietz [84] als auch in denen von Posala [83] wurde ausführlich untersucht, inwiefern das Rühren der Lösung Einfluss auf den Aufbau der Spannung hat. Dies wurde auch in der überarbeiteten photogalvanischen Zelle untersucht. In Abbildung 5-57 ist der Spannungsverlauf von vier Messreihen gezeigt, wobei in der einen die Reaktionslösung gerührt wurde und in der zweiten nicht. Außerdem wurde in zwei der Messreihen die UV-Taschenlampe verwendet, während die zwei anderen Messungen unter Bestrahlung mit dem Diaprojektor durchgeführt wurden. Die Spannungswerte unterscheiden sich signifikant. Bei Verwendung des Diaprojektors ist es, wie unten zu sehen, von enormer Bedeutung, ob die Lösung gerührt wird oder nicht. Beim Einsatz der UV-LED-Taschenlampe fällt der Unterscheid in der maximal erreichten Spannung jedoch nur minimal anders aus. Die beiden Lichtquellen unterscheiden sich in ihrer Intensität. Durch die hohe Lichtintensität der Halogenlampe können mehr Photokatalysatorpartikel mit den eingestrahlteten Lichtquanten reagieren. Durch das Rühren der Lösung wird zusätzlich sichergestellt, dass alle Photokatalysatormoleküle mit

einem Lichtquant reagieren können. Bei einer geringen Intensität scheint das Rühren der Lösung deshalb nicht von Bedeutung zu sein, da auch ohne zusätzliches Rühren der Lösung die Photokatalysatormoleküle den Großteil der Photonen absorbieren.

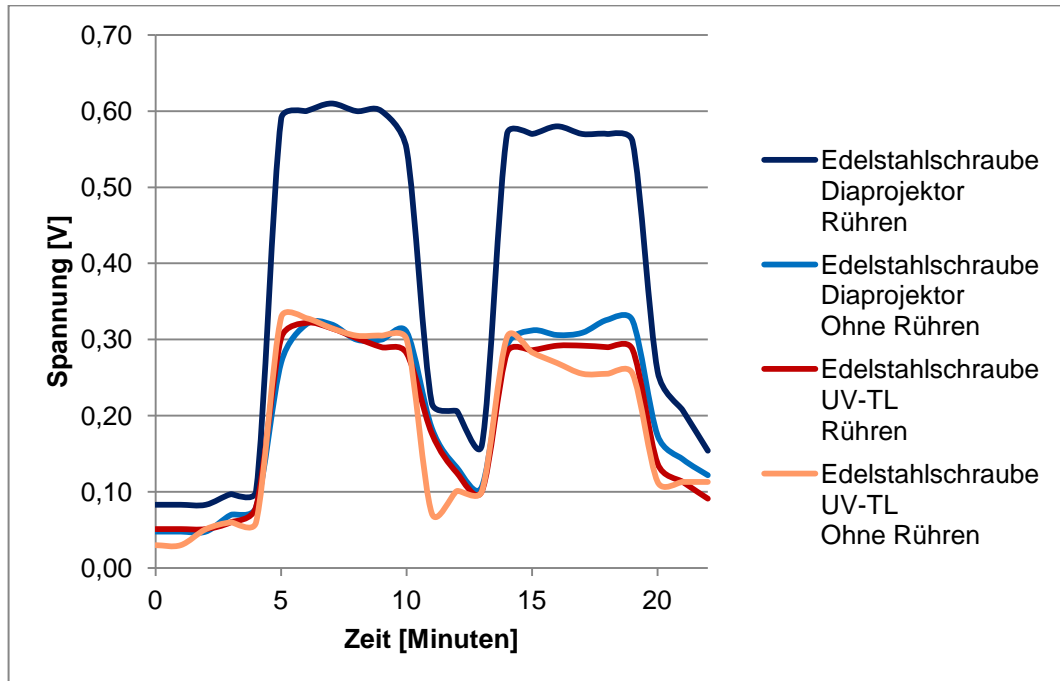


Abbildung 5-57: Spannungsverlauf bei der Belichtung der Microscale-Apparatur

Werden die Nickelschweißstäbe oder die Kupfernägel als Elektroden verwendet, so ergeben sich ähnliche Messwerte. Bei der Verwendung von Bleistiftminen als Elektroden ergibt sich beim Schütteln oder bei Spülen der Lösung mit Luft nur ein minimaler Abfall der Spannung.

5.7.2.1 Photogalvanische Zellen im Microscale-Bereich mit Titandioxid

Wie sich aus den Untersuchungen in Abschnitt 5.6.1 ergab, kann auch Titandioxid im System aus Photokatalysator, Opferdonor und Viologen als Photokatalysator verwendet werden. Deshalb wurde zunächst analog in der Microscale-Apparatur eine Suspension aus Titandioxid (Hombikat XXS), Triethanolamin und Ethylviologen verwendet. Eine solche Zelle ist in Abbildung 5-58 mit Nickelstäben als Elektroden nach der Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe zu sehen.



Abbildung 5-58: Photogalvanische Zelle im Microscale-Bereich mit Titandioxid (Hombikat XXS) als Photokatalysator, Triethanolamin als Opferdonor und Ethylviologen als Substrat

Zur Messung der Spannung wurden die beiden Elektroden mit einem Digitalvoltmeter verbunden und eine der beiden Halbzellen 5 Minuten mit einer UV-LED-Taschenlampe bestrahlt. Die Messwerte sind in Tabelle 5-8 dargestellt.

Tabelle 5-8: Messwerte für die photogalvanische Zelle im Microscale-Bereich mit Titandioxid, Triethanolamin und Ethylviologen

1. Messung		2. Messung		3. Messung	
Stromstärke [μA]	Spannung [V]	Stromstärke [μA]	Spannung [V]	Stromstärke [μA]	Spannung [V]
---	0,25	---	0,28	---	0,23

Eine solche Zelle liefert keine hohen Spannungswerte, da das Licht die Suspension nur unvollständig durchdringen kann. Es ist deshalb sogar möglich, auf eine räumliche Trennung der beiden Halbzellen zu verzichten, da sich bei Bestrahlung in einem Gefäß ein ausreichend großer Konzentrationsgradient ausbildet. Eine solche Zelle ist in der Abbildung 5-59 gezeigt. Es ist jedoch wichtig, den oberen Bereich der Zelle abzuschirmen, um zu vermeiden, dass Streulicht den Aufbau des Konzentrationsgradienten stört.

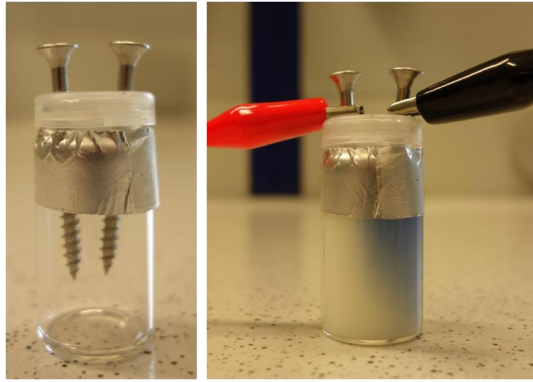


Abbildung 5-59: Photogalvanische Zelle mit Titandioxid, Triethanolamin und Ethylviologen ohne räumliche Trennung von unbestrahlter und bestrahlter Halbzelle

Die Messwerte für eine solche photogalvanische Zelle sind in der Tabelle 5-8 aufgeführt.

Tabelle 5-9: Messwerte für die photogalvanische Zelle im Microscale-Bereich mit Titandioxid, Triethanolamin und Ethylviologen

1. Messung		2. Messung		3. Messung	
Stromstärke	Spannung	Stromstärke	Spannung	Stromstärke	Spannung
[μA]	[V]	[μA]	[V]	[μA]	[V]
---	0,46	---	0,49	---	0,44

5.7.2.2 Photogalvanische Zellen zur Entwicklung von Wasserstoff

Die Herstellung von Wasserstoff mithilfe von Solarenergie stellt auch für den Schulunterricht ein interessantes Thema dar. Deshalb wurde versucht, einen Aufbau nach dem Vorbild von Kalyanasundaram [63] für die Erzeugung von Wasserstoff im Schulunterricht zu entwickeln. Dazu wurden zwei große Schnappdeckelgläser mithilfe der in Abschnitt 5.7.2 vorgestellten Salzbrücke verbunden. In der einen Halbzelle wurde eine Graphitelektrode in den Deckel eingebracht und das Gläschen mit der Reaktionslösung aus Proflavin, EDTA und Ethylviologen gefüllt. Die andere Halbzelle wurde mit 1-molarer Salzsäure gefüllt und eine Platinelektrode wurde in den Deckel des Gläschens eingebracht. Anschließend wurde die Reaktionslösung aus Proflavin, EDTA und Ethylviologen 30 Minuten lang mit dem Diaprojektor bestrahlt und mit einer weiteren Halbzelle mit einer Kupferelektrode und einer 1-molaren Kupfersulfat-Lösung verbunden. Im ersten Schritt sollte so an der Platinelektrode Wasserstoff erzeugt werden, so dass dort eine Wasserstoff-Normalhalbzelle gebildet wird. Mit dem zweiten Schritt sollte dieser Wasserstoff elektrochemisch durch das Gegenschalten der Kupfer-Halbzelle nachgewiesen werden. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5-60 gezeigt.

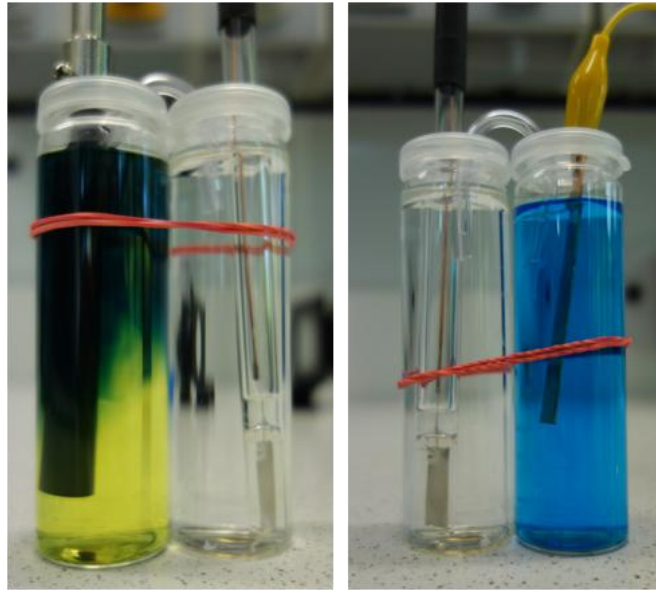


Abbildung 5-60: Herstellung von Wasserstoff (links) und elektrochemischer Nachweis (rechts)

Neben der Graphitelektrode wurden auch eine Bleistiftmine und eine Graphitfolie als Elektrode verwendet. Als Alternative zur Platinelektrode wurde eine platierte Rasierscherfolie eingesetzt. Die Messergebnisse des elektrochemischen Nachweises sind in Tabelle 5-10 dargestellt.

Tabelle 5-10: Messreihen Wasserstofferzeugung

Halbzelle 1	Halbzelle 2	Spannung [V]
Reaktions-Lösung Bleistiftmine	Salzsäure Rasierscherfolie	0,34
Reaktions-Lösung Graphitelektrode	Salzsäure Platinelektrode	0,33
Reaktions-Lösung Graphitfolie	Salzsäure Rasierscherfolie	-

Für den elektrochemischen Nachweis wäre ein Wert von 0,35 V zu erwarten gewesen. Beim Aufbau der zu bestrahlenden Halbzelle aus der Reaktionslösung und der Graphitfolie konnte der elektrochemische Nachweis nicht erfolgen, da sich im Laufe der Bestrahlung die Graphitfolie zersetzte und sich graue Flocken am Boden des Reaktionsgefäßes absetzten. Die anderen Messwerte liegen unter Berücksichtigung des Messfehlers des Multimeters sehr nahe an diesem Wert. Für diesen doch sehr einfachen Versuchsaufbau kann dies als Erfolg angesehen werden.

5.7.2.3 Entwicklung eines Verstärkers

Wie schon in Abschnitt 5.7.2 erwähnt, kann mithilfe des neu entwickelten Microscale-Aufbaus zwar eine deutlich messbare Spannung generiert werden. Die sich aufbauende Stromstärke liegt jedoch im Bereich von wenigen micro-Ampere; ist also nach Einbeziehung des Messfehlers des verwendeten Multimeters nicht vorhanden.

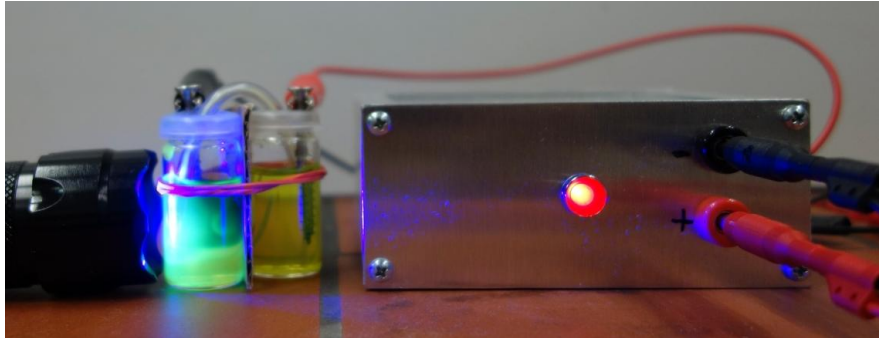


Abbildung 5-61: Microscale-Apparatur mit Verstärker

Um nun zumindest zu Demonstrationszwecken einen Verbraucher betreiben zu können, wurde in Zusammenarbeit mit Detlef Fuchs³ ein Verstärker entwickelt, der in der Lage ist, die im Versuch erzeugte Spannung durch eine Batterie zu verstärken und dann eine rote LED zu betreiben. Der Schaltplan ist im Anhang zu finden. Mithilfe dieses Geräts ist es möglich, die im Experiment generierte Spannung um das 1,5- bis 25-fache zu verstärken, so dass die angeschlossene LED zu leuchten beginnt. Dabei wurde die Schaltung so konstruiert, dass die LED nicht einfach angeht, sondern graduell anfängt zu leuchten. Dieser Aufbau kann für Demonstrationszwecke in der Schule, der Hochschullehre oder der Lehrerfortbildung genutzt werden.

³ Ehemals Physikalische Chemie, Bergische Universität Wuppertal

6 Experimente, Kontexte und Materialien für die Lehre

Aus den gewonnenen fachwissenschaftlichen Erkenntnissen wurden im Rahmen dieser Arbeit Experimente für den Einsatz in der Lehre entwickelt. Um die Integration dieser Experimente in den Chemieunterricht zu ermöglichen, wurden darüber hinaus auch geeignete sinnstiftende Kontexte gefunden und Materialien zur Verwendung in der Lehre ausgearbeitet. In diesem Abschnitt werden Experimente, Kontexte und Materialien vorgestellt und erläutert. Außerdem wird aufgezeigt, inwiefern sich Pflichtinhalte der Lehrpläne des Landes Nordrhein-Westfalen damit erarbeiten lassen.

6.1 Integration aktueller Forschungsthemen in den Chemieunterricht

Es gibt zahlreiche Vorgaben, die Lehrende bei der Gestaltung von Chemieunterricht einhalten müssen. Dazu gehört hauptsächlich das Lehren obligatorischer Inhalte, welche in den Lehrplänen der jeweiligen Bundesländer verankert sind. Das Einbeziehen von neuen Themen stellt deshalb oft eine Herausforderung dar. An dieser Stelle kann die fachdidaktische Forschung Unterstützung leisten, indem sie die aktuellen Forschungsthemen aus der Fachwissenschaft genau daraufhin prüft, ob sie geeignet sind, die in den Lehrplänen festgelegten fachlichen Inhalte zu vermitteln.

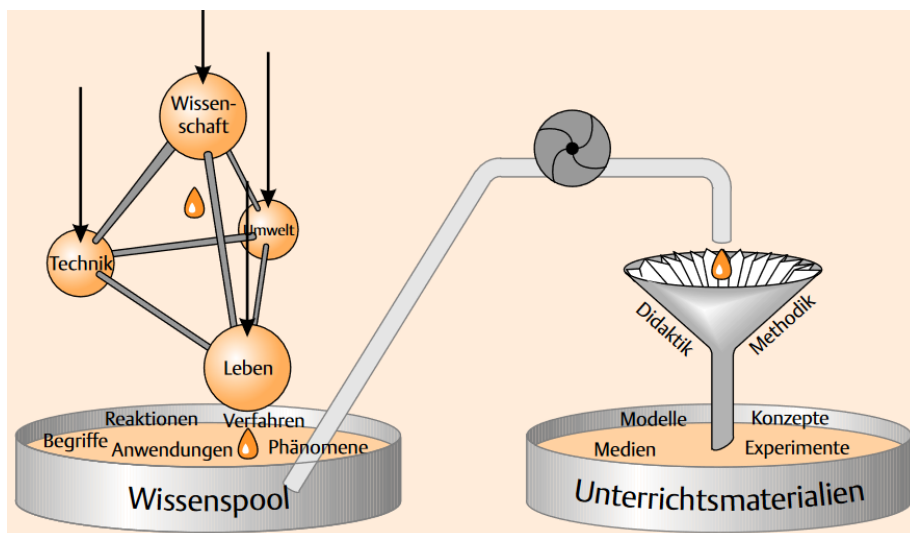


Abbildung 6-1: Extraktion innovativer Inhalte und Erschließung für die Lehre [85]

Dazu müssen zunächst die miteinander in Wechselwirkung stehenden Bereiche Wissenschaft, Technik, Umwelt und Leben untersucht werden, so dass aus ihnen ein Wissenspool gewonnen werden kann, der sich aus Begriffen, Reaktionen, Verfahren, Phänomenen und Anwendungen aus den oben aufgezählten Bereichen zusammensetzt.

Aufgabe der Fachdidaktik ist nun, zu selektieren, welche Themenkomplexe aus dem Wissenspool genutzt werden können, um grundlegende Gesetzmäßigkeiten der Chemie zu vermitteln. Damit diese Themenkomplexe im Unterricht behandelt werden können, müssen geeignete Medien, Modelle, Konzepte und somit natürlich auch Experimente im Rahmen der fachdidaktischen Forschung entwickelt werden. In Abbildung 6-1 ist dieser Vorgang dargestellt. Ergänzend muss noch erwähnt werden, dass die im Rahmen einer solchen Forschung entstandenen Medien getestet, evaluiert und dann gegebenenfalls weiterentwickelt werden müssen. Zusammengefasst bedeutet curriculare Innovation also „die Erneuerung und Anpassung der Lehrgänge an den Entwicklungsstand wissenschaftlicher Erkenntnisse und gesellschaftlicher Lebensformen in unserer technischen Zivilisation.“ [86].

6.2 Didaktische Standortbestimmung

Im theoretischen Teil dieser Arbeit (Kapitel 4) wurde umfassend dargelegt, welche besondere Bedeutung photokatalytische Redoxreaktionen für die Forschung aktuell haben und auch in Zukunft noch haben werden, da sie eine Schlüsselfunktion für die Nutzung erneuerbarer Energien einnehmen. Dieser Themenkomplex und auch weitere damit assoziierte Fragestellungen sind auch in den aktuellen politischen Diskurs eingebettet (Stichwort: Energiewende) und es ist damit zu rechnen, dass diese Bereiche auch zukünftig verstärkt Einzug in die Alltagswelt von Schülerinnen und Schüler halten werden. Somit ist die Integration von photokatalytischen Redoxreaktionen in die Lehrpläne ein Prozess, der unbedingt beschleunigt werden sollte. Dabei müssen die bundeseinheitlichen Vorgaben für das Unterrichtsfach Chemie, wie die Bildungsstandards [87], die Vorgaben der Lehrpläne in den einzelnen Bundesländern (z.B. Nordrhein-Westfalen Sek. I [88] und Sek. II [89]) und, bei der Entwicklung geeigneter Experimente, auch die Sicherheitsbestimmungen und Gefahrstoffverordnungen der RISU [90] beachtet werden.

In den Lehrplänen des Landes Nordrhein-Westfalen wird zwar der Begriff „Photokatalyse“ nicht explizit verwendet, dafür jedoch ein eng damit verbundener Prozess, dessen wichtigster Schritt eine photokatalytische Redoxreaktion beinhaltet: die Photosynthese. Im Lehrplan der Sekundarstufe I wird diese im Basiskonzept „Energie“ an prominenter Stelle genannt [88]. Darüber hinaus wird hier Bezug auf den vorhergegangenen Biologieunterricht genommen. Im Lehrplan der Sekundarstufe II taucht dann auch der Begriff „Photosynthese“ nicht mehr auf, dafür wird hier explizit im Inhaltsfeld I „Kohlenstoffverbindungen und Gleichgewichtsreaktionen“ der Kohlenstoffkreislauf in der Natur aufgelistet, welcher ebenfalls eng mit dem Kreislauf von Photosynthese und

Zellatmung verknüpft ist. Folglich wird das Thema „Photokatalyse“ auch nur in wenigen Chemiebüchern aufgegriffen [56], während die Photosynthese traditionell in den Biologie- und Chemiebüchern zu finden ist [91, 92]. Eine experimentelle Annäherung an die während der Photosynthese und Zellatmung ablaufenden photokatalytischen Redoxreaktionen findet dabei jedoch nicht statt. Die Experimente beschränken sich auf die Extraktion der Blattpigmente und den Nachweis von Zucker, Stärke, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid. Im Biologieunterricht der Sekundarstufe II finden sich ergänzend dazu Versuche zur Abhängigkeit der Photosyntheserate von der Lichtintensität, von Wärme und vom Kohlenstoffdioxidgehalt.

Dabei ist es nicht so, dass es keine Versuche zu den photochemischen Prozessen der Photosynthese gibt. Wild und Schmitt stellen in ihrem Buch zu pflanzenphysiologischen Versuchen einen Modellversuch zu der „nach Anregung durch Lichtabsorption stattfindenden Elektronenübertragung“ [93] vor. In diesem Versuch wird eine Lösung aus Ascorbinsäure, aus Pflanzen extrahierten Chlorophyll und Methylrot bestrahlt, wobei sich die Lösung von rot nach grün verfärbt, da das angeregte Chlorophyll in der Lage ist, mithilfe des Opferdonors Ascorbinsäure den Azofarbstoff Methylrot zu entfärben. Dieser Versuch ist weder vom apparativen Aufwand noch von den verwendeten Chemikalien her für den Einsatz in der Schule ungeeignet, er bildet jedoch nur die Absorption von Licht geeigneter Wellenlänge durch die Chlorophylle und die anschließende Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie durch eine Redoxreaktion ab. Der Aspekt der Speicherung wird hier nicht dargestellt, ebenso wenig wie die sich anschließende Zellatmung. Dies lässt sich jedoch mithilfe des Photo-Blue-Bottle-Experiments [37] (kurz PBB) experimentell darstellen. Dies erfolgt im Experiment genau wie im Vorbild der Natur in Form eines Kreislaufes, der sich wiederholen kann. Der Namen des Experiments verdeutlicht diesen Sachverhalt zusätzlich, da er sich von dem in der Chemiedidaktik bekannten Versuch Blue-Bottle ableitet, in dem alkalische Lösung aus Methylenblau und Glucose reversibel entfärbt und durch Schütteln wieder gefärbt wird. Die Parallele ist hierbei, dass beide Versuche einen Kreislauf darstellen, wobei der eine durch Licht und der andere thermisch angetrieben wird. Im Laufe der Forschungsbemühungen im Arbeitskreis von Tausch wurde der Versuchsaufbau immer weiter modifiziert

In der ersten Version des Experiments [36] fand die photokatalytische Redoxreaktion in einem Standkolben statt, in welchem sich 100 mL der Photo-Blue-Bottle-Lösung befanden. Als Lichtquelle diente ein Tageslichtprojektor. In der gleichen Veröffentlichung wird ebenfalls eine Version mit einem Tauchlampenreaktor als Lichtquelle vorgestellt. In einer Publikation aus dem Jahre 2001 [94] wurde ebenfalls ein Tauchlampenreaktor als Lichtquelle verwendet. Hier wird auch erstmals der Versuchsaufbau als photoaktive

Konzentrationszelle beschrieben, wodurch es möglich wurde, den Effekt der Energiespeicherung experimentell zu zeigen.

