



BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL

Didaktik der Chemie

Alternative Solarzellen mit Titandioxid

Version für Lehrkräfte

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde



Alternative Solarzellen mit Titandioxid – ALSO TiO₂

Inhaltsverzeichnis

Einführung	1
Vorbereitung von Materialien und Chemikalien	
- Bedienung eines Multimeters	4
- Informationen zu benötigten Materialien	5
- Daniell-Element	7
- Informationsmaterial: Photogalvanische Zellen	10
- Informationsmaterial: Photosensibilisierte Zellen	14
1. Titandioxid: ein vielseitiger Halbleiter	
- Arbeitsblatt: Titandioxid und Lösungen	21
- Arbeitsblatt: Absorption und Reflexion	26
- Versuchsdurchführung: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Leitern, Nichtleitern und Halbleitern und Lösungen	27
- Arbeitsblatt: Halbleiter und Lösungen	35
- Arbeitsblatt: Bändermodell und Lösungen	40
2. Vom galvanischen Element zur 1-Topfzelle	
- Herstellung der Titandioxid-Suspension	47
- Ansetzen der EDTA-Lösungen	48
- Versuchsdurchführung: Herstellung der Photoelektroden	49
- Versuchsdurchführung: 2-Topfzelle mit Hilfekarten und Lösungen	51
- Versuchsdurchführung: 1-Topfzelle mit Hilfekarten und Lösungen	68
- Animation: Die photogalvanische Zelle	78
- Leitfaden: Wie plane ich einen Versuch?	86
- Versuchsdurchführung: Photogalvanische Kompaktzelle mit Hilfekarten und Lösungen	87
3. Mit Früchten zum elektrischen Strom	
- Ansetzen der Farbstofflösungen	100
- Versuchsdurchführung: Photosensibilisierte Kompaktzelle mit Hilfekarten und Lösungen	102
- Arbeitsblatt: Photosensibilisatoren	111
- Arbeitsblatt: Prozesse in der photosensibilisierten Zelle mit Hilfekarten und Lösungen	117

Das didaktische Modul ALSO-TiO_2

Einleitung

Das mehrschrittige didaktische Modul „Alternative Solarzellen mit Titandioxid (ALSO-TiO_2)“ ermöglicht das Thema Solarzellen, in den regulären Chemieunterricht zu integrieren. Es schließt an die bekannten und in allen Bundesländern obligatorischen Inhalten der Elektrochemie, insbesondere die galvanische Zelle, an (Bohrmann- Linde et al., 2001). Im Sinne einer didaktischen Brücke werden dann die fachlichen Inhalte bis hin zur Solarzelle schrittweise erarbeitet. Die Solarzellen auf Basis von Titandioxid können von Schüler*innen selbst gebaut werden und ermöglichen somit eine experimentelle Erschließung der Prozesse in den Zellen.

Der Aufbau der photogalvanischen 2-Topfzelle orientiert sich an der galvanischen Zelle, wobei die Photoelektrode mit Titandioxid als neue Komponente eingeführt wird. Mit ihr gelingt die Umwandlung von Lichtenergie über chemische Energie in elektrische Energie. Den Schüler*innen sollten die anderen Komponenten (Elektrolyt-Lösung, Salzbrücke, Gegenelektrode aus Platin) aus der Elektrochemie bereits bekannt sein. Als nächster Schritt wird die 1-Topfzelle gebaut, in der das EDTA-Elektrolyt sowohl als Elektronendonator, als auch -akzeptor agiert. Die sogenannte Kompaktzelle ist eine Sandwich-Variante der 1-Topfzelle (Bohrmann-Linde & Zeller, 2017). Die Titandioxid-Photoelektroden sind aber nur für UV-Licht photosensibel und deshalb „blind“ für sichtbares Licht. So ist der nächste Schritt zur Annäherung an die Solarzelle der Bau einer photosensibilisierten Kompaktzelle. Mithilfe von Farbstoffen können die Photoelektroden für sichtbares Licht photosensibel gemacht werden, da die Farbstoff-Moleküle als „Lichtantennen“ für das Titandioxid agieren.

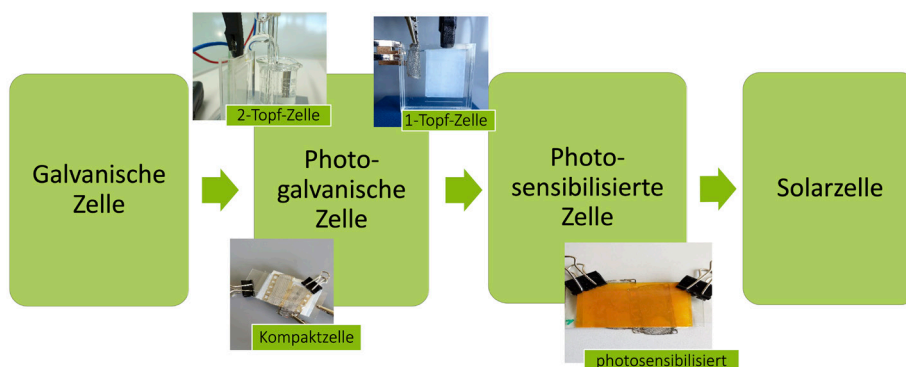


Abb.1: Das didaktische Modul ALSO-TiO_2

Mit der Photosensibilisierung wird die Umwandlung auch von farbigem Licht in elektrische Energie beobachtbar (Bohrmann-Linde & Zeller, 2018). Der nächste Schritt wäre dann der Bau einer sogenannten Grätzelzelle mit einem Iod-Polyiodid-Redoxmediator (Smestad & Grätzel, 1998). Zu Beginn des didaktischen Konzepts werden die Schüler*innen ausführlich angeleitet, wobei mit jedem Abschnitt die Lernsettings offener werden. Ebenso steigert sich das inhaltliche Niveau der Aufgaben im didaktischen Konzept.



