



BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL

Didaktik der Chemie

# Titandioxid in Forschung und Anwendung für den Chemieunterricht

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde





# Titandioxid in Forschung und Anwendung für den Chemieunterricht – $\text{FACTiO}_2$

## Inhaltsverzeichnis

### Einführungsmaterialien

- Arbeitsblatt: Titandioxid mit Lösungen	2
- Arbeitsblatt: Absorption und Reflexion	4
- Arbeitsblatt: Halbleiter mit Lösungen	5
- Arbeitsblatt: Bändermodell mit Lösungen	7
- Arbeitsblatt: Die Größe macht's	9

### 1. Absorption von UV-Licht

- Versuchsdurchführung: Photogalvanische Kompaktzelle mit Hilfekarten	11
- Animation: Die photogalvanische Zelle	17
- Versuchsdurchführung: Photosensibilisierte Kompaktzelle mit Hilfekarten	22
- Arbeitsblatt: Die Photosensibilisierung	25
- Arbeitsblatt: Farbstoffe als Photosensibilisatoren	29
- Versuchsdurchführung: Absorption von UV-Licht durch Titandioxid und Umwandlung in Wärmestrahlung und Lösungen	32

### 2. Photokatalytische Eigenschaften

- Versuchsdurchführung: UV-Licht auf der sensibilisierten Photoelektrode und Lösungen	41
- Versuchsdurchführung: Photokatalyse von organischen Farbstoffen und Lösungen	46
- Informationsmaterial: Photokatalyse	50

### 3. Reflexion von sichtbarem Licht

- Versuchsdurchführung: Titandioxid als Weißpigment und Lösungen	52
- Versuchsdurchführung: Nachweis von Titan-Kationen und Lösungen	55
- Versuchsdurchführung: Deck- und Aufhellvermögen und Lösungen	58
- Versuchsdurchführung: Herstellung einer Deckweißfarbe und Lösungen	62



BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL

# Einführungs- materialien

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde



## Titandioxid, $\text{TiO}_2$

Titandioxid ist ein Allroundtalent der Chemie und ein Stoff des täglichen Lebens. Der Großteil der produzierten Titandioxid-Menge wird als Weißpigment in der Farbindustrie, als Lebensmittelzusatzstoff E171 oder in anderen weißgefärbten Gegenständen eingesetzt. In Sonnencremes dient Titandioxid als **UV-Absorber** und wirkt in Kosmetika antibakteriell. Titandioxid ist ein industrielles Massenprodukt, das kostengünstig in großen Mengen erworben werden kann.



Abb. 1 Nanoskaliges Titandioxid-Pulver, P25

Aus Sicht der Forschung ist Titandioxid jedoch ein Stoff, der auch Lösungen zu Fragen der Nachhaltigkeit und zukünftigen Energieversorgung bietet. So können die **halbleitenden Eigenschaften** von Titandioxid in alternativen Solarzellen genutzt werden, um die Lichtenergie der Sonne in nutzbare elektrische Energie umzuwandeln. Ebenso wird in der Forschung an den **photokatalytischen Eigenschaften** Titandioxids für die Luft- und Abwasserreinigung geforscht. Mit Hilfe von Titandioxid und dem einstrahlenden Sonnenlicht können bei der Photokatalyse große organische Moleküle wie Farbstoffe oxidativ zersetzt werden.

### Farbpartikel vs. Nanopartikel

Titandioxid ist ein farbloses, geschmacks- und geruchloses Pulver, das chemisch, mechanisch und thermisch sehr stabil ist. Es ist unlöslich in Wasser und nur sehr schwer löslich in heißen, konzentrierten Säuren. Zwei Modifikationen von Titandioxid werden in der Industrie am häufigsten eingesetzt: Rutil und Anatas. Die Modifikationen unterscheiden sich in der räumlichen Verknüpfung der Atome im Kristall. Rutil wird in der Farbindustrie als Pigment eingesetzt. Diese Pigmentpartikel besitzen eine Größe zwischen  $0,2\ \mu\text{m}$  und  $0,3\ \mu\text{m}$ , es handelt sich demnach um **Mikropartikel**.

Titandioxid in der photoaktiveren Anatas-Modifikation wird verwendet, wenn photochemische Prozesse (d.h. die Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie) erfolgen sollen. Zum Beispiel wird in den alternativen Solarzellen Anatas als **Nanopartikel** eingesetzt. Diese haben nur ein Zehntel der Größe der Pigmentpartikel. Evonik P25 besitzt eine mittlere Partikelgröße von unter 21nm. Die einzelnen Nanopartikel bilden sofort Agglomerate, die über mehrere Hundert Nanometer groß sind. Diese Agglomerate lassen sich in Aufnahmen einer gesinterten Titandioxid-Photoelektrode mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) erkennen [1]. Die Titandioxid-Nanopartikel bilden auf dem leitfähigen Glas ein mesoporöses Netzwerk, das dadurch eine große zusammenhängende Oberfläche aufweist.

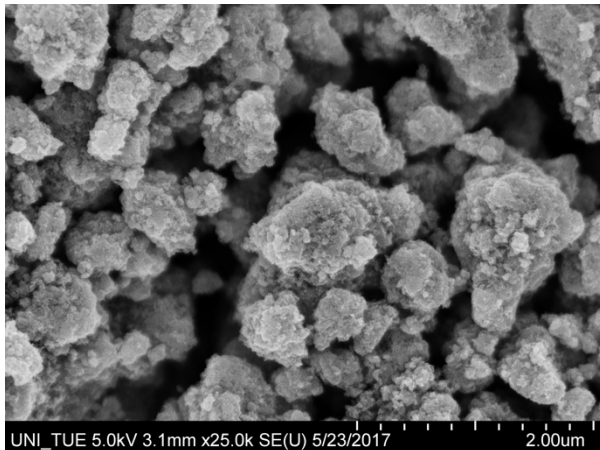


Abb. 2 REM-Aufnahme von Agglomeraten einer Titandioxid-Photoelektrode (P25)

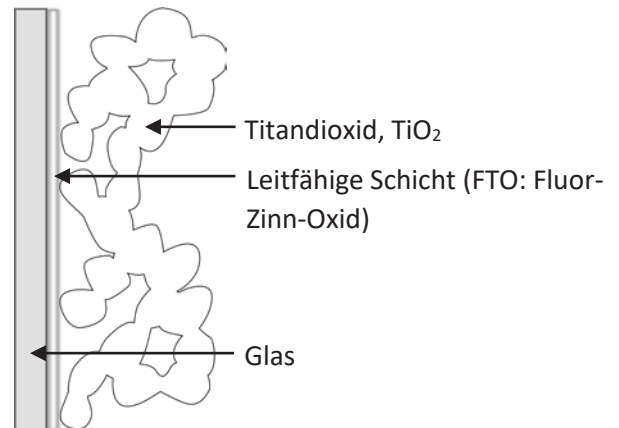


Abb. 3 Schematische Darstellung eines Querschnitts einer Titandioxid-Photoelektrode

### Titandioxid vs. Silicium

Aktuell machen auf dem Halbleiter **Silicium** basierte Solarzellen über 90% des Marktanteils aus. Ein Vorteil ist dabei, dass Silicium das zweithäufigste Element in der Erdkruste ist und zum Beispiel in Sand oder Quarz als Siliciumdioxid gebunden vorliegt. Im Schmelz-Reduktionsofen kann aus Siliciumdioxid sogenanntes Rohsilicium hergestellt werden, das aber für die Verwendung in Solarzellen weiter aufgereinigt werden muss. Im Siemens-Verfahren wird das Rohsilicium zu Reinstsilicium aufgearbeitet. Der Nachteil ist, dass dieser Prozess sehr energieaufwendig ist, sodass seit Jahren nach kostengünstigeren Alternativen zur Silicium-Solarzelle geforscht wird. Eine durchschnittliche Silicium-Solarzelle muss aktuell in Deutschland zwei Jahre im Betrieb gewesen sein, damit die benötigte Herstellungskosten wieder kompensiert ist. Erst nach den zwei Jahren fährt sie eine positive Energiebilanz. Integriert in die Berechnung wurde auch die Energie, die benötigt wird, um die Silicium-Solarzellen nach dem Ende ihrer Lebensdauer wieder zu recyceln [2].

Die sogenannte „**Grätzel-Zelle**“ war dahingegen ein Durchbruch, weil zum ersten Mal der kostengünstige und in großen Mengen verfügbare Halbleiter Titandioxid ins Spiel gebracht wurde. Die Wirkungsgrade reichen zwar nicht an die Silicium-Solarzelle heran, aber auch heute sind auf Titandioxid basierende Solarzellen ein wichtiger Schwerpunkt der Solarzellenforschung.

[1] Mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) können vergrößerte Abbildungen von Objektoberflächen erstellt werden. Dabei wird die Oberfläche mit einem Elektronenstrahl nach einem bestimmten Muster gerastert.

[2] Aktuelle Zahlen finden Sie im jährlich erscheinenden „*Photovoltaics Report*“ oder „*Recent Facts about Photovoltaics in Germany*“, herausgegeben vom Fraunhofer Institut ISE.



## Absorption und Reflexion

Titandioxid ist nicht nur in zahlreichen Anwendungsbereichen des Alltags zu finden, sondern auch die Forschung nutzt seine Eigenschaften für innovative Entwicklungen. Zwei Eigenschaften sind für den vielseitigen Einsatz von Titandioxid entscheidend: die Fähigkeit zur **Absorption von UV-Licht** sowie die vollständige **Reflexion von sichtbarem Licht**.

### Absorption von Lichtenergie?

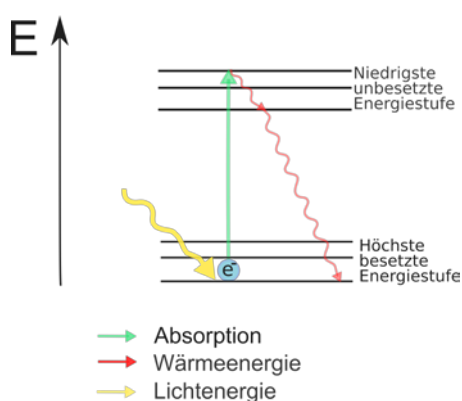


Abb.1

Die Absorption (lat. absorbere = verschlingen, verschlucken) von Lichtenergie bedeutet, dass die eingestrahlte Energie einer Lichtquelle von dem Molekül oder in einem Halbleiter wie Titandioxid aufgenommen wird. Mithilfe des **Energiestufenmodells** (Abb.1) lässt sich die Absorption von Licht verdeutlichen. Die Vorgänge mit Beteiligung von Licht lassen sich angenähert mit nur zwei Energiestufen erklären: der **höchsten besetzten Energiestufe (HBE)** und der **niedrigsten unbesetzten Energiestufe (NUE)**.

Bei Raumtemperatur befinden sich Moleküle normalerweise im elektronischen Grundzustand. Allerdings können Moleküle auch in einem elektronisch angeregten Zustand existieren. Bei der Lichtabsorption werden Elektronen durch die aufgenommene Energie vom HBE ins NUE angehoben. Das Molekül befindet sich im angeregten Zustand. Beim Übergang vom angeregten in den Grundzustand wird die aufgenommene Energie in **Wärmeenergie** umgewandelt.

### Reflexion von Lichtenergie?

Als Reflexion (lat. reflectere = zurückbeugen, zurückdrehen) wird bezeichnet, wenn an einer Oberfläche die eintreffenden Lichtstrahlen zurückgeworfen werden. Titandioxid als Weißpigment absorbiert kein Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich und wandelt die Energie nicht in Wärmeenergie um, wohingegen schwarze Pigmente das ganze sichtbare Lichtspektrum absorbieren und in Wärme umwandeln. Weißpigmente reflektieren somit sämtliches Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich mit einer **unselektiven Lichtstreuung** (Abb.2). Deshalb ist Titandioxid für das menschliche Auge weiß.

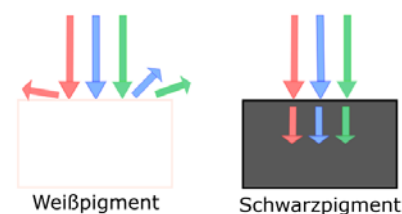


Abb.2

## Halbleiter

Silicium und Titandioxid sind Halbleiter. Die Leitfähigkeit von Halbleitern ist bei Raumtemperatur kaum messbar. Das liegt daran, dass im Gegensatz zu Metallen, in denen die negativ geladenen Elektronen sich um die Atomrümpfe frei bewegen können, bei Raumtemperatur keine freien Ladungsträger vorliegen.