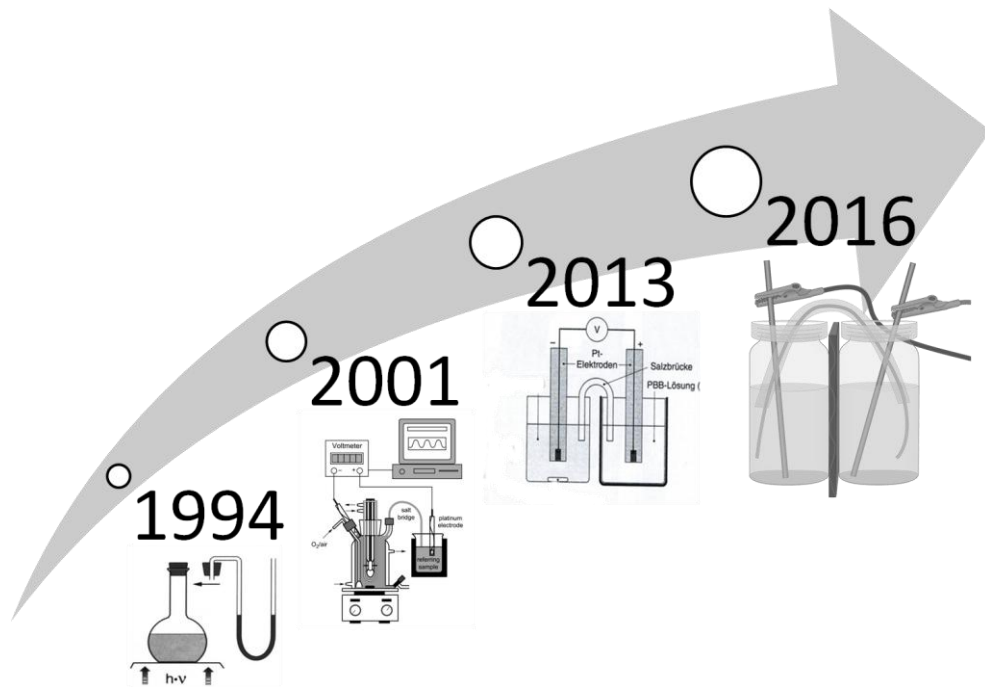


Abbildung 6-2: PBB im Wandel der Zeit [37, 94, 95, 96]

Im Schulbuch Chemie 2000+ [56] wird seit mehreren Auflagen eine für den Schulunterricht geeignete Variante vorgestellt, in der sich die Reaktionslösung in einem Kolben mit Verschluss befindet. Ein Diaprojektor wird dabei für die Bestrahlung verwendet. Im Rahmen einer Abschlussarbeit aus dem Jahr 2010 [83] wurde schließlich bewusst der Prozess der Miniaturisierung des Versuchsaufbaus in den Fokus der Forschung gestellt; als Lichtquelle diente dabei jedoch weiterhin der Diaprojektor. In der Masterarbeit von Nietz [84] wurden 2013 dann zwar verschiedene andere Lichtquellen untersucht, aber letztendlich blieb der Diaprojektor ob seiner starken Halogenlampe die Belichtungsquelle der Wahl. An diese experimentellen Vorarbeiten knüpft diese Arbeit an und die entwickelten Versuche werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

6.3 Schulexperimente zur Konversion und Speicherung von Solarenergie

Ein Experiment ist ein geplant durchgeführter Vorgang, der dem Zweck der Beobachtung dient. Alle Parameter, die den Ablauf eines Experiments beeinflussen können, sollten kontrollierbar sein [97]. Des Weiteren ist wichtig zu erwähnen, dass alle erhaltenen Ergebnisse reproduzierbar sein müssen. Da der Chemieunterricht das übergeordnete Ziel verfolgt, den Lernenden das Wesen der Chemie als eine Naturwissenschaft zu vermitteln, hat das Experiment auch in der Lehre einen besonderen Stellenwert [87]. Die wichtige Rolle des Experiments wird auch im Kernlehrplan NRW betont [88]. In diesem Abschnitt werden zunächst die Anforderungen an Experimente im Unterricht dargelegt und dann auf die Sonderform des Modellexperiments eingegangen. Abschließend werden die in dieser Arbeit entwickelten Schulversuche vorgestellt.

6.3.1 Anforderungen an Experimente

Ob ein Experiment nun für den Einsatz in der Lehre geeignet ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Diese wurden schon 1975 von Kotter [98] beschrieben, haben bis heute aber nichts von ihrer Gültigkeit verloren und finden sich so oder in leicht abgewandelter Form auch in zahlreichen aktuellen Publikationen der Fachdidaktik Chemie (z.B. [99]). Neben dem Experiment an sich müssen dabei auch die Rahmenbedingungen und die Lernenden berücksichtigt werden. Am Anfang steht jedoch immer die Frage, ob das Experiment fachlich konsistent ist. Im nächsten Schritt muss betrachtet werden, an welche Gruppe von Lernenden sich das Experiment richten kann. Dabei müssen Altersstufe und Vorkenntnisse mit einbezogen werden. Es ist zwar sinnvoll, mit den im Experiment vermittelbaren Fachinhalten an das Vorwissen der Schülerinnen und Schüler anzuknüpfen, aber auf der anderen Seite kann es auch zweckmäßig sein, wenn im Versuchsverlauf ein unerwartetes oder für die Lernenden zunächst nicht zu erklärendes Phänomen auftritt. Dieses muss jedoch entweder im Rahmen des Experimentierens oder im darauffolgenden Unterricht aufgegriffen und erklärt werden.

Je nach Altersstufe können die im Rahmen des Experiments auszuwertenden Phänomene variieren. In den ersten Lernjahren im Fach Chemie empfehlen sich besonders Versuche mit unmittelbar zu beobachtenden Effekten, wie z.B. Farbumschläge, das Bilden von Niederschlägen, Gasentwicklung, akustische Phänomene oder Gerüche. In höheren Altersgruppen können dann auch weniger auffällige Änderungen der Stoffe betrachtet werden, die erst durch analytische Methoden erfasst werden können.

Bei den Rahmenbedingungen, unter denen das Experiment eingesetzt werden soll, muss neben der Zeit für die eigentliche Durchführung, auch die Vor- und Nachbereitung berücksichtigt werden. Außerdem ist darauf zu achten, dass die benötigten Geräte und Chemikalien vorhanden sind. Da für den Einsatz von Chemikalien in Schulen besondere Richtlinien gelten, muss auch dies bei der Planung berücksichtigt werden. Um den Lernenden eine Konsistenz von Theorie und Praxis vermitteln zu können, sollte außerdem vermieden werden, dass Experimente misslingen.

Bei der Entwicklung neuer Schulexperimente hat sich in den letzten Jahren ein weiterer Trend gezeigt. Häufig wird versucht, klassische Versuche des Chemieunterrichts in microskaligen Apparaturen durchzuführen. Vorbild für dieses Bestreben ist die Entwicklung der Mikroanalyse durch Pregl für die medizinische Diagnostik [100]. Die verwendeten Substanzmengen belaufen sich auf 1-10 mg und gerade aus Kostengründen ist der Einsatz von Microscale-Experimenten im Schulunterricht äußerst attraktiv. Es wird weniger Abfall produziert, die verwendeten Apparaturen nehmen weniger Platz ein und durch das Arbeiten im kleinen Maßstab ist der Umgang mit den verwendeten Chemikalien sicherer [101]. Häufig läuft die zu untersuchende Reaktion in einer kleinen Apparatur schneller ab und es bleibt mehr Zeit für die Auswertung der Experimente [102]. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass trotz des kleinen Maßstabes der Reaktionsverlauf von den Experimentatoren genau beobachtet werden kann [103].

6.3.2 Modelle und Modellexperimente

Wenn beispielsweise ein Verfahren aus der chemischen Industrie oder wie in der vorliegenden Arbeit ein stofflicher Kreislauf aus der Natur veranschaulicht oder exemplarisch erörtert werden soll, dann kann ein Experiment die Funktion eines Modells übernehmen. Modelle und gerade auch Modellexperimente sollten auch der Klärung makroskopischer Phänomene auf submikroskopischer Ebene dienen [104]. Modelle und Modellexperimente sind somit wichtige Bestandteile des naturwissenschaftlichen Unterrichts und spielen eine besondere Rolle bei der Erkenntnisgewinnung. Modellexperimente besitzen die gleichen Merkmale wie andere im Chemieunterricht gebräuchliche Modelle. Dazu gehören nach Stachowiak [105] primär drei grundsätzliche Charakteristika.

1) Abbildung

Modelle sind Abbildungen eines bestimmten Sachverhaltes. Sie repräsentieren natürliche oder auch künstliche Vorlagen.

2) Verkürzung

Ein Modell erfasst nicht alle Eigenschaften des Originals, sondern nur die, welche für den Urheber des Modells oder den jeweiligen Benutzer entscheidend sind.

3) Pragmatismus

Ein Modell ist dem ursprünglichen Objekt nicht komplett eindeutig zugeordnet. Die Repräsentationsfunktion gilt nur für bestimmte Subjekte mit Beschränkung auf gewisse kognitive oder tatsächliche Operationen innerhalb eines gewissen Zeitraumes.

Bei einem Modellexperiment handelt es sich immer um ein konkretes Modell, welches von einem abstrakten Denkmodell abzugrenzen ist. Es ist deshalb aus didaktischer Sicht wertvoll, da es besonders dazu geeignet ist, bestimmte abstrakte Abläufe oder Eigenschaften für die Schülerinnen und Schüler greifbar zu machen. Gerade im Anfangsunterricht können Modellexperimente als Anschauungsmodelle gut zum Einsatz kommen, da die Schülerinnen und Schüler sich dort nach Piaget erst am Beginn der formal-operationalen Phase [106] befinden, die es ihnen ermöglicht, Formeln und Reaktionsgleichungen (beides abstrakte Denkmodelle) zu begreifen. Kritisch zu betrachten ist dabei jedoch, dass sich in einem solchen Anschauungsmodell auch irrelevante Informationen finden können [107], die keinen konkreten Bezug zum Original aufweisen. Darüber hinaus ist es wichtig, auf die Grenzen von Modellen und damit auch von Modellexperimenten hinzuweisen. Dies ergibt sich schon aus dem Subjektivierungsmerkmal von Stachowiak. Je nach Erkenntnisstand der Schülerinnen und Schüler kann ein Modell erweitert, differenziert oder sogar verworfen werden. Dies kann auch auf Modellexperimente übertragen werden. Im Anfangsunterricht könnte z.B. auf den Einsatz von Reaktionsgleichungen und Formeln verzichtet werden, so dass mithilfe des Modellexperiments nur das zu Grunde liegende Prinzip anschaulich dargestellt und erläutert wird. Im Rahmen eines Spiralcurriculum kann dann das Modellexperiment zu einem späteren Zeitpunkt erneut eingesetzt und erweitert werden.

6.3.3 Vorstellung der entwickelten Experimente

In der Tabelle 6-1 ist eine Übersicht über die Versuche gegeben. Alle Experimente eignen sich für den Einsatz in der Lehre.

Tabelle 6-1: Übersicht der Experimente zu photokatalytischen Redoxreaktionen

Homogene Photoredoxkatalyse	Anforderungsniveau
1. Grundexperiment	Anfänger Fortgeschritten
2. Länge der Zyklen	
3. Gasbeteiligung	
4. Energiebeteiligung	
5. Redoxpotenziale	Fortgeschritten
6. Konzentrationszelle	
7. Herstellung von Wasserstoff	
Heterogene Photoredoxkatalyse	Anforderungsniveau
1. Grundexperiment	Anfänger Fortgeschritten
2. Energiebeteiligung	
3. Konzentrationszelle	

Die Experimente sind zum einen anhand der im vorhergegangenen Abschnitt vorgestellten Anforderungen an Experimente entwickelt worden und zum anderen unter Berücksichtigung der Ergebnisse und Erkenntnisse aus den fachwissenschaftlichen Untersuchungen aus den Abschnitten 5.1 bis 5.7 abgeleitet. Zur besseren Übersicht sind die Experimente in zwei Gebiete unterteilt: in homogene und heterogene Photoredoxkatalyse. Die fertigen Versuchsvorschriften dazu befinden sich im Anhang.

6.3.3.1 Homogene Photoredoxkatalyse

Alle hier vorgestellten Schulexperimente leiten sich von dem oben kurz vorgestellten Photo-Blue-Bottle-Versuch ab. Die fachlichen Grundlagen sind in Kapitel 4 ausführlich erläutert worden. Für den Schulunterricht können sie entsprechend didaktisch reduziert und die zwei gekoppelten Reaktionszyklen, wie in Abbildung 6-3 dargestellt, aufbereitet werden.

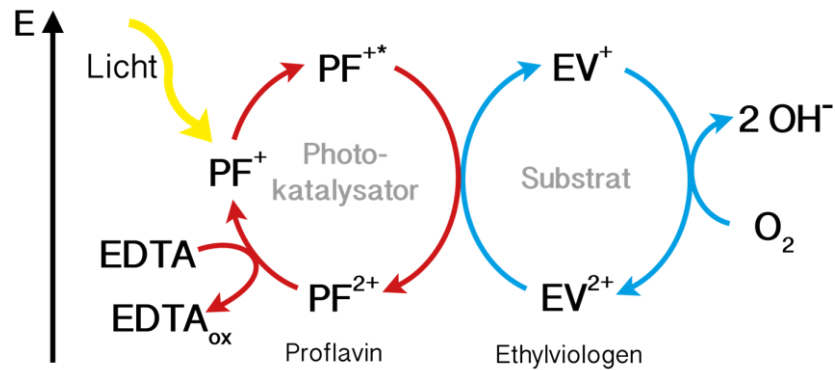


Abbildung 6-3: Gekoppelte Reaktionszyklen im Photo-Blue-Bottle-Versuch [96]

Das Grundexperiment

Der Einsatz des Ethylviologens stellt gegenüber dem zuvor verwendeten Methylviologen für den Schulunterricht einen Vorteil dar [108]. Die Prägnanz der Beobachtungen geht dabei nicht verloren (vgl. Abschnitt 5.3.5). Der ursprünglich verwendete Diaprojektor wird hier gegen einen UV-LED-Taschenlampe ausgetauscht, da gezeigt werden konnte, dass mit dieser Lichtquelle die Reaktion ebenso gut angetrieben werden kann (vgl. Abschnitt 5.7.2). Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun eine Version des Grundexperiments entwickelt, die mit einem kleinen Volumen an Lösung (ca. 4 mL, vgl. Versuchsvorschrift im Anhang) durchgeführt werden kann. Die UV-LED-Taschenlampe stellt eine durch die Schüler und Schülerinnen sicher und einfach handhabbare Lichtquelle dar.



Abbildung 6-4: Das PBB-Grundexperiment während der Bestrahlung mit einer UV-LED-Taschenlampe

Um die Handhabung der Reaktionslösung noch sicherer zu gestalten, wird als Reaktionsgefäß ein Schraubdeckelgläschen verwendet, welches fest verschlossen werden kann. So wird der Kontakt der Lernenden mit den eingesetzten Chemikalien auf ein Minimum reduziert. Die fertige Reaktionslösung kann im Vorfeld von der Lehrkraft angesetzt werden, so dass die Experimentierenden lediglich das Gläschen mit der Lösung füllen müssen. So kann im Schulunterricht der Fokus auf die Durchführung des

Experiments und die dabei möglichen Beobachtungen gelegt werden. In Abbildung 6-4 ist der Versuchsaufbau gezeigt. Das neugestaltete PBB-Experiment kann somit als einfaches und schnell durchzuführendes Experiment bereits im Anfangsunterricht zur Demonstration des Antriebs chemischer Reaktionen durch Licht eingesetzt werden.

Schon nach weniger als einer Minute tritt eine Blaufärbung der PBB-Lösung ein und nach spätestens fünf Minuten ist die Lösung vollständig blau eingefärbt. Es empfiehlt sich deshalb die Taschenlampe zwischendurch auszuschalten, um zu überprüfen, ob die Lösung schon vollständig blau gefärbt ist. Durch Schütteln des zugeschraubten Gläschens färbt sich die Lösung wieder von Blau nach Gelb. Dieser Zyklus lässt sich mehrere Male wiederholen. Dabei ist zu beobachten, dass die Lösung sich im Verlauf von mehreren Zyklen immer schneller blau färbt, während für die Rückfärbung nach Gelb immer länger geschüttelt werden muss. Nach ca. 20 Zyklen der Färbung von Gelb nach Blau färbt sich die Lösung schließlich nicht mehr zurück, sondern bleibt blau. An diesem Punkt ist der gesamte Sauerstoff im System verbraucht. Dann muss das Gläschen geöffnet und für einige Zeit an der Luft stehen gelassen werden. Noch besser ist es, die Lösung dann mit einer Pipette mehrere Male kräftig mit Luft zu spülen. Anschließend kann die Lösung wieder bestrahlt werden.

Länge der Zyklen

Um noch genauer herauszuarbeiten, inwieweit sich die Länge der Zyklen von Bestrahlung und Schütteln verändert, kann das Reaktionsgefäß, wie in der Abbildung 6-5 zu sehen, präpariert werden. Dazu wird auf eine Seite des Gläschens mit einem wasserfesten Filzstift ein dickes schwarzes Kreuz gemalt. Es muss über die gesamte Länge der einen Seite gehen und auch über den Flüssigkeitsspiegel hinausragen, so dass es als Kontrolle dienen kann.



Abbildung 6-5: Präparierung des Schraubdeckelgläschens zur Bestimmung der Länge der Zyklen von Bestrahlen und Schütteln

Zusätzlich kann ein Stück Alufolie als Dichtung verwendet werden. Mithilfe einer Stoppuhr können nun die Zeiten für Belichtung und Schütteln gemessen werden. Das Kreuz dient dabei als Anhaltspunkt für das Stoppen der Belichtung: Wenn es nicht mehr zu erkennen ist, gilt die Blaufärbung als vollständig abgeschlossen. Dieses Experiment wurde in einem Projektkurs ausführlich getestet. Während in der Auswertung des Grundversuchs von den Schülerinnen und Schülern geäußert wurde, sie hätten „...das Gefühl, dass länger geschüttelt und kürzer bestrahlt werden müsste...“ zeigte sich bei Einsatz des hier vorgestellten Versuchs, dass dem auch wirklich so ist.

Gasbeteiligung

Um mit den Lernenden herauszufinden, dass der Sauerstoff aus der Luft für die Rückreaktion verantwortlich ist, wurden hier zwei einfache Experimente erprobt. In dem ersten werden zwei Schraubdeckelgläschen zu zwei Dritteln mit der Reaktionslösung gefüllt. Das erste Gläschen wird zusätzlich bis zum Rand mit Öl (z.B. Siliconöl oder Sonnenblumenöl) gefüllt. Dieses Öl dient als Sauerstoffbarriere. Werden nun beide Gläschen 3 Minuten lang mit der UV-LED-Taschenlampe bestrahlt und dann an der Umgebungsluft stehen gelassen, so entfärbt sich die Lösung, welche in direktem Kontakt zur Luft steht, wesentlich schneller, als die mit Öl überschichtete Lösung. In der Abbildung 6-6 auf dem linken Bild sind zwei Gläschen nach 3 Minuten Bestrahlung und 10 Minuten stehen lassen an der Umgebungsluft zu sehen.

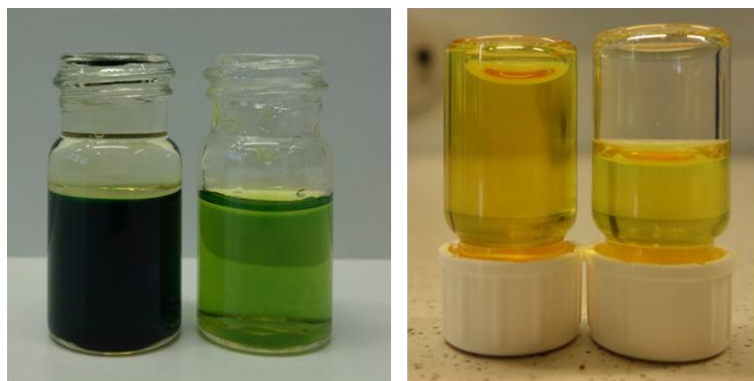


Abbildung 6-6: Zwei Möglichkeiten zum Nachweis, dass ein Bestandteil der Luft am PBB-Experiment beteiligt ist

Eine noch einfachere Methode zur Demonstration der Gasbeteiligung im Photo-Blue-Bottle-Experiment ist auf dem rechten Bild in der Abbildung oben zu sehen. Das eine Gläschen wurde hier bis zum Rand mit der Reaktionslösung gefüllt, während das andere nur zu zwei Dritteln gefüllt ist. Werden beide Gläschen 3 Minuten lang mit der UV-LED-

Taschenlampe belichtet, so muss das bis zum Rand gefüllte Gläschen wesentlich länger geschüttelt werden bis sich die Lösung wieder gelb gefärbt hat.

Bei beiden Versuchen kann der Nachweis für die Beteiligung des Sauerstoffs an der Rückreaktion nur indirekt erfolgen. Für den Einsatz im Schulunterricht stellen jedoch beide Methoden eine einfache Möglichkeit ohne großen apparativen Aufwand dar, um nachzuweisen, dass zumindest ein Bestandteil der Luft an der Reaktion beteiligt ist. Dass dies nur der Sauerstoff sein kann, kann dann in der Auswertungsphase des Experiments in einer Diskussion über die Bestandteile der Luft und ihre Reaktionsfähigkeit erschlossen werden.

Energiebeteiligung

Um zu erkennen, dass nur Licht diese Reaktion antreiben kann und Wärme nicht, wie das von vielen anderen Reaktionen bekannt ist, kann die Reaktionslösung auf einer Heizplatte oder im Wasserbad erwärmt werden. In beiden Fällen färbt sich die Lösung jedoch nicht blau, auch wenn die Lösung wie auf dem Bild in Abbildung 6-7 links bis zum Sieden erhitzt wird.

Dass außerdem die Wellenlänge des Lichts eine wichtige Rolle beim Antrieb dieser Reaktion spielt, kann ebenfalls ohne großen apparativen Aufwand gezeigt werden. In der Abbildung 6-7 sind rechts vier Gläschen gezeigt, die mit jeweils unterschiedlichem Licht bestrahlt wurden.

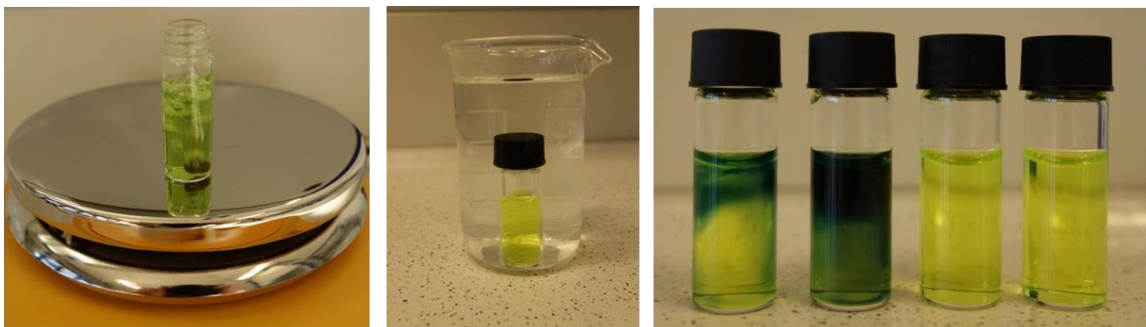


Abbildung 6-7: Energiebeteiligung im PBB; Wärme (links, mitte) vs. Licht (rechts)

Das erste Gläschen von links wurde mit dem weißen Licht einer LED-Taschenlampe bestrahlt, das nächste Gläschen wurde mit der UV-LED-Taschenlampe bestrahlt, das dritte mit dem grünen Licht einer LED-Taschenlampe und das letzte mit dem roten Licht einer LED-Taschenlampe. Nur bei Bestrahlung mit blauem oder weißem Licht lässt sich eine Blaufärbung der Lösung beobachten. Dies liegt daran, dass der Photokatalysator Proflavin nur blaues Licht absorbieren kann. Das weiße Licht der Taschenlampe enthält u.a. auch blaues Licht, so dass sich die Lösung verfärbt. Proflavin zeigt eine

Absorptionsbande im Bereich von 350 nm bis kurz vor 500 nm. Das Maximum liegt bei 444 nm. Je näher das in die PBB-Lösung eingestrahlte Licht am Absorptionsmaximum des Proflavins liegt, desto schneller färbt sich die Lösung blau. Energiereicheres Licht färbt die Lösung jedoch nicht schneller blau: Licht der Wellenlänge 400 nm (violett) färbt die Lösung langsamer blau als Licht der Wellenlänge 450 nm (blau). Die Zufuhr von Wärme erzeugt keine Blaufärbung, da für den photoinduzierten Elektronentransfer vom Photokatalysator auf das Substrat zunächst der angeregte Zustand des Photokatalysators gebildet werden muss.

Redoxpotenziale

Um experimentell zu zeigen, dass der angeregte Zustand des Photokatalysators ein anderes Redoxpotenzial aufweist als der Grundzustand des Photokatalysators kann dieser Versuch verwendet werden. Auf dem Foto in Abbildung 6-8 ist die Reaktionslösung aus Proflavin, EDTA und Ethylviologen mit vier verschiedenen Metallen gezeigt. Da das Redoxpotenzial von Zink mit -760 mV [56] weit unter dem des Ethylviologens liegt, ist es in der Lage, das Ethylviologen vom Dikation zum farbigen Monokation-Radikal umzusetzen.