Einsatz des Moduls

Das didaktische Modul „ALSO TiO₂“ besteht aus drei Bausteinen, die inhaltlich aufeinander aufbauen (Tab. 1). Das erste Modul greift die Themen Halbleiter und Bändermodell auf, um mit Bezug auf den Halbleiter Titandioxid die fachlichen Grundlagen für die alternativen Solarzellen zu legen. Das Wissen um das Bänder-Modell und die Entstehung von Elektron-Loch-

Paaren im Halbleiter bei Energiezufuhr ist notwendig, um die Prozesse in den folgenden Bausteinen erschließen zu können. Die beiden anderen Bausteine beinhalten die photogalvanischen Zellen (2-Topf, 1-Topf- und Kompaktzelle) und die photosensibilisierte Kompaktzelle. Zwischen den einzelnen Experimenten dienen die Auswertungsfragen dazu, die Inhalte miteinander zu verknüpfen und Überleitungen zu schaffen. Innerhalb der Bausteine erfolgt einerseits auf fachinhaltlicher Ebene eine konsistente Steigerung des Schwierigkeitsgrads. Das äußert sich vor allem in den Auswertungsfragen, für die Operatoren aus dem Aufgabenbereich I bis III verwendet wurden. Andererseits werden auf experimenteller Ebene die Lernsettings zunehmend offener: In den halboffenen Lernsettings steigt der Schwierigkeitsgrad und die Selbstständigkeit der Schüler*innen bis hin zur eigenständigen Planung des Versuchs.

Baustein	Inhalte
1. Titandioxid: ein vielseitiger Halbleiter	<ul style="list-style-type: none">• Halbleiter• Bändermodell
2. Vom Galvanischen Element zur 1-Topfzelle	<ul style="list-style-type: none">• 2-Topf-Zelle• 1-Topf-Zelle• Kompaktzelle
3. Mit Früchten zum elektrischen Strom	<ul style="list-style-type: none">• Photosensibilisierte Kompaktzelle

Tab. 1: Bausteine des Moduls „ALSO TiO₂“

Hilfesymbole:



Hinter dem Symbol des Rettungsringes sind Hinweise für die inhaltliche Erarbeitung der Aufgaben als Hilfekarten hinterlegt. Schwächere Schüler*innen sollen bei den Arbeitsmaterialien eigenständig entscheiden, inwiefern Sie auf die Hinweise zurückgreifen. Die Hilfekarten unterstützen sie mit Hinweisen zur, ohne Inhalte vorzugeben.

Zusatzaufgaben:



Das Symbol der Glühlampe kennzeichnet Zusatzaufgaben, die von schnelleren und/oder leistungstärkeren Schüler*innen bearbeitet werden können. Inhaltlich leiten Sie zum nächsten Modulabschnitt über und dienen als Anlass, sich vertieft mit den Inhalten auseinanderzusetzen. Auch Lehrkräfte können sich für ein Unterrichtsgespräch und für die Übergänge zwischen den Experimenten an diesen Aufgaben orientieren.

Lehrerhinweise:

In die Lehrerversion des Buchs wurden mit in Grau hinterlegt Hinweise für Lehrkräfte integriert. Zum einen werden Tipps und Tricks zur Durchführung der Experimente genannt, zum anderen werden Umsetzungsmöglichkeiten für den Einsatz im Unterricht und dem Ablauf der Einheit aufgezeigt. Diese Hinweise ergänzen die in grau eingetragenen Lösungen für die Auswertungsaufgaben.



BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL

Informationen zu Materialien und Chemikalien

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde



Bedienung eines Digitalmultimeters



Abb. 1: Drei Beispiele für schulübliche Digitalmultimeter

Hinweis: Das Anschließen eines Digitalmultimeters sollte den Schüler*innen bereits aus den naturwissenschaftlichen Unterrichtsfächern bekannt sein. Ist das Anschließen eines Multimeters nicht bekannt, sollte dies durch die Lehrkraft im Vorfeld der Versuche eingeführt werden.