In a) in Abb. 1 wird auf der Teilchenebene dargestellt, wie durch Energiezufuhr in Form von Wärme oder Licht Ladungsträger im Halbleiter entstehen, die **Elektron-Loch-Paare**.

Wie b) zeigt, bestehen diese Elektron-Loch-Paare aus einem angeregten Elektron ( $e^-$ ) und einem positiven Elektronendefizit, dem sogenannten Loch ( $h^+$ ). Beim Anlegen einer Spannung werden Elektronen und Löcher voneinander getrennt und driften in verschiedene Richtungen. Die Elektronen wandern durch den Halbleiter in Richtung Anode (Pluspol). Die positiven Löcher wandern in Richtung Kathode (Minuspol) durch den „Hopping“-Prozess.

Diese Bewegung ist in b) bis d) dargestellt: In b) gleicht ein Valenzelektron eines Nachbaratoms das Loch aus. Dadurch befindet sich nun am Nachbaratom ein Loch, das wiederum durch ein Elektron eines benachbarten Atoms ausgeglichen wird, siehe c). Dieses „Hopping“ findet so lange statt, bis wie in d) dargestellt, das Loch Elektron aus dem äußeren Stromkreis ausgeglichen wird.

Halbleiter leiten somit umso besser elektrische Energie, wenn von außen Energie zugeführt wird, da mehr Elektron-Loch-Paare gebildet werden.

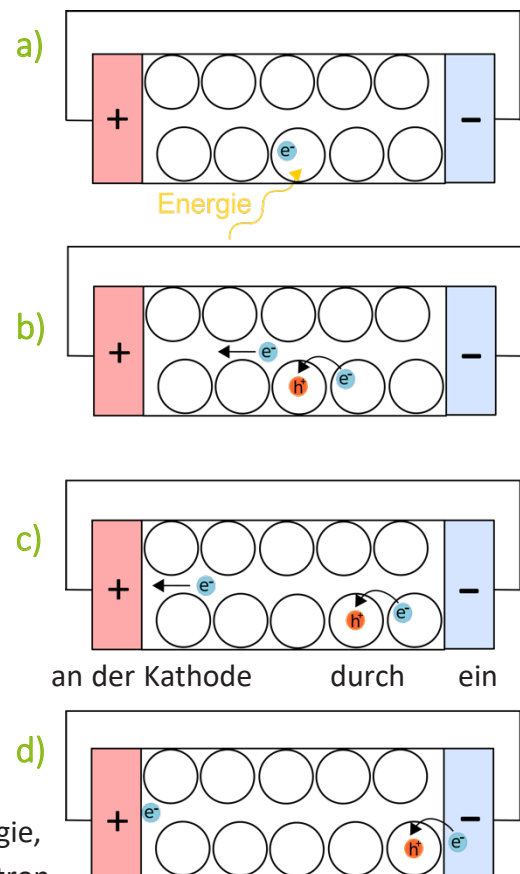


Abb. 1





### Aufgaben:

1. Beschriften Sie die Bildbestandteile a) bis d) mit geeigneten Bildbeschreibungen.

2. Vergleichen Sie die Vorgänge der Stromleitung in Halbleitern mit den Vorgängen in Metallen und Salzlösungen.



### Zusatzaufgabe:

Recherchieren Sie zu n- und p-dotierten Halbleitern und beschreiben Sie den Nutzen einer Dotierung des Halbleiters.

## Bändermodell

Photogalvanische Zellen können kein sichtbares Licht, sondern nur das höher energetische UV-Licht in elektrische Energie umwandeln. Doch warum ist das so?

Diese Frage kann durch das Energiebändermodell, kurz Bändermodell, beantwortet werden. Nach dem Bändermodell sind Valenzelektronen von Atomen eines Feststoffgitters dazu in der Lage, verschiedene Energiezustände einnehmen zu können. Die Energiezustände werden im Bändermodell in zwei Bänder unterteilt, das **Valenzband (VB)** und das **Leitungsband (LB)**.

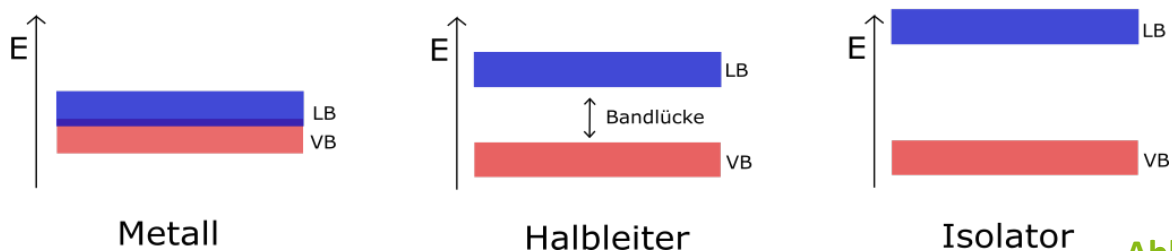


Abb.1

Das **Valenzband** umfasst alle Energiezustände, in denen die Valenzelektronen an einen bestimmten Atomrumpf gebunden sind.

Das **Leitungsband** umfasst dagegen alle Energiezustände freier Elektronen, die nicht einem bestimmten Atomrumpf zugeordnet werden und sich frei durch das Feststoffgitter bewegen können.

Abb. 1 zeigt die Bänder verschiedener Feststoffgitter, die sich voneinander unterscheiden. Bei **Metallen**, die **Leiter** sind, überlappt sich das VB mit dem LB, sodass Valenzelektronen aus dem VB ohne großen Energieaufwand ins LB übergehen können: Aus diesem Grund leitet Metall bereits bei Raumtemperatur Elektrizität. Bei **Isolatoren** wie **Salze** ist die Lücke zwischen VB und LB so groß, dass sie nicht überwunden werden kann. Sie sind nicht leitend. Bei **Halbleitern** gibt es zwischen VB und LB eine **Energielücke** oder **Bandlücke**, abgekürzt  $E_g$ . Erst durch Energiezufuhr können Valenzelektronen die Energielücke überwinden und aus dem VB ins LB übergehen. Daher können Halbleiter umso besser Elektrizität leiten, je mehr Energie durch Bestrahlung oder Erwärmen zugeführt wird. Allerdings ist die Bandlücke bei jedem Halbleiter unterschiedlich groß.



### Aufgaben:

1. Erklären Sie, warum erst die Energie des nahen UV-Bereichs ausreicht, um den Halbleiter Titandioxid anzuregen.

2. Beschreiben Sie mithilfe von Abb. 2 + 3 und unter Bezug auf das Bändermodell, welche Prozesse im Titandioxid-Feststoffgitter bei Bestrahlung mit UV-Licht ablaufen.

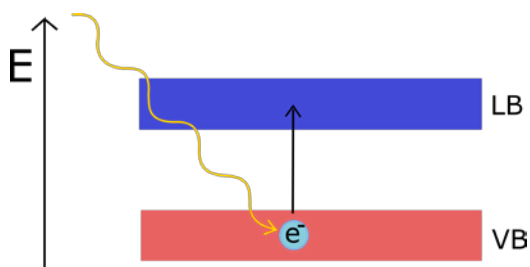


Abb.2

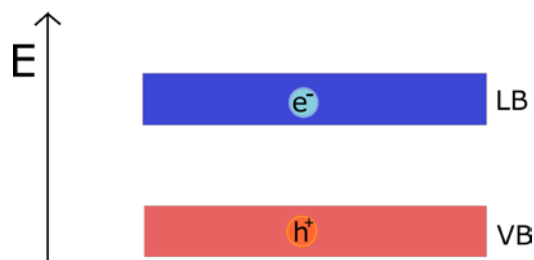


Abb.3



### Zusatzaufgabe:

Berechnen Sie mit Hilfe der angegebenen Formeln die Wellenlänge, die benötigt wird, um Titandioxid anzuregen. Die Bandlücke von Titandioxid beträgt ca. 3,2 eV.

Formel:  $E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$

$E = \text{Energie} = 1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

$h = \text{Planck'sches Wirkungsquantum (Naturkonstante)} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}$

$c = \text{Lichtgeschwindigkeit} = 2,99 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$

$\lambda = \text{Wellenlänge} = \text{wird gesucht}$



## Die Größe macht's

Die Größe von Partikeln und ihre Stoffeigenschaften stehen in einem direkten Zusammenhang: Die Größe macht's. Deshalb muss in der Anwendung zwischen dem Stoff Titandioxid als Weißpigment und als Nanomaterial unterschieden werden. Für weiße Wandfarbe werden Pigmentpartikel von Titandioxid in einer Größe zwischen  $0,2\ \mu\text{m}$  und  $0,3\ \mu\text{m}$  (**Mikropartikel**) verwendet. **Nanopartikel** von Titandioxid, wie sie als Inhaltsstoff in Sonnencremes zu finden sind, entsprechen dagegen nur einem Zehntel dieser Größe.

### Was bedeutet Nano?

„Nano“ [nm] ist eine Einheitenvorsilbe. Ein Nanometer entspricht  $0,000\ 000\ 001\ \text{m}$ , das heißt einem Faktor um  $1 \times 10^{-9}$ . Nanopartikel sind mit dem menschlichen Auge nicht sichtbar. Sie sind in etwa so groß wie ein Virus und ca. 1000mal kleiner als eine Körperzelle. Vergleicht man die Größe eines Nanoteilchens mit einem Haar, entspricht dies dem Verhältnis von einem Stecknadelkopf zur Länge eines Fußballfeldes.

### Zusammenhang Stoffeigenschaften und Partikelgröße

Nanopartikel bestehen wegen ihrer geringen Größe nur aus wenigen 100-1000 Atomen, sodass das Verhältnis von Atomen an der Oberfläche zur Anzahl der innenliegenden Atome ansteigt. Aus diesem Grund unterscheiden sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Nanopartikeln zu den Partikeln mit einer Größe im Mikrometerbereich. Beispielsweise ist die **Farbigkeit** oder auch **Transluzenz** eine der Eigenschaften, die stark mit der Partikelgröße zusammenhängt. So ist Titandioxid in makroskopischer Partikelgröße weiß, wird jedoch im Nanobereich (5-50 nm) durchsichtig. Da Nanopartikel kleiner als die Wellenlängen des sichtbaren Lichts sind und somit kein sichtbares Licht reflektieren können, sind sie für das menschliche Auge transparent. Mit Titandioxid in einer Primärpartikelgröße unter 7nm lassen sich auch transparente Solarzellen bauen (Abb.1). Deswegen wird Titandioxid für den Einsatz als Weißpigment in Mikropartikelgröße verwendet, während nanoskaliges Titandioxid unter anderem als UV-Absorber in Sonnencreme eingesetzt wird. Die Nanopartikel in der Sonnencreme hinterlassen beim Eincremen keinen weißen Film auf der Haut.

Aus Sicht der Forschung ist nanoskaliges Titandioxid auch für weitere Einsatzmöglichkeiten interessant. Während die Farbigkeit als Stoffeigenschaft mit geringerer Partikelgröße abnimmt, steigen die halbleitenden Eigenschaften. Dadurch, dass ein hoher Anteil der Atome an der Oberfläche des Partikels vorliegt, können diese mit der Umgebung in Wechselwirkung treten. Dementsprechend zeigen Titandioxid-Nanopartikel eine höhere Photoaktivität als Partikel im Mikrometerbereich und können in Solarzellen genutzt sowie als Photokatalysatoren eingesetzt werden.