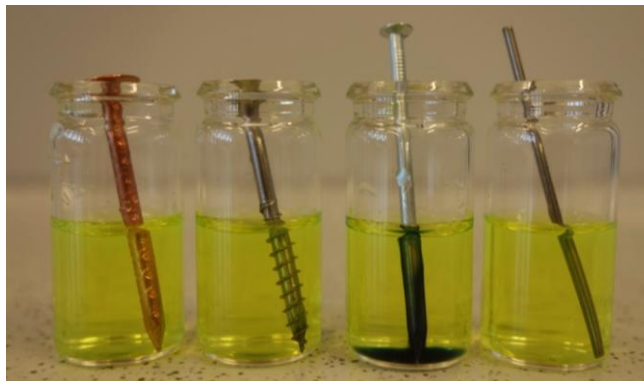


Abbildung 6-8: PBB-Lösung mit verschiedenen Metallen (v.l.n.r: Kupfer, Eisen, Zink, Nickel)

Die Lernenden können also aus den Beobachtungen im Experiment schließen, dass das Redoxpotenzial vom angeregten Photokatalysator Proflavin ebenfalls negativer als das des Ethylviologens sein muss. Im Anschluss daran kann dann mithilfe der experimentellen Beobachtungen und dem Kreislaufschema zum PBB auf die relative Lage der Redoxpotenziale der weiteren Reaktionspartner geschlossen werden:

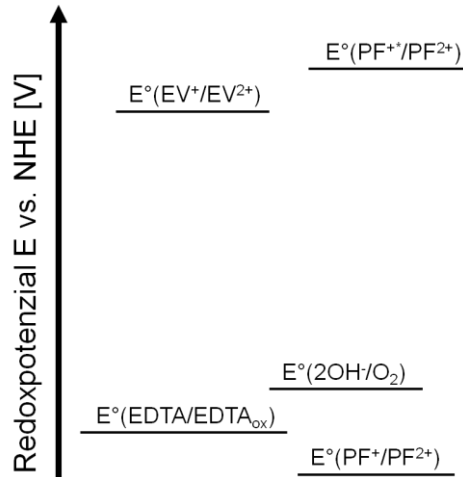


Abbildung 6-9: Relative Lage der Redoxpotenziale im PBB-Experiment abgeleitet aus den experimentellen Ergebnissen

Da das EDTA das Proflavin-Dikation wieder zum Monokation reduzieren kann und dabei selbst oxidiert wird, muss das Redoxpotenzial für das Redoxpaar EDTA/EDTA_{ox} über dem des Redoxpaar PF⁺/PF²⁺ liegen. Der Sauerstoff dient in der Rückreaktion als Oxidationsmittel und folglich muss sein Redoxpotenzial unter dem des Redoxpaares EV⁺/EV²⁺ liegen. Aus diesen Aussagen kann dann ein einfaches Schema zur Lage der Redoxpaare abgeleitet werden. Ein Vorschlag dazu ist in Abbildung 6-9 gegeben.

Photoaktive Konzentrationszelle

Um zu zeigen, dass im Rahmen dieses Experiments wirklich Lichtenergie in chemische Energie umgewandelt und gespeichert wird, kann das Photo-Blue-Bottle-Experiment auch als photoaktive Konzentrationszelle aufgebaut werden. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und untersuchte Microscale-Zelle ist in der Abbildung unten gezeigt.



Abbildung 6-10: Microscalige photoaktive Konzentrationszelle

Durch den Einsatz günstiger Materialien ist es gelungen, eine lowcost-Variante des vorher genutzten Miniatur-Aufbaus zu entwerfen, mit dem auf einfache Art und Weise im Schulexperiment gearbeitet werden kann. Der Aufbau ist sicher in der Handhabung, da auch wenn die beiden Halbzellen umkippen keine Lösung austreten kann, weil die Löcher in den Deckeln passgenau mit einer Lochzange für die Elektroden und die Salzbrücke angefertigt wurden. Bei Bestrahlung färbt sich die Lösung in der einen Halbzelle blau und mithilfe eines Voltmeters lässt sich eine Spannung messen. Wird die Taschenlampe ausgeschaltet, bleibt diese Spannung über einen Zeitraum von mehreren Minuten nahezu konstant und nimmt schließlich langsam ab. Bei Schütteln des gesamten Versuchsaufbaus bricht die Spannung zusammen. Wird wieder bestrahlt, so lässt sich auch wieder eine Spannung messen. Es handelt sich also hier um einen „Solarakku“, welcher mithilfe von Licht geladen und bei Schütteln wieder entladen wird. Der Aufbau entspricht dabei in den Grundzügen einer im Themenfeld der Elektrochemie beheimateten Konzentrationszelle.

Herstellung von Wasserstoff

In Anlehnung an die Versuchsaufbauten von Tsubomura [62] und Kalyanasundaram und Neumann-Spallart [63] wurde für den Schulunterricht eine Apparatur entwickelt, mit der im Schulexperiment Wasserstoff erzeugt werden kann. Eine genaue Untersuchung dieses Aufbaus findet sich in Abschnitt. 5.7.2.2. In der einen Halbzelle befinden sich die Reaktionslösung aus Proflavin, EDTA und Ethylviologen sowie eine Graphitelektrode. Die andere Halbzelle bildet eine Platinelektrode und Salzsäure. Verbunden sind die beiden Halbzellen über eine Salzbrücke. Bei Bestrahlung bildet sich an der Platinelektrode Wasserstoff, der in einem zweiten Schritt über das Verbinden mit einer Kupferhalbzelle nachgewiesen werden kann.

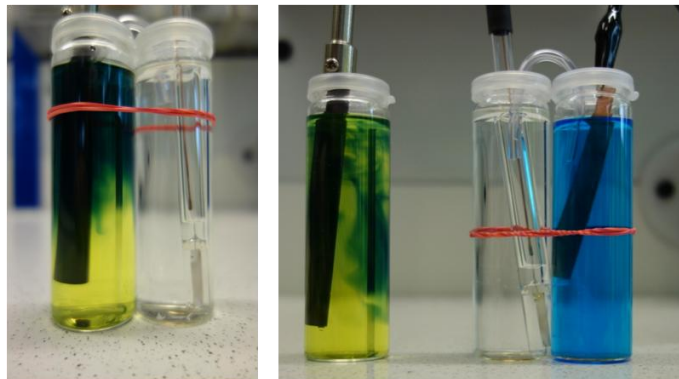


Abbildung 6-11: Herstellung von Wasserstoff mit dem PBB-Experiment (links) und elektrochemischer Nachweis (rechts)

Im Rahmen dieser Versuchsordnung wird nur eine äußerst geringe Menge an Wasserstoff hergestellt. Es lassen sich keine Gasblasen in der Lösung beobachten. Ein Nachweis kann also lediglich elektrochemisch erfolgen. Es ist deshalb auch nicht nötig, besondere Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen.

6.3.3.2 Heterogene Photoredoxkatalyse

Im Photo-Blue-Bottle-Experiment können auch anorganische Photokatalysatoren verwendet werden. Dies kann beispielsweise der Halbleiter Titandioxid sein, der in der Lösung aus Ethylviologen und dem Elektronendonator Triethanolamin fein verteilt, beispielsweise als Mikro- oder Nanopartikel, vorliegt. Im Unterricht können die dabei ablaufenden Prozesse mithilfe eines Schaubildes, wie in Abbildung 6-12 gezeigt, erläutert werden.

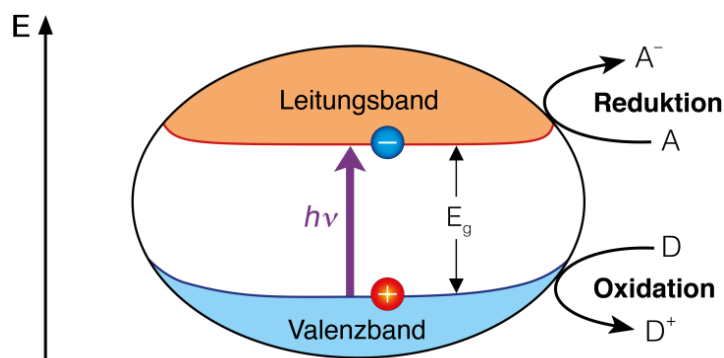


Abbildung 6-12: Heterogene Photokatalyse

Grundexperiment

Das Grundexperiment zur heterogenen Photokatalyse wird folgendermaßen aufgebaut: In ein Schraubdeckelgläschen werden ca. 4 mL einer Suspension aus Titandioxid, Ethylviologen und Triethanolamin gegeben. Diese Suspension wird dann einige Minuten mit der UV-LED-Taschenlampe bestrahlt.



Abbildung 6-13: PBB-Suspension vor (links) und nach der Bestrahlung (rechts)

Das Ergebnis ist auf den Fotos in Abbildung 6-13 zu sehen. Vor der Bestrahlung ist die Suspension weiß. Während der Bestrahlung färbt sich die Lösung, nur dort wo das Licht der Taschenlampe auf die Reaktionslösung trifft, blau. Titandioxid wurde hier gewählt, da es sich dabei um den wohl bekanntesten Photokatalysator handelt, welcher den Schülerinnen und Schülern aus dem Alltag bekannt sein könnte.

Energiebeteiligung

Auch diese Reaktion kann nur mithilfe von Licht angetrieben werden und nicht mit Wärme. Um dies zu zeigen, kann die Suspension im Wasserbad oder auf der Heizplatte erwärmt werden; in beiden Fällen färbt sich die Lösung nicht blau. Dass außerdem die Wellenlänge des Lichts eine wichtige Rolle beim Antrieb dieser Reaktion spielt, kann mithilfe einer UV-LED-Taschenlampe und einer LED-Taschenlampe mit Farbwechsel gezeigt werden.



Abbildung 6-14: Bestrahlung der PBB-Suspension mit verschiedenen Lichtquellen (v.r.n.l.: UV-LED-Taschenlampe sowie mit weißem, rotem und grünem Licht einer LED-Taschenlampe)

Das erste Gläschen von links in der Abbildung 6-14 wurde mit der UV-LED-Taschenlampe bestrahlt, das nächste mit dem weißen Licht einer LED-Taschenlampe, das dritte mit dem

grünen Licht einer LED-Taschenlampe und das letzte mit dem roten Licht einer LED-Taschenlampe. Nur bei Bestrahlung mit UV-Licht lässt sich eine Blaufärbung der Lösung beobachten, da Titandioxid nur Licht im UV-Bereich absorbieren kann.

Photoaktive Konzentrationszelle

Auch mit der heterogenen PBB-Suspension kann eine Konzentrationszelle aufgebaut werden. Dabei ist es jedoch nicht nötig, zwei Halbzellen zu benutzen, da das Titandioxid viel Licht absorbiert und sich deshalb auch in einer Halbzelle ein Konzentrationsgradient generieren lässt.



Abbildung 6-15: Konzentrationszelle mit Titandioxid

Der obere Bereich dieser „Ein-Topf-Zelle“ muss jedoch mit einem Stück Alufolie abgeschirmt werden, damit kein Streulicht zur anderen Seite gelangt. Schon nach weniger als einer Minute tritt eine Blaufärbung ein, wobei gleichzeitig die Spannung bis auf ca. 300 mV ansteigt. Beim Ausschalten der Lampe fällt die Spannung (anders als bei der homogenen „Zwei-Topf-Zelle“) sofort langsam ab. Wenn die Lösung mit Luft gespült wird, entfärbt sich die Suspension und die Spannung bricht vollständig zusammen.

6.4 Kontexte für die Einbettung im Unterricht

Für den Einsatz im Unterricht oder der Lehre können die oben vorgestellten Versuche in einen Kontext eingebettet werden. Kontexte gehören zu den Inhalten des Chemieunterrichts, da sie als Bindeglied zwischen den fachlichen Inhalten des Chemieunterrichts und der Lebenswelt der Lernenden fungieren [109]. Dazu gehören z.B. Anwendungen in der Technik und Industrie oder Phänomene des Alltags und in der Natur. Die Tradition Chemie in Kontexten zu unterrichten geht auf Scheid zurück, der schon 1927 forderte, Chemie in der Schule „von den Erscheinungen des täglichen Lebens“ [110] ausgehend zu unterrichten. Aber auch in der aktuellen fachdidaktischen Forschung wird dieses Thema ausführlich diskutiert [111]. Die vorliegende Arbeit schließt sich der These an, dass die Vernetzung von Fachsystematik und Kontexten die Lernwirksamkeit des Chemieunterrichts steigern und motivierend auf die Lernenden wirken kann. In den folgenden drei Abschnitten werden deshalb drei Kontexte vorgestellt, in die die hier entwickelten Schulexperimente eingegliedert werden können.

6.4.1 Vom Daniell-Element zum Solar-Wasserstoff

Die Einbettung der hier entwickelten Experimente in einen solchen Kontext ermöglicht es, auf einfache Art und Weise an die verpflichtenden Inhalte der Elektrochemie in der Sekundarstufe II anzuschließen und zwar konkret nach der Einführung der Konzentrationszellen.

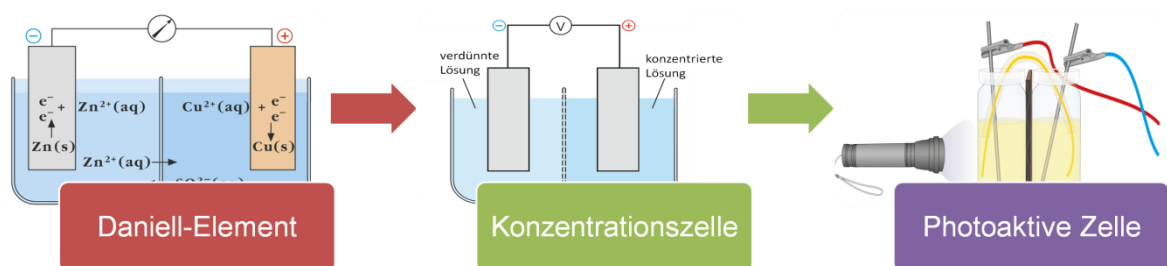


Abbildung 6-16: Konzept zur Verknüpfung von Elektrochemie und Photochemie (Bilder teilweise entnommen aus [56])

Im Anschluss daran kann das PBB-Experiment als photoaktive Konzentrationszelle aufgebaut werden und mit der klassischen Konzentrationszelle aus Kupfer und Kupfersulfat verglichen werden. Wenn Unterschiede und Gemeinsamkeiten herausgearbeitet sind, kann der Versuch zur Erzeugung von Wasserstoff aufgebaut werden. So kann den Schülerinnen und Schülern gezeigt werden, dass mit einem vom

galvanischen Element abgeleiteten System Wasserstoff erzeugt werden kann, welcher in der aktuellen fachwissenschaftlichen Diskussion als Energieträger der Zukunft gehandelt wird. Dieses Thema erfreut sich nicht nur großer fachwissenschaftlicher Aufmerksamkeit, sondern ist ebenfalls in eine weitreichende politische Diskussion eingebettet. Zur Erklärung der Vorgänge in der Apparatur müssen lediglich die Grundlagen der Elektrochemie mit dem Energiestufenmodell zur Lichtabsorption verknüpft werden, welches ebenfalls fester Bestandteil des Lehrplans ist, normalerweise jedoch an anderer Stelle eingeführt wird.

6.4.2 Photosynthese und Zellatmung im Reagenzglas

Im Zusammenhang mit dem Basiskonzept Energie, welches alle naturwissenschaftlichen Fächer verbindet, sowie mit obligatorischen Fachinhalten im Chemie- und Biologieunterricht kann das PBB-Grundexperiment in seiner einfachen Form auch als Modellexperiment für den biochemischen Kreislauf Photosynthese und Zellatmung dienen. Im Rahmen der Photosynthese und im Modellversuch wird Licht in chemische Energie umgewandelt und in einem reduzierten Substrat gespeichert. In der Photosynthese sind dies die Kohlenhydrate und im Modellexperiment ist dies das Ethylviologen-Monokation. Das Ethylviologen ist also die „Modell-Kohlenstoff-Quelle“, während der Photokatalysator Proflavin als Stellvertreter für die Chlorophylle fungiert. Unter Verzicht auf die Strukturformeln der beteiligten organischen Verbindungen können die Stoffkreisläufe, Redoxvorgänge, gekoppelten Reaktionszyklen und Energieänderungen mit einfachen Darstellungen sogar schon im Anfangsunterricht verständlich vermittelt werden. Besonders ergiebig ist dabei die Gegenüberstellung von Modellexperiment und Wirklichkeit, bei der neben den Gemeinsamkeiten auch die Unterschiede herausgearbeitet werden können und sollten. Demonstriert werden kann mithilfe des PBB-Grundexperiments die Umwandlung von Lichtenergie in chemische und das „Verbrauchen“ der chemischen Energie im Rahmen der Zellatmung. Wie in der Photosynthese auch, wird im Experiment mithilfe von Licht eine energiearme Spezies zu einer energiereichen Spezies im Rahmen einer endergonischen Reduktion hergestellt. Durch eine exergonische Oxidation wird die energiereiche Spezies wieder abgebaut. Analog dazu findet sich in der Natur die Zellatmung. Gemeinsamkeiten und Unterschiede sind in der Tabelle unten zusammengefasst.

Durch die Gegenüberstellung von Modell und Wirklichkeit wird den Lernenden ein erleichterter Einstieg in einen komplexen Reaktionsprozess ermöglicht. Dies ist im Besonderen der Tatsache geschuldet, dass die für die Biologen und deshalb auch in den

einschlägigen Lehrwerken [112] propagierte Einteilung der Photosynthese in drei Teilschritte im Prinzip mit diesem Modellexperiment nachempfunden werden kann. Diese Teilschritte sind im Folgenden dargestellt:

- 1) Die **Absorption** von Licht geeigneter Wellenlänge und die Anregung des Photokatalysators.
- 2) Die **Umwandlung** von elektromagnetischer Energie in chemische Energie durch Redoxprozesse.
- 3) Die **Speicherung** der Lichtenergie in Form von chemischer Energie.

Tabelle 6-2: Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Modellexperiment und Natur

Photosynthese/Atmung	Photo-Blue-Bottle
Gemeinsamkeiten	
Farbige Stoffe (Chlorophylle, Carotinoide u.w.)	Farbige Stoffe (Proflavin, Ethylviologen-Monokation)
Gase und gelöste Stoffe	Gase und gelöste Stoffe
Licht u.a. Energieformen	Licht u.a. Energieformen
Sauerstoffverbrauch bei der Oxidation	Sauerstoffverbrauch bei der Oxidation
Reduktion (endergonisch, lichtgetrieben)	Reduktion (endergonisch, lichtgetrieben)
Oxidation (exergonisch, Wärme)	Oxidation (exergonisch, Wärme)
Anregung, Photoelektronentransfer	Anregung, Photoelektronentransfer
Unterschiede	
Offenes System	Geschlossenes System,
Viele Stoffe und Reaktionsschritte	Wenig Stoffe und Reaktionsschritte
Kreisläufe von Kohlenstoff, Sauerstoff, Chlorophyll	Kreisläufe von Ethylviologen und Proflavin
Chlorophylle absorbieren blaues und grünes Licht	Proflavin absorbiert blaues Licht

Zur Darstellung des letzten Punktes muss zusätzlich zum Grundexperiment der PBB-Versuch als photoaktive Konzentrationszelle aufgebaut werden. Zwar kann den Schülerinnen und Schülern auch im Grundexperiment gezeigt werden, dass die blaue Farbe des Substrates ohne Schütteln (also ohne die „Zellatmung“) bestehen bleibt, aber, um die Speicherung greifbar zu machen, ist die Konzentrationszelle auf einem höheren Leistungsniveau bestens geeignet. Dies veranschaulicht insbesondere die Wirkungsweise der photoaktiven Konzentrationszelle als „Solar-Akku“, da den Lernenden der Akku als Medium zum Speichern von Energie aus dem Alltag bekannt ist.

6.4.3 CO₂-Recycling durch künstliche Photosynthese

Dieser Kontext stellt im Prinzip eine Erweiterung des vorher beschriebenen Kontextes dar, wird hier aber separat aufgeführt, da er eine andere Sichtweise vermitteln soll.

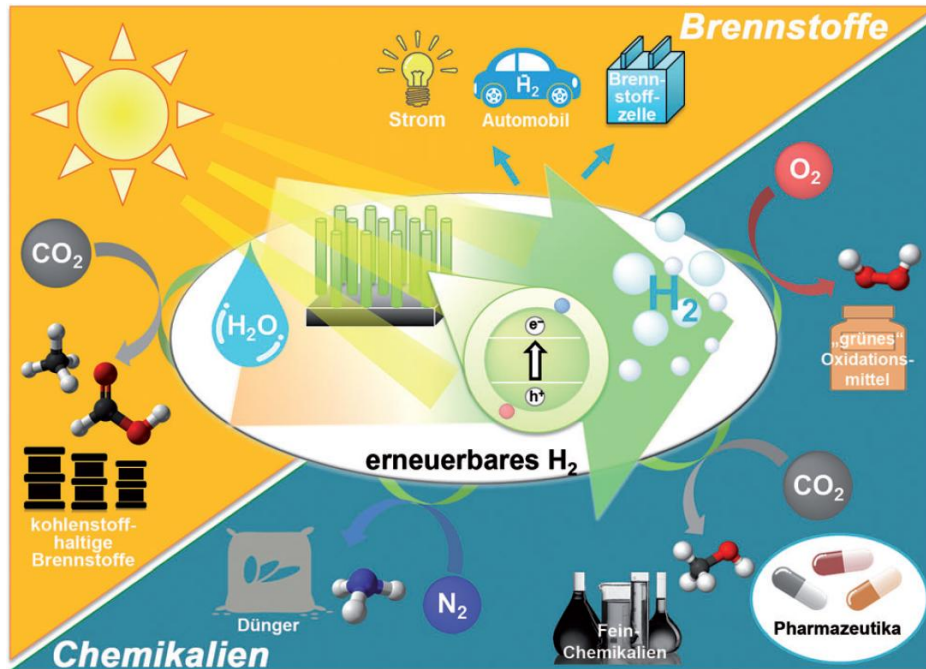


Abbildung 6-17: Einsatzgebiete der künstliche Photosynthese [113]

Im Fokus dieser Betrachtung stehen die Einsatzgebiete der künstlichen Photosynthese. Eine Übersicht über diese ist in Abbildung 6-17 gegeben. Die Grundidee der künstlichen Photosynthese ist es, Sonnenlicht und Kohlenstoffdioxid in nützliche Synthesebausteine umzuwandeln. Schlüsselprozesse dafür sind z.B. die photoelektrochemische Wasserspaltung und die elektrochemische Reduktion von Kohlenstoffdioxid. All dies sind Prozesse, die im Rahmen einer nachhaltigen und „grünen“ Chemie stark beforscht werden. Des Weiteren vereint die künstliche Photosynthese die Bündelung von Sonnenenergie und die katalytische Umsetzung in einem System. Eine Optimierung bedeutet an dieser Stelle also, dass die Sonnenenergie mit hohem Wirkungsgrad genutzt werden muss und gleichzeitig die katalytische Umsetzung zum Produkt möglichst vollständig ablaufen sollte. Die Thematisierung dieser Prozesse im Chemieunterricht ist sinnvoll, da dem Mangel an Rohstoffen, der durch das Bevölkerungswachstum hervorgerufen wird, mithilfe solcher Technologien begegnet werden kann und die Schülerinnen und Schüler möglichst früh für diese komplexen Zusammenhänge sensibilisiert werden sollten.

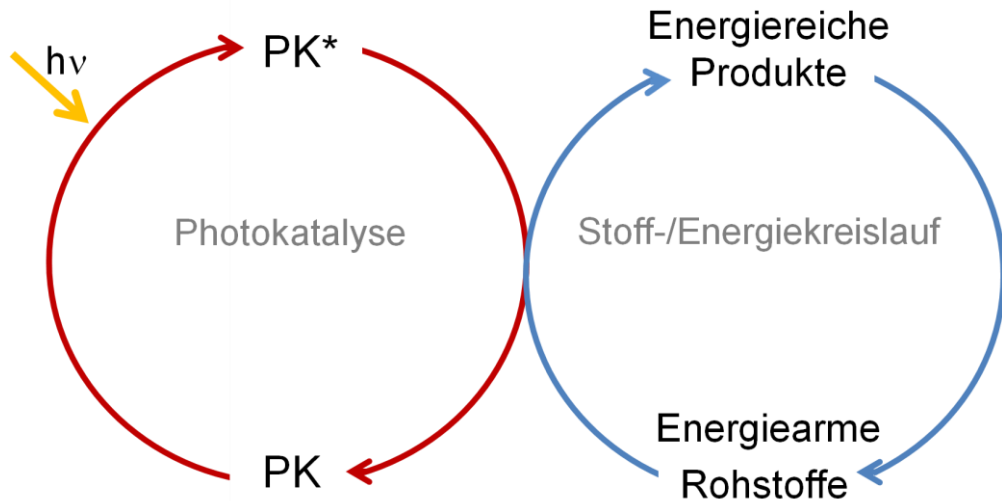


Abbildung 6-18: Kopplung von Photokatalyse an den weltweiten Stoff-/Energiekreislauf zum Recycling

Auch wenn dies zunächst kompliziert klingt, lässt sich die Grundlage dieses Kontextes in einer Grundaussage zusammenfassen: In jeder Facette im Alltag sind Menschen auf Kraftstoffe angewiesen. Sind diese verbraucht, dann ist ihr Nutzen verloren; der Materie-/ bzw. Energiefluss geht nur in eine Richtung. Soll dieser Fluss in beide Richtungen laufen, so müssen effiziente Technologien entwickelt werden, die die energiearmen „Abfälle“ recyceln und wieder zu nützlichen, energiereichen Rohstoffen umwandeln. Ein solcher Kreislauf kann mit dem Photo-Blue-Bottle-Versuch in besonderer Weise dargestellt werden.

6.5 Anknüpfungspunkte zu obligatorischen Inhaltsfeldern der Lehrpläne

In diesem Kapitel soll genau aufgezeigt werden, wie mithilfe des Photo-Blue-Bottle-Experiments und seinen Erweiterungen obligatorische Themenfelder der Kernlehrpläne erarbeitet werden können. Als Grundlage für diese Analyse dienen die Lehrpläne des Landes Nordrhein-Westfalen für den Unterricht an Gymnasien und Gesamtschulen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die meisten dieser grundlegenden Inhalte so oder in abgewandelter Form auch in den Lehrplänen der anderen Bundesländer zu finden sind.