Multimeter variieren in ihrer Gestaltung, die Beschriftung gibt aber Aufschluss darüber wie Kabel angeschlossen werden. Die COM- Buchse („common“) ist der Bezugspunkt für die Messung und an ihr wird das rote oder schwarze Kabel, der Minuspol der Zellen, angeschlossen. Welche Messbuchse ausgewählt werden muss, hängt davon ab, ob die Spannung U [V], die Stromstärke I [A] oder der elektrische Widerstand R [Ω] gemessen werden soll oder in welcher Höhe der Messbereich liegt. Für Versuche der Elektrochemie wird bei den meisten Multimetern an die Messbuchse beschriftet mit $VmA\Omega$ das rote Kabel, der Pluspol der Zellen, angeschlossen. Über den Drehschalter lässt sich der geforderte Messbereich einstellen, wobei sich die Bereiche meist um den Faktor 10 voneinander unterscheiden. Bei den alternativen Solarzellen werden Messwerte im mV oder mA erhalten. Die entsprechenden Messbereiche sind jeweils markiert.



Informationen zu benötigten Materialien

Für Informationen zu Bezugsquellen oder Nachfragen: Diana Zeller, zeller@uni-wuppertal.de.

1. Glasküvetten

Materialien:

- Glasküvette
- TicTac-Dose

Für Messungen in der 1-TZ sind **Großküvetten** aus Glas, Volumen 20000 µl, geeignet. Als eine **low-cost-Variante** können große TicTac-Dosen eingesetzt werden. Der Nachteil ist, dass das Polypropylengehäuse einen gewissen Anteil des UV-Lichts absorbiert und somit niedrigere Stromstärke- und Spannungswerte erzielt werden können. Die Photoaktivität der Titandioxid-Photoelektroden lässt sich jedoch mit der TicTac-Dose optimal demonstrieren.

2. Leitfähiges Glas

Materialien:

- Leitfähiges Glas, FTO-Glas

Bei leitfähigem Glas handelt es sich um Glas, das mit einer elektrisch leitfähigen Schicht bedeckt ist. Für die photogalvanischen und photosensibilisierten Zellen wird **FTO-Glas** empfohlen, das mit **fluordotiertem Zinnoxid** beschichtet ist. Auch Gläser mit anderen transparenten, leitfähigen Oxiden sind denkbar, z. B. ITO-Glas (Indiumzinnoxid). Mit ihnen ist es möglich, die Titandioxid-Schicht auf der Photoelektrode direkt oder auch rückseitig durch das Glas wie im Aufbau der Kompaktzelle mit Licht zu bestrahlen.

Das FTO-Glas (**TEC15**) wird von uns bezogen bei Hartford Glass Co. Auch können sie über Sigma-Aldrich in 5er Packs bezogen werden. Die kleinste Größe (5x5cm) sollte für die Verwendung in den photogalvanischen Zellen halbiert werden.

Eine **low-cost-Variante** für leitfähiges Glas soll hier kurz beschrieben werden: Anstatt einem leitfähigen Glas wird ein dünnes Glasplättchen verwandt und darauf die Titandioxid-Suspension, wie in der Anleitung beschrieben, aufgetragen. Nach dem Sintern wird die Titandioxid-Schicht dünn mit **Graphit-Spray** besprüht. Die Photoelektrode kann dann wie gewohnt eingesetzt werden, sie muss nur rückseitig bestrahlt werden.



Ermitteln der leitfähigen Seite:

Mit einem Multimeter und zwei Kabeln kann die leitfähige Seite des Glases ermittelt werden. Hierfür werden die beiden Kabelenden an eine Seite des Glases gehalten und der **elektrische Widerstand R [Ω]** gemessen. Auf der leitfähigen Seite sollte ein geringer Widerstand messbar sein, wohingegen das Glas nicht leitfähig ist.

Allerdings kann schon der haptische Eindruck von der leitfähigen Seite im Vergleich zur unbeschichteten Seite Aufschluss geben. Mit dem Fingernagel sollte hierfür leicht über die beiden Seiten des Glases gekratzt werden. Die beschichtete Seite lässt sich an der entstehenden Reibung erkennen.

3. Gegenelektroden

Materialien:

- Graphitfolie (bspw. bei Conrad als Wärmeleitfolie gekennzeichnet)
- Rasierscherfolien, Firma BRAUN

Als Gegenelektrode empfehlen wir **Graphitfolien** einzusetzen. Diese sind im Handel (bspw. Conrad) häufig als „Wärmeleitfolien“ gekennzeichnet. Als Alternative können auch **low-cost-Platinelektroden**, das heißt, gebrauchte **Rasierscherfolien** der Marke BRAUN verwandt werden, da sie sehr dünn mit Platin beschichtet sind. Vor dem Gebrauch sollten sie zunächst mit Seife und Wasser, dann mit Ethanol und/oder Aceton gesäubert werden.

4. Lichtquellen

- UV-Taschenlampe, Wellenlänge unter 380nm
- Ultra-Vitalux-Lampe, Osram Ultra-Vitalux 300W
- Taschenlampen mit farbigem Licht (weiß, blau, grün, rot)

Als **UV-Lichtquellen** können bei den Experimenten UV-Taschenlampen mit einer angegebenen ausgestrahlten Wellenlänge von **unter 380nm** verwendet werden. Genauso wie die Taschenlampen mit farbigem Licht variieren diese stark in ihrer Qualität je nach Charge. Hier empfiehlt es sich, erst ein Exemplar einer Taschenlampe zu erwerben, sie zu testen und dann einen Klassensatz zu bestellen. Die **Ultra-Vitalux-Lampe** ist hierfür eine Alternative: Bei der Verwendung sollten aber unbedingt getönte Schutzbrillen getragen und darauf geachtet werden, dass sie sehr heiß wird.