Abb.1



BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL

Modul 1

# Absorption von UV-Licht


Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde

# 1 Photogalvanische Kompaktzelle

## Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

- Photoelektrode mit Titandioxid,  $\text{TiO}_2$  (s)
- Gegenelektrode: 2 Rasierscherfolien oder Graphitfolie
- Dinatriumdihydrogendiethylendiamintetraacetat-Lösung, Arbeitsbezeichnung: EDTA-Lösung, EDTA (aq),  $c = 0,5 \text{ mol/L}$  neutralisiert  2

### Materialien:

- 1 Flachglas
- 1 Filterpapier
- 1 Tropfpipette
- 2 Foldbackklammern
- 2 Kabel
- 2 Krokodilklemmen
- 1 Multimeter
- 1 empfindlicher Motor
- je 2 Taschenlampen (UV-/sichtbares Licht mit mehreren Lichtfarben)

### Aufbau:

1. Setzen Sie die Kompaktzelle wie in Abb. 2 dargestellt zusammen. Schneiden Sie das Filterpapier zu einem Rechteck, sodass die Titandioxidschicht vollständig bedeckt ist, aber nicht überlappt. Auf das Filterpapier geben Sie ca. 8 Tropfen EDTA-Lösung und verteilen diese gleichmäßig.
2. Klammern Sie die Zelle anschließend mit den Foldbackklammern. Schließen Sie dann die Zelle mit Krokodilklemmen über zwei Kabel an ein Multimeter an.



Abb. 1

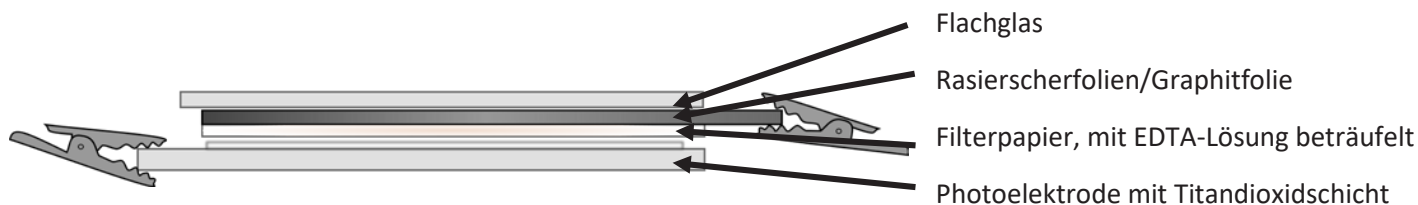


Abb. 2



### 1. Durchführung:

Bestrahlen Sie die Kompaktzelle aus einem Abstand von 15cm mit einer Taschenlampe mit verschiedenen Lichtfarben. Messen Sie dabei die jeweils maximal erreichbare **Spannung U**.

### 2. Beobachtung:

Rotes Licht

$U_{\max}$ : \_\_\_\_ mV

Blaues Licht

$U_{\max}$ : \_\_\_\_ mV

Weißes Licht

$U_{\max}$ : \_\_\_\_ mV

### 2. Durchführung:

Bestrahlen Sie sie dann mit einer UV-Taschenlampe aus einem Abstand von 15cm und messen Sie die **Spannung U [mV]**.

- Bestrahlen Sie die Elektrode solange, bis sich ein Spannungsmaximum einstellt.
- Messen Sie die Spannung bei Intervallbestrahlung (30 Sekunden belichten, 30 Sekunden abdecken).

### 2. Beobachtung:

a)

$U_{\max}$ : \_\_\_\_ mV

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

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

### 3. Durchführung:

Belichten Sie die Zelle für 30s, indem Sie eine oder zwei UV-Taschenlampen direkt auf die Photoelektrode stellen. Schließen Sie nun den empfindlichen Motor an.



### 3. Beobachtung:

Beschreiben Sie ihre Beobachtungen nach dem Anschließen des Motors.

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



## Auswertung:

Für einige der Aufgaben, die mit diesem Symbol  gekennzeichnet sind, stehen Hilfekarten zur Verfügung. Auf diese können Sie zurückgreifen, wenn Sie zur Lösung der Aufgaben Unterstützung benötigen. Für die Schnellen gibt es auch eine Zusatzaufgabe .



1. Ergänzen Sie die Graphik mit den Energieformen, die in der Kompaktzelle ineinander umgewandelt werden.



2. In der Kompaktzelle finden Oxidationen und Reduktionen statt. Das EDTA-Molekölion dient in der Zelle als **Opferdonor**, das heißt, es wird durch Abgabe eines Elektrons ans System irreversibel oxidiert. Stellen Sie die Gesamtgleichung der Zelle auf und ergänzen Sie die fehlenden Begriffe. Erklären Sie, an welcher Stelle der Zelle welche Reaktion stattfindet.

\_\_\_\_\_ :  $\text{EDTA (aq)} \rightarrow \text{EDTA}_{\text{ox}} \text{ (aq)} + \text{e}^-$

\_\_\_\_\_ :  $2 \text{H}^+ \text{ (aq)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \text{ (aq)}$

Gesamt:

3. Ohne Titandioxid geht es nicht! Stellen Sie aufgrund Ihrer Beobachtungen eine Hypothese auf, welche Funktion das Titandioxid haben könnte und für welchen Prozessschritt es relevant zu sein scheint. Beziehen Sie sich dabei auf Abb. 3.

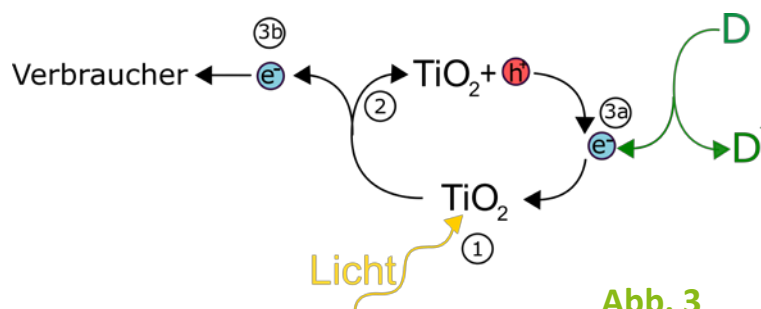


Abb. 3

Im Halbleiter Titandioxid werden bei Bestrahlung mit Licht sogenannte Elektron-Loch-Paare gebildet. „Löcher“ sind Elektronendefizite und werden mit  $\text{h}^+$  gekennzeichnet.





4. Abb. 4 zeigt die Sonneneinstrahlung auf die Erdoberfläche. Diskutieren Sie mit Hilfe Ihrer Versuchsergebnisse und mit Abb. 4, warum die photogalvanische Kompaktzelle nicht mit einer herkömmlichen Solarzelle konkurrieren kann.

### Intensität der Sonnenstrahlung

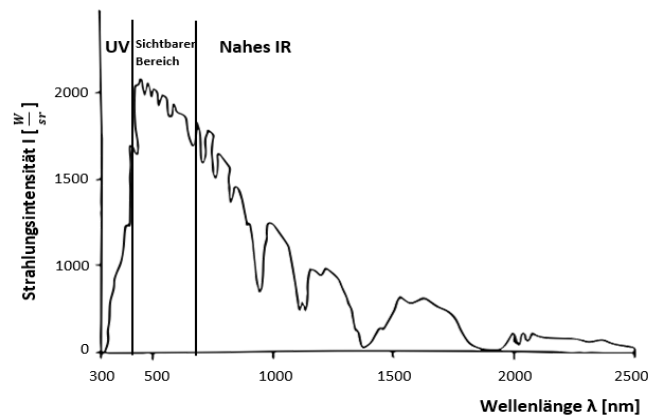


Abb. 4



Zusatzaufgabe:

Recherchieren Sie den Begriff „Grätzel-Zelle“ und vergleichen Sie den Aufbau mit der photogalvanischen Kompaktzelle. Erklären Sie, welche Funktion der Farbstoff in der Zelle übernimmt.

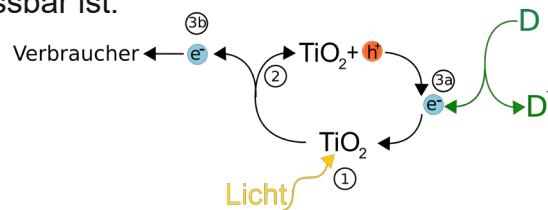
### 1. Welche Energieformen werden ineinander umgewandelt?

Überlegen Sie zunächst, auf welche Energieformen Sie aus Ihrer direkten Beobachtung schließen können.

Vergleichen Sie den Aufbau mit einer galvanischen Zelle. Welche weitere Energieform könnte zentral sein?

### 3. Welche Funktion hat das Titandioxid in der Zelle?

In Solarzellen sind zwei Schritte entscheidend: Zunächst müssen Elektron-Loch-Paare gebildet werden. In Schritt 1 wird das Titandioxid mit dem UV-Licht bestrahlt. Dadurch bilden sich in Schritt 2 Elektron-Loch-Paare aus. Der zweite Schritt ist die Separation der Ladungen. Überlegen Sie nun, wie diese in 3a und 3b erfolgen kann und welches Elektron als elektrischer Strom messbar ist.



Schema der ablaufenden Prozesse in der Kompaktzelle

### 4. Hinweis zur Interpretation der Abbildung

In den Experimenten konnte beobachtet werden, dass nur die Bestrahlung mit UV-Licht zu einer messbaren Spannung führt. Die Energie von UV-Licht ist nötig, um Elektron-Loch-Paare zu bilden.

Nennen Sie den Bereich des Spektrums, der von herkömmlichen Solarzellen in elektrische Energie umgewandelt wird.

**KomZ-1**

**KomZ-3**

**KomZ-4**

## Animation: Die photogalvanische Zelle

Erkunden Sie die Bestandteile der Animation „Die photogalvanische Zelle“. Öffnen Sie die vorliegende .html-Datei mit dem Browser (Windows Edge, Firefox etc.); die Anhänge zu der Datei müssen dabei vorliegen. Über das Menü können Sie auf die verschiedenen Abschnitte der Animation zugreifen.

Gehen zu Kapitel **2.1 Bändermodell**. Die Darstellungen der chemischen Prozesse in der Zelle sind nicht maßstabsgerecht. Beantworten Sie während der Erkundung folgende Fragen:

- 1) Beschriften Sie die Abbildung mit den wichtigsten Elementen der Animation.

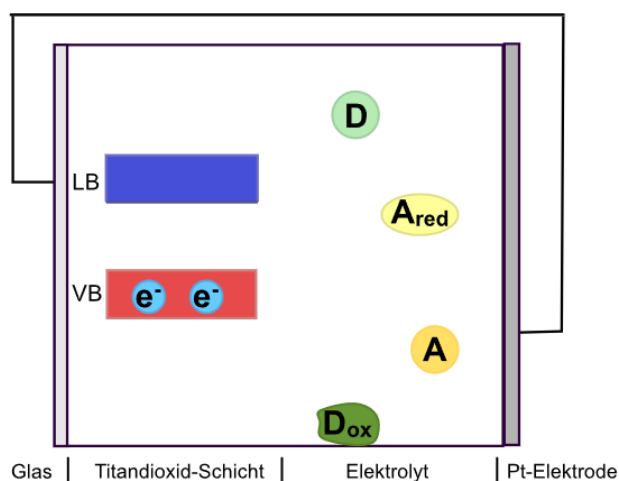
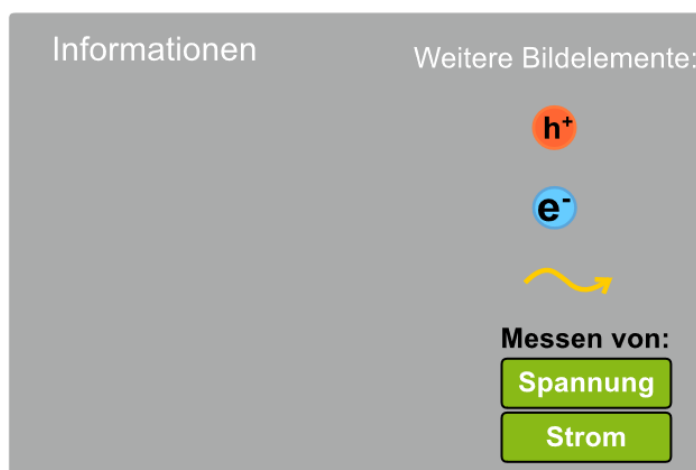


Abb. 1



- 2) Benennen Sie die Teilchen, die sich hinter den Abkürzungen D, D<sub>ox</sub>, A und A<sub>red</sub> in den beiden Zelltypen verbergen.



Beginnen Sie die Spannungsmessung!