6.5.1 Sekundarstufe I

Ziel des Chemieunterrichts in der ersten Sekundarstufe an Gymnasien und Gesamtschulen ist es, den Schülerinnen und Schülern Wissen zu vermitteln, das sie befähigt, Phänomene aus der Alltagswelt auf der Grundlage von Kenntnissen über die beteiligten Stoffe und chemische Reaktionen zu erläutern und zu bewerten. Um einen systematischen Aufbau von Wissen zu ermöglichen liegen den verpflichtenden Inhalten drei Basiskonzepte zu Grunde: Chemische Reaktion, Struktur der Materie und Energie. Unter einem Basiskonzept versteht der KLP für die Sek. I an Gymnasien und Gesamtschulen *„grundlegende, für den Unterricht eingegrenzte und für Schülerinnen und Schüler nachvollziehbare Ausschnitte fachlicher Konzepte und Leitideen“*. Eine Übersicht, was die einzelnen Basiskonzepte laut Lehrplan enthalten sollen, ist in Tabelle 6-3 gegeben. Das PBB-Experiment und seine Erweiterungen ermöglichen die Erarbeitung von verschiedenen (auch grundlegenden) Aspekten der Basiskonzepte.

In der Sekundarstufe I bietet sich als erster Anknüpfungspunkt das Inhaltsfeld „Stoffe und Stoffveränderungen“ mit dem Schwerpunkt „Kennzeichen chemischer Reaktionen“ an. Hier kann das PBB-Grundexperiment eingesetzt werden, um den Schülerinnen und Schülern zu zeigen, dass sich im Rahmen einer chemischen Reaktion neue Stoffe bilden, welche eine Farbveränderung der Lösung verursachen. Das nächste Inhaltsfeld, in dem die in dieser Arbeit entwickelten Versuche zum Einsatz kommen können, heißt „Stoff- und Energieumsätze bei chemischen Reaktionen“. In diesem Inhaltsfeld finden sich gleich zwei Möglichkeiten für den Einsatz. Zum einen der Unterpunkt „Oxidationen“, bei dem der Versuch zu der Gasbeteiligung im PBB-Experiment verwendet werden kann. Die Lernenden sollten dafür bereits Vorkenntnisse zur Zusammensetzung der Luft haben. Außerdem sollten Verbrennungsvorgänge bekannt sein und die Rolle, die der Sauerstoff dort inne hat. Da sich die Lösung bei Schütteln des Reaktionsgefäßes wieder blau färbt, liegt die Vermutung nahe, dass ein Bestandteil der Luft, welche sich über der Lösung

befindet, an der Reaktion beteiligt ist. Diese Hypothese lässt sich mit dem Versuch zur Gasbeteiligung im PBB-Versuch auf einfache Weise verifizieren. Anhand des Grundversuches können die Schülerinnen und Schüler zudem erfahren, dass Licht chemische Reaktionen antreiben kann. Das übergeordnete Thema wäre dann die Aktivierungsenergie. Zusätzlich zum Grundversuch kann dabei das Experiment zur Energiebeteiligung eingesetzt werden und mit einem „klassischen“ Versuch zur Aktivierungsenergie verglichen werden, so dass herausgearbeitet werden kann, dass Licht und Wärme zwei unterschiedliche Energieformen sind.

Tabelle 6-3: Basiskonzepte und deren Bedeutung [88]

Basiskonzept	Fachlicher Hintergrund
Chemische Reaktion	Beschreibt die Veränderungen von Stoffen aus makroskopischer (stoffliche Veränderungen, Energieumsatz) und submikroskopischer Sicht (Bindungen zwischen Atomen/Ionen werden gelöst/neu geknüpft).
Struktur der Materie	Fasst wesentliche Phänomene, experimentelle Befunde, logische Überlegungen und Modelle zusammen, die zu den heutigen Vorstellungen vom Aufbau der Materie geführt haben.
Energie	Erklärt, dass Energieumwandlungen bei allen Vorgängen in Natur/Technik auftreten und dass Energie in verschiedenen Formen vorliegt, sowie auf unterschiedliche Weise gespeichert sein kann. Auch Energieerhaltung und Energieentwertung werden behandelt.

Im Inhaltsfeld „Freiwillige und erzwungene Elektronenübertragungen“ wird der Begriff der Oxidation differenziert: Vorher wurde als Oxidation die Übertragung von Sauerstoff bezeichnet; nun wird der erweiterte Oxidationsbegriff eingesetzt, der besagt, dass bei einer Oxidation Elektronen übertragen werden. Entsprechend dazu kann wieder das PBB-Grundexperiment und der Versuchsteil zur Gasbeteiligung eingesetzt werden.

Das Grundexperiment und das Experiment zur Energiebeteiligung können auch im Inhaltsfeld „Energie aus chemischen Reaktionen“ benutzt werden, um den Aspekt der Energiebilanzen aufzugreifen.

Diese beiden Experimente können schließlich auch im Inhaltsfeld „Organische Chemie“ verwendet werden, um das Wirkungsprinzip von Katalysatoren (bzw. Photokatalysatoren) experimentell zu zeigen. Dabei bietet sich wieder ein Vergleich zwischen einem Katalysator im klassischen Sinne und einer Katalyse mit Lichtbeteiligung an.

Die Inhaltsfelder mit den dazu passenden Experimenten sind in der Tabelle 6-4 zusammengefasst.

Tabelle 6-4: Inhaltsfelder nach KLP NRW Sek. I und dazu passende Experimente

Inhaltsfeld	Passendes Experiment
Stoffe und Stoffveränderungen <ul style="list-style-type: none"> • Kennzeichen chemischer Reaktionen 	PBB-Grundexperiment
Stoff- und Energieumsätze bei chemischen Reaktionen <ul style="list-style-type: none"> • Oxidationen • Aktivierungsenergie 	PBB-Grundexperiment Gasbeteiligung Energiebeteiligung
Freiwillige und erzwungene Elektronenübertragungen <ul style="list-style-type: none"> • Oxidationen als Elektronenübertragungsreaktionen 	PBB-Grundexperiment Gasbeteiligung
Energie aus chemischen Reaktionen <ul style="list-style-type: none"> • Energiebilanzen 	PBB-Grundexperiment Energiebeteiligung
Organische Chemie <ul style="list-style-type: none"> • Katalysatoren 	PBB-Grundexperiment Energiebeteiligung

An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, dass die Einbettung in den Anfangsunterricht der Sekundarstufe I ohne Formeln oder Reaktionsgleichungen auskommt. Die Versuche sind deshalb nicht nur für den Einsatz an Gymnasien oder Gesamtschulen geeignet, sondern können auch in der ersten Progressionsstufe der Realschule im Rahmen eines Schwerpunktkurses Chemie durchgeführt werden [114].

6.5.2 Sekundarstufe II

Während der Unterricht im Fach Chemie in der Sekundarstufe I die Vermittlung einer naturwissenschaftlichen Grundbildung zum Ziele hat, strebt der Unterricht der zweiten Sekundarstufe eine vertiefende naturwissenschaftliche Bildung an [89]. Auf diesem weiter fortgeschrittenen Leistungsniveau kann dann mit Strukturformeln, Reaktionsschemata und den entsprechend differenzierten Fachbegriffen gearbeitet werden. Dabei können dann die oben schon genannten Themenfelder aus der Sekundarstufe I in der Tiefe erläutert werden. Im Gegensatz zur Sekundarstufe I und in Anlehnung an die von der Kultusministerkonferenz vorgeschlagenen Basiskonzepte wird das in der Sekundarstufe I verwendete Basiskonzept „Chemische Reaktion“ weiter ausdifferenziert zu den beiden Konzepten „Chemisches Gleichgewicht“ und „Donator-Akzeptor“. Auch das Basiskonzept „Struktur der Materie“ wird erweitert zu „Struktur-Eigenschaft“. Das Basiskonzept

„Energie“ bleibt erhalten. In der Tabelle 6-5 sind die Inhaltsfelder, die dazugehörigen Basiskonzepte und die inhaltlichen Schwerpunkte aufgelistet, in denen das PBB-Experiment und seine Erweiterungen verwendet werden können.

Tabelle 6-5: Inhaltsfelder, Basiskonzepte und passende inhaltliche Schwerpunkte [89]

Inhaltsfeld	Basiskonzept	Schwerpunkt
Kohlenstoffverbindungen und Gleichgewichtsreaktionen	Chemisches Gleichgewicht	Stoffkreislauf
	Energie	Katalyse
Elektrochemie	Chemisches Gleichgewicht	Umkehrbarkeit von Redoxreaktionen
	Donator-Akzeptor	Galvanische Zelle
	Energie	Elektrochemische Energieumwandlungen
Organische Produkte, Werkstoffe und Farbstoffe	Struktur-Eigenschaft	Molekülstruktur und Farbigkeit
	Energie	Spektrum und Lichtabsorption Energienstufenmodell zur Lichtabsorption

Im Inhaltsfeld 1 der Einführungsphase bietet sich die Behandlung von Stoffkreisläufen an, wobei das PBB-Grundexperiment als Modellexperiment für den natürlichen Kreislauf aus Photosynthese und Zellatmung eingesetzt werden kann. Zusätzlich kann das Thema Katalyse angesprochen werden.

In der Qualifikationsphase kann das PBB-Experiment als photoaktive Konzentrationszelle im Rahmen der galvanischen Zellen besprochen werden. Dabei bietet sich ein Vergleich mit einer normalen Konzentrationszelle an. Der Versuch zu den Redoxpotenzialen im PBB-Versuch ist ebenfalls für das Inhaltsfeld Elektrochemie geeignet. Auch hier kann das PBB-Experiment als Modellexperiment für den Kreislauf Photosynthese-Atmung eingesetzt werden, wobei insbesondere die elektrochemische Energieumwandlung in den Vordergrund gestellt werden sollte.

Im letzten Inhaltsfeld der Qualifikationsphase „Organische Produkte, Werkstoffe und Farbstoffe“ kann der fachliche Hintergrund des PBB-Experiments vollständig mit dem Energienstufenmodell zur Lichtabsorption erklärt werden. Als Ergänzung bietet sich dabei der Versuch zur Energiebeteiligung im PBB an, wobei der Schwerpunkt auf die verschiedenen Lichtfarben gelegt werden kann.

6.5.3 Fächerübergreifende Verknüpfungen

Der Einsatz des PBB-Experiments ermöglicht in besonderer Weise eine Verknüpfung der naturwissenschaftlichen Fächer untereinander, da das Basiskonzept Energie ebenfalls in der Physik und in der Biologie zu finden ist. Da es auch als Modellexperiment für den Kreislauf aus Photosynthese und Zellatmung dienen kann, ist eine Verknüpfung mit dem Biologieunterricht offensichtlich. Über die naturwissenschaftlichen Fächer hinaus, können jedoch auch Anknüpfungspunkte an sozialwissenschaftliche Fächer wie z.B. Geographie gefunden werden, da auch hier das Themengebiet erneuerbare Energien obligatorischer Inhalt des Lehrplans ist [115].

6.6 Materialien für den Einsatz in der Lehre

Um den Lehrenden den Einsatz der Experimente im Unterricht zu erleichtern, wurden ein Experimentierkit designt. Dieses beinhaltet zum einen Geräte, Chemikalien, Versuchsvorschriften und Arbeitsblätter und zum anderen die Entwürfe zweier Unterrichtseinheiten für die Sekundarstufen I und II. Die Unterrichtseinheit für die Sekundarstufe II wurde in der hier beschriebenen Form auch im Rahmen eines Projektkurses an einem Gymnasium getestet.

6.6.1 Das Experimentierkit „PhotoCat“

Das Experimentierkit⁴ beinhaltet den Großteil der hier entwickelten bzw. optimierten Schulexperimente zur homogenen Photokatalyse. Das Kit beinhaltet Versuchsvorschriften, Geräte und Chemikalien sowie didaktische Materialien. Die Experimente zur heterogenen Photokatalyse können mit den enthaltenen Materialien ebenfalls durchgeführt werden; lediglich die Chemikalien müssen dann separat erworben werden.

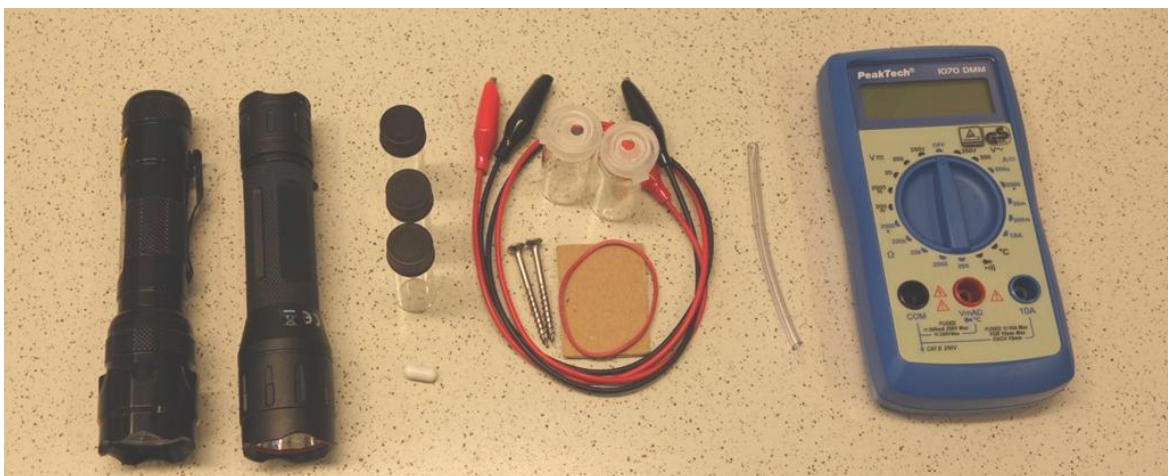


Abbildung 6-19: Geräte für die PBB-Versuche (v. l. n. r.): UV-LED-Taschenlampe, LED-Taschenlampe mit Farbwechsel, Schraubdeckelgläschen, Rührfisch, Schnapdeckelgläschen mit gelochten Deckeln, Kabel mit Krokodilklemmen, Pappe und Gummiband, Elektroden (Schrauben aus Edelstahl), Salzbrücke (PVC-Schlauch mit eingelegetem Filterpapierstreifen), Digitalvoltmeter

Bei der Konzipierung des Kits wurden die Charakteristika des forschend-entwickelnden Unterrichtsverfahrens nach Schmidkunz und Lindemann [116] zu Grunde gelegt. Die

⁴ Die Materialien und die Inhalte sind hier in einer verkürzten Form wiedergegeben und befinden sich in ausführlicher Form auf der beigelegten DVD.

experimentelle Erforschung von Fakten durch die Lernenden ist der Schwerpunkt in beiden Sekundarstufen.

Sekundarstufe I

Für die Gestaltung von Unterricht mit dem Experimentierkit bietet sich die Gliederung in vier Abschnitte ausgehend von einer konstruktivistischen Lernschleife an [117]. Die hier vorgestellte Lernschleife hat zum Ziel, die Lernenden bereits früh erkennen zu lassen, dass das Sonnenlicht der Antrieb für die Photosynthese, den wichtigsten biochemischen Prozess auf diesem Planeten, ist. Ein forschend-entwickelnder Chemieunterricht ist der richtige Ort, um diese Erkenntnis dauerhaft zu vermitteln und sicherzustellen, dass sie sich auf das Denken und Handeln der Schülerinnen und Schüler auswirkt. Die experimentelle Erforschung von Fakten ist das zentrale Segment der Lernschleife und soll somit den größten Teil der Unterrichtszeit in Anspruch nehmen. Aufgabe der Schülerinnen und Schüler sind das geschickte Experimentieren, genaues Beobachten, logisches Deuten der experimentellen Befunde und das Entwickeln von Hypothesen. Abschließend sollen die neuen Erkenntnisse folgerichtig mit den Vorkenntnissen verknüpft werden.

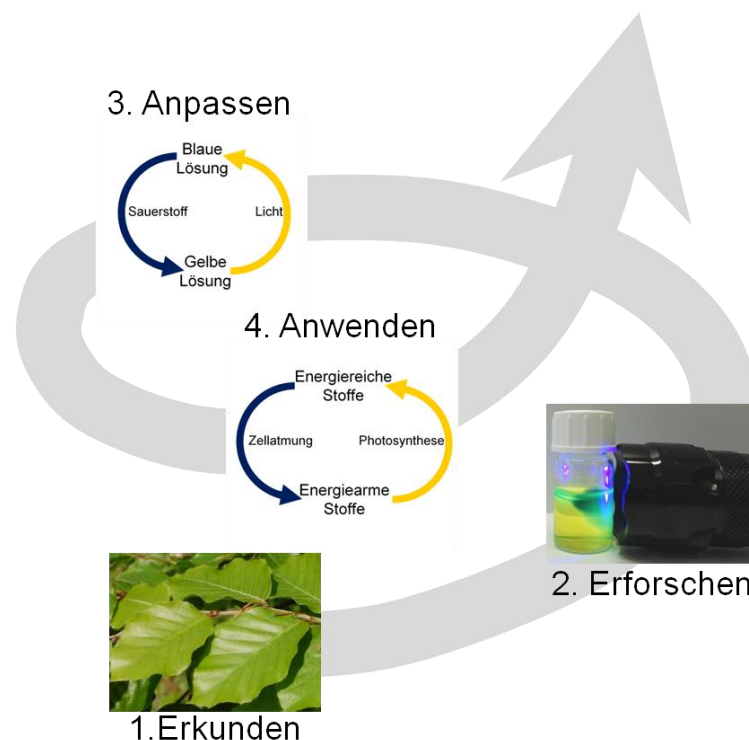


Abbildung 6-20: Konstruktivistische Lernschleife Sekundarstufe I [117].

Im ersten Abschnitt „Erkunden“ wird das Vorwissen der Schülerinnen und Schüler überprüft und aktiviert. Dies ist wichtig, da dadurch z.B. aufgezeigt werden kann, welche

Fachbegriffe den Lernenden schon bekannt sind und welche Konzepte im Rahmen der sich anschließenden Unterrichtssequenz noch einmal wiederholt werden sollten [117]. Für den Einsatz im Anfangsunterricht werden die Kenntnisse der Schülerinnen und Schüler aus dem Anfangsunterricht der Biologie benötigt [118] und die Inhalte des Sachunterrichts aus der Grundschule [119]. Das heißt konkret, dass den Lernenden bekannt sein muss, dass Sauerstoff ein Bestandteil der Luft ist und zum Atmen benötigt wird. Weiterhin sollten sie wissen, dass Sauerstoff für Verbrennungsvorgänge benötigt und dabei verbraucht wird. Außerdem sollte bekannt sein, dass Pflanzen Licht zum Wachsen benötigen. Hier kann den Schülerinnen und Schülern schon angekündigt werden, dass im darauffolgenden Unterricht Experimente durchgeführt werden sollen, in denen zwei zentrale Vorgänge in Pflanzen modellhaft nachgebildet werden. Forschungsauftrag ist es, herauszufinden welche Vorgänge das sind, welche Bedingungen für das Ablaufen dieser Vorgänge wichtig sind und wozu diese Prozesse in der Natur dienen.

Das experimentelle Forschen steht dann im zweiten und zentralen Abschnitt im Vordergrund. Begonnen wird hier mit dem PBB-Grundexperiment, aus dem die Schülerinnen und Schüler erfahrungsgemäß meist drei Hypothesen ableiten:

1. Wenn durch das Bestrahlen Lichtenergie für die Reaktion Gelb → Blau zugefügt wird, dann benötigt diese Reaktion Energie in Form von Licht.
2. Wenn durch das Schütteln Bewegungsenergie für die Reaktion Blau → Gelb zugefügt wird, dann benötigt diese Reaktion Energie in Form von Bewegungsenergie.
3. Wenn durch das Schütteln Luft in die Lösung eingetragen wird und das die Reaktion Blau → Gelb bewirkt, dann benötigt diese Reaktion Luft bzw. einen Bestandteil der Luft.

Mithilfe der weiteren Experimente können diese Hypothesen schließlich überprüft werden. In Tabelle 6-6 sind die Hypothesen, das dazugehörige Experiment zur Überprüfung und das jeweilige Ergebnis zusammengefasst. Um weitere experimentelle Fakten zu schaffen, kann der Zyklus von Bestrahlen und Schütteln im Grundexperiment mehrere Male wiederholt werden. Dabei zeigt sich dann, dass immer länger geschüttelt werden muss, während die Lösung für eine vollständige Blaufärbung nur noch kurz bestrahlt werden muss. Um die Länge der Zyklen noch deutlicher herauszuarbeiten, kann das Experiment auf Seite 95 eingesetzt werden. Dass für die Rückreaktion Sauerstoff benötigt wird, kann nur indirekt geklärt werden. Aber da den Lernenden die Rolle des Sauerstoffs bei Verbrennungen genau wie die Zusammensetzung der Luft bekannt sein sollte, liegt die

Hypothese, dass Sauerstoff der Teil aus der Luft ist, welcher für die Rückreaktion gebraucht wird, nahe.

Tabelle 6-6: Aus dem Grundexperiment abgeleitete Hypothesen, dazugehörigen Experimente und daraus resultierende experimentelle Ergebnisse

Hypothese	Überprüfung	Ergebnis
Die Reaktion Gelb → Blau benötigt Energie in Form von Licht.	Energiebeteiligung im PBB	Für die Reaktion Gelb → Blau wird tatsächlich Energie in Form von Licht und nicht in Form von Wärme benötigt. Es wird aber auch deutlich, dass es blaues oder violettes Licht sein muss.
Die Reaktion Blau → Gelb benötigt Energie in Form von Bewegungsenergie.	PBB-Grundexperiment; zusätzlich wird in das Gläschen ein kleiner Rührfisch gegeben und das Gläschen bis zum Rand mit Lösung gefüllt.	Trotz starker Bewegung der Lösung kommt es nicht zur Rückfärbung. Die Reaktion Blau → Gelb wird also nicht durch Zufuhr von Bewegungsenergie angetrieben.
Die Reaktion Blau → Gelb benötigt Luft bzw. einen Bestandteil der Luft.	Gasbeteiligung im PBB	Erst nach längerem Schütteln kommt es zur Rückfärbung. Das liegt daran, dass nur wenig Luft im Gläschen enthalten ist. Es kann also geschlussfolgert werden, dass ein Bestandteil der Luft an der Reaktion beteiligt ist.

Im dritten Segment der konstruktivistischen Lernschleife werden die Vorkenntnisse der Schülerinnen und Schüler mit den experimentell gewonnenen Ergebnissen verknüpft. Die Interpretation der neu gewonnenen Fakten kann dabei dazu führen, dass vorhandene Begriffe oder Konzepte angepasst werden müssen. Die Forschungsergebnisse lassen sich mithilfe eines einfachen Energieschemas darstellen, welches zusammen mit den Lernenden erarbeitet werden kann (vgl. Abbildung 6-20; Bild Nr. 3). Dies stellt die Zusammenfassung der erweiterten Vorkenntnisse dar. Abschließend können die neu

erhaltenen Konzepte und Begrifflichkeiten auf ein Phänomen aus der Umgebungswelt angewendet werden. In diesem Fall handelt es sich dabei um den Stoffkreislauf aus Photosynthese und Zellatmung. Das oben gezeigte Energieschema bildet dabei den Ausgangspunkt. Edukte und Produkte der Photosynthese und Zellatmung werden zunächst nicht genannt, da das Hauptaugenmerk darauf gelegt werden soll, dass im Rahmen der Photosynthese mithilfe von Licht aus energiearmen Stoffen energiereiche Stoffe gebildet werden und unter Sauerstoffverbrauch im Rahmen der Zellatmung wieder verbraucht werden. Welche Stoffe dies genau sind, kann aus dem Biologieunterricht bekannt sein.

Sekundarstufe II

Zur Einbettung der Versuche aus dem Experimentierkit in eine Unterrichtssequenz für die Sekundarstufe II bietet sich die offene Unterrichtsform des Stationenlernens an. Der Einsatz von Lernen an Stationen im Rahmen eines forschend- entwickelnden Unterrichts ist besonders wertvoll, da so in besondere Weise das selbstorganisierte Lernen mit hoher Eigentätigkeit der Lernenden gefördert werden kann. Es können verschiedene Organisationsformen gewählt werden:

- 1) Stationenlernen im Expertenmodus
- 2) Stationenlernen als Gruppenpuzzle
- 3) Stationenlernen im Rotationsmodus

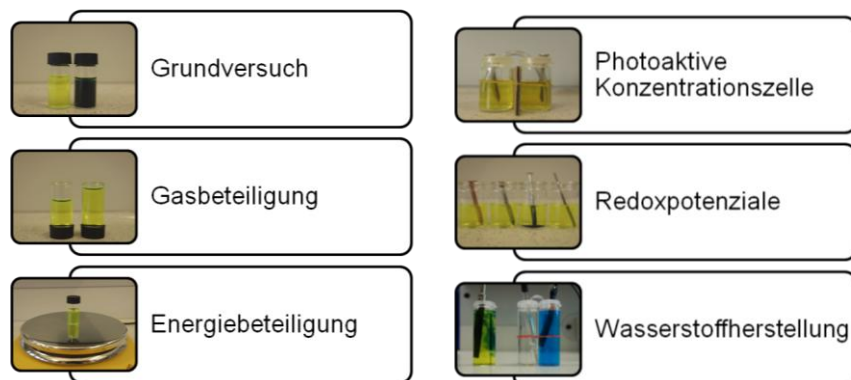


Abbildung 6-21: Übersicht Stationenlernen Sekundarstufe II

Insgesamt können mit dem Kit fünf Stationen aufgebaut werden. Zu jeder gehören die Versuchsanweisungen und Beobachtungsaufträge. Zusätzlich ist eine sechste Station eingeplant, für die zusätzlich noch Materialien von der Schule zur Verfügung gestellt werden müssen. Neben diesen sechs Pflichtstationen sind des Weiteren Vorschläge für Wahlstationen im Kit enthalten. Diese können mit den enthaltenden Materialien durchgeführt werden; die Chemikalien sind allerdings nicht beinhaltet. In Abbildung 6-21

ist eine Übersicht der Stationen und ihrer Bezeichnungen gegeben. Die Beschreibung der einzelnen Versuche ist dem Kapitel 6.3.3.1 zu entnehmen. Als Vorwissen für eine erfolgreiche Durchführung dieser Stationen benötigen die Schülerinnen und Schüler die Begriffe und Konzepte zum Thema Redoxreaktionen aus der Sekundarstufe I und II. Wurde das Thema Elektrochemie in der Sekundarstufe II noch nicht behandelt, so können die obligatorischen Inhalte des Lehrplans zu diesem Thema auch mithilfe des Experimentierkits erarbeitet werden oder alternativ der fachliche Hintergrund entsprechend reduziert werden. Darüber hinaus sind Grundkenntnisse zum Thema Photosynthese von Vorteil. Diese sollten im Biologieunterricht in der Sekundarstufe I erworben worden sein.