Das Daniell-Element

Das Galvanische Element

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

- Kupfersulfat-Lösung, CuSO_4 (aq), $c = 1 \text{ mol/L}$
- Zinksulfat-Lösung, ZnSO_4 (aq), $c = 1 \text{ mol/L}$
- Kupferstab, Cu (s)
- Zinkstab, Zn (s)

Materialien:

- 2 100mL Bechergläser
- Stromschlüssel oder Filterpapier
- 2 Kabel
- 2 Krokodilklemmen
- Multimeter
- empfindlicher Motor

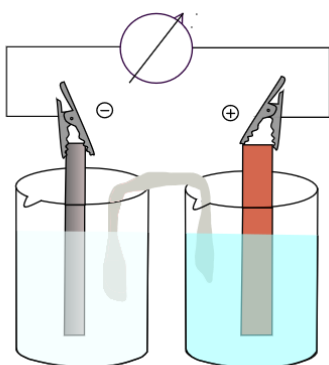


Abb.1

Aufbau:

1. Wiegen Sie die den Zinkstab und das Kupferblech und notieren Sie die Massen zu Beginn des Versuchs.
2. Füllen Sie das eine Becherglas mit der Kupfersulfatlösung und tauchen Sie das Kupferblech ein.
3. Verfahren Sie nun genauso mit der Zinksulfatlösung und dem Zinkstab sowie dem zweiten Becherglas.
4. Die beiden Bechergläser werden mit einem Stromschlüssel, der mit gesättigter Kaliumnitratlösung gefüllt ist, oder einem Filterpapier verbunden.

Durchführung:

1. Über zwei Kabel und zwei Krokodilklemmen werden das Kupferblech und der Zinkstab wie in der Abbildung gezeigt mit dem Multimeter verbunden.
2. Messen Sie die Spannung und Stromstärke und notieren Sie sich die Werte.
3. Schließen Sie den empfindlichen Motor an und beobachten Sie die Zeit, die sich der Motor dreht.
4. Wiegen Sie nach längeren Läufen die Elektroden erneut und notieren Sie die Massen.



Beobachtung:

1) Masse der Elektroden zu Beginn:		am Ende:	
Zinkstab	mg	Zinkstab	mg
Kupferstab	mg	Kupferstab	mg

2)

U_{\max} : ____ mV

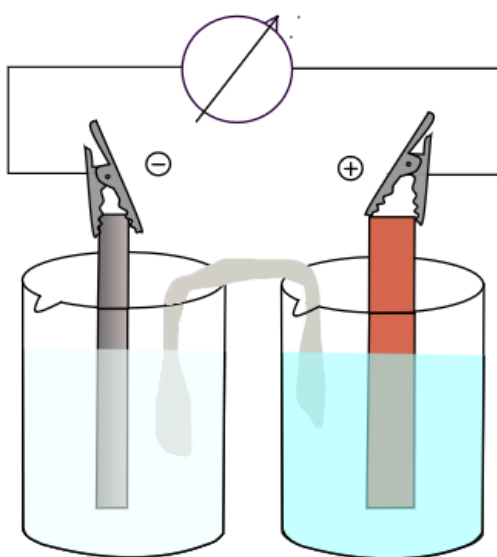
I_{\max} : ____ mA

3) Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen nach dem Anschließen des Motors.

4) Beschreiben Sie nach längerem Laufen optische Veränderungen der Elektroden.

Auswertung:

1. Beschriften Sie die schematische Zeichnung des Daniell-Elements. Erklären Sie, an welcher Stelle der Zelle die Oxidation und Reduktion stattfinden.





2. In der Zelle finden folgende chemische Reaktionen statt:

Oxidation:

Reduktion:

Gesamt:

Stellen Sie die Oxidations-/Reduktionsgleichung und Gesamtgleichung der Zelle auf.



Photogalvanische Zellen

Absorption von ultravioletter Strahlung

Allgemein gilt, dass Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch die Wechselwirkung von Licht mit Materie ermöglicht wird. Mit Hilfe des Bändermodells kann beschrieben werden, welche energetischen Prozesse in einem Halbleiter wie Titandioxid durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung stattfinden.

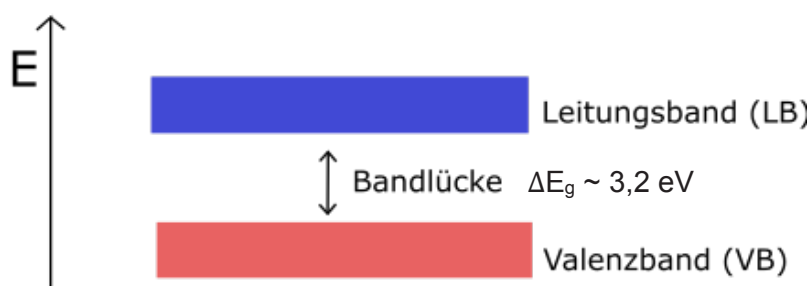


Abb.1: Das Bändermodell und die Bandlücke

Titandioxid in der Rutil-, aber auch in der Anatas-Modifikation besitzen die Eigenschaften eines n-Halbleiters, das heißt, im Sinne des Bändermodells besitzt ein Halbleiter ein vollbesetztes Valenzband und ein leeres Leitungsband. Valenzband und Leitungsband sind durch eine Bandlücke E_g getrennt. Erst durch die Absorption von Energie können Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband übergehen.