- 3) Beschreiben Sie mit eigenen Worten, welche Prozesse durch die Bestrahlung mit UV-Licht ausgelöst werden. Nutzen Sie für die Untergliederung die Schritte „1. Bildung von Elektron-Loch-Paaren“ und „2. Separierung der Ladungen“.



- 4) Erläutern Sie, warum in der Animation die Spannungsmessung so dargestellt ist und an der Gegenelektrode keine Reaktionen stattfinden.

Gehen Sie zurück zu **2.1 Bändermodell** und beginnen Sie die Stromstärkemessung!

- 5) Beschreiben Sie die ergänzenden Schritte, die in der Animation der Stromstärkemessung gezeigt werden.



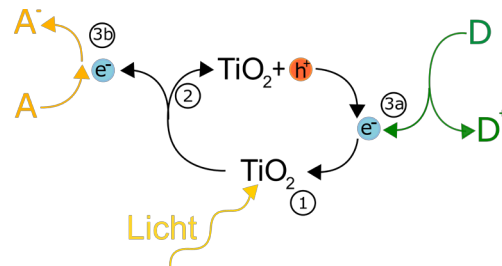
### **Zusatzaufgabe**



- 6) Diskutieren Sie die Vor- und Nachteile einer Darstellung, wie sie in der Animation umgesetzt ist.

**3. Beschreiben Sie mit eigenen Worten, welche Prozesse durch die Bestrahlung mit UV-Licht ausgelöst werden.**

Die beiden Schritte vollziehen sich in dieser Abbildung in 1 und 2.



Stoffumsatz in der photogalvanischen Zelle

**4. Erläutern Sie, warum in der Animation die Spannungsmessung so dargestellt ist und an der Gegenelektrode keine Reaktionen stattfinden.**

Die elektrische Spannung  $U$  ist die Fähigkeit einer Stromquelle Elektronen anzutreiben. Aus diesem Grund wird die Spannung auch Elektronendruck genannt. Eine Spannung ist notwendig, damit eine Stromstärke  $I$  gemessen werden kann. In einer Stromquelle wie einem galvanischen Element liegt am Minuspol meist ein Elektronenüberschuss vor.

**Animation-3**

**Animation-4**






# 2

## Photosensibilisierte Kompaktzelle

Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

- Photoelektrode mit Titandioxid,  $\text{TiO}_2$  (s)
- Gegenelektrode: 2 Rasierscherfolien oder Graphitfolie
- Dinatriumdihydrogendiethylendiamintetraacetat-Lösung, Arbeitsbezeichnung: EDTA-Lösung, EDTA (aq),  
 $c = 0,5 \text{ mol/L}$  neutralisiert 
- Himbeersaft
- Crocin-Lösung (Farbstoff des Safrans), 100mg Crocin auf 40mL dest. Wasser

### Materialien:

- 1 Flachglas
- 1 Filterpapier
- 1 Tropfpipette
- 2 Foldbackklammern
- 2 Kabel
- 2 Krokodilklemmen
- 1 Multimeter
- 2 Taschenlampen mit mehreren Lichtfarben
- Fön
- Petrischale
- Pinzette

### Aufbau:

1. Sensibilisieren Sie die Photoelektrode, indem Sie die Photoelektrode für 5 Min. in eine Petrischale mit einer Farbstofflösung einlegen. Nehmen Sie die Photoelektrode mit einer Pinzette heraus. Spülen Sie sie vorsichtig mit destilliertem Wasser ab und trocknen Sie sie mit einem Fön auf Kaltluftstufe.
2. Bauen Sie die sensibilisierte Kompaktzelle wie die unsensibilisierte Kompaktzelle aus Station 1 zusammen.

### Beobachtung:

Beschreiben Sie das Aussehen der Photoelektrode a) nach Entnahme aus der Farbstofflösung und b) nach dem Abspülen und Trocknen.



### Durchführung:

Bestrahlen Sie die Photoelektrode mit der Taschenlampe mit sichtbarem Licht aus einem Abstand von 15cm und messen Sie die **Spannung U [mV]**.

- Bestrahlen Sie die Elektrode mit verschiedenen Lichtfarben.
- Messen Sie die Spannung bei Intervallbestrahlung (30 Sekunden belichten, 30 Sekunden abdecken) mit weißem Licht.

### Beobachtung:

a) Weißes Licht

$U_{\max}$ : \_\_\_\_ mV

Rotes Licht

$U_{\max}$ : \_\_\_\_ mV

Blaues Licht

$U_{\max}$ : \_\_\_\_ mV

- b) Notieren Sie Ihre Messergebnisse der Intervallbestrahlung wie in Station 1 in eine Tabelle.

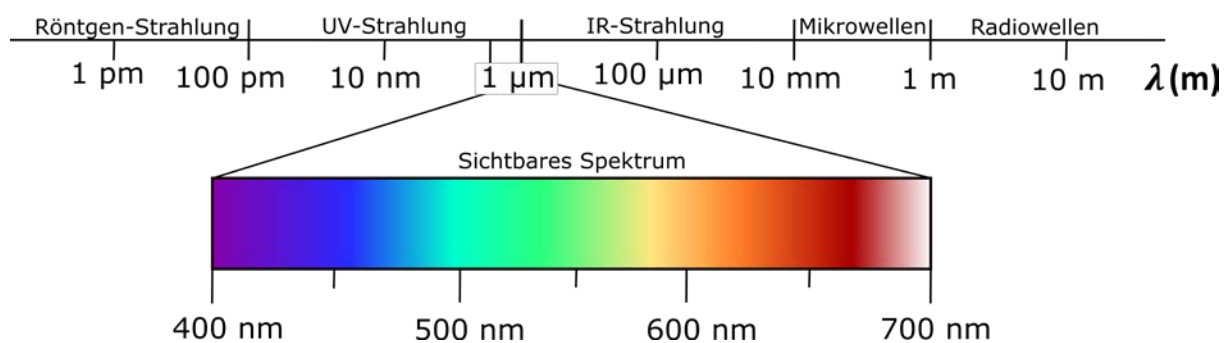
**Entsorgung:** Die wässrigen EDTA-Lösungen können in den Ausguss gegeben werden. Die Filterpapiere werden getrocknet und in den Feststoffabfall gegeben. Die Photoelektrode und Gegenelektrode können mit dest. Wasser abgespült und erneut verwendet werden.



### Auswertung:

1. Vergleichen Sie Ihre Messergebnisse mit den gemessenen Spannungen der unsensibilisierten Kompaktzelle.

2. Begründen Sie mit Hilfe des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung, dass Sie mit den verschiedenen Lichtfarben unterschiedliche Messergebnisse erzielt haben.



3. Erklären Sie, warum dieser Zellaufbau als „photosensibilisiert“ bezeichnet wird.

## Die Photosensibilisierung

Geeignete organische Farbstoffe können als Sensibilisatoren für Titandioxid verwendet werden. Sie wirken wie „Lichtantennen“ für den Halbleiter, da organische Farbstoffe einen Teil der Spektralfarben des sichtbaren Lichts absorbieren. Wie zur Beschreibung von Energiezuständen in Halbleitern wie Titandioxid das Bändermodell verwendet wird, eignet sich für organische Moleküle das Energiestufenmodell. Von der **höchsten besetzten Energiestufe (HBE)** können durch Zufuhr von Energie Elektronen in die **niedrigste unbesetzte Energiestufe (NUE)** angehoben werden. Äquivalent zur photogalvanischen Zelle entstehen im ersten Schritt durch die Anregung von Elektronen ( $e^-$ ) Elektronendefizite („Löcher“) ( $h^+$ ) im HBE der Farbstoffmoleküle.

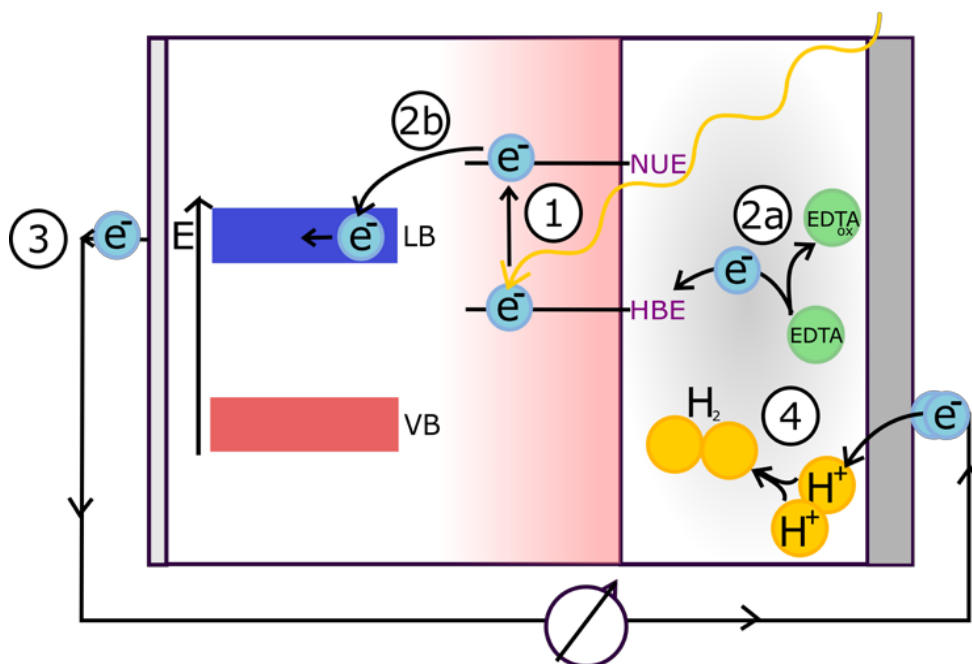


Abb.1

1) Beschriften Sie in Abb.1 die an den Prozessen beteiligten Teilchen.



- 2) Geben Sie den dargestellten Schritten Bildüberschriften und beschreiben Sie die Vorgänge in Schritt 2, 3 und 4.



- 3) Vergleichen Sie die Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede in den chemischen Prozessen der photogalvanischen und photosensibilisierten Zelle.



#### Zusatzaufgabe:

Diskutieren Sie, unter welchen energetischen Bedingungen die Photosensibilisierung erfolgreich ist.

**2. Geben Sie den dargestellten Schritten Bildüberschriften und beschreiben Sie die Vorgänge in Schritt 2, 3 und 4.**

Orientieren Sie sich bei Ihrer Beschreibung an den Prozessen in der photogalvanischen Zelle. Wie auch in der photogalvanischen Zelle sind die Elektronendonator und -akzeptorprozesse bei der Photosensibilisierung entscheidend. Überlegen Sie, welcher Stoff oxidiert, welcher reduziert wird?

**3. Erläutern Sie die Gemeinsamkeiten und Unterschiede in den chemischen Prozessen in den photogalvanischen und photosensibilisierten Zellen.**

Schauen Sie sich für eine Wiederholung die Animation „Photogalvanische Zellen“ an und gliedern Sie die Animation wie die Abbildung in einzelne Schritte.

**Zusatzaufgabe: Diskutieren Sie, unter welchen energetischen Bedingungen die Photosensibilisierung erfolgreich ist.**

Bei Halbleitern gibt die Bandlücke vor, welche Energie benötigt wird, um Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband anzuheben. Zwischen HBE und NUE liegt ebenso ein Energieabstand vor. Überlegen Sie ebenso wie sich HBE und NUE energetisch zu den Bändern des Titandioxids liegen müssen.

**Animation-3**

**Animation-4**

**Animation-Z**

## Farbstoffe als Photosensibilisatoren

Um das Titandioxid auch für das sichtbare Lichtspektrum empfänglich zu machen, können organische Farbstoffe, sogenannte Photosensibilisatoren, als „Lichtantennen“ für das Titandioxid dienen. Dass Farbstoffe als „Lichtantennen“ agieren können, ist von der Photosynthese bekannt. Hier absorbiert das Chlorophyll im Bereich des sichtbaren Lichts.

### Die Photosensibilisatoren

In Himbeeren ist das **Cyanidin** der farbgebende Farbstoff. Er gehört zu der Klasse der Anthocyane, die sich in vielen farbigen Verbindungen von Blumen und Früchten finden lassen. In der Natur sind die knalligen roten, blauen oder violetten Früchte ein Lockmittel für Insekten, um sie zur Bestäubung der Pflanzen anzuziehen.