6.6.2 Der Projektkurs „Sonnenlicht, der Antrieb für das Leben“

Um die Inhalte und Versuche des Experimentierkits zu testen und ggf. weiterzuentwickeln wurde es im Rahmen eines Projektkurses eingesetzt. Er fand an einem Gymnasium in der Qualifikationsphase 1 statt und bestand aus 12 Schülerinnen und Schülern, von denen acht Chemie oder Biologie als Leistungskurs gewählt hatten. Der Kurs baute sich aus drei Teilen auf, die alle zum Oberthema „Licht und Leben“ gehörten:

1. Photosynthese und Zellatmung: „Sonnenlicht, der Antrieb für das Leben“
2. Sehvorgang, Farben: „Auge und Licht, das Fenster zum Leben“
3. Ozon:– „3mm Ozon, der Filter für das Leben“

Auch der Projektkurs wurde nach dem forschend-entwickelnden Unterrichtsverfahren von Schmidkunz und Lindemann [116] geplant, so dass zu Beginn der Einheit mit den Schülerinnen und Schülern zunächst der Grundversuch durchgeführt wurde, aus dem sich dann drei wichtige Forschungsfragen ableiten ließen. Diese wurden in den darauffolgenden Unterrichtsstunden experimentell erschlossen.

Tabelle 6-7: Verlauf des Projektkurs „Licht und Leben – Sonnenlicht, der Antrieb für das Leben“

Zeit, Stundenzahl	Thema/Inhalte
1. Woche 2 Stunden	Theorie: Vortrag zur Einführung Experimente: Grundversuch PBB zur Entwicklung von Forschungsfragen
2. Woche 2 Stunden	Concept Map: Beispiel, Erstellung Pre-Concept Selbstdiagnosebogen Theorie: Erklärung Photo-Blue-Bottle Experimente
3. Woche 4 Stunden	Experimente: Klärung der Forschungsfragen; Länge der Zyklen, Energiebeteiligung, PBB als Konzentrationszelle und Vergleich mit Kupfer-Konzentrationszelle
4. Woche 4 Stunden	Experimente mit β -Carotin und Chlorophyll
5. Woche 2 Stunden	Theorie: Unterstützt durch Video und Flash-Animation; Vergleich Modellexperiment und Kreislauf Photosynthese- Zellatmung
6. Woche 2 Stunden	Concept-Map (Wissenszuwachs überprüfen,) Selbstdiagnosebogen, Wiederholung

Innerhalb der Einheit zur Photosynthese wurden die Versuche zum PBB-Experiment und seinen Erweiterungen mit Versuchen zu den Photosynthesepigmenten Carotin und Chlorophyll ergänzt. Dadurch wurde sichergestellt, dass den Schülerinnen und Schülern

ein möglichst umfassender Einblick in das Thema ermöglicht wurde. Diese Stunden sind allerdings nicht Teil der vorliegenden Arbeit und werden hier nur zur Vollständigkeit erwähnt. Zu Beginn der Einheit wurde mithilfe einer Concept Map und einem Selbstdiagnosebogen der Wissensstand der Lernenden erfasst. Um den Wissenszuwachs zu ermitteln, wurde dies am Ende der Einheit noch einmal wiederholt. Concept Map, Selbstdiagnosebogen und eine umfassende Auswertung finden sich im Anhang.

Die von den Schülerinnen und Schülern gestellten Forschungsfragen ließen sich auf insgesamt vier Themen zusammenführen. In Tabelle 6-8 sind die Fragen mit den dazu passenden Versuchen aufgelistet. Der Zusammenhang zwischen dem PBB-Experiment und der Photosynthese wurde abschließend mit dem Schulbuch Chemie 2000+ [56] erarbeitet.

Tabelle 6-8: Aus der Durchführung des Grundexperiments entwickelte Forschungsfragen

Forschungsfrage	Passendes Experiment
Verändert sich die Länge der Zyklen von Bestrahlen und Schütteln?	Länge der Zyklen, Gasbeteiligung
Warum braucht man gerade die Taschenlampe mit dem blauen Licht?	Energiebeteiligung
Wie kann gezeigt werden, dass bei der Reaktion Energie gespeichert wird?	Photoaktive Konzentrationszelle
Was hat dies mit Photosynthese zu tun?	PBB als Modellexperiment

Die Auswertung der Selbstdiagnosebögen zeigt, dass die Schülerinnen und Schüler ihr Wissen nach Abschluss der Einheit deutlich positiver bewerten als im Vorfeld. Zusätzlich fällt auf, dass auch das Wissen über die energetischen Vorgänge der Photosynthese zum Ende der Einheit deutlich höher eingeschätzt wird. Erfreulich ist, dass die Schülerinnen Lernenden ihr Vorwissen aus dem Fach Biologie zu Beginn des Kurses schon als mittelmäßig einschätzten und ihrer Meinung nach durch die darauffolgende Unterrichtseinheit deutlich verbessern konnten. Gerade im Bezug auf die molekularen Vorgänge bei der Photosynthese schätzen die Lernenden nach Abschluss der Einheit ihr Wissen deutlich höher ein als zuvor. Die Ergebnisse der Befragung sind in Abbildung 5-27 zusammengefasst.

Meine Kenntnisse über...

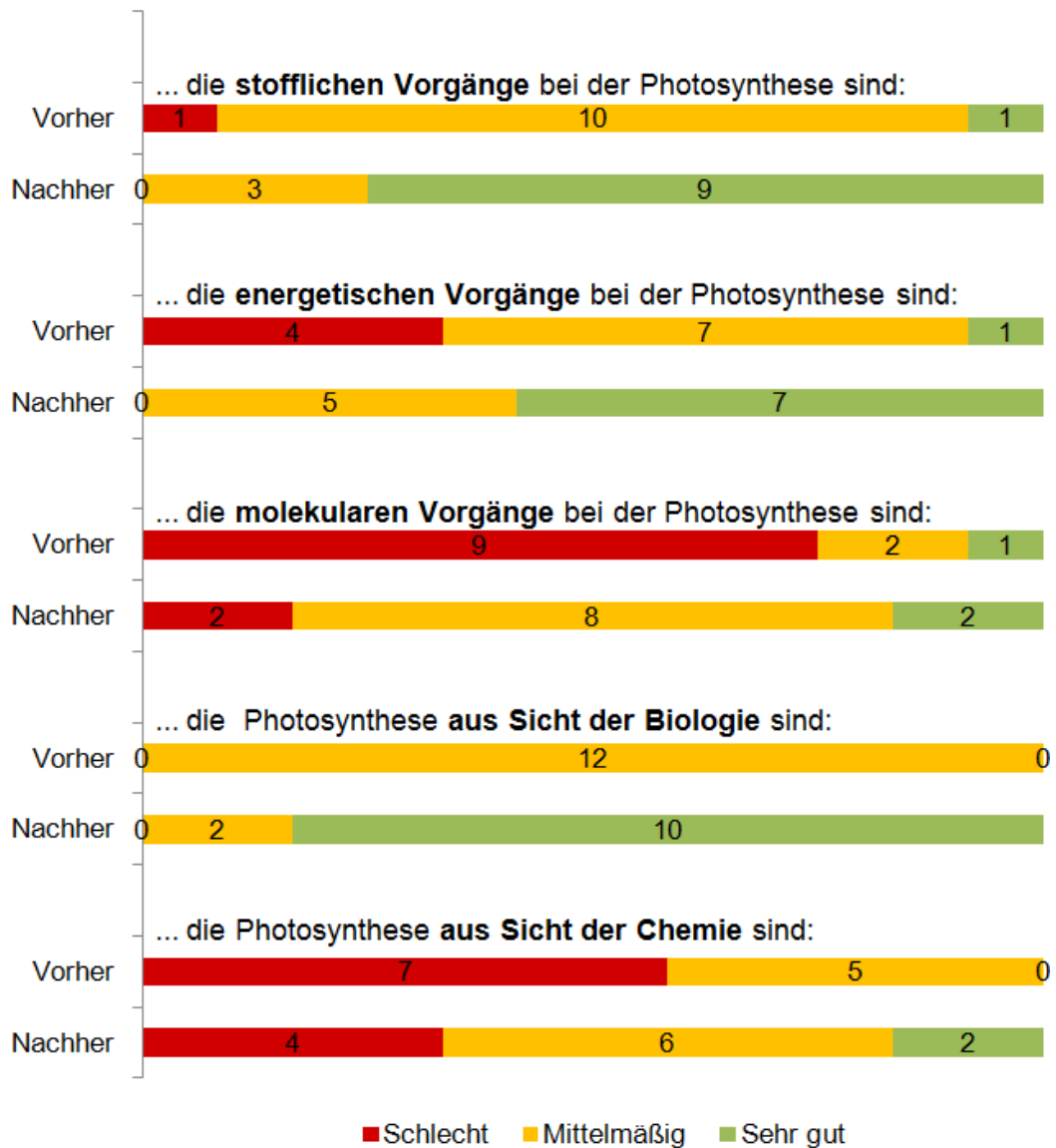


Abbildung 6-22: Auswertung der Selbstdiagnosebögen

Die Auswertung der Concept Map zeigt, dass die positive Selbsteinschätzung der Schülerinnen und Schüler bestätigt werden kann. Insgesamt wurden nach Durchführung der Einheit mehr richtige Antworten gegeben als noch im Vorfeld. Eine Darstellung der Ergebnisse ist im Anhang zu finden

7 Experimenteller Teil

7.1 Geräte

Lichtquellen

Für die photochemischen Experimente wurden verschiedene Lichtquellen verwendet.

Halogenlampe

Diaprojektor, 150 Watt, Leyboldt Didactics

High-power LEDs

Sahlmann Photochemical Solutions

365 nm: 3 x NCSU276A-U365, FWHM = 9,5 nm; optische Leistung: 3x750 mW

405 nm: 3 x NCSU276A-U405, FWHM = 14 nm; optische Leistung: 3x850 mW

450 nm: 3 x NCSU276A-U450, FWHM = 20 nm; optische Leistung: 3x800 mW

530 nm: 3 x NCSU276A-U530, FWHM = 30 nm; optische Leistung: 3x270 mW

627 nm: 3 x NCSU276A-U627, FWHM = 20 nm; optische Leistung: 3x400 mW

Glasfaser LED

LED-Lichtquelle der Firma Omikron: LEDMOD V2 455nm, 450mW

UV-LED-Taschenlampe

Ultrafire, WF-501B, $\lambda_{\text{Max}} = 400 \text{ nm}$, 1 W

LED-Taschenlampe mit Farbwechsel

Technoline, T9029 SIGNAL, 1 W

weiß: $\lambda_{\text{Max}} = 450 \text{ nm}$

grün: $\lambda_{\text{Max}} = 516 \text{ nm}$

rot: $\lambda_{\text{Max}} = 633 \text{ nm}$

Analytik

UV/Vis-Spektroskopie

Alle UV/Vis-Spektren wurden mit dem Gerät Specord 200 plus der Firma Analytic Jena im jeweils angegebenen Lösungsmittel gemessen. Es wurden Quartz-Küvetten, $d = 10 \text{ mm}$ verwendet. Vor jeder Messreihe wurde eine Referenzmessung mit dem jeweiligen Lösungsmittel vorgenommen. Die Darstellung und Auswertung der Spektren wurde mit Microsoft Excel realisiert.

Digitalmultimeter mit Messwerterfassung

Peaktech 3330 mit optischer RS-232 C-Schnittstelle

7.2 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 7-1 und Tabelle 7-2 aufgeführt. Zur besseren Lesbarkeit wurden für viele der unten aufgeführten Chemikalien, die in der Literatur gebräuchlichen Trivialnamen benutzt und nicht die korrekte Bezeichnung nach IUPAC.

Tabelle 7-1: Verwendete Chemikalien

Name	Reinheit	Lieferant
4,4'-Bipyridin	98%	Sigma Aldrich
Acridinorange	90%	TCI
L(+)-Ascorbinsäure	99%	Carl Roth
Bengalrosa	95 %	TCI
Benzylviologendichlorid	97%	TCI
Citronensäure	99,5%	Carl Roth
1,4-Dioxan	99,8%	Sigma Aldrich
EDTA Ethyldiamintetraessigsäure Dinatriumsalz	99%	Carl Roth
Eosin Y	99%	Sigma Aldrich
Ethylviologendibromid	99%	Sigma Aldrich
D-(+)-Glucose	99,5%	Carl Roth
HEDTA N-(2-Hydroxyethyl)ethyldiamin-N,N',N'-triacetat- Trinatrium-dihydrat	98%	TCI
Kupfersulfat	99%	Sigma Aldrich
2-Mercaptoethanol	99%	Sigma Aldrich
Merrifield-Harz 100-200 mesh 1% cross-linked		Sigma Aldrich
Methylenblau	95%	Sigma Aldrich
Methylviologendichloridhydrat	98%	Sigma Aldrich
Neutral Rot	p.a.	Carl Roth
Nilblau A	90%	TCI
Phenylviologendichlorid	97%	TCI
Proflavinhemisulfathydrat	90%	Sigma Aldrich
Safranin T	90%	Sigma Aldrich

Tabelle 7-2: Verwendete Chemikalien, Fortsetzung

Thioharnstoff	99%	Sigma Aldrich
Titandioxid (Hombikat 100)	99%	Sachtleben
Titandioxid (Hombikat XXS)	99%	Sachtleben
TMPD <i>N,N,N,N</i> -Tetramethyl-1,4-phenylendiamin- dihydrochlorid	98%	TCI
Toluidin Blau	98%	TCI
Triethanolamin	99%	Sigma Aldrich
Zinkoxid	99%	Sigma Aldrich

7.3 Redoxaktive Farbstoffe

Allgemeine Versuchsvorschrift 1: Photokatalytische Reduktion redoxaktiver Farbstoffe zur Leukoform

1 mL einer wässrigen Farbstofflösung ($c = 10^{-6}$ mol/L) und 1 mL einer wässrigen Proflavin-Lösung ($c = 10^{-6}$ mol/L) werden zu 5 mL einer wässrigen EDTA-Lösung ($c = 10^{-3}$ mol/L) gegeben. Die Lösung wird mit Wasser auf 10 mL aufgefüllt. Dann wird eine Küvette mit der Lösung gefüllt und mit der Halogenlampe bestrahlt. Mithilfe des UV-Vis-Spektrometers die Absorption gemessen.

Nach AVV 1 wurden verschiedene redoxaktive Farbstoffe mit dem Photokatalysator Proflavin umgesetzt. Die Ansätze mit den verwendeten Farbstoffen sind in Tabelle 7-3 zusammengefasst.

Tabelle 7-3: Photokatalytische Reduktion redoxaktiver Farbstoffe zur Leukoform

Ansatz	Photokatalysator	Farbstoff	Opferdonor
1	Proflavin	Methylenblau	EDTA
2	Proflavin	Safranin T	EDTA
3	Proflavin	Toluidin Blau	EDTA
4	Proflavin	Neutral Rot	EDTA
5	Proflavin	Nilblau	EDTA
6	Proflavin	TMPD	EDTA

Allgemeine Versuchsvorschrift 2: Photochemische Reduzierung redoxaktiver Farbstoffe zur Leukoform

1 mL einer wässrigen Farbstofflösung ($c = 10^{-6}$ mol/L) wird zu 5 mL einer wässrigen Lösung des Opferdonors ($c = 10^{-3}$ mol/L) gegeben. Die Lösung wird mit Wasser auf 10 mL aufgefüllt. Dann wird eine Küvette mit der Lösung gefüllt und mit der Halogenlampe bestrahlt. Die Ansätze mit den verwendeten Farbstoffe und Opferdonatoren sind in Tabelle 7-4 zusammengefasst. Mithilfe des UV-Vis-Spektrometers wird die Absorption gemessen.

Nach AVV 1 wurden verschiedene redoxaktive Farbstoffe mit dem Opferdonor EDTA umgesetzt. Die Ansätze mit den verwendeten Farbstoffen sind in Tabelle 7-4 und Tabelle 7-5 zusammengefasst.

Tabelle 7-4: Photochemische Reduzierung zur Leukoform

Ansatz	Farbstoff	Opferdonor
1	Methylenblau	EDTA
2	Methylenblau	Citronensäure
3	Methylenblau	Glucose
4	Methylenblau	Ascorbinsäure
5	Methylenblau	Triethanolamin
6	Safranin T	EDTA
7	Safranin T	Citronensäure
8	Safranin T	Glucose
9	Safranin T	Ascorbinsäure
10	Safranin T	Triethanolamin
11	Toluidin Blau	EDTA
12	Toluidin Blau	Citronensäure
13	Toluidin Blau	Glucose
14	Toluidin Blau	Ascorbinsäure
15	Toluidin Blau	Triethanolamin
16	Neutral Rot	EDTA
17	Neutral Rot	Citronensäure
18	Neutral Rot	Glucose
19	Neutral Rot	Ascorbinsäure

Tabelle 7-5: Photochemische Reduzierung zur Leukoform, Fortsetzung

20	Neutral Rot	Triethanolamin
21	Nilblau	EDTA
22	Nilblau	Citronensäure
23	Nilblau	Glucose
24	Nilblau	Ascorbinsäure
25	Nilblau	Triethanolamin
26	TMPD	EDTA
27	TMPD	Citronensäure
28	TMPD	Glucose
29	TMPD	Ascorbinsäure
30	TMPD	Triethanolamin

7.4 Photoaktive Merrifield-Harze

Allgemeine Versuchsvorschrift 3: Synthese des photoaktiven Merrifield-Harzes

Das Merrifield-Harz wird im Lösungsmittel für 1 Stunde quellen gelassen. Dann wird 4,4'-Bipyridin hinzugegeben und die Suspension unter Rückfluss 48 Stunden gerührt. Das Produkt wird abflitriert und mit dem Lösungsmittel gewaschen.

1): Nach AVV 3 werden 0,75 g Merrifield-Harz mit 1,1g (7 mmol) 4,4'-Bipyridin in Dioxan zur Reaktion gebracht. Nach Wiedergewinnung des Ausgangsstoffes zeigt sich, dass 0,74 g des 4,4'-Bipyridin mit dem Merrifield-Harz reagiert haben

2): Nach AVV 3 werden 0,75 g Merrifield-Harz mit 1,1g (7 mmol) 4,4'-Bipyridin in Ethylacetat zur Reaktion gebracht. Nach Wiedergewinnung des Ausgangsstoffes zeigt sich, dass 0,71 g des 4,4'-Bipyridin mit dem Merrifield-Harz reagiert haben

3): Nach AVV 3 werden 0,75 g Merrifield-Harz mit 1,1g (7 mmol) 4,4'-Bipyridin in Dioxan zur Reaktion gebracht. Dabei wird die Reaktionszeit auf 24 Stunden verkürzt. Die Nach Wiedergewinnung des Ausgangsstoffes zeigt sich, dass 0,65 g des 4,4'-Bipyridin mit dem Merrifield-Harz reagiert haben

4): Nach AVV 3 werden 0,75 g Merrifield-Harz mit 1,1g (7 mmol) 4,4'-Bipyridin in Ethylacetat zur Reaktion gebracht. Dabei wird die Reaktionszeit auf 24 Stunden verkürzt.

Nach Wiedergewinnung des Ausgangsstoffes zeigt sich, dass 0,64 g des 4,4'-Bipyridin mit dem Merrifield-Harz reagiert haben

5): Nach AVV 3 werden 0,75 g Merrifield-Harz mit 1,1g (7 mmol) 4,4'-Bipyridin in Dioxan zur Reaktion gebracht.

6): Nach AVV 3 werden 0,75 g Merrifield-Harz mit 1,1g (7 mmol) 4,4'-Bipyridin in Dioxan zur Reaktion gebracht.

7): Nach AVV 3 werden 0,75 g Merrifield-Harz mit 1,1g (7 mmol) 4,4'-Bipyridin in Ethylacetat zur Reaktion gebracht. Die Ausbeute beträgt 0,71 g des photoaktiven Merrifield-Harz.

8): Nach AVV 3 werden 0,75 g Merrifield-Harz mit 1,1g (7 mmol) 4,4'-Bipyridin in Ethylacetat zur Reaktion gebracht. Nach Wiedergewinnung des Ausgangsstoffes zeigt sich, dass 0,71 g des 4,4'-Bipyridin mit dem Merrifield-Harz reagiert haben

9): Nach AVV 3 werden 0,75 g Merrifield-Harz mit 1,1g (7 mmol) 4,4'-Bipyridin in Ethylacetat zur Reaktion gebracht. Nach Wiedergewinnung des Ausgangsstoffes zeigt sich, dass 0,71 g des 4,4'-Bipyridin mit dem Merrifield-Harz reagiert haben

10): Nach AVV 3 werden 0,75 g Merrifield-Harz mit 1,1g (7 mmol) 4,4'-Bipyridin in Dioxan zur Reaktion gebracht. Dabei wird die Reaktionszeit auf 24 Stunden verkürzt. Nach Wiedergewinnung des Ausgangsstoffes zeigt sich, dass 0,65 g des 4,4'-Bipyridin mit dem Merrifield-Harz reagiert haben

Allgemeine Versuchsvorschrift 4: Messung des pH-Wertes bei der photokatalytischen Umsetzung des synthetisierten Merrifield-Harz

100 mg des photoaktiven Merrifield-Harzes werden in 10 mL einer Lösung aus 200 mg EDTA und 3 mg Proflavin gegeben. Die Suspension wird mit einer Halogenlampe bestrahlt. Während der Bestrahlung wird mithilfe einer pH-Elektrode der pH-Wert der Lösung gemessen

1): Gemäß AVV 4 wird das Merrifield-Harz aus dem ersten Syntheseansatz zu einer Lösung aus EDTA und Proflavin gegeben und dann der pH-Wert während der Belichtung gemessen.

2): Gemäß AVV 4 wird das Merrifield-Harz aus dem zweiten Syntheseansatz zu einer Lösung aus EDTA und Proflavin gegeben und dann der pH-Wert während der Belichtung gemessen.

3): Gemäß AVV 4 wird das Merrifield-Harz aus dem dritten Syntheseansatz zu einer Lösung aus EDTA und Proflavin gegeben und dann der pH-Wert während der Belichtung gemessen.

4): Gemäß AVV 4 wird das Merrifield-Harz aus dem vierten Syntheseansatz zu einer Lösung aus EDTA und Proflavin gegeben und dann der pH-Wert während der Belichtung gemessen.

7.5 Viologene

Allgemeine Versuchsvorschrift 5: Photokatalytische Reduktion eines Viologens

0,2 mL einer wässrigen Lösung des Viologens ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 0,65 mL einer wässrigen EDTA-Lösung ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) und 1,5 mL einer wässrigen Proflavin-Lösung ($3 \cdot 10^{-4}$ mol/L) gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 7,65 mL Wasser versetzt. Dann wird eine Küvette mit der Lösung gefüllt und mit der Halogenlampe bestrahlt. Mithilfe des UV-Vis-Spektrometers wird die Absorption gemessen.

Nach AVV 5 werden verschiedene Viologene zur Reaktion gebracht. In Tabelle 7-6 ist eine Übersicht über die durchgeführten Experimente gegeben.

Tabelle 7-6: Photokatalytische Reduktion eines Viologens

Ansatz	Viologen	Photokatalysator	Opferdonor
1	Ethylviologen	Proflavin	EDTA
2	Methylviologen	Proflavin	EDTA
3	Benzylviologen	Proflavin	EDTA
4	Phenylviologen	Proflavin	EDTA

7.6 Organische Photokatalysatoren

Nach AAV 5 werden verschiedene Viologene untersucht. Ergänzend werden auch verschiedene Photokatalysatoren eingesetzt. Die jeweiligen Ansätze sind in Tabelle 7-7 aufgeführt.

Tabelle 7-7: Photokatalytische Reduktion eines Viologens mit verschiedenen Acridinfarbstoffen als Photokatalysatoren

Photokatalysator	Substrat	Opferdonor
Proflavin	Methylviologen	EDTA
Proflavin	Ethylviologen	EDTA
Acridinorange	Methylviologen	EDTA
Acridinorange	Ethylviologen	EDTA

Abbau des Proflavins

Ausgehend von einer wässrigen Proflavinlösung mit der Konzentration 10^{-6} mol/L wird eine Verdünnungsreihe angefertigt. Von diesen Lösungen wird mithilfe des UV-Vis-Spektrometers die Absorption gemessen. Dann werden 0,2 mL einer wässrigen Lösung des Viologens ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) zu 0,65 mL einer wässrigen EDTA-Lösung ($c = 7,5 \cdot 10^2$ mol/L) und 1,5 mL einer wässrigen Proflavin-Lösung ($3 \cdot 10^{-4}$ mol/L) gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 7,65 mL Wasser versetzt. Dann wird eine Küvette mit der Lösung gefüllt und mit der Halogenlampe bestrahlt. Nach einer Minute wird die Belichtung unterbrochen und die Lösung mit Luft gespült. Dies wird 10-mal wiederholt. Mithilfe des UV-Vis-Spektrometers wird die Absorption jeweils nach der Bestrahlung und nach dem Spülen mit Licht gemessen. Der Feststoff, der sich nach den Zyklen aus belichten und Spülen mit Licht gebildet hat, wird abfiltriert und in Wasser gelöst. Auch von dieser Lösung wird mithilfe des UV-Vis-Spektrometers die Absorption gemessen.