Die Bandlücke von Titandioxid ist so groß, dass das sichtbare Licht energetisch ausreicht, Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband anzuheben. Nur die Energie der Ultraviolettstrahlung (elektromagnetische Strahlung der Wellenlänge 380nm bis 80nm) ist für die Überwindung der Bandlücke E_g ausreichend. Die Bandlücke der Anatas-Konfiguration beträgt $\Delta E_g = 3,23 \text{ eV}$. Das bedeutet, dass Licht der Wellenlänge von unter 385nm benötigt wird.

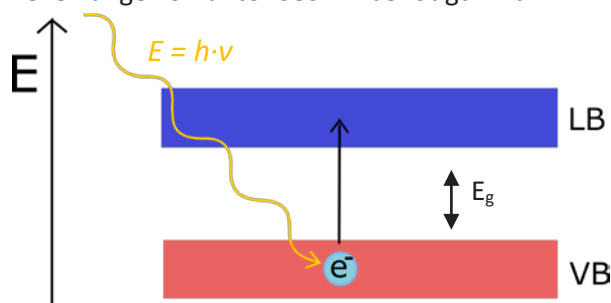


Abb.2: Die Absorption von UV-Licht führt zum Anheben von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband

Bei Bestrahlung mit UV-Licht werden durch Absorption von Lichtenergie ($E = h \cdot \nu$) im Halbleiter Titandioxid Elektronen angeregt. Die absorbierte Energie reicht aus, um die Elektronen vom Valenzband in das höher energetische Leitungsband anzuheben. Dort können sie sich frei bewegen. Jedes angeregte Elektron (e^-) hinterlässt im Valenzband ein Elektronendefizit, ein sogenanntes Elektronenloch (h^+), sodass insgesamt Elektron-Loch-Paare entstehen. Auch die Löcher sind frei beweglich, da die Löcher durch Ladungsaustausch, das heißt Abgabe und Aufnahme eines Elektrons, durch den Halbleiter wandern können.

Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren und die Ladungsseparation

In den mit Titandioxid beschichteten Solarzellen ist der erste Schritt, das **Erzeugen von Elektron-Loch-Paaren**, grundlegend für die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie. Allerdings sind die Elektron-Loch-Paare sehr instabil, denn die angeregten Elektronen würden in einem strahlungslosen Übergang aus dem Leitungsband in das energetisch stabilere Valenzband zurückfallen. Dieser Prozess nennt sich **Rekombination**.

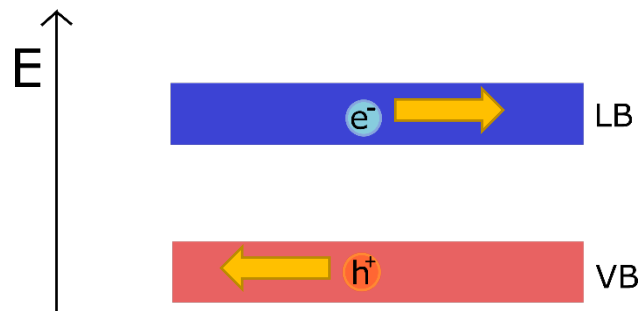


Abb.3: Die Ladungsseparation ist der zweite zentrale Schritt zur Erzeugung von Photostrom

Um die Rekombination der gebildeten Elektron-Loch-Paare zu verhindern, muss im zweiten Schritt eine räumliche Trennung des Elektrons und des Lochs, die **Separation**, erfolgen. Dieser Schritt ist in der Photovoltaik genauso wichtig wie die Anregung.

Die Separation wird dadurch unterstützt, dass in der Umgebung des Halbleiters ein Elektronendonator (**D**) eingesetzt wird, der durch die Abgabe eines Elektrons das Loch "stopft", also ausgleicht. Das Elektron des Elektron-Loch-Paars, das sich im Leitungsband befindet, muss in den äußeren Stromkreis abfließen. Als Opferdonor dienen die EDTA-Moleküle der Elektrolytlösung, die mit ihren Elektronen die Löcher im Valenzband „stopfen“ und dabei oxidiert werden.

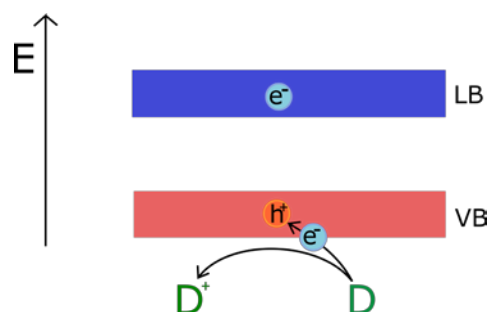


Abb.4: Das Elektronendefizit (h^+) wird durch die Oxidation eines Donators (**D**) ausgeglichen