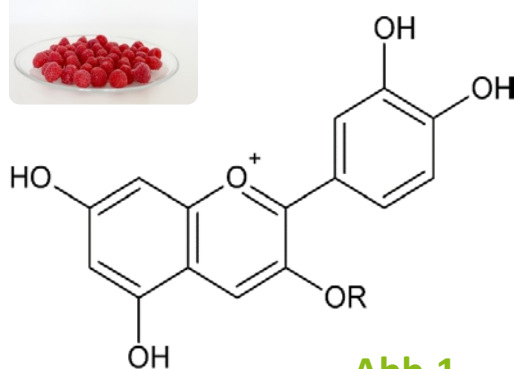


Abb.1

Das Cyanidin-Molekül (Abb.1) eignet sich ausgezeichnet, um aufzuzeigen, warum sich einige Farbstoff-Moleküle als Photosensibilisatoren eignen und andere nicht. Das Grundgerüst der Anthocyane ist das Anthocyanidin-Gerüst. Um als Photosensibilisator eingesetzt werden zu können, muss das Farbstoff-Molekül ein *delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem* besitzen, das sich durch Mesomerie über das ganze Molekül erstrecken kann. Zweitens sollten *polare funktionelle Gruppen* für eine Wasserlöslichkeit des

Moleküls vorliegen. Drittens werden *benachbarte Hydroxy-Gruppen* benötigt, über die die Farbstoff-Moleküle an die Oberfläche des Titandioxids „andocken“ können.

Im Safran ist das **Crocin** einer der farbgebenden Farbstoffe. Anhand der Strukturformel von Crocin (Abb.2) lässt sich erkennen, dass es eigentlich ein Carotinderivat ist, die Crocetinsäure. Dieses ist eigentlich wasserunlöslich. Die über Ester an das Derivat gebundenen Zuckerreste sorgen durch ihre polaren Gruppen für die nötige Wasserlöslichkeit. Wie beim Cyanidin-Moleküle liegen einige benachbarten Hydroxy-Gruppen vor.

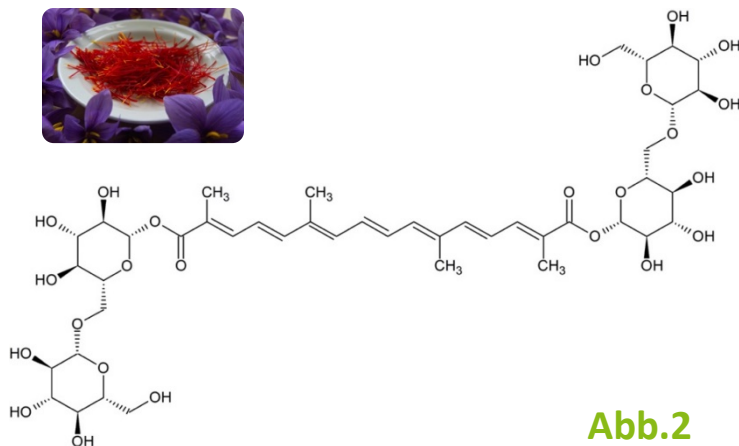


Abb.2



## Bindung an die Titandioxid-Oberfläche

Die benachbarten Hydroxy-Gruppen beider Moleküle sind entscheidend, um zur Titandioxid-Oberfläche auszubilden. Die Oberfläche von Titandioxid ist aus Herstellungsgründen mit Hydroxygruppen belegt. In Abb.3 wird die Verknüpfung zwischen dem Titandioxid und den Farbstoffen auf struktureller Ebene gezeigt. Über die benachbarten Hydroxy-Gruppen werden in einer **Kondensationsreaktion** die Farbstoff-Moleküle an die Titandioxid-

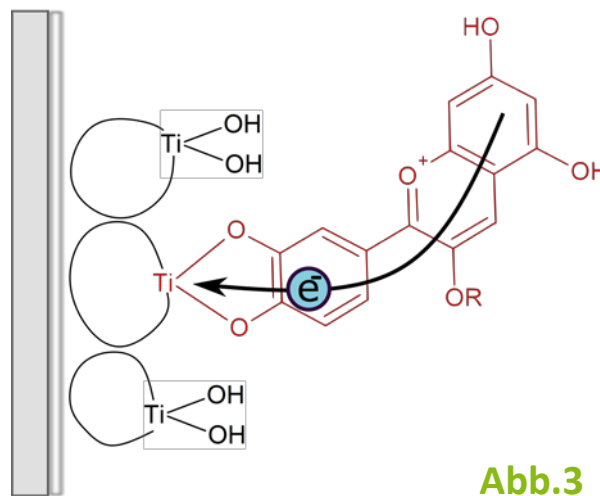
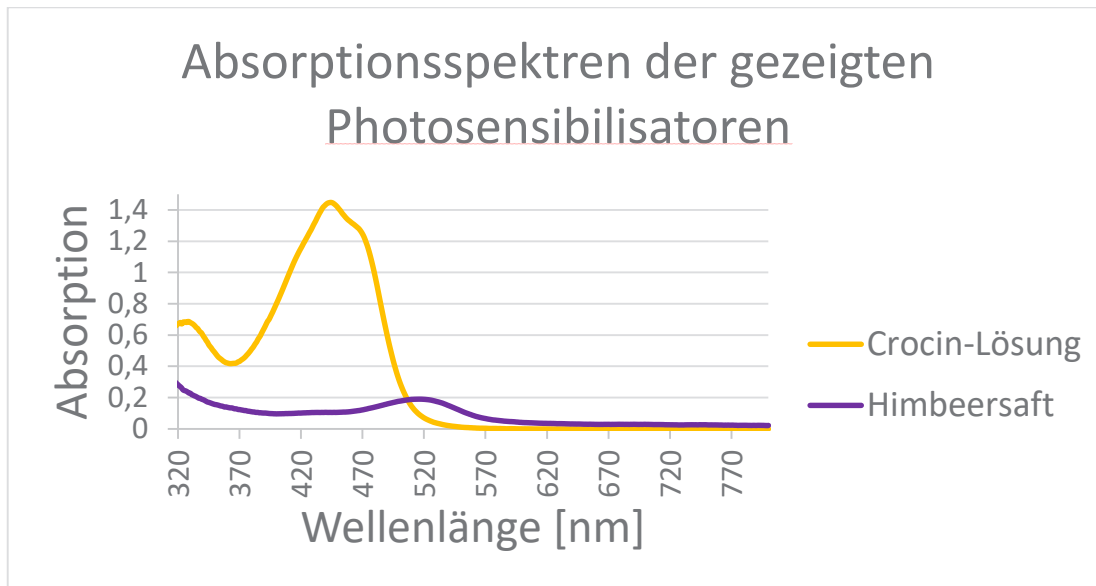


Abb.3

Oberfläche gebunden. Bei der Kondensationsreaktion werden **Wasser-Moleküle** abgespalten und zwischen Farbstoff-Molekül und Titandioxid **Sauerstoffbrücken** ausgebildet. Dadurch sind die Lichtantennen fest „installiert“ und es kann ein Elektronentransfer vom Sensibilisator auf das Titandioxid erfolgen. Als eine mögliche Alternative eignen sich Carboxy-Gruppen, die ebenso in einer Kondensationsreaktion Esterbrücken zur Titandioxid-Oberfläche ausbilden.

## Auswertungsfragen

- 1) Erläutern Sie die Eigenschaft Wasserlöslichkeit mit der Struktur der beiden Farbstoff-Moleküle (Cyanidin und Crocin).
- 2) In Abb.4 sehen Sie die Absorptionsspektren von Himbeersaft und Crocin-Lösung. Erläutern Sie, in welchen Bereichen des sichtbaren Lichts die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie am erfolgreichsten sein sollten.



**Abb.4**



#### Zusatzaufgabe:

Recherchieren Sie, welche weiteren natürlichen Farbstoffe sich als Photosensibilisatoren eignen würden. Begründen Sie an einem ausgewählten Beispiel, welche strukturellen Voraussetzungen entscheidend sind.



# 3

## Absorption von UV-Licht durch Titandioxid

### Versuch 1: Titandioxid – Weißpigment und UV-Blocker

#### Sicherheitshinweise:



#### Chemikalien:

- Titandioxid, P25 von Evonik,  $\text{TiO}_2$  (s)
- Zinksulfid,  $\text{ZnS}$  (s)
- Zinkoxid,  $\text{ZnO}$  (s)
- Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$  (s)
- Destilliertes Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$  (l)

#### Materialien:

- Stativ mit einer Klemme und Muffe
- UV-Perlen (die sich in Gegenwart von UV-Licht bunt färben), z. B. von Hagemann
- Petrischale
- Taschenlampe mit UV-Licht (200-400 nm)
- Wasserfester Folienstift
- 4 PE-Einsteckhüllen



#### Aufbau:

1. Mit einem wasserfesten Folienstift werden auf vier PE-Folien (Einsteckhüllen) je ein Rechteck mit 8 cm Länge und 4 cm Breite gezeichnet.
2. Für die Vorbereitung der Pigmentproben werden 0,5 g Titandioxid (Evonik, P25), Zinksulfid, Zinkoxid und Bariumsulfat je tropfenweise mit so viel Wasser vermischt, bis sich eine pastöse Suspension bildet.
3. Die Suspensionen werden mit einer möglichst gleichmäßigen Schichtdicke auf je eine Folie in die Rechtecke aufgetragen.
4. Die farblosen UV-Perlen werden in einer Petrischale verteilt und auf den Stativfuß gelegt, vgl. Abb. 1.
5. Eine UV-Taschenlampe wird dann am Stativ so befestigt, dass die Petrischale aus einem Abstand von 15 cm bestrahlt wird.

#### Durchführung:

1. Beginnend mit dem Titandioxid wird die Folie auf die Petrischale gelegt.
2. Dann wird die Folie für 5 Sekunden bestrahlt.
3. Die Folie wird wieder entfernt und eine mögliche Veränderung der UV-Perlen beobachtet. Notieren Sie diese!



4. Der Versuch wird anschließend mit den anderen Suspensionen wiederholt, wenn sich die UV-Perlen wieder entfärbt haben.

**Beobachtung:**

Tragen Sie Ihre Beobachtungen zu dem Versuch in der Tabelle ein.

	Titandioxid	Zinksulfid	Zinkoxid	Bariumsulfat
Beobachtung				

**Auswertung:**

1. Beschreiben Sie anhand Ihrer Beobachtung, warum Zinkoxid- und Titandioxid-Pigmente als UV-Blocker in Sonnenschutzprodukten eingesetzt werden.
2. Erklären Sie anhand eines Modells, dass Titandioxid nur UV-Licht (200-400 nm), nicht aber farbiges Licht absorbiert.



3. Erklären Sie Ihre Beobachtungen zu der Zinksulfat- und Bariumsulfat-Suspension mithilfe von Tab. 1.

	Bandlücke $E_g$
<b>Titandioxid</b>	$E_g \approx 3,2 \text{ eV}$
<b>Zinkoxid</b>	$E_g \approx 3,3 \text{ eV}$
<b>Zinksulfat</b>	$E_g \approx 3,5 \text{ eV}$
<b>Bariumsulfat</b>	$E_g \approx 5 \text{ eV}$

**Tab.1**

## Versuch 2: Lichtschutzfaktor (LSF)

### Sicherheitshinweise:



#### Chemikalien:

- Gesichtsschme ohne Lichtschutzfaktor
- Sonnenschutzprodukte mit verschiedenen Lichtschutzfaktoren

#### Materialien:

- Taschenlampe mit UV-Licht (200-400 nm)
- Papier, DIN-A5
- Gelber Textmarker
- 1 PE-Einsteckhülle

### Durchführung:

1. Das Papier wird großflächig mit einem gelben Textmarker bemalt.
2. Auf je ein Stück PE-Folie (ca. 2 x 3 cm) wird eine kleine Menge normale Gesichtsschme verrieben und dann die überschüssige Creme mit einem Taschentuch abgewischt.



3. Dieser Vorgang wird mit weiteren PE-Folien Stücken und Sonnencremes verschiedener Lichtschutzfaktoren wiederholt.
4. Anschließend werden die PE-Folien nebeneinander auf das mit Textmarker bemalte Papier gelegt und mit einer UV-Taschenlampe bestrahlt.