Allgemeine Versuchsvorschrift 6: Photokatalytische Reduktion eines Viologens mit einem Xanthenfarbstoff

0,2 mL einer wässrigen Lösung des Viologens ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 0,65 mL einer wässrigen EDTA-Lösung ($c = 7,5 \cdot 10^2$ mol/L) und 1,5 mL einer wässrigen Lösung des jeweiligen Xanthenfarbstoff ($3 \cdot 10^{-4}$ mol/L) gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 7,65 mL Wasser versetzt. Dann wird eine Küvette mit der Lösung gefüllt und mit der Halogenlampe bestrahlt. Mithilfe des UV-Vis-Spektrometers wird die Absorption gemessen.

Nach AVV 6 wurden verschiedene Experimente durchgeführt. Sie sind in Tabelle 7-8 dargestellt.

Tabelle 7-8: Photokatalytische Reduktion eines Viologens mit einem Xanthenfarbstoff

Ansatz	Photokatalysator	Opferdonor	Viologen
1	Eosin Y	EDTA	Methylviologen
2	Eosin Y	EDTA	Ethylviologen
3	Bengalrosa	EDTA	Methylviologen
4	Bengalrosa	EDTA	Ethylviologen

Photokatalytische Reduktion eines Viologens mit Eosin Y in Methanol und Wasser

0,2 mL einer wässrigen Lösung von Methyl- bzw. Ethylviologen ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 0,65 mL einer wässrigen EDTA-Lösung ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) und 1,5 mL einer wässrigen Eosin Y-Lösung ($3 \cdot 10^{-4}$ mol/L) gegeben. Zu dieser Reaktionslösung werden 5 mL Methanol und 2,65 mL Wasser gegeben. Dann wird eine Küvette mit der Lösung gefüllt und mit der Halogenlampe bestrahlt. Mithilfe des UV-Vis-Spektrometers wird die Absorption gemessen.

Photokatalytische Reduktion eines Viologens mit Bengalrosa in Ethanol und Wasser

0,2 mL einer wässrigen Lösung von Methyl- bzw. Ethylviologen ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 0,65 mL einer wässrigen EDTA-Lösung ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) und 1,5 mL einer wässrigen Bengalrosa-Lösung ($3 \cdot 10^{-4}$ mol/L) gegeben. Zu dieser Reaktionslösung werden 5 mL Methanol und 2,55 mL Wasser und 0,5 mL Ethanol gegeben. Dann wird eine Küvette mit der Lösung gefüllt und mit der Halogenlampe bestrahlt. Mithilfe des UV-Vis-Spektrometers wird die Absorption gemessen.

7.7 Opferdonatoren

Allgemeine Versuchsvorschrift 7: Verschiedene Opferdonatoren bei der photokatalytische Reduktion eines Viologens

0,2 mL einer wässrigen Lösung des Viologens ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 0,65 mL einer wässrigen Lösung des Opferdonors ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) und 1,5 mL einer wässrigen Proflavin-Lösung ($3 \cdot 10^{-4}$ mol/L) gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 7,65 mL Wasser versetzt. Dann wird eine Küvette mit der Lösung gefüllt und mit der Halogenlampe bestrahlt. Mithilfe des UV-Vis-Spektrometers wird die Absorption gemessen.

Nach AAV 7 werden verschiedene Viologene und verschiedene Opferdonatoren untersucht. Die jeweiligen Ansätze sind in Tabelle 7-7 aufgeführt.

Tabelle 7-9: Verschiedene Opferdonatoren bei der photokatalytischen Reduktion eines Viologens

Ansatz	Photokatalysator	Opferdonor	Viologen
1	Proflavin	HEDTA	Methylviologen
2	Proflavin	EDTA	Ethylviologen
3	Proflavin	Triethanolamin	Methylviologen
4	Proflavin	Mercaptoethanol	Ethylviologen
5	Proflavin	Ascorbinsäure	Methylviologen
6	Proflavin	Thioharnstoff	Ethylviologen
7	Proflavin	Glucose	Methylviologen
8	Proflavin	Zitronensäure	Ethylviologen

7.8 Anorganische Photokatalysatoren

Photokatalytische Reduktion eines Viologens mit Titandioxid (Hombikat 100)

0,2 mL einer wässrigen Methyl- bzw. Ethylviologen-Lösung ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 0,65 mL einer wässrigen EDTA-Lösung ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) und 0,07g Titandioxid (Hombikat 100) gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 9,15 mL Wasser versetzt. Die Lösung wird mit einer High-Power-UV-LED bestrahlt.

Photokatalytische Reduktion eines Viologens mit Titandioxid (Hombikat XXS)

0,2 mL einer wässrigen Methyl- bzw. Ethylviologen-Lösung ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 0,65 mL einer wässrigen EDTA-Lösung ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) und 1 mL Titandioxid (Hombikat XXS) gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 8,15 mL Wasser versetzt. Die Lösung wird mit einer High-Power-UV-LED bestrahlt.

Photokatalytische Reduktion eines Viologens mit Zinkoxid

0,2 mL einer wässrigen Methyl- bzw. Ethylviologen-Lösung ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 0,65 mL einer wässrigen EDTA-Lösung ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) und 0,07g Zinkoxid (Hombikat 100) gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 9,15 mL Wasser versetzt. Die Lösung wird mit einer High-Power-UV-LED bestrahlt.

Photokatalytische Reduktion eines Viologens mit Titandioxid (Hombikat 100) und Triethanolamin als Opferdonor

0,2 mL einer wässrigen Methyl- bzw. Ethylviologen-Lösung ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 3 mL einer wässrigen Triethanol-Lösung ($c = 1,9 \cdot 10^{-1}$ mol/L) und 0,07g Titandioxid

(Hombikat 100) gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 6,8 mL Wasser versetzt. Die Lösung wird mit einer High-Power-UV-LED bestrahlt.

Photokatalytische Reduktion eines Viologens mit Titandioxid (Hombikat XXS) und Triethanolamin als Opferdonor

0,2 mL einer wässrigen Methyl- bzw. Ethylviologen-Lösung ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 3 mL einer wässrigen Triethanol-Lösung ($c = 1,9 \cdot 10^{-1}$ mol/L) und 1 mL Titandioxid (Hombikat XXS) gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 5,8 mL Wasser versetzt. Die Lösung wird mit einer High-Power-UV-LED bestrahlt.

Photokatalytische Reduktion eines Viologens mit Titandioxid (Hombikat 100) und Triethanolamin als Opferdonor

0,2 mL einer wässrigen Methyl- bzw. Ethylviologen-Lösung ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 3 mL einer wässrigen Triethanol-Lösung ($c = 1,9 \cdot 10^{-1}$ mol/L) und 0,07g Zinkdioxid gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 6,8 mL Wasser versetzt. Die Lösung wird mit einer High-Power-UV-LED bestrahlt.

7.9 Zellanordnungen zur Konversion und Speicherung von Solarenergie

Allgemeine Versuchsvorschrift 8 für Photogalvanische Zellen im U-Rohr

6 mL einer wässrigen Lösung des Viologens ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 2 mL einer wässrigen Lösung des Opferdonors EDTA ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) und 15 mL einer wässrigen Proflavin-Lösung ($6 \cdot 10^{-4}$ mol/L) gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 76 mL Wasser versetzt und zu gleichen Teilen auf die Schenkel eines U-Rohrs mit Fritte verteilt. Die Platinelektroden werden durch zwei Gummistopfen mit Loch gesteckt und das U-Rohr damit verschlossen. Eine Seite des U-Rohrs wird mit Alufolie abgedeckt. Die Lösung in beiden Schenkeln des U-Rohrs wird dann 20 Minuten mit Sickstoff gespült und im Anschluss daran wird eine der Halbzellen mit einer Halogenlampe bestrahlt. Die Lösung in beiden Zellen wird gerührt. Die Werte für Stromstärke und Spannung werden mit einem Multimeter aufgezeichnet (Peaktech 3330 mit optischer RS-232 C-Schnittstelle) und mithilfe von Excel ausgewertet. Nach der Messung werden die Elektroden mit Salzsäure und VE-Wasser sorgfältig gespült. Das U-Rohr wird ebenfalls mit einigen Millilitern Salzsäure gefüllt und dann gründlich mit VE-Wasser gespült, um die Fritte zu reinigen.

Allgemeine Versuchsvorschrift 9 für Photogalvanische Zellen aus Plexiglas und PVC

6 mL einer wässrigen Lösung des Viologens ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 2 mL einer wässrigen Lösung des Opferdonors EDTA ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) und 15 mL einer wässrigen Proflavin-Lösung ($6 \cdot 10^{-4}$ mol/L) gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 76 mL Wasser versetzt. Die Halbzelle aus Plexiglas und die Halbzelle aus PVC werden zu gleichen Teilen mit der Lösung gefüllt. Ein Stück Filterpapier wird als Salzbrücke verwendet. Die Deckel mit den Platinelektroden werden auf die jeweilige Halbzelle geschraubt und dann werden die Lösungen in beiden Halbzellen 20 Minuten mit Sickerstoff gespült und im Anschluss daran wird die Lösung in der Plexiglas-Halbzelle mit einer Halogenlampe bestrahlt. Dabei werden die Werte für Stromstärke und Spannung mit einem Multimeter aufgezeichnet (Peaktech 3330 mit optischer RS-232 C-Schnittstelle) und mithilfe von Excel ausgewertet. Die Lösung in beiden Halbzellen wird mithilfe eines Rührfischs gerührt. Nach der Messung werden die Elektroden mit Salzsäure und VE-Wasser sorgfältig gespült.

Allgemeine Versuchsvorschrift 10 für Photogalvanische Zellen in der Glasapparatur

6 mL einer wässrigen Lösung des Viologens ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 2 mL einer wässrigen Lösung des Opferdonors EDTA ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) und 15 mL einer wässrigen Proflavin-Lösung ($6 \cdot 10^{-4}$ mol/L) gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 76 mL Wasser versetzt. Ein Glasrohr mit einer Fritte wird mithilfe von zwei Silikonschlauchstücken zwischen die beiden Gläser mit seitlichem Ansatz eingebracht und dann werden beide Gläser zu gleichen Teilen mit der Lösung gefüllt. Das eine Glasgefäß wird fest mit Alufolie umwickelt. In beide Zellen wird ein Rührfisch gegeben und dann wird die Apparatur mithilfe von Deckeln, in denen sich auch die Platinelektroden befinden, verschlossen. Die Reaktionslösung wird 20 Minuten mit Sickerstoff gespült und im Anschluss daran mit einer Halogenlampe bestrahlt. Dabei werden die Werte für Stromstärke und Spannung mit einem Multimeter aufgezeichnet (Peaktech 3330 mit optischer RS-232 C-Schnittstelle) und mithilfe von Excel ausgewertet. Nach der Messung werden die Elektroden und die Fritte mithilfe von Salzsäure und VE-Wasser gereinigt.

Allgemeine Versuchsvorschrift 11 für Photogalvanische Zellen im Microscale-Bereich

0,2 mL einer wässrigen Lösung des Viologens ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 0,65 mL einer wässrigen Lösung des Opferdonors EDTA ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) und 1,5 mL einer wässrigen Proflavin-Lösung ($3 \cdot 10^{-4}$ mol/L) gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 7,65 mL Wasser versetzt. Die Lösung wird zu gleichen Teilen auf zwei

Schnappdeckelgläschen verteilt. Die beiden Gläschen werden mit einem Haushaltsgummi rundherum fixiert. Anschließend werden die Deckel mit Elektroden und der Salzbrücke auf die Gläschen aufgesetzt. An die Elektroden das Multimeter angebracht. Dann wird die eine Halbzelle bestrahlt. Wenn nicht anders angegeben werden Platinelektroden verwendet, zwischen die beiden Halbzellen ein Stück Pappe geklemmt, die Salzbrücke aus einem Stück Filterpapier in einem Schlauch aufgebaut, mit einer Halogenlampe bestrahlt die Reaktionslösung in beiden Halbzellen gerührt. Die Werte für Stromstärke und Spannung werden mit einem Multimeter aufgezeichnet (Peaktech 3330 mit optischer RS-232 C-Schnittstelle) und mithilfe von Excel ausgewertet.

Abschirmung der Halbzelle

Nach AAV 11 wird eine Konzentrationszelle aufgebaut und bestrahlt. Dabei wird jedoch eines der beiden Gläschen mit einem Stück Aluminiumfolie umwickelt. Der Versuch wird jeweils mit Methyl- und Ethylviologen durchgeführt.

Verschiedene Salzbrücken

Nach AAV 11 wird eine Konzentrationszelle aufgebaut und bestrahlt. Als Salzbrücke dient ein Stück Filterpapier. Der Versuch wird jeweils mit Methyl- und Ethylviologen durchgeführt.

Unterschiedliche Lichtquellen

Nach AAV 11 wird eine Konzentrationszelle aufgebaut und bestrahlt. Zum Bestrahlen werden verschiedene Lichtquellen verwendet. Diese sind in Tabelle 7-10 aufgeführt.

Tabelle 7-10: Versuchsreihe zu verschiedenen Lichtquellen

Photokatalysator	Opferdonor	Substrat	Lichtquelle
Proflavin	EDTA	Methylviologen	Halogenlampe
Proflavin	EDTA	Methylviologen	UV-LED-TL
Proflavin	EDTA	Ethylviologen	Halogenlampe
Proflavin	EDTA	Ethylviologen	UV-LED-TL

Verschiedene Metalle als Elektroden

Nach AAV 11 werden mehrere Konzentrationszellen aufgebaut und bestrahlt. Dabei werden jeweils die Elektroden variiert. Die verschiedenen Ansätze sind in Tabelle 7-11 zusammengefasst. Der Versuch wird mit Methyl- und Ethylviologen durchgeführt.

Tabelle 7-11: Versuchsreihe zu verschiedenen Elektrodenmaterialien

Photokatalysator	Opferdonor	Substrat	Elektrodenmaterial
Proflavin	EDTA	Methylviologen	Nickel
Proflavin	EDTA	Methylviologen	Kupfer
Proflavin	EDTA	Methylviologen	Eisen
Proflavin	EDTA	Methylviologen	Edelstahl
Proflavin	EDTA	Methylviologen	Platin
Proflavin	EDTA	Methylviologen	Graphit
Proflavin	EDTA	Ethylviologen	Nickel
Proflavin	EDTA	Ethylviologen	Kupfer
Proflavin	EDTA	Ethylviologen	Eisen
Proflavin	EDTA	Ethylviologen	Edelstahl
Proflavin	EDTA	Ethylviologen	Platin

Abstand der Lichtquellen zum Versuchsaufbau

Nach AAV 11 wird eine Konzentrationszelle aufgebaut und bestrahlt. Zum Bestrahlen werden verschiedene Lichtquellen verwendet und der Abstand der Lichtquellen wird variiert. In Tabelle 7-12 sind die verschiedenen Varianten aufgeführt.

Tabelle 7-12: Versuchsreihe zu verschiedenen Lichtquellen mit unterschiedlichem Abstand zum Versuchsaufbau

Photokatalysator	Opferdonor	Substrat	Lichtquelle	Abstand
Proflavin	EDTA	Methylviologen	Halogenlampe	0,5 cm
Proflavin	EDTA	Methylviologen	Halogenlampe	5 cm
Proflavin	EDTA	Methylviologen	Halogenlampe	10 cm
Proflavin	EDTA	Methylviologen	UV-LED-TL	0,5 cm
Proflavin	EDTA	Methylviologen	UV-LED-TL	5 cm
Proflavin	EDTA	Methylviologen	UV-LED-TL	10 cm
Proflavin	EDTA	Ethylviologen	Halogenlampe	0,5 cm
Proflavin	EDTA	Ethylviologen	Halogenlampe	5 cm
Proflavin	EDTA	Ethylviologen	Halogenlampe	10 cm
Proflavin	EDTA	Ethylviologen	UV-LED-TL	0,5 cm
Proflavin	EDTA	Ethylviologen	UV-LED-TL	5 cm
Proflavin	EDTA	Ethylviologen	UV-LED-TL	10 cm

Temperaturmessung

Nach AAV 11 werden zwei Konzentrationszellen aufgebaut. Die eine Zelle wird direkt vor der Halogenlampe platziert und 10 Minuten bestrahlt. Mit dem Temperaturfühler des Multimeters wird dabei die Temperatur gemessen. Die UV-LED-Taschenlampe wird direkt vor die zweite Zelle gesetzt und im Anschluss für 10 Minuten bestrahlt. Dabei wird auch hier mit Hilfe des Temperaturfühlers die Temperatur gemessen.

Rühren der Reaktionslösung

Nach AAV 11 wird eine Konzentrationszelle aufgebaut und bestrahlt, wobei auf das Rühren der Reaktionslösung in den beiden Halbzellen verzichtet wird.

Allgemeine Versuchsvorschrift 12 für die photogalvanische Zelle zur Entwicklung von Wasserstoff

3 mL einer wässrigen Lösung des Viologens ($1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) werden zu 1 mL einer wässrigen Lösung des Opferdonors EDTA ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) und 7,5 mL einer wässrigen Proflavin-Lösung ($6 \cdot 10^{-4}$ mol/L) gegeben. Die Reaktionslösung wird mit 38 mL Wasser versetzt und dann in ein großes Schnappdeckelglas gefüllt. In den Deckel werden eine Graphitelektrode und ein Schlauch mit eingelegtem Filterpapier als Salzbrücke eingebracht. In ein zweites großes Schnappdeckelglas werden 49,5 mL Salzsäure ($c = 1$ mol/L) eingefüllt und in den Deckel eine Platinelektrode und das andere Ende der Salzbrücke eingebracht. Um beide Gläser wird ein Haushaltsgummi gespannt und die Elektroden werden mithilfe von Kabeln mit Abgreifklemmen mit einem Digitalmultimeter verbunden. Dann wird die Zelle mit der Reaktionslösung aus Viologen, Opferdonor und Photokatalysator mit der Halogenlampe für 30 Minuten bestrahlt. Die Werte für Stromstärke und Spannung werden mit einem Multimeter aufgezeichnet (Peaktech 3330 mit optischer RS-232 C-Schnittstelle) und mithilfe von Excel ausgewertet.

Nach AVV 10 wurden verschiedene photogalvanischen Zellen aufgebaut, bei denen jeweils die Kohlenelektrode gegen andere Elektroden ausgetauscht und sowohl Ethyl- als auch Methylviologen als Substrat verwendet wurde. Die verschiedenen Ansätze sind in Tabelle 7-13 dargestellt. Als Photokatalysator diente in allen Ansätzen das Proflavin, während EDTA als Opferdonor eingesetzt wurde.

Tabelle 7-13: Photogalvanische Zelle zur Entwicklung von Wasserstoff mit verschiedenen Viologen und unterschiedlichem Elektroden-Material

Ansatz	Viologen	Elektrode
1	Ethylviologen	Graphitelektrode
2	Ethylviologen	Bleistiftmine
3	Ethylviologen	Graphitfolie
4	Methylviologen	Graphitelektrode
5	Methylviologen	Bleistiftmine
6	Methylviologen	Graphitfolie

Allgemeine Versuchsvorschrift 11 für den elektrochemischen Nachweis von Wasserstoff

Zum Aufbau einer Kupferhalbzelle werden 49,5 mL Kupfersulfat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/L}$) in ein großes Schnappdeckelglas gefüllt. In den Deckel wird eine Kupferelektrode eingebracht. Nach der Bestrahlung der photogalvanischen Zelle aus AVV 10 wird die Salzbrücke entfernt, die Kabel aus dem Multimeter entfernt und eine neue Salzbrücke wird verwendet um die Kupferhalbzelle mit der Halbzelle aus Platinelektrode und Salzsäure zu verbinden. An die Kupfer- und die Platinelektrode werden Kabel angebracht und mit einem Multimeter verbunden. Die Werte für Stromstärke und Spannung werden mit einem Multimeter aufgezeichnet (Peaktech 3330 mit optischer RS-232 C-Schnittstelle) und mithilfe von Excel ausgewertet.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit sollten ausgehend vom gegenwärtigen Stand der wissenschaftlichen Forschung Photoredoxreaktionen zur Konversion von Licht und Speicherung in chemischen Systemen sowie deren Anwendungsmöglichkeiten in photogalvanischen Zellen untersucht werden. Ausgangspunkt war dabei das System aus dem Photokatalysator Proflavin, dem Opferdonor EDTA und dem Redoxmediator Methylviologen. Im Laufe der experimentellen Untersuchungen sollten sowohl weitere organische Farbstoffe, die als Photokatalysatoren wirken können, als auch anorganische photokatalytische Halbleiter auf ihre Einsatzmöglichkeiten in dem System aus Photokatalysator, Opferdonor und Redoxmediator hin untersucht werden. Auch für den Redoxmediator Methylviologen und den Opferdonator EDTA sollten weitere Ersatzstoffe gefunden und untersucht werden. Alle eingesetzten Chemikalien sollten dabei nach den Prinzipien der „Green Chemistry“ ausgewählt, das heißt im speziellen, dass die verwendeten Lösungsmittel sowie die eingesetzten Chemikalien und ggf. ihre Abbauprodukte unbedenklich beim Experimentieren und für die Umwelt sind. Die Erkenntnisse aus den eigenen experimentellen Ergebnissen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 1) Methylviologen, welches zusammen mit einem Photokatalysator und einem Opferdonor in photogalvanischen Zellen verwendet wird, kann durch verschiedene andere Viologene ersetzt werden. Dabei zeigte sich, dass es bei Einsatz von Benzylviologen und Phenylviologen nicht möglich war den Reaktionsverlauf mit Hilfe von UV-/Vis-Spektroskopie nach zu verfolgen, da sich im Gegensatz zu der Verwendung von Methyl- oder Ethylviologen kein abzugrenzendes Absorptionsmaxima ausbildet, sondern eine breite Absorptionsbande. Des Weiteren liegen die Redoxpotenziale von Benzyl- und Phenylviologen über denen von Methyl- und Ethylviologen. Der Einsatz von Ethylviologen ist somit zu bevorzugen, da das Ethylviologen nach dem derzeitigen Kenntnisstand nicht toxisch ist. Die in einer photogalvanischen Zelle generierten Werte für Spannung und Stromstärke befinden sich für Methyl- und Ethylviologen im gleichen Messbereich. Ein weiteres Argument für die Verwendung des Ethylviologens ist seine gute Löslichkeit in Wasser. Die unpolaren, aromatischen Reste von Phenyl- und Benzylviologen setzten die Löslichkeit in Wasser herab, so dass hier auf ein unpolares Lösemittel ausgewichen werden müsste.
- 2) Als wirksamste Photokatalysatoren können unter den gewählten Bedingungen die Acridinfarbstoffe Proflavin und Acridinorange gelten. Die Bestrahlung einer wässrigen Lösung von Ethyl- und Methylviologen mit EDTA in Anwesenheit der photokatalytisch wirksamen Xanthenfarbstoffe Bengalrosa und Eosin Y lieferte

keine Umsetzung des Viologens vom Dikation zum Monokation. Erst bei Zugabe von Ethanol bzw. Methanol konnte eine photokatalytische Umsetzung des Viologens beobachtet werden. Die Acridinfarbstoffe sind deshalb für die Ziele dieser Arbeit die geeigneteren Photokatalysatoren. Acridinorange ist jedoch nach GHS mit dem H-Satz 341 (Kann vermutlich genetische Defekte verursachen) versehen, weshalb Proflavin als Photokatalysator vorzuziehen ist. Am Proflavin konnte gezeigt werden, dass der Photokatalysator in Nebenreaktionen abgebaut wird.

- 3) Auch Halbleiter wie Titandioxid in der Anatas-Modifikation und Zinkoxid können als Photokatalysatoren verwendet werden, so dass ein heterogenes System vorliegt. Der Vorteil beim Einsatz anorganischer Halbleiter liegt darin begründet, dass der verwendete Feststoff nach der Reaktion durch Filtration wiederzurückgewonnen werden kann, jedoch muss hier eine UV-LED mit einem Emissionsmaximum bei 365 nm verwendet werden, da auf Grund der großen Bandlücke beide Halbleiter kein sichtbares Licht absorbieren können.
- 4) Ein Microscale-Aufbau einer photogalvanischen Zelle wurde erfolgreich entwickelt und untersucht. Dabei wurden verschiedene Salzbrücken, Elektroden und Lichtquellen verwendet. Als Salzbrücke erwies sich hierbei ein Stück Filterpapier in einem PVC-Schlauch als beste Lösung für den angestrebten Einsatz dieser Microscale-Apparaturen, da so die Salzbrücke auch bei langanhaltender Bestrahlung nicht austrocknen konnte. Die Verwendung einer Platinelektrode lieferte in diesem Versuchsaufbau die besten Spannungswerte. Eine Edelstahlelektrode liefert hingegen weniger hohe Werte, stellt aber für das vorgesehene Einsatzgebiet der Microscale-Apparatur aus Kostengründen eine gute Alternative dar. Als Lichtquelle bietet eine UV-LED-Taschenlampe an, da sie Licht nahe dem Absorptionsmaximum des verwendeten Photokatalysators emittiert und für die Experimentierenden sicherer zu handhaben ist als die Halogenlampe.