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

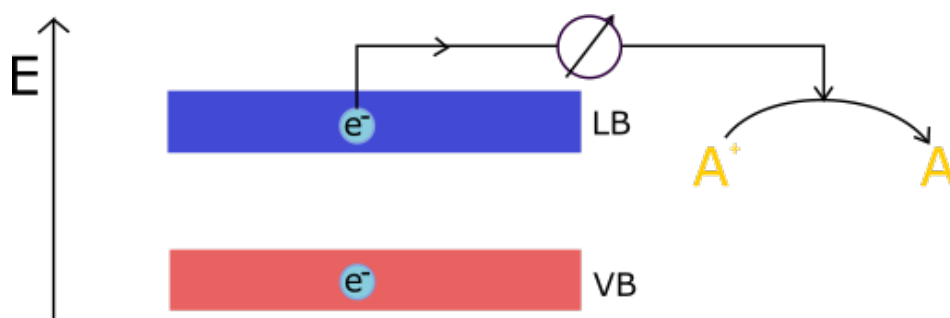


Abb.5: Abfließen des Elektrons (e^-) aus dem Leitungsband in den äußeren Stromkreis und Reduktion eines Akzeptors (A) an der Gegenelektrode

Zusammenfassung der einzelnen Schritte

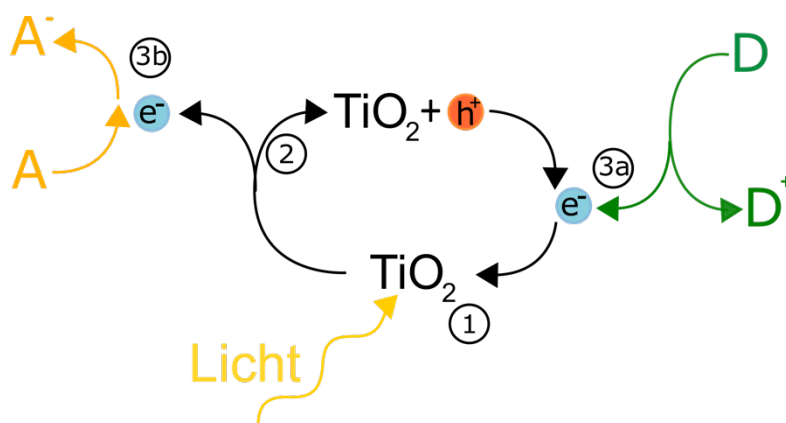


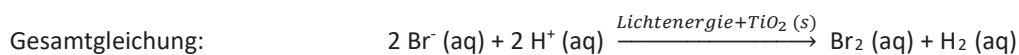
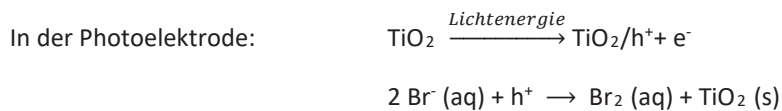
Abb.6: Schema zu den Prozessen in der photogalvanischen Zelle

In Abb. 6 sind die ablaufenden Prozesse, die in der photogalvanischen Zelle ablaufen, in einem Schema zusammengefasst. Zunächst werden im Halbleiter durch die eintreffende UV-Strahlung Elektron-Loch-Paare gebildet ($e^- + h^+$), Schritt 1. Diese Elektron-Loch-Paare müssen im nächsten Schritt getrennt werden (Schritt 2), damit elektrischer Strom messbar ist. Wenn die Löcher durch die Abgabe jeweils eines Elektrons durch einen Elektronendonator (D) gestopft werden, Schritt 3a, können die Elektronen gleichzeitig in den äußeren Stromkreis übergehen, Schritt 3b. Die Elektronen können dann als elektrischer Strom gemessen werden und gegebenenfalls einen Verbraucher betreiben.

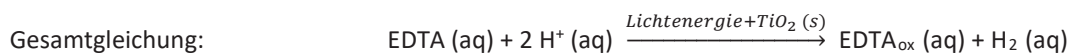
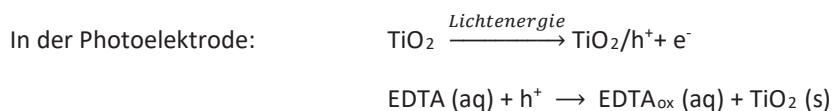


Reaktionsgleichungen in den photogalvanischen Zellen

In der 2-Topfzelle



In der 1-Topfzelle/Kompaktzelle:



Photosensibilisierte Zellen

Photosensibilisatoren

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

Um den Halbleiter 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.

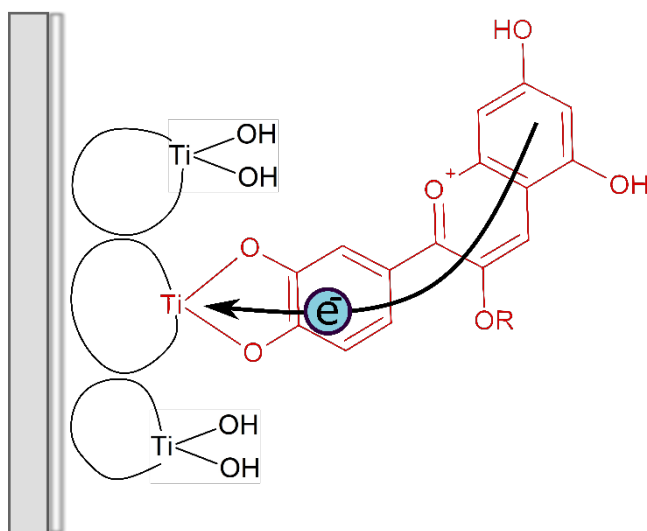


Abb.1: Anthocyan-Molekül, das an ein Titandioxidpartikel gebunden ist.