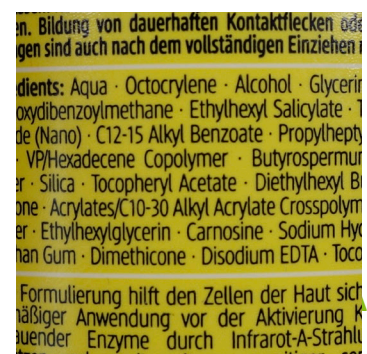
### Beobachtung:

Notieren Sie Ihre Beobachtung zu dem Versuch.

### Auswertung:

1. Erklären Sie, wie durch den Versuch der Lichtschutzfaktor der Produkte qualitativ überprüft werden kann.

2. Titandioxid wird aufgrund seiner Eigenschaften als UV-Absorber in Sonnencremes eingesetzt (Abb. 2). Mittlerweile haben sich vor allem Titandioxid-Nanopartikel durchgesetzt, da sie beim Eincremen keinen weißen Film auf der Haut hinterlassen.



bb.2

Neben den anorganischen UV-Absorbern wie Titandioxid oder Zinkoxid beinhaltet eine Sonnencreme meistens auch organische UV-Filter in Sonnencremes eingesetzt.

Abb. 3 und 4 zeigen, wie in organischen Molekülen die Umwandlung von UV-Strahlung in Wärmestrahlung erfolgt.

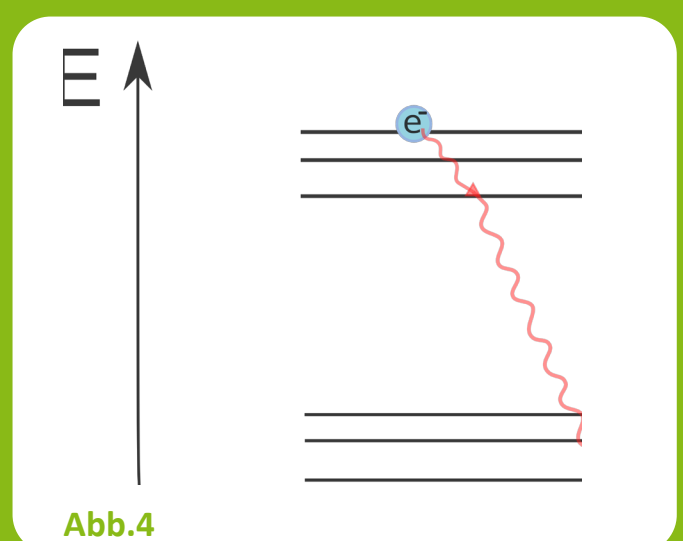
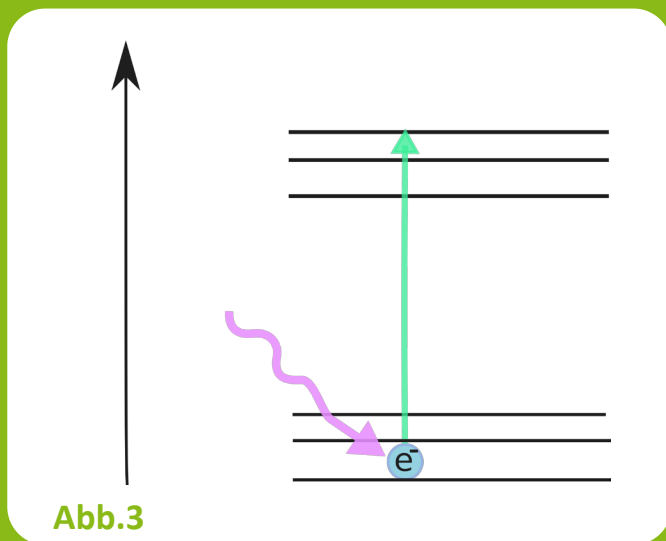
Im ersten Schritt wird die Energie des eintreffenden UV-Lichts durch den UV-Absorber absorbiert. Das sich in der HBE befindliche Elektron wird angeregt und in die NUE angehoben. Es befindet sich im angeregten Zustand. Die Abgabe der



absorbierten Energie erfolgt bei der Rückkehr in den Grundzustand. Beim Übergang von NUE zu HBE wird Wärmestrahlung emittiert.

Beschriften Sie die Diagramme (Abb. 3 und 4) mit den vorgegebenen Begriffen. Geben Sie ihnen anschließend passende Überschriften.

*Infrarotstrahlung – Absorption – Niedrigste unbesetzte Energiestufe (NUE) –  
Ultraviolettstrahlung – Elektron – Höchste besetzte Energiestufe (HBE)*





# 3 Absorption von UV-Licht durch Titandioxid und Umwandlung in Wärmestrahlung

Sicherheitshinweise:



## Chemikalien:

- Titandioxid, P25 von Evonik,  $\text{TiO}_2$  (s)
- Sonnencreme mit Titandioxid (CI 77891)

## Materialien:

- Smartphone oder Tablet mit der App *Seek Thermal*
- Wärmebildkamera *Seek Thermal*
- 2 Uhrgläser oder andere Unterlage
- Taschenlampe mit UV-Licht und sichtbaren Lichtfarben (weiß, blau, rot)
- Stativ
- Schüssel mit kaltem Wasser

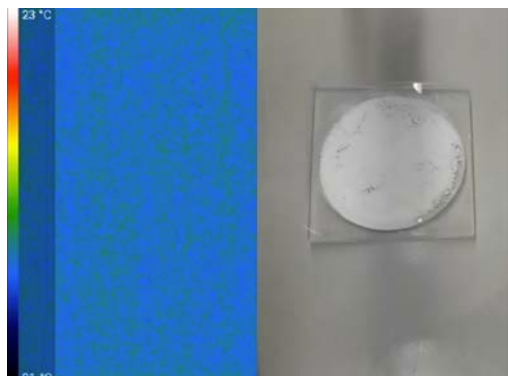


Abb.1

## Aufbau:

1. Geben Sie mit einem Spatel eine gleichmäßige Schicht Titandioxid-Pulver auf das Uhrglas.
2. Geben Sie auch mit einem Spatel auf ein zweites Uhrglas eine gleichmäßige Schicht Sonnencreme.
3. Schließen Sie nun die *Seek Thermal* Wärmebildkamera an ihr mobiles Endgerät an und öffnen Sie die App *Seek Thermal*.
4. Befestigen Sie das mobile Endgerät im Stativ so, dass mit der Wärmebildkamera das Uhrglas im Bild ist. Wählen Sie als Filter Spectra und warten Sie bis sich ein blaues Bild eingestellt hat. Falls sich kein blaues Bild einstellen sollte, richten Sie die Kamera zur Synchronisierung auf die Oberfläche des kalten Wassers, das in einer Schüssel neben dem Uhrglas platziert werden kann.

## Durchführung:

1. Richten Sie den Lichtkegel einer UV-Taschenlampe, auf das Titandioxid-Pulver. Dokumentieren Sie Ihre Beobachtung mit einem Bild.
2. Wiederholen Sie das Vorgehen mit weißem und farbigem Licht.
3. Führen Sie die beiden Schritte der Durchführung erneut mit Sonnencreme durch.





### Beobachtung:

Tragen Sie Ihre Beobachtungen, die Temperaturänderung, in der Tabelle ein.

	UV-Licht	Weißes Licht	Blaues Licht	Grünes Licht	Rotes Licht
Titandioxid-Pulver					
Sonnencreme					

### Auswertung:

1. Beschreiben Sie, welche Art von Licht von Titandioxid absorbiert wird.
2. Begründen Sie den Einsatz von Titandioxid als Zusatzstoff in Sonnencreme.
3. Erklären Sie anhand eines Modells, dass Titandioxid nur UV-Licht, nicht aber farbiges Licht absorbiert.





4. Beschreiben Sie die in diesem Versuch erkennbare Energieumwandlung von UV-Licht zu IR-Strahlung (Wärmestrahlung).



5. Vergleichen Sie mit Bezug auf Ihre Beobachtungen, welcher Bereich des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung mit dem menschlichen Auge und welcher mit dem Sensor der Wärmebildkamera erfassbar ist.

6. Titandioxid wird aufgrund seiner Eigenschaften als UV-Absorber in Sonnencremes eingesetzt (Abb. 2). Mittlerweile haben sich vor allem Titandioxid-Nanopartikel durchgesetzt, da sie beim Eincremen keinen weißen Film auf der Haut hinterlassen.

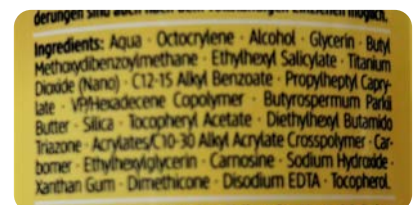


Abb.2



Neben den anorganischen UV-Absorbern wie Titandioxid oder Zinkoxid beinhaltet eine Sonnencreme meistens auch organische UV-Filter in Sonnencremes eingesetzt. Abb. 3 und 4 zeigen, wie in organischen Molekülen die Umwandlung von UV-Strahlung in Wärmestrahlung erfolgt.

Im ersten Schritt wird die Energie des eintreffenden UV-Lichts durch den UV-Absorber absorbiert. Das sich in der HBE befindliche Elektron wird angeregt und in die NUE angehoben. Es befindet sich im angeregten Zustand. Die Abgabe der absorbierten Energie erfolgt bei der Rückkehr in den Grundzustand. Beim Übergang von NUE zu HBE wird Wärmestrahlung emittiert.

Beschriften Sie die Diagramme (Abb. 3 und 4) mit den vorgegebenen Begriffen. Geben Sie ihnen anschließend passende Überschriften.

*Infrarotstrahlung – Absorption – Niedrigste unbesetzte Energiestufe (NUE) – Ultraviolettstrahlung – Elektron – Höchste besetzte Energiestufe (HBE)*

E ↑

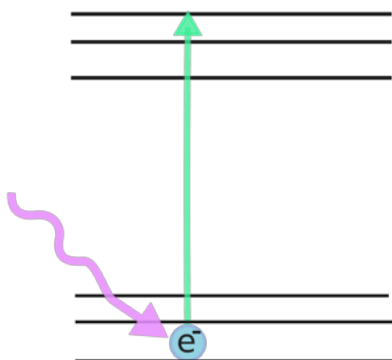


Abb.3

E ↑

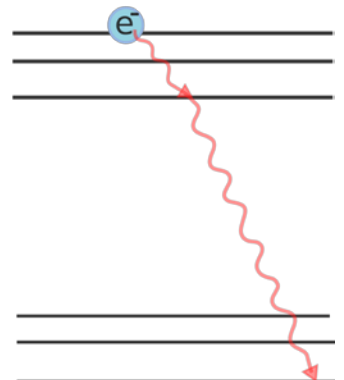
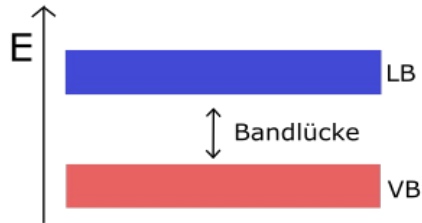


Abb.4

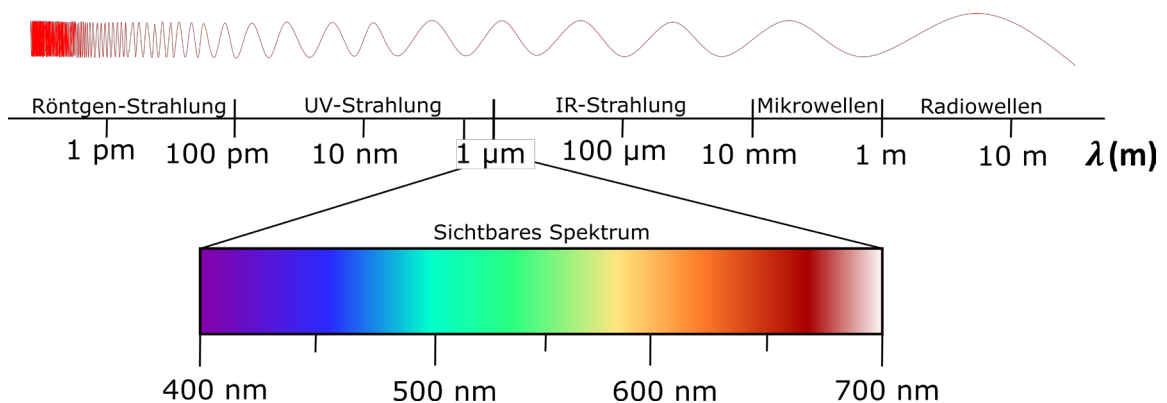
### 3. Zur Wiederholung

Mit Hilfe des Bändermodells können die Prozesse in einem Halbleiter erklärt werden. Zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband liegt eine Bandlücke vor.