Ausgehend von den fachwissenschaftlichen Erkenntnissen dieser Arbeit ergeben sich weiterführende Forschungsfragen. Zum einen konnte nicht abschließend geklärt werden, welche Abbauprodukte der Photokatalysator Proflavin liefert. Auch die Abbauprodukte der verwendeten Opferdonatoren können untersucht werden. Eine abschließende Klärung z.B. mithilfe von NMR-Spektroskopie erscheint hier sinnvoll. Die Untersuchung der anorganischen Photokatalysatoren ist nur grundlegend erfolgt. Zum einen fehlt eine analytische Methode zur Nachverfolgung des Reaktionsverlaufs, da dies mithilfe der UV-/Vis-Spektroskopie nicht möglich war. Einen möglichen

Ansatzpunkt könnte die von Mills [120, 121] vorgestellte Methode zur Überprüfung der Aktivität photokatalytischer Oberflächen sein. Dabei wird der Reaktionsverlauf an Hand der Farbänderung eines Indikators für Photokatalysatoren mithilfe einer Digitalkamera und der anschließend aus den Bilddateien extrahierten RGB-Werte nachverfolgt. Zum anderen steht der Aufbau einer photogalvanischen Zelle mit dem heterogenen System aus Titandioxid bzw. Zinkoxid, Viologen und einem Opferdonor noch aus. Außerdem liefern alle untersuchten photogalvanischen Zellen keine oder nur sehr niedrige Werte für die Stromstärke. Es wäre also nützlich den verwendeten Versuchsaufbau zu optimieren, so dass ein Verbraucher an die Zellen angeschlossen werden kann.

Die Erkenntnisse aus den fachwissenschaftlichen Untersuchungen dienen als Grundlage für die Entwicklung von Experimenten und Kontexten für den Einsatz in der Lehre an Schule und Hochschule. Folgende Aspekte fassen zusammen, warum die aus den eigenen experimentellen Ergebnissen entwickelten Materialien ein hohes didaktisches Potenzial besitzen:

- 1) Da die Experimente aus fachwissenschaftlichen Erkenntnissen heraus entwickelt wurden, sind sie wissenschaftlich konsistent. Darüber hinaus wurde bei der Konzipierung der Schulversuche auf die allgemein gültigen Ansprüche für Experimente im Schulunterricht geachtet. Aufgrund der klar zu beobachtenden Effekte weisen die Versuche eine hohe didaktische Prägnanz auf und alle verwendeten Chemikalien und Materialien können sicher von den Lehrenden und Lernenden gehandhabt werden.
- 2) Alle Experimente lassen sich an obligatorische Inhalte der Lehrpläne des Landes Nordrhein-Westfalen anknüpfen. Sie können also verwendet werden, um klassische Inhalte des Chemieunterrichts unter neuen Gesichtspunkten darzustellen. Darüber hinaus können sie jedoch auch einen Beitrag zur curricularen Innovation leisten, indem sie in aktuellen und sinnstiftenden Kontexten in den Unterricht eingebettet werden.
- 3) Das entwickelte Experimentierkit bietet Lehrenden die Möglichkeit, auf einfache Art und Weise die Ergebnisse dieser Arbeit in den Unterricht zu integrieren. Da bei der Erstellung dieses Kits „lowcost“-Materialien verwendet worden sind, kann das Kit zu einem für Schulen erschwinglichen Preis angeboten werden. Darüber hinaus sind viele der Materialien kostenlos als Download verfügbar. So wird die Verbreitung des Themas unter den Lehrenden vorangetrieben. Dies wird auch unterstützt durch die Präsentation des Themas auf Tagungen, in entsprechenden

Veröffentlichungen sowie auf Lehrerfortbildungen und in Workshops, in denen ebenfalls die Ergebnisse dieser Arbeit verwertet werden konnten.

Auf dem Gebiet der fachdidaktischen Forschung bietet die vorliegende Arbeit ebenfalls verschiedene Anknüpfungspunkte für weitere Untersuchungen. Als erstes bietet es sich an, die hier gewonnenen Erkenntnisse im Rahmen einer Flash-Animation didaktisch aufzubereiten. Das Erstellen solcher Animationen zu Lehrzwecken stellt eine „Kernkompetenz“ der Arbeitsgruppe dar. Mithilfe einer solchen Animation könnte dann eine Einheit in der „Labothek“ gestaltet werden. Die „Labothek“ ist das Schülerlabor der Bergischen Universität und traditionell werden die experimentellen Ergebnisse der Schülergruppen mithilfe von Arbeitsblättern und Computeranimationen ausgewertet, so dass für eine Einbindung der hier erstellten Versuche eine Flash-Animation nötig ist.

Für ein Modellexperiment zur Konversion und Speicherung von Solarenergie in der Natur, ist eine photokatalytische Redoxreaktion nötig, da diese im Vorbild Natur auch abläuft. Um jedoch lediglich den photogalvanischen Effekt zu zeigen, würde prinzipiell der Aufbau eines photogalvanischen Elements aus einem redoxaktiven Farbstoff und einem Opferdonor genügen. Die Ergebnisse dieser Arbeit schlagen die Verwendung von Toluidinblau und EDTA vor. So könnte ein vereinfachter „Solar-Akku“ aufgebaut werden, der ohne einen zusätzlichen Photokatalysator auskommt.

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4-1: Jablonski-Diagramm [6]. Dargestellt ist die Absorption A von Licht; die Schwingungsrelaxation SR, das Intersystemcrossing ISC, die innere Umwandlung IC sowie Fluoreszenz F und Phosphoreszenz P	8
Abbildung 4-2: Thermische Reaktion Substrat S → Produkt P katalysiert durch Katalysator K; verläuft über Intermediat I' [9].....	11
Abbildung 4-3: Photochemische Reaktion. Die Reaktion Substrat S → Produkt P läuft über den angeregten Zustand des Substrats S* ab [9]	12
Abbildung 4-4: Photokatalyse (links) vs. Energiespeicherung (rechts) nach Balzani (A: Akzeptor; D: Donator) [15].....	13
Abbildung 4-5: Photokatalysierte Reaktion. Die Umwandlung Substrat S → Produkt P geschieht mithilfe des angeregten Katalysators K*[9]	14
Abbildung 4-6: Grenzorbitalbetrachtung bei der Anregung von Molekülen. Das Oxidationsvermögen erhöht sich durch das generierte Elektronenloch, während das Reduktionsvermögen durch das angeregte Elektron erhöht wird [19].....	15
Abbildung 4-7: Schema zur homogenen Photokatalyse (PK: Photokatalysator; D: Donator; A: Akzeptor) [5]	16
Abbildung 4-8: Schema zur heterogenen Photokatalyse (A: Akzeptor; D: Donator) [5]....	17
Abbildung 4-9: Zwei Beispiele für organometallische Photoredoxkatalysatoren.....	17
Abbildung 4-10: Intensität der Sonnenstrahlung (nach [23] und [24])	18
Abbildung 4-11: Quenchingmechanismen bei der Photokatalyse (linker Reaktionsweg: oxidatives Quenching; rechter Reaktionsweg: reduktives Quenching [5, 12]	19
Abbildung 4-12: Verwendete Chemikalien.....	20
Abbildung 4-13: Beispiele für wirksame Opferdonatoren	21
Abbildung 4-14: Acridinfarbstoffe.....	22
Abbildung 4-15: Acridane	23
Abbildung 4-16: Redoxpotenziale von Proflavin, Methylviologen und EDTA [37].....	24
Abbildung 4-17: Elementarprozesse bei der Absorption eines Photons durch einen Halbleiter (Links: Bildung des Elektron-Loch-Paares; rechts: Separation von Elektron und Loch) [44] [45]	26
Abbildung 4-18: Kristallstrukturen von den drei TiO ₂ -Modifikationen (v.l.n.r: Rutil, Brookit, Anatas)). Entnommen aus [46, 47].....	27
Abbildung 4-19: Zellanordnung zur Konversion von Licht und Strom (in Anlehnung an [45, 61]).....	30
Abbildung 4-20: Photogalvanische Zelle [62].....	31
Abbildung 4-21: Photogalvanische Zellen zur Entwicklung von Wasserstoff [63].....	31
Abbildung 5-1: Untersuchte Farbstoffe	33

Abbildung 5-2: Bestrahlung von Toluidin Blau mit EDTA in wässriger Lösung mit einer Halogenlampe.....	34
Abbildung 5-3: Synthese des photoaktiven Merrifield-Harz [67].....	36
Abbildung 5-4: Photoaktives Merrifield-Harz vor (links) und während der Bestrahlung (rechts).....	36
Abbildung 5-5: pH-Wert der Suspension aus EDTA, Proflavin und photoaktivem Merrifield-Harz bei Bestrahlung.....	37
Abbildung 5-6: Photoaktives Merrifield-Harz unter dem Mikroskop (500-fache Vergrößerung (links) und 1000-fache Vergrößerung (rechts))	38
Abbildung 5-7: REM-Aufnahmen des Merrifield-Harz	38
Abbildung 5-8: Photoaktives Merrifield-Harz in Polylactat. Die untere linke Ecke wurde mit einer UV-Lampe bestrahlt.....	39
Abbildung 5-9: Redoxverhalten der Viologene.....	40
Abbildung 5-10: Untersuchte Viologene und deren GHS-Kennzeichnungen	40
Abbildung 5-11: Reaktionslösung aus Proflavin, EDTA und Methylviologen vor (links) und nach der Bestrahlung (rechts)	41
Abbildung 5-12: UV-/Vis-Spektrum Proflavin mit EDTA und Methylviologen in Wasser (Lichtquelle: Halogenlampe).....	41
Abbildung 5-13: UV-/Vis-Spektren der Bestrahlung von Methylviologen, Proflavin und EDTA (Lichtquelle: Halogenlampe)	42
Abbildung 5-14: Reaktionsverlauf der Bestrahlung von Proflavin, EDTA und Methylviologen (Lichtquelle: Halogenlampe)	42
Abbildung 5-15: UV-/Vis-Spektren der Reaktionslösung Proflavin, EDTA und Methylviologen zu Beginn der Bestrahlung und nach dem Spülen mit Luft (Lichtquelle: Halogenlampe).....	43
Abbildung 5-16: UV-/Vis-Spektrum Proflavin mit EDTA und Ethylviologen in Wasser (Lichtquelle: Halogenlampe).....	44
Abbildung 5-17: UV-/Vis-Spektren der Bestrahlung von Ethylviologen, Proflavin und EDTA (Lichtquelle: Halogenlampe).....	45
Abbildung 5-18: Reaktionsverlauf der Bestrahlung von Proflavin, EDTA und Ethylviologen (Lichtquelle: Halogenlampe).....	45
Abbildung 5-19: UV-/Vis-Spektren der Reaktionslösung aus Proflavin, EDTA und Ethylviologen zu Beginn der Bestrahlung und nach Spülen mit Luft (Lichtquelle: Halogenlampe).....	46
Abbildung 5-20: UV-/Vis-Spektrum Proflavin mit EDTA und Phenylviologen in Wasser (Lichtquelle: Halogenlampe).....	47

Abbildung 5-21: UV-/Vis-Spektren der Bestrahlung von Phenylviologen, Proflavin und EDTA (Lichtquelle: Halogenlampe)	47
Abbildung 5-22: UV-/Vis-Spektren der Reaktionslösung Proflavin, EDTA und Phenylviologen zu Beginn der Bestrahlung und nach Spülen mit Luft (Lichtquelle: Halogenlampe).....	48
Abbildung 5-23: UV-/Vis-Spektrum Proflavin mit EDTA und Benzylviologen in Wasser (Lichtquelle: Halogenlampe).....	49
Abbildung 5-24: UV-/Vis-Spektren der Bestrahlung von Benzylviologen, Proflavin und EDTA (Lichtquelle: Halogenlampe)	50
Abbildung 5-25: Reaktionsverlauf der Bestrahlung von Proflavin, EDTA und Benzylviologen (Lichtquelle: Halogenlampe)	50
Abbildung 5-26: UV-/Vis-Spektren der Reaktionslösung Proflavin, EDTA und Benzylviologen zu Beginn der Bestrahlung und nach Spülen mit Luft (Lichtquelle: Halogenlampe).....	51
Abbildung 5-27: UV-/Vis-Spektren der Bestrahlung von Proflavin mit EDTA und einem Viologen nach 5 Minuten (Lichtquelle: Halogenlampe)	52
Abbildung 5-29: UV-/Vis-Spektren von Proflavin und Acridinorange in wässriger Lösung	53
Abbildung 5-30: Reaktionsverlauf der Belichtung von Methylviologen und EDTA mit den Photokatalysatoren Proflavin und Acridinorange	54
Abbildung 5-31: Absorption bei 444nm aufgetragen gegen die Konzentration von Proflavin	55
Abbildung 5-32: UV-/Vis-Spektrum des bei der Bestrahlung von Proflavin, EDTA und Ethylviologen gebildete Niederschlags	56
Abbildung 5-33: UV-/Vis-Spektren von Eosin Y und Bengalrosa in wässriger Lösung	58
Abbildung 5-34: : Änderung der Intensität der Absorption bei 605 nm während der Belichtung von Eosin Y mit EDTA und Methyl- bzw. Ethylviologen in Wasser und Methanol (1:1	58
Abbildung 5-35: Änderung der Intensität der Absorption bei 605 nm während Belichtung von Bengalrosa, EDTA und Methyl- bzw. Ethylviologen in einer wässrigen Lösung mit 5 Vol.-% EtOH.....	59
Abbildung 5-36: Verwendete Opferdonatoren.....	60
Abbildung 5-37: Änderung der Intensität der Absorption bei 605 nm während der Bestrahlung von Methylviologen und Proflavin mit verschiedenen Opferdonatoren	61
Abbildung 5-38: Änderung der Intensität der Absorption bei 605 nm während der Bestrahlung von Ethylviologen und Proflavin mit verschiedenen Opferdonatoren	62
Abbildung 5-39: Unbestrahlte (links) und bestrahlte (rechts) Suspension aus Titandioxid, EDTA und Ethylviologen	63

Abbildung 5-40: Unbestrahlte (links) und bestrahlte (rechts) Suspension aus Titandioxid, EDTA und Ethylviologen	64
Abbildung 5-41: Unbestrahlte (links) und bestrahlte (rechts) Suspension aus Zinkoxid, EDTA und Ethylviologen	64
Abbildung 5-42: U-Rohr mit Fritte als photogalvanische Zelle	65
Abbildung 5-43: Verlauf der Spannung bei der Belichtung einer Lösung aus Proflavin, Ethylviologen und EDTA in einer photogalvanischen Zelle im U-Rohr mit Fritte	66
Abbildung 5-44: Photogalvanische Zelle aus PVC und Plexiglas.....	67
Abbildung 5-45: Verlauf der Spannung bei der Belichtung einer Lösung aus Proflavin, Ethylviologen und EDTA in einer photogalvanischen Zelle aus Plexiglas und PVC	68
Abbildung 5-46: Photogalvanische Zelle aus Glasgeräten.....	68
Abbildung 5-47: Verlauf der Spannung bei der Belichtung einer Lösung aus Proflavin, Ethylviologen und EDTA in einer photogalvanischen Zelle aus Glasflaschen mit seitlichem Ansatz.....	69
Abbildung 5-48: Miniatur-Aufbau nach Posala [83].....	71
Abbildung 5-49: Spannungsverlauf bei der Belichtung des Miniatur-Aufbaus	72
Abbildung 5-50: Spannungsverlauf bei der Belichtung des Miniatur-Aufbaus bei unterschiedlichen Methoden zu Abschirmung der nicht zu bestrahlenden Halbzelle	74
Abbildung 5-51: Spannungsverlauf bei der Belichtung des Miniatur-Aufbaus im Verlauf von sieben Zyklen und nach erneutem befeuchten der Salzbrücke	75
Abbildung 5-52: UV-/Vis-Spektrum (normiert) der Absorption von Proflavin in Wasser und Emissionsspektrum (normiert) der UV-LED-Taschenlampe ($\lambda_{\text{Max}} = 405 \text{ nm}$).....	76
Abbildung 5-53: Spannungsverlauf bei der Belichtung des Miniatur-Aufbaus unter Verwendung verschiedener Lichtquellen.....	77
Abbildung 5-54: Spannungsverlauf bei der Belichtung des Miniatur-Aufbaus unter Verwendung einer UV-LED-Taschenlampe bei verschiedenen Abständen zur Apparatur.....	77
Abbildung 5-55: Emissionsspektren verschiedener LED-Taschenlampen	78
Abbildung 5-56: Reaktionslösung (links) und photogalvanische Zelle (rechts) auf der Fensterbank.....	79
Abbildung 5-57: Microscale low-cost Apparatur.....	80
Abbildung 5-58: Spannungsverlauf bei der Belichtung der Microscale-Apparatur.....	81
Abbildung 5-59: Photogalvanische Zelle im Microscale-Bereich mit Titandioxid (Hombikat XXS) als Photokatalysator, Triethanolamin als Opferdonor und Ethylviologen als Substrat	82
Abbildung 5-60: Photogalvanische Zelle mit Titandioxid, Triethanolamin und Ethylviologen ohne räumliche Trennung von unbestrahlter und bestrahlter Halbzelle	83

Abbildung 5-61: Herstellung von Wasserstoff (links) und elektrochemischer Nachweis (rechts).....	84
Abbildung 5-62: Microscale-Apparatur mit Verstärker.....	85
Abbildung 6-1: Extraktion innovativer Inhalte und Erschließung für die Lehre [85].....	86
Abbildung 6-2: PBB im Wandel der Zeit [37, 94, 95, 96].....	89
Abbildung 6-3: Gekoppelte Reaktionszyklen im Photo-Blue-Bottle-Versuch [96].....	94
Abbildung 6-4: Das PBB-Grundexperiment während der Bestrahlung mit einer UV-LED-Taschenlampe.....	94
Abbildung 6-5: Präparierung des Schraubdeckelgläschens zur Bestimmung der Länge der Zyklen von Bestrahlen und Schütteln	95
Abbildung 6-6: Zwei Möglichkeiten zum Nachweis, dass ein Bestandteil der Luft am PBB-Experiment beteiligt ist	96
Abbildung 6-7: Energiebeteiligung im PBB; Wärme (links, mitte) vs. Licht (rechts).....	97
Abbildung 6-8: PBB-Lösung mit verschiedenen Metallen (v.l.n.r: Kupfer, Eisen, Zink, Nickel).....	98
Abbildung 6-9: Relative Lage der Redoxpotenziale im PBB-Experiment abgeleitet aus den experimentellen Ergebnissen	99
Abbildung 6-10: Microscalige photoaktive Konzentrationszelle.....	99
Abbildung 6-11: Herstellung von Wasserstoff mit dem PBB-Experiment (links) und elektrochemischer Nachweis (rechts).....	100
Abbildung 6-12: Heterogene Photokatalyse	101
Abbildung 6-13: PBB-Suspension vor (links) und nach der Bestrahlung (rechts).....	102
Abbildung 6-14: Bestrahlung der PBB-Suspension mit verschiedenen Lichtquellen (v.r.n.l.: UV-LED-Taschenlampe sowie mit weißem, rotem und grünem Licht einer LED-Taschenlampe)	102
Abbildung 6-15: Konzentrationszelle mit Titandioxid.....	103
Abbildung 6-16: Konzept zur Verknüpfung von Elektrochemie und Photochemie	104
Abbildung 6-17: Einsatzgebiete der künstliche Photosynthese [113]	107
Abbildung 6-18: Kopplung von Photokatalyse an den weltweiten Stoff-/Energiekreislauf zum Recycling.....	108
Abbildung 6-19: Geräte für die PBB-Versuche (v. l. n. r.): UV-LED-Taschenlampe, LED-Taschenlampe mit Farbwechsel, Schraubdeckelgläschen, Rührfisch, Schnappdeckelgläschen mit gelochten Deckeln, Kabel mit Krokodilklemmen, Pappe und Gummiband, Elektroden (Schrauben aus Edelstahl), Salzbrücke (PVC-Schlauch mit eingelegtem Filterpapierstreifen), Digitalvoltmeter.....	114
Abbildung 6-20: Konstruktivistische Lernschleife Sekundarstufe I [117].	115
Abbildung 6-21: Übersicht Stationenlernen Sekundarstufe II.....	118

Abbildung 6-22: Auswertung der Selbstdiagnosebögen 122

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Das System Opferdonor/Photokatalysator/Redoxmediator	19
Tabelle 4-2: Bandlücken einiger wichtiger Halbleiter [42]	25
Tabelle 5-1: Opferdonatoren	35
Tabelle 5-2: Synthese von photoaktivem Merrifield-Harz (Weitere Syntheseansätze wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit [69] unter Betreuung der Autorin durchgeführt) 37	37
Tabelle 5-3: Untersuchte Photokatalysatoren aus der Klasse der Acridinfarbstoffe, dazugehörige Strukturformeln und gemessene Absorptionsmaxima	54
Tabelle 5-4: Untersuchte Photokatalysatoren aus der Klasse der Xanthenfarbstoffe, dazugehörige Strukturformeln und gemessene Absorptionsmaxima	57
Tabelle 5-5: Gemessene Werte bei der Bestrahlung von Ethylviologen, Proflavin und EDTA in der photogalvanischen Zelle im U-Rohr	66
Tabelle 5-6: Messergebnisse für Stromstärke und Spannung für verschiedene Systeme aus Photokatalysator, Opferdonor und Viologen bei der Belichtung mit der Halogenlampe	70
Tabelle 5-7: Maximale Spannungswerte bei Verwendung verschiedene Elektrodenmaterialien.....	75
Tabelle 5-8: Messwerte für die photogalvanische Zelle im Microscale-Bereich mit Titandioxid, Triethanolamin und Ethylviologen.....	82
Tabelle 5-9: Messwerte für die photogalvanische Zelle im Microscale-Bereich mit Titandioxid, Triethanolamin und Ethylviologen.....	83
Tabelle 5-10: Messreihen Wasserstofferzeugung.....	84
Tabelle 6-1: Übersicht der Experimente zu photokatalytischen Redoxreaktionen.....	93
Tabelle 6-2: Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Modellexperiment und Natur	106
Tabelle 6-3: Basiskonzepte und deren Bedeutung [88]	110
Tabelle 6-4: Inhaltsfelder nach KLP NRW Sek. I und dazu passende Experimente.....	111
Tabelle 6-5: Inhaltsfelder, Basiskonzepte und passende inhaltliche Schwerpunkte [89] 112	112
Tabelle 6-6: Aus dem Grundexperiment abgeleitete Hypothesen, dazugehörenden Experimente und daraus resultierende experimentelle Ergebnisse	117
Tabelle 6-7: Verlauf des Projektkurs "Licht und Leben – Sonnenlicht, der Antrieb für das Leben"	120
Tabelle 6-8: Aus der Durchführung des Grundexperiments entwickelte Forschungsfragen	121
Tabelle 7-1: Verwendete Chemikalien.....	124
Tabelle 7-2: Verwendete Chemikalien, Fortsetzung	125
Tabelle 7-3: Photokatalytische Reduktion redoxaktiver Farbstoffe zur Leukoform	125

Tabelle 7-4: Photochemische Reduzierung zur Leukoform.....	126
Tabelle 7-5: Photochemische Reduzierung zur Leukoform, Fortsetzung.....	127
Tabelle 7-6: Photokatalytische Reduktion eines Viologens.....	129
Tabelle 7-7: Photokatalytische Reduktion eines Viologens mit verschiedenen Acridinfarbstoffen als Photokatalysatoren.....	130
Tabelle 7-8: Photokatalytische Reduktion eines Viologens mit einem Xanthenfarbstoff.	131
Tabelle 7-9: Verschiedene Opferdonatoren bei der photokatalytischen Reduktion eines Viologens	132
Tabelle 7-11: Versuchsreihe zu verschiedenen Lichtquellen	135
Tabelle 7-10: Versuchsreihe zu verschiedenen Elektrodenmaterialien	136
Tabelle 7-12: Versuchsreihe zu verschiedenen Lichtquellen mit unterschiedlichem Abstand zum Versuchsaufbau.....	136
Tabelle 7-13: Photogalvanische Zelle zur Entwicklung von Wasserstoff mit verschiedenen Viologenen und unterschiedlichem Elektroden-Material	138

11 Literaturverzeichnis

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green chemistry: Theory and practice*, Oxford University Press, Oxford [England]; New York, **1998**.
- [2] H. D. Roth, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73.
- [3] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, 322, 132-148.
- [4] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of organic compounds: From concepts to practice*, Wiley, Chichester, U.K, **2009**.
- [5] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, **1998**.
- [6] A. Jabłoński, *Zeitschrift für Physik* **1935**, 94, 38-46.
- [7] I. Fleming, *Molecular orbitals and organic chemical reactions: Reference edition*, Wiley, New York, **2010**.
- [8] G. Ciamician, *Science* **1912**, 36, 385-394.
- [9] D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, *Chemical Society reviews* **2009**, 38, 1999-2011.
- [10] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37-38.
- [11] S. E. Braslavsky, *Pure and Applied Chemistry* **2007**, 79.
- [12] B. König, *Chemical photocatalysis*.
- [13] S. E. Braslavsky, K. N. Houk, *Pure and Applied Chemistry* **1988**, 60.
- [14] J. W. Verhoeven, *Pure and Applied Chemistry* **1996**, 68.
- [15] V. Balzani, F. Bolletta, M. Ciano, M. Maestri, *Journal of Chemical Education* **1983**, 60, 447.
- [16] S. J. Teichner, M. Formenti, in *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors: Fundamentals and Developments* (Ed.: M. Schiavello), Springer Netherlands, Dordrecht, **1985**, pp. 457-489.
- [17] N. Serpone, A. V. Emeline, *International Journal of Photoenergy* **2002**, 4, 91-131.
- [18] M. Nič, J. Jiráč, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [19] N. J. Turro, *Modern molecular photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, Calif, **1991**.
- [20] K. Zeitler, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 9785-9789.
- [21] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Zelewsky, *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, 84, 85-277.
- [22] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chemical Reviews* **2013**, 113, 5322-5363.
- [23] B. R. Hammond, Jr., L. M. Renzi, S. Sachak, S. F. Brint, *Clinical ophthalmology (Auckland, N.Z.)* **2010**, 4, 1465-1473.
- [24] *Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37 Tilted Surface*, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2012**.
- [25] M. Neumann, S. Földner, B. König, K. Zeitler, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 951-954.
- [26] D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 2958-2961.
- [27] X. Liu, T. N. V. Karsili, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chemical Physics* **2016**, 464, 78-85.
- [28] L. Michaelis, E. S. Hill, *The Journal of general physiology* **1933**, 16, 859-873.
- [29] K. Kalyanasundaram, D. Dung, *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, 84, 2551-2556.
- [30] P. B. Sweetser, *Analytical Chemistry* **1967**, 39, 979-982.
- [31] J. S. Bellin, R. Alexander, R. D. Mahoney, *Photochemistry and Photobiology* **1973**, 17, 17-24.
- [32] F. Millich, G. Oster, *Journal of the American Chemical Society* **1959**, 81, 1357-1363.
- [33] A. I. Krasna, *Photochemistry and Photobiology* **1979**, 29, 267-276.