Für den Einsatz von Farbstoffen als Photosensibilisator müssen die Moleküle gewisse strukturelle Eigenschaften mitbringen: Zum einen muss das Farbstoff-Molekül über ein delokalisiertes π -Elektronensystem besitzen. Ein weiteres notwendiges Strukturmerkmal ist das Vorhandensein von möglichst benachbarten Hydroxy-Gruppen als Substituenten. Über diese können in einer Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser-Molekülen die Farbstoff-Moleküle über Sauerstoffbrücken kovalent an das Titandioxid gebunden werden. Die Lichtantennen sind fest „installiert“ und es kann ein Elektronentransfer vom Sensibilisator auf das Titandioxid erfolgen. Alternativ eignen sich Carboxy-Gruppen, die ebenso in einer Kondensationsreaktion Esterbrücken zur Titandioxid-Oberfläche ausbilden. Zum anderen muss der energetische Abstand zwischen HOMO und

LUMO des Moleküls geringer sein als die Bandlücke des Titandioxids. Letztlich ist es notwendig, dass die Lage des LUMOs energetisch höher ist als die des Leitungsbands des Titandioxids. Nur dann können die angeregten Elektronen in das Leitungsband des Titandioxids injiziert werden.

Auch die Eigenschaft der Lichtabsorption ist für die Wahl des Photosensibilisators entscheidend. Dementsprechend sollte der Farbstoff in einem möglichst großen Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts absorbieren. Zusätzlich ist es für den Einsatz in der Schule entscheidend, dass sich der Farbstoff in Wasser oder in anderen an der Schule erlaubten Lösemitteln löst.

Prozesse der Photosensibilisierung

Drei zentrale Schritte laufen bei der Belichtung einer photosensibilisierten Zelle ab, die in Abb. 2 schematisch dargestellt sind:

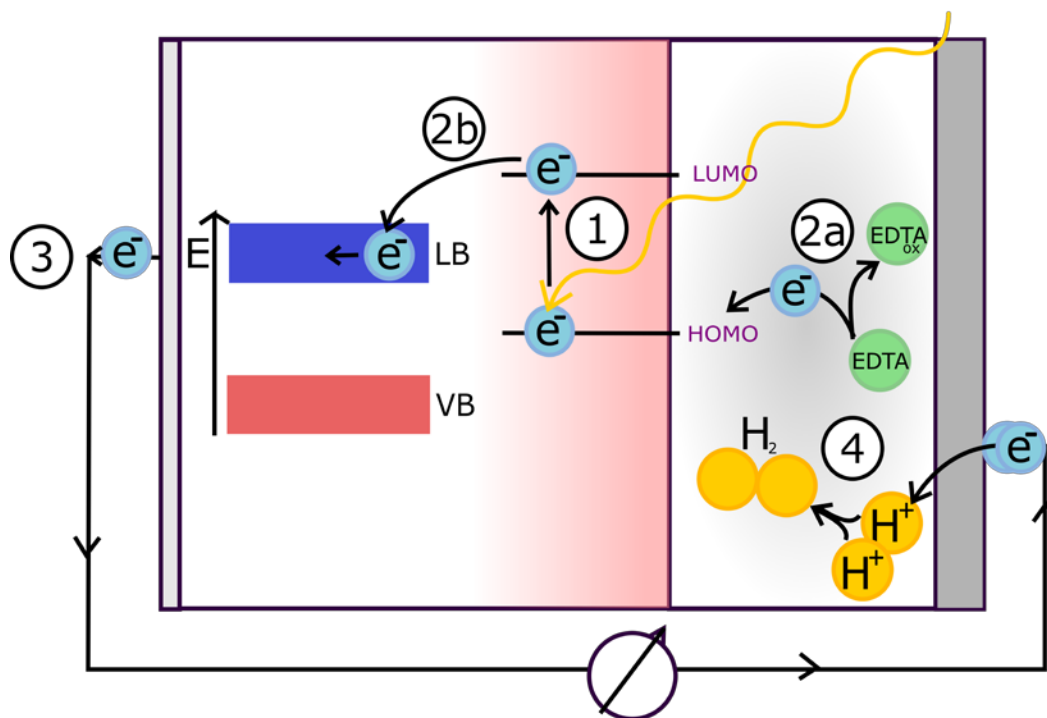


Abb.2: Schematische Darstellung der Prozesse in und an einer photosensibilisierten Kompaktzelle

1. Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren: Übergang vom HOMO zum LUMO durch Lichtabsorption (1)
2. Ladungsseparation: Ausgleich des Elektronendefizits und Elektronentransfer (2a+b)



3. Abfließen der Elektronen in den äußeren Stromkreis und Reduktion des Akzeptors an der Gegenelektrode (3+4)

1. Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren: Übergang vom HOMO zum LUMO durch Lichtabsorption

Die Absorption von sichtbarem Licht kann dann erfolgen, wenn die Energie der eintreffenden Lichtquanten höher als die Energiedifferenz $\Delta E_{g \text{ Sensibilisator}}$ zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Farbstoffmoleküls ist. Titandioxid besitzt eine Bandlücke von $\Delta E_{g \text{ Titandioxid}} = 3,2 \text{ eV}$, sodass nur Licht mit einer Wellenlänge $\lambda < 388 \text{ nm}$, naher UV-Bereich und violettes Licht, absorbiert wird. Bei Einstrahlung von sichtbarem Licht wird somit nur der Farbstoff angeregt und nicht das Titandioxid.