*Das Bändermodell eines Halbleiters*

### 5. Das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung



**Wärmebild-3**

**Wärmebild-5**



BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL

Modul 2

# Die photokatalytischen Eigenschaften

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde



# 1 UV-Licht auf der sensibilisierten Photoelektrode

## Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

- 2 Titandioxid-Photoelektroden, die mit Himbeersaft sensibilisiert wurden
- 2 Titandioxid-Photoelektroden, die mit einer anderen Farbstofflösung sensibilisiert wurden

### Materialien:

- 2 UV-Taschenlampen
- 2 Taschenlampen mit weißem Licht

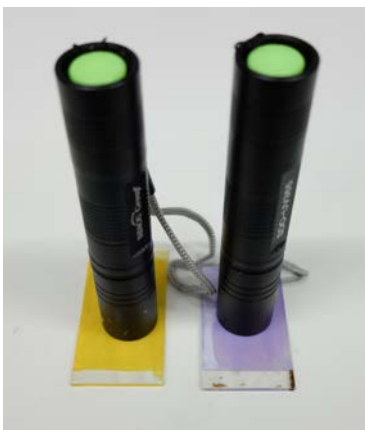


Abb. 1

### Durchführung:

1. Legen Sie zwei Photoelektroden, die mit unterschiedlichen Farbstoffen sensibilisiert wurden, nebeneinander. Notieren Sie das ursprüngliche Aussehen.
2. Schalten Sie zwei UV-Taschenlampen an und stellen Sie diese auf die zwei Photoelektroden (vgl. Abb.1).
3. Verfahren Sie genauso mit einem zweiten Paar sensibilisierter Photoelektroden, auf die Sie zwei Taschenlampen mit weißem Licht stellen.

### Beobachtung:

Notieren Sie Ihre Beobachtung alle 30s. Wählen Sie eine passende Darstellung für eine übersichtliche Aufbereitung.

### Alternative zu den Photoelektroden:

1. Die Filterpapiere werden zur Hälfte mit der Titandioxid-Suspension eingestrichen.
2. Beschweren Sie die Enden des Papiers und föhnen Sie diese trocken.

**Entsorgung:** Die Photoelektroden werden abgespült. Die leitfähigen Gläser können erneut mit Titandioxid beschichtet werden.



### Auswertung:

1. Die Entfärbung der Photoelektrode wird durch die irreversible Zersetzung der Farbstoffe verursacht. Stellen Sie eine Hypothese auf, warum die beobachtete Entfärbung sich mit UV-Licht schneller einstellt als bei Bestrahlung mit weißem Licht.



2. Die Entfärbung der Photoelektrode wird durch die irreversible Zersetzung der Farbstoffe verursacht. Stellen Sie eine Hypothese auf, warum die beobachtete Entfärbung sich mit UV-Licht schneller einstellt als bei Bestrahlung mit weißem Licht.

3. Der Prozess, der die Zersetzung des Farbstoffs nach sich zieht, ist die sogenannte Photokatalyse. Recherchieren Sie den Begriff „**Photokatalyse**“. Beschreiben Sie anschließend die Photokatalyse anhand des Katalysators Titandioxid.





4. Die irreversible Zersetzung der Farbstoff-Moleküle auf der Titandioxid-Photoelektrode erfolgt durch Radikale (reaktive Teilchen mit ungepaarten Elektronen), die die organischen Strukturen angreifen und zersetzen. Die Radikale entstehen bei der Photokatalyse durch die gebildeten Elektronen und Löcher. Zwei Beispiele für diese hochreaktiven Radikale sind in Abb. 2 dargestellt. Stellen Sie eine begründete Hypothese auf, welche Ausgangsmoleküle zugrunde liegen.

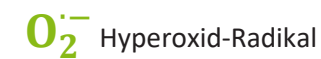


Abb. 2

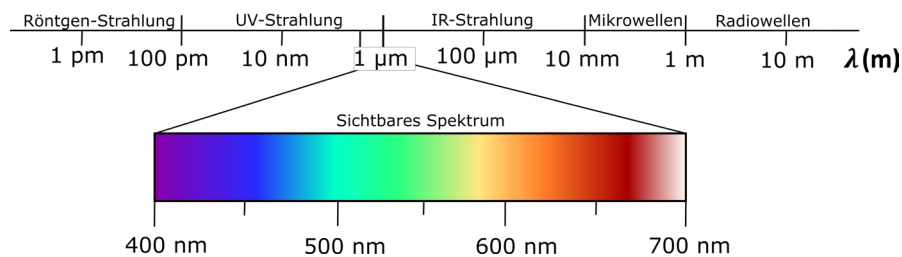


#### 5. Zusatzaufgabe

Planen Sie ein Experiment, in dem die Photokatalyse von organischen Farbstoffen in einer Lösung beobachtet werden kann.

## 2. Irreversible Zersetzung

Elektronen sind negative Ladungen: Sie wirken reduzierend. Die Löcher sind wiederum positive Ladungen: Sie wirken oxidierend.



*Schema zu den Prozessen in den photogalvanischen Zellen*

## 4. Hinweis zur Ermittlung der Ausgangsmoleküle

Zeichnen Sie die Valenzstrichformeln der beiden Radikale. Vergleichen Sie diese mit Ihnen bekannten Molekülen oder Molekülonen.

## 5. Planung eines weiteren Experiments zur Photokatalyse

In diesem Experiment konnten Sie beobachten, wie Farbstoff-Moleküle zersetzt werden, die fest auf der Titandioxid-Schicht gebunden sind. Versuchen Sie eine Alternative zu entwickeln, in der sie die Wirkung auf eine Farbstofflösung untersuchen können. Für die Beschleunigung der Prozesse brauchen Sie einen Opferdonor. Ein solcher wurde bereits bei den photogalvanischen Zellen eingesetzt.

**Photokat-2**

**Photokat-4**

**Photokat-5**



# 2 Photokatalyse von organischen Farbstoffen

## Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

- Titandioxid, P25 von Evonik,  $\text{TiO}_2$  (s)
- Methylenblau-Lösung, 0,1mg/mL
- 2,6-Dichlorophenolindophenol-Natriumsalz-Dihydrat, Arbeitsbezeichnung: DCIP-Lösung, 0,5mg/mL
- Dest. Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$  (l)

### Materialien:

- 8 Reagenzgläser
- 2 Reagenzglasständer
- Glasstab
- 2 UV-Taschenlampen

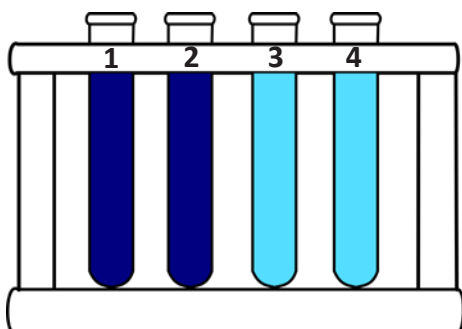


Abb. 1

### Vorbereitung der Proben:

Bereiten Sie anhand Abb.1 zwei Reagenzglasständer mit jeweils vier Reagenzgläsern vor:

1. 2mL DCIP-Lösung und 6mL Wasser
2. 2mL DCIP-Lösung, 6mL Wasser und eine Spatelspitze Titandioxid
3. 2mL Methylenblau-Lösung und 6mL Wasser
4. 2mL Methylenblau-Lösung, 6mL Wasser und eine Spatelspitze Titandioxid

### Durchführung:

- Stellen Sie den einen Reagenzglasständer ins Dunkle. Die Lösungen in den Reagenzgläsern werden als Kontrollgruppe eingesetzt.
- Bestrahlen Sie erst die Reagenzgläser mit der DCIP-Lösung für 10 Minuten mit UV-Licht. Beobachten Sie in Minuten-Abständen die Veränderungen. Legen Sie hierfür eine Tabelle an. Wiederholen Sie anschließend den Versuch mit Methylenblau.
- Vergleichen Sie Ihre Proben auch immer mit Ihrer Kontrollgruppe.



**Beobachtung:**

Legen Sie für die DCIP-Probe und für das Methylenblau jeweils eine Tabelle an.

Zeichnen Sie den Reagenzglasständer vor und nach der Versuchsdurchführung.

**Entsorgung:** Die wässrigen Lösungen können in den Ausguss gegeben werden.



### Auswertung:

1. Fassen Sie die Beobachtungen aller Gruppen mit eigenen Worten zusammen. Stellen Sie anschließend dar, woran sich erkennen lässt, dass Titandioxid nur durch UV-Licht angeregt wird.

2. Vergleichen Sie den Versuch mit Versuch 1 „UV-Licht auf der sensibilisierten Photoelektrode“ und erklären Sie, warum eine Entfärbung der Farbstofflösungen zu beobachten ist.



3. In Abb. 2 sind die im Titandioxid-Korn ablaufenden Prozesse dargestellt. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht entstehen Elektronen und Löcher. Die Elektronen und Löcher können sich einerseits wieder ausgleichen, die sogenannte **Rekombination**, oder sich unabhängig voneinander im Titandioxid-Korn bewegen. Wählen Sie aus der Auswahl die richtigen Begriffe für die einzelnen Schritte der Photokatalyse (siehe Abb. 2) aus und erklären Sie die Schritte mit Bezug zu den dargestellten Teilchen:

Oxidation – Rekombination – Reduktion –  
Bildung von Elektron-Loch-Paaren

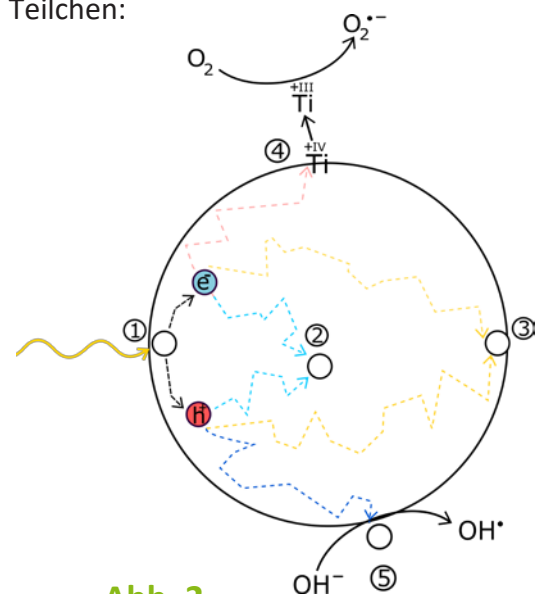


Abb. 2



4. Diskutieren Sie Vor- und Nachteile der Nutzung von Titandioxid als Photokatalysator zur Wasserreinigung in der Industrie.

Zusatzaufgabe:



Diskutieren Sie, welche Probleme sich durch die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid als Inhaltsstoff von Kosmetika wie Sonnencreme ergeben.

## Photokatalyse

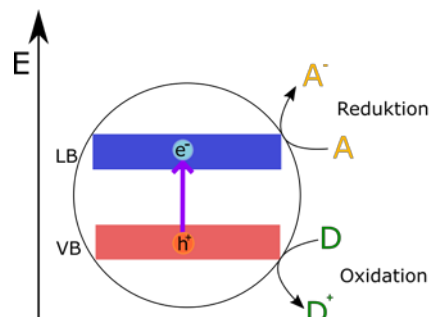
1972 Jahren führten die japanischen Forscher Honda und Fujishima photochemische Experimente mit Titandioxid durch. Dabei stellten sie fest, dass der Halbleiter Titandioxid durch Bestrahlung mit UV-Licht dazu in der Lage ist, Wasser-Moleküle in Sauerstoff- und Wasserstoff-Moleküle zu zersetzen, ohne dass eine Spannung angelegt wird.