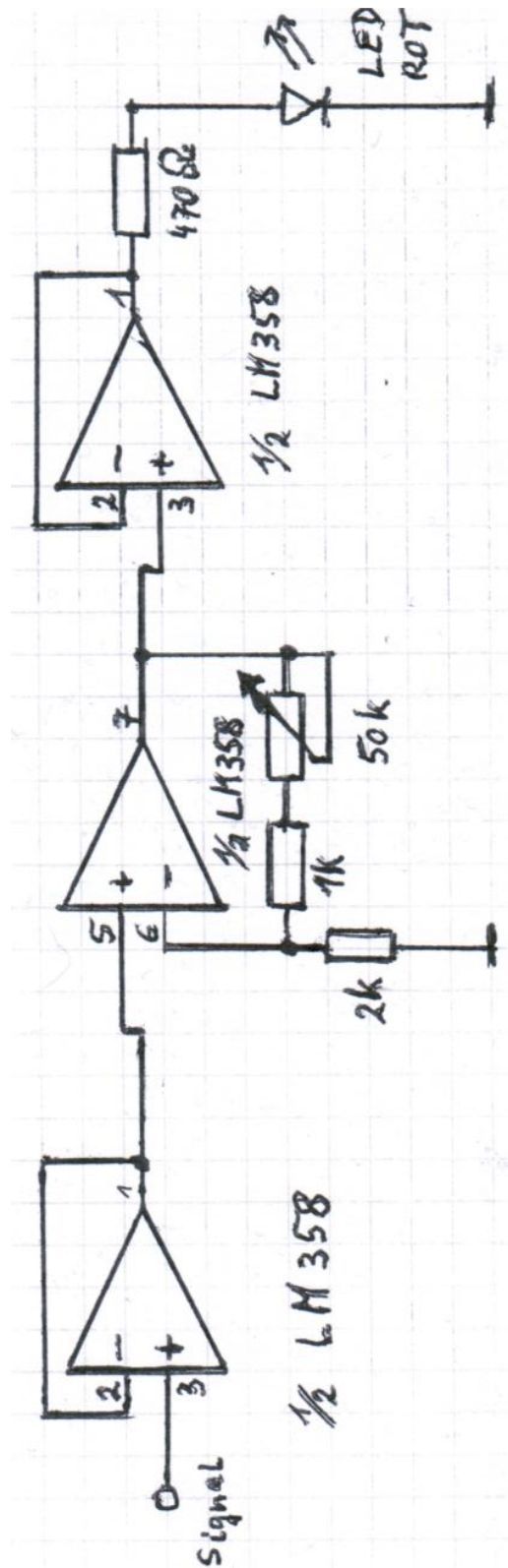
- [34] N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1956**, 29, 373-379.
- [35] M. P. Pileni, M. Graetzel, *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, 84, 2402-2406.
- [36] A. Harriman, A. Mills, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1981**, 77, 2111-2124.
- [37] M. W. Tausch, *Praxis der Naturwissenschaften (Chemie)* **1994**, 3, 13-18.
- [38] A. A. Krasnovskiĭ, G. P. Brin, *Doklady Akademii nauk SSSR* **1965**, 163, 761-764.
- [39] N. Winograd, T. Kuwana, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, 92, 224-226.
- [40] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chemical Reviews* **1995**, 95, 69-96.
- [41] A. Mills, S. Le Hunte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, 108, 1-35.
- [42] A. G. Griesbeck, M. Oelgemöller, F. Ghetti, *CRC handbook of organic photochemistry and photobiology*, 3rd ed ed., CRC Press, Boca Raton, FL, **2012**.
- [43] E. Becquerel, *C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci.* **1839**, 9, 145.
- [44] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 15., unveränderte Aufl ed., Oldenbourg Verlag, München, **2013**.
- [45] C. Bohrmann, *Photoelektrochemie und Elektrolumineszenz - Experimentelle und multimediale Erschließung eines neuen Themengebiets für die Lehre*, Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Duisburg-Essen, Duisburg, **2003**.
- [46] S.-D. Mo, W. Y. Ching, *Physical Review B* **1995**, 51, 13023-13032.
- [47] T. R. Esch, I. Gadaczek, T. Bredow, *Applied Surface Science* **2014**, 288, 275-287.
- [48] J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu, *Physical Review B* **1978**, 18, 5606-5614.
- [49] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, G. Burri, *Solid State Communications* **1993**, 87, 847-850.
- [50] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* **1991**, 353, 737-740.
- [51] W. P. Halperin, *Reviews of Modern Physics* **1986**, 58, 533-606.
- [52] A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Chemical Reviews* **1995**, 95, 49-68.
- [53] G. C. Papavassiliou, *Progress in Solid State Chemistry* **1979**, 12, 185-271.
- [54] J. M. Nedeljkovic, M. T. Nenadovic, O. I. Micic, A. J. Nozik, *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, 12-13.
- [55] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham, *The Chemistry of nanomaterials: Synthesis, properties and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [56] M. Tausch, M. v. Wachtendonk, C. Bohrmann-Linde, *Chemie 2000+, [Gymnasiale Oberstufe]*, Bamberg, **2014**.
- [57] R. v. d. Krol, M. Grätzel, *Photoelectrochemical hydrogen production, Vol. 102*, Springer, New York, **2012**.
- [58] A. C. Nielander, M. R. Shaner, K. M. Papadantonakis, S. A. Francis, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 16-25.
- [59] B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson, M. Graetzel, *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 8720-8726.
- [60] W. J. Albery, *Accounts of Chemical Research* **1982**, 15, 142-148.
- [61] L. M. Fraas, in *Low-Cost Solar Electric Power*, Springer International Publishing, Cham, **2014**, pp. 31-43.
- [62] H. Tsubomura, Y. Shimoura, S. Fujiwara, *The Journal of Physical Chemistry* **1979**, 83, 2103-2106.
- [63] M. Neumann-Spallart, K. Kalyanasundaram, *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86, 2681-2690.
- [64] G. Oster, N. Wotherspoon, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79, 4836-4838.
- [65] U. Nickel, *Chemie in unserer Zeit* **1978**, 12, 89-98.
- [66] Y. Pellegrin, F. Odobel, *Comptes Rendus Chimie*.
- [67] A. Schmidt, M. Albrecht, T. Mordhorst, M. Topp, G. Jeschke, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, 2793-2800.
- [68] R. B. Merrifield, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85, 2149-2154.

- [69] S. Ritter, *Photoaktive Merrifield-Harze – Synthese und Untersuchungen*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2014**.
- [70] C. Berry, C. La Vecchia, P. Nicotera, *Cell death and differentiation* **2010**, *17*, 1115-1125.
- [71] L. Yang, J. T. Frith, N. Garcia-Araez, J. R. Owen, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2015**, *51*, 1705-1708.
- [72] W. W. Porter, T. P. Vaid, *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 5028-5035.
- [73] A. Mills, M. McFarlane, S. Schneider, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, *386*, 299-305.
- [74] Y. Xiao, L. Chu, Y. Sanakis, P. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 9931-9933.
- [75] C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chemical Society reviews* **1981**, *10*, 49-82.
- [76] D. Wang, W. E. Crowe, R. M. Strongin, M. Sibrian-Vazquez, *Chemical Communications* **2009**, 1876-1878.
- [77] M. S. Chan, J. R. Bolton, *Photochemistry and Photobiology* **1981**, *34*, 537-547.
- [78] Sicherheitsdatenblatt Acridin Orange
<http://www.tcichemicals.com/eshop/de/de/commodity/A0132/> (TCI Deutschland GmbH; Zugriff: 09.01.207).
- [79] Sicherheitsdatenblatt Proflavin Hemisulfat
<http://www.tcichemicals.com/eshop/de/de/commodity/D0073/> (TCI Deutschland GmbH; Zugriff: 09.01.2017).
- [80] T. Lazarides, T. McCormick, P. Du, G. Luo, B. Lindley, R. Eisenberg, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 9192-9194.
- [81] A. Mills, C. Lawrence, P. Douglas, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **1986**, *82*, 2291.
- [82] S. D. Islam, T. Konishi, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Nakamura, Y. Usui, *Photochem Photobiol* **2000**, *71*, 675-680.
- [83] F. Posala, *Miniaturisierung einer schultauglichen Versuchsvorrichtung für den Photo-Blue-Bottle Versuch und Einsatzmöglichkeiten im Chemieunterricht*, Bergische Universität Wuppertal, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, Wuppertal, **2010**.
- [84] D. Nietz, *Modellversuche zum Kreislauf Photosynthese-Atmung auf der Basis des Photo-Blue-Bottle Experiments*, Bergische Universität Wuppertal, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, Wuppertal, **2012**.
- [85] M. W. Tausch, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2009**, *58*, 35-37.
- [86] M. W. Tausch, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2004**, *53*, 18-21.
- [87] *Bildungsstandards im Fach Chemie für den Mittleren Schulabschluss: [(Jahrgangsstufe 10)] : Beschluss vom 16.12.2004*, Luchterhand, München; Neuwied, **2005**.
- [88] *Richtlinien und Lehrpläne für das Gymnasium -Sekundarstufe 1 in Nordrhein-Westfalen*, Ritterbach, Frechen, **1993**.
- [89] *Richtlinien und Lehrpläne für die Sekundarstufe II, Gymnasium, Gesamtschule in Nordrhein-Westfalen, Chemie*, 1. Aufl ed., Ritterbach, Frechen, **1999**.
- [90] *Richtlinien zur Sicherheit im Unterricht (RiSU); Empfehlung der Kultusministerkonferenz*, **2016**.
- [91] W. Asselborn, R. Förster, *Chemie heute SII, [Schülerbd.]*, Gesamtband, Braunschweig, **2010**.
- [92] M. Walory, *Biologie heute SII, Qualifikationsphase*, Braunschweig, **2015**.
- [93] A. Wild, V. Schmitt, *Biochemische und physiologische Versuche mit Pflanzen: Für Studium und Unterricht im Fach Biologie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2012**.
- [94] S. Korn, M. W. Tausch, *Journal of Chemical Education* **2001**, *78*, 1238.
- [95] M. W. Tausch, C. Bohrmann-Linde, F. Posala, D. Nietz, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2013**, *62*, 25-31.

- [96] M. Heffen, M. Tausch, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2015**, 1/64.
- [97] P. Pfeifer, *Konkrete Fachdidaktik Chemie*, 3. Aufl., Neubearb ed., Oldenbourg, München, **2002**.
- [98] L. Kotter, *Das Experiment im Chemieunterricht*, Strumberger, München, **1975**.
- [99] H.-D. Barke, G. Harsch, A. Marohn, S. Krees, *Chemiedidaktik kompakt: Lernprozesse in Theorie und Praxis*, 2. Aufl. 2015 ed., Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [100] L. K. James, *Nobel laureates in chemistry, 1901-1992*, American Chemical Society Chemical Heritage Foundation, [Washington, D.C.], **1993**.
- [101] *More small scale hands on experiments for easier teaching and learning* <http://old.iupac.org/publications/cei/vol8/0801xObendrauf.pdf> (V. Obendrauf, Zugriff: 09.01.2017).
- [102] J. D. Bradley, *Pure and Applied Chemistry* **1999**, 71.
- [103] J. Skinner, *Microscale chemistry*, Education Division, Royal Society of Chemistry, London, **1997**.
- [104] A. H. Johnstone, *Journal of Computer Assisted Learning* **1991**, 7, 75-83.
- [105] H. Stachowiak, *Allgemeine Modelltheorie*, Springer-Verlag, Wien, New York, **1973**.
- [106] H. Ginsburg, S. Opper, *Piagets Theorie der geistigen Entwicklung*, 8., völlig überarb. und erg. Aufl ed., Klett-Cotta, Stuttgart, **1998**.
- [107] G. Keller, *Über das Denken in Modellen: Ein Beitrag zur Didaktik der Chemie*, Diesterweg-Salle, Frankfurt a.M, **1977**.
- [108] M. Heffen, R. Krämer, N. Meuter, M. W. Tausch, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2015**, 64, 45-49.
- [109] M. W. Tausch, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2015**, 65, 44-48.
- [110] K. Scheid, *Methodik des chemischen Unterrichts*, Quelle & Meyer, **1927**.
- [111] M. W. Tausch, *Chemie in der Schule* **2000**, 47, 179-181.
- [112] W. Nultsch, *Allgemeine Botanik: Glossarium mit 803 Stichworten*, 11., völlig neubearb. und erw. Aufl ed., Thieme, Stuttgart [u.a.], **2001**.
- [113] D. Kim, K. K. Sakimoto, D. Hong, P. Yang, *Angewandte Chemie* **2015**, 127, 3309-3316.
- [114] *Kernlehrplan Chemie für die Realschule in Nordrhein-Westfalen* http://www.schulentwicklung.nrw.de/lehrplaene/upload/klp_SI/RS/Chemie/RS_Chemie_Endfassung.pdf (Zugriff: 09.01.2017).
- [115] *Kernlehrplan Geographie Sekundarstufe II Gymnasium/Gesamtschule NRW* http://www.schulentwicklung.nrw.de/lehrplaene/upload/klp_SII/ek/KLP_GOSt_Geographie.pdf (Zugriff: 09.01.2017), **2013**.
- [116] H. Schmidkunz, H. Lindemann, *Das forschend-entwickelnde Unterrichtsverfahren: Problemlösen im naturwissenschaftlichen Unterricht*, 6., unveränd. Aufl., Nachdr. der 3. Aufl. von 1992 ed., Westarp-Wiss., Hohenwarsleben, **2003**.
- [117] M. Heffen, M. Tausch, *Chemie & Schule* **2016**, 5.
- [118] *Biologie Kernlehrplan Gymnasium Sek. I (G8)* http://www.schulentwicklung.nrw.de/lehrplaene/upload/lehrplaene_download/gymnasium_g8/gym8_biologie.pdf (Zugriff: 09.01.2017).
- [119] *Lehrplan Sachunterricht in der Grundschule NRW* <http://www.schulentwicklung.nrw.de/lehrplaene/lehrplannavigator-grundschule/sachunterricht/lehrplan-sachunterricht/kompetenzen/kompetenzen.html> (Zugriff: 09.01.2017), **2008**.
- [120] *Standard assessment of photocatalytic activity using indicator ink* <http://www.fp7-intec.eu/pdf/Krysa2013-JEP.pdf> (A. Mills; Zugriff: 09.01.2017).
- [121] A. Mills, N. Wells, C. O'Rourke, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2016**, 330, 86-89.

12 Anhang

12.1 Schaltplan zum Verstärker



12.2 Projektkurs: Selbstdiagnosebogen

Projektkurs St. Anna Gymnasium Licht & Leben 

Photosynthese im Fokus

Selbstdiagnose

A3: Beurteilen Sie Ihre Kenntnisse zum Themenfeld „Photosynthese“.

Meine Kenntnisse über die **stofflichen Vorgänge** bei der Photosynthese sind:

sehr gut mittelmäßig schlecht

Meine Kenntnisse über die **energetischen Vorgänge** bei der Photosynthese sind:

sehr gut mittelmäßig schlecht

Meine Kenntnisse über die **molekularen Vorgänge** bei der Photosynthese sind:

sehr gut mittelmäßig schlecht

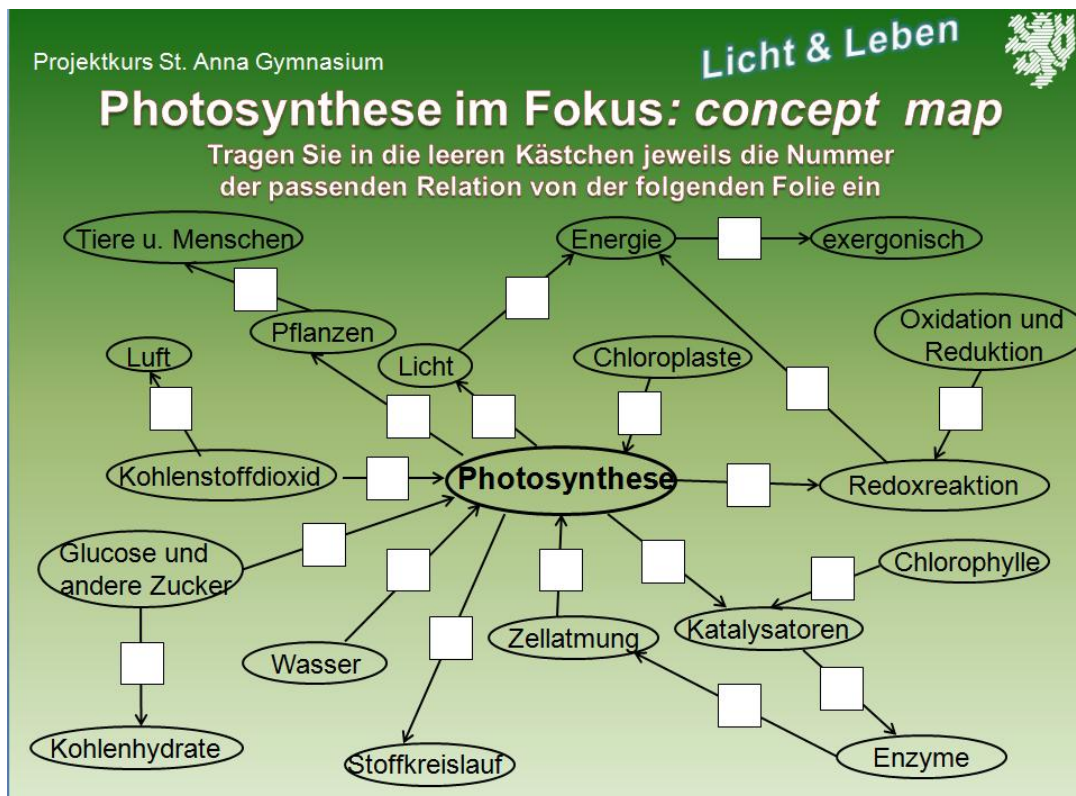
Meine Kenntnisse über die der Photosynthese sind **aus Sicht der Biologie:**

sehr gut mittelmäßig schlecht

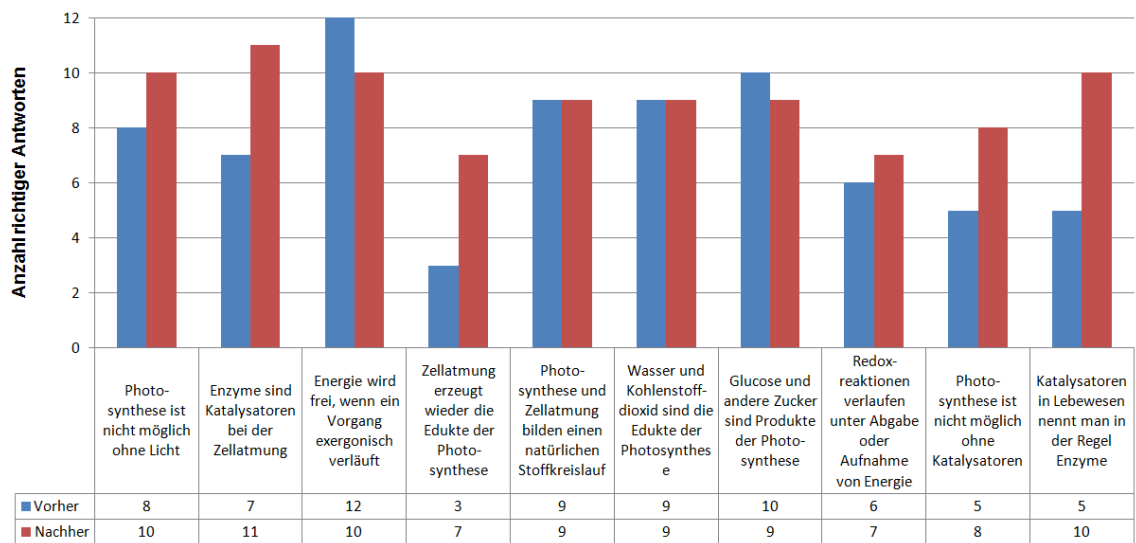
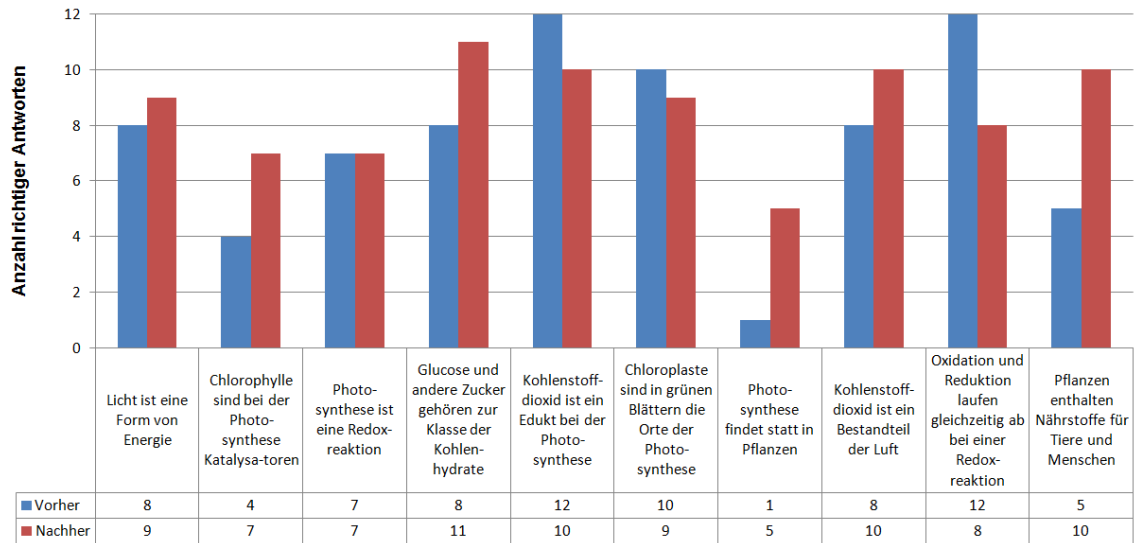
Meine Kenntnisse über die Photosynthese sind **aus Sicht der Chemie:**

sehr gut mittelmäßig schlecht

12.3 Projektkurs: Concept Map



12.4 Projektkurs: Auswertung Concept Map



12.5 PhotoCat: Materialien und Chemikalien⁵



PHOTO - CAT

1

Die PhotoCat-Experimentierbox

Inhalt

32 Abgreifklemmen mit Kabel
 1 Alufolie
 32 Edelstahlschrauben
 1 Kaffeefilter
 16 Haushaltsgummis
 1 Lochzange
 16 Multimeter
 16 Pappe
 16 Pipetten
 1 Schere
 32 Schläuche
 32 Schnappdeckelgläschen inkl. Deckel
 48 Schraubdeckelgläschen inkl. Deckel
 8 Taschenlampen mit Farbwechsel
 8 UV-Taschenlampen
 1 Glasperlen

Chemikalien

EDTA
 Ethylviologen
 Proflavin

Zusätzlich werden benötigt:

KNO₃-Lösung
 Salzsäure
 Platinelektrode
 Kohlelektrode
 Heizplatte
 Kupfernägeln
 Zinknägeln
 Messzylinder
 Bechergläser
 Vorratsflasche (Braunglas)

Hinweise für die Lehrkraft

Die enthaltenen Materialien sind lediglich Vorschläge. Bei der Auswahl wurde darauf geachtet, dass die Versuche im kleinstmöglichen Maßstab durchgeführt werden können, ohne dass die Prägnanz der Beobachtungen verloren geht. Prinzipiell können jedoch auch ähnliche Materialien verwendet werden. Im Anhang befindet sich eine Übersicht mit möglichen Bezugsquellen für die Materialien und auch für die Chemikalien. Die zusätzlich benötigten Materialien sind mit einem Stern gekennzeichnet. Die Box ist für 15 Zweier-Gruppen ausgelegt. Die verwendete UV-Taschenlampe ist ungefährlich, da der emittierte UV-Anteil äußerst gering ist.



B1 Inhalt der Photo-Cat Box

⁵ Die Versuchsvorschriften befinden sich auf der beigelegten DVD

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich, dass die Dissertation von mir selbstständig angefertigt wurde und alle von mir genutzten Hilfsmittel angegeben wurden. Ich erkläre, dass die wörtlichen oder dem Sinne nach anderen Veröffentlichungen entnommenen Stellen von mir kenntlich gemacht wurden.

Datum

Unterschrift