Bei der Wasserphotolyse, der Zersetzung von Wasser-Molekülen bei Bestrahlung mit Licht, dient Titandioxid in dieser Reaktion als **Photokatalysator**: Er ermöglicht den Antrieb einer ansonsten endergonischen **Redoxreaktion**. Wie ein Katalysator beschleunigt Titandioxid die Reaktion und liegt nach dieser unverändert vor.

### Prozesse der Photokatalyse an einem Titandioxid-Partikel

Bei Bestrahlung mit UV-Licht werden durch Absorption der eingestrahnten Energie Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben. Valenzband bleibt ein Elektronendefizit, ein sogenanntes „Loch“, zurück. In Abb. 1 sind die Prozesse zusammengefasst, die nach der Bildung von Elektron-Loch-Paaren ablaufen können. Die **negativen Elektronen** ( $e^-$ ) und die **positiven Löcher** ( $h^+$ ) können in einem Titandioxid-Partikel unabhängig voneinander Reaktionen mit umliegenden



**Abb.1**

Molekülen eingehen. Das angeregte Elektron kann von einem **Elektronenakzeptor** (**A**) aus der Umgebung aufgenommen werden, wobei dieser dabei reduziert wird (**A<sup>-</sup>**). Das positive Loch hingegen kann durch einen **Elektronendonator** (**D**) durch Abgabe eines Elektrons ausgeglichen werden. Der Elektronendonator wird dabei oxidiert (**D<sup>+</sup>**). Der Titandioxid-Partikel liegt nach den Redoxreaktionen irreversibel vor.

### Photokatalyse in der Anwendung

Die Photokatalyse an Titandioxid-Partikeln findet Anwendung in der Abwasser- und Luftreinigung. In einem offenen System wie an der Luft oder im Wasser stehen als Reaktionspartner Wasser- und Sauerstoff-Moleküle zur Verfügung. Durch Reduktion entstehen Sauerstoff-Radikale, wohingegen durch Oxidation Hydroxyl-Radikale entstehen. Diese sind hochreaktiv und greifen umliegende Moleküle radikalisch an. In der Abwasserreinigung können so große organische Moleküle durch Photokatalyse zu Kohlenstoffdioxid- und Wasser-Molekülen degradiert, das heißt, zersetzt werden. Bei der Luftreinigung werden an einer Titandioxid-Oberfläche Schadstoffe wie Stickoxide zu ungefährlichen Molekülen oxidiert.





BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL

Modul 3

# Reflexion von sichtbarem Licht

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde



# 1

## Titandioxid – ein Weißpigment

### Sicherheitshinweise:



#### Chemikalien:

- Titandioxid,  $\text{TiO}_2$  (s)
- Andere Pigmente wie Ultramarinblau, Brilliantgelb etc.
- Organischer Farbstoff wie Indigocarmin, Methyleneblau, Tartrazin etc.
- Destilliertes Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$  (l)

#### Materialien:

- 2 Reagenzgläser mit 2 passenden Stopfen
- Reagenzglasständer
- 2 Spatel

### Durchführung

1. Füllen die beiden Reagenzgläser zu zwei Drittel mit destilliertem Wasser.
2. Geben Sie in das linke Reagenzglas eine Spatelspitze Titandioxid oder ein anderes Pigment, in das Rechte eine Spatelspitze des Farbstoffs.
3. Die Reagenzgläser werden mit den Stopfen verschlossen und kurz geschüttelt. Stellen Sie die Reagenzgläser zurück in den Reagenzglasständer.

### Beobachtung

Notieren Sie Ihre Beobachtungen direkt nach dem Schütteln der Reagenzgläser und nach 5 Minuten. Machen Sie ergänzend zur Dokumentation Fotos.

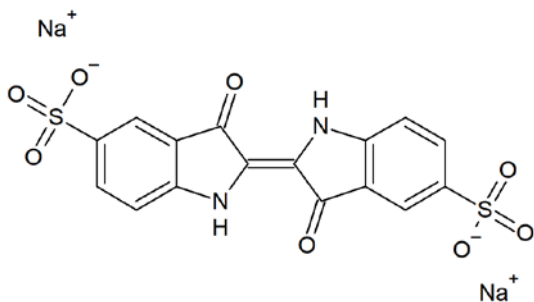
**Entsorgung:** Dekantieren Sie das Wasser und entsorgen Sie das Pigment möglichst separat. Die Farbstofflösungen können in den Abguss gegeben werden.

### Auswertung:

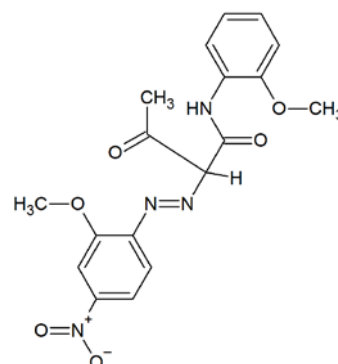
1. Erklären Sie aufgrund Ihrer Beobachtung, warum farbgebende Stoffe in Pigmente und Farbstoffe unterteilt werden.



2. Nachfolgend sind beispielhaft Strukturformeln für ein Pigment und einen Farbstoff gezeigt. Markieren Sie die funktionellen Gruppen und benennen Sie diese. Beschreiben Sie anhand der Strukturformeln die Löslichkeitseigenschaften der beiden Stoffe.



**Abb.1** Indigocarmin



**Abb.2** Brilliantgelb



3. Recherchieren Sie wie Pigmente zur Farbe angerührt werden. Machen Sie sich zu Ihren Rechercheergebnissen Notizen und erläutern Sie, welches Bindemittel dafür benötigt wird.



Zusatzaufgabe:

Erklären Sie mit der Strukturformel aus Abb. 3, weshalb sich Indigo nicht in Wasser löst, sondern zum Färben eines Textils in die Leuko-Form überführt werden muss.

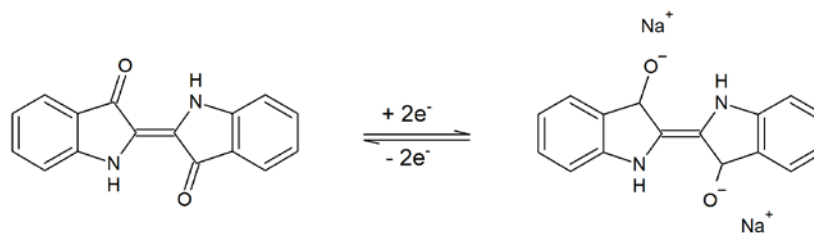


Abb.3 Indigo und Leukoindigo



# 2




## Nachweis von Titankationen

(modifizierte Versuchsvorschrift nach Wilke, Dege, Waitz, Experimente zu Eigenschaften von Nanomaterialien in Chemieunterricht und Schülerlabor, in: CHEMKON 2017, 24(4), 209-226.)

### Sicherheitshinweise:



#### Chemikalien:

- Sonnencreme LSF 50 mit Titandioxid, Zahnpasta mit Titandioxid, Titanweiß
- Titandioxid, P25 von Evonik,  $\text{TiO}_2$  (s)
- Destilliertes Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$  (l)
- Kaliumhydrogensulfat,  $\text{KHSO}_4$  (s)  <sub>3</sub>  <sub>1</sub>
- Verdünnte Schwefelsäure-Lösung,  $\omega = 10\%$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aq)  <sub>1</sub>
- Wasserstoffperoxid-Lösung,  $\omega = 3\%$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq)

#### Materialien:

- Trockenofen
- Porzellantiegel
- Gasbrenner
- Dreifuß
- Tiegelfange
- Tondreieck
- Spatel
- Reagenzgläser und Reagenzglasständer
- Pipette
- 2 100mL Bechergläser
- Trichter
- Filter

### Durchführung: Extraktion der mineralischen Anteile

1. Geben Sie 6g Sonnencreme, Zahnpasta oder Titanweiß in einen Porzellantiegel und trocknen Sie diese bei  $150^\circ\text{C}$  für eine Stunde.
2. Erhitzen Sie die Probe im Abzug auf einem Dreifuß mit Tondreieck gleichmäßig von allen Seiten, bis sich das Pulver von schwarz zu gelb färbt. Mischen Sie das Pulver dabei gleichmäßig mit einem Spatel durch.
3. Geben Sie das erhaltene Pulver zu 50 ml dest. Wasser vermengt.
4. Dekantieren Sie die auf der Wasseroberfläche schwimmende Asche und um anschließend über einen Trichter mit Filterpapier das Produkt vom Wasser zu trennen.

### Durchführung: Nachweis für Titan-Kationen

1. Setzen Sie erst eine Blindprobe an: Geben Sie zu 0,1g Titandioxid 1 g Kaliumhydrogensulfat in einem Porzellantiegel.
2. Erhitzen Sie im Abzug solange, bis eine klare Schmelze entsteht und Gas aufsteigt.
3. Geben Sie nach dem Erkalten der Schmelze 2mL verdünnte Schwefelsäure-Lösung hinzu und kochen Sie im Abzug das Gemisch kurz auf, bis sich der Feststoff löst.



4. Geben Sie dann einen Tropfen Wasserstoffperoxid-Lösung zu. Notieren Sie Ihre Beobachtung.
5. Wiederholen Sie anschließend Schritt 1-4 mit 0,1g Ihrer eigenen Probe.

### Beobachtung

Notieren Sie Ihre Beobachtungen und machen Sie eventuell ergänzende Fotos zur Dokumentation.

**Entsorgung:** Lassen Sie die Feststoffreste abkühlen beziehungsweise trocknen und entsorgen Sie den Feststoff über den Feststoff-Abfall.

### Auswertung:

1. Stellen Sie eine Hypothese auf, welche Stoffe bei der Extraktion der mineralischen Anteile zusätzlich entstanden sind.



# 3

## Absorption von UV-Licht durch Titandioxid

### Versuch 1: Titandioxid – Weißpigment und UV-Blocker

#### Sicherheitshinweise:



#### Chemikalien:

- Titandioxid, P25 von Evonik,  $\text{TiO}_2$  (s)
- Zinksulfid,  $\text{ZnS}$  (s)
- Zinkoxid,  $\text{ZnO}$  (s)
- Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$  (s)
- Destilliertes Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$  (l)

#### Materialien:

- Stativ mit einer Klemme und Muffe
- UV-Perlen (die sich in Gegenwart von UV-Licht bunt färben), z. B. von Hagemann
- Petrischale
- Taschenlampe mit UV-Licht (200-400 nm)
- Wasserfester Folienstift
- 4 PE-Einsteckhüllen

#### Aufbau:

1. Mit einem wasserfesten Folienstift werden auf vier PE-Folien (Einsteckhüllen) je ein Rechteck mit 8 cm Länge und 4 cm Breite gezeichnet.
2. Für die Vorbereitung der Pigmentproben werden 0,5 g Titandioxid (Evonik, P25), Zinksulfid, Zinkoxid und Bariumsulfat je tropfenweise mit so viel Wasser vermischt, bis sich eine pastöse Suspension bildet.
3. Die Suspensionen werden mit einer möglichst gleichmäßigen Schichtdicke auf je eine Folie in die Rechtecke aufgetragen.
4. Die farblosen UV-Perlen werden in einer Petrischale verteilt und auf den Stativfuß gelegt, vgl. Abb. 1.
5. Eine UV-Taschenlampe wird dann am Stativ so befestigt, dass die Petrischale aus einem Abstand von 15 cm bestrahlt wird.

#### Durchführung:

1. Beginnend mit dem Titandioxid wird die Folie auf die Petrischale gelegt.
2. Dann wird die Folie für 5 Sekunden bestrahlt.
3. Die Folie wird wieder entfernt und eine mögliche Veränderung der UV-Perlen beobachtet. Notieren Sie diese!

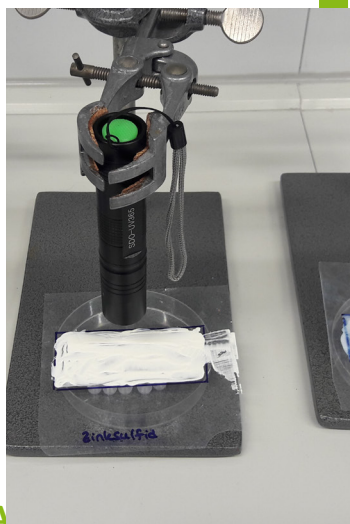


Abb. 1