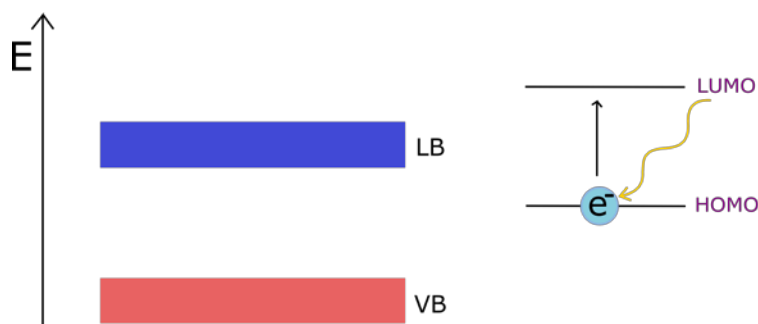


Abb.3: Absorption der eintreffenden Lichtenergie durch das Farbstoffmolekül

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

2. Ladungsseparation: Ausgleich des Elektronendefizits und Elektronentransfer

Der Schritt 2a in der Abbildung 2 zeigt, dass wie in der photogalvanischen Zelle die EDTA-Moleküle als Opferdonor dient. Die EDTA-Moleküle geben je ein Elektron an die Farbstoff-Moleküle ab. Das Elektronendefizit im HOMO des Farbstoff kann ausgeglichen werden und das EDTA-Molekül wird selbst irreversibel oxidiert.

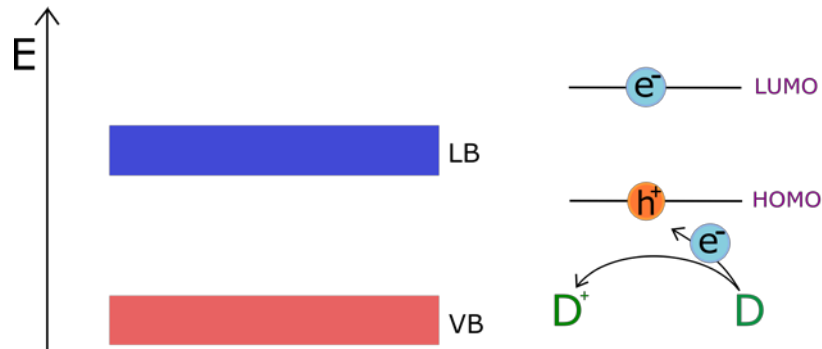


Abb.4: Ausgleich des Elektronendefizits (h^+) durch die Oxidation eines Donators (D)

Gleichzeitig erfolgt der Transfer der angeregten Elektronen in das Leitungsband des Titandioxids wie in Schritt 2b gezeigt. Der Farbstoff dient somit als Elektronendonator und wird selbst oxidiert, während das Titandioxid als Akzeptor auftritt.

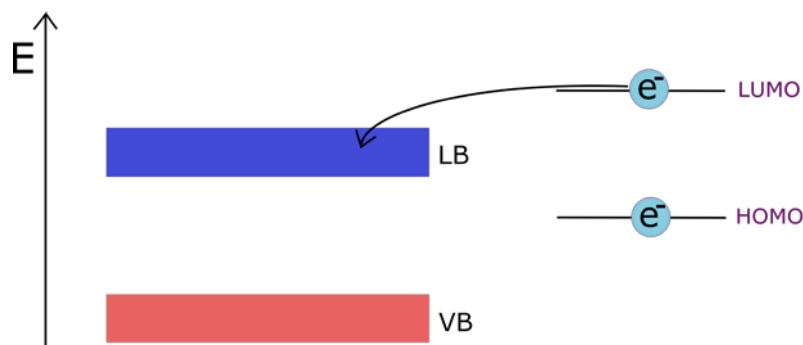


Abb.5: Ladungstransfer des angeregten Elektrons (e^-) aus dem LUMO des Farbstoffmoleküls in das Leitungsband des Titandioxids

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



3. Abfließen der Elektronen in den äußeren Stromkreis und Reduktion des Akzeptors an der Gegenelektrode

Nach dem Transfer der Elektronen in das Leitungsband des Titandioxids können wie in Schritt 3 gezeigt über den äußeren Stromkreis abfließen. Äquivalent zur photogalvanischen Kompaktzelle werden an der Platin-Gegenelektrode durch die Elektronen zwei Protonen zu Wasserstoff-Moleküle reduziert, wie in Schritt 4 dargestellt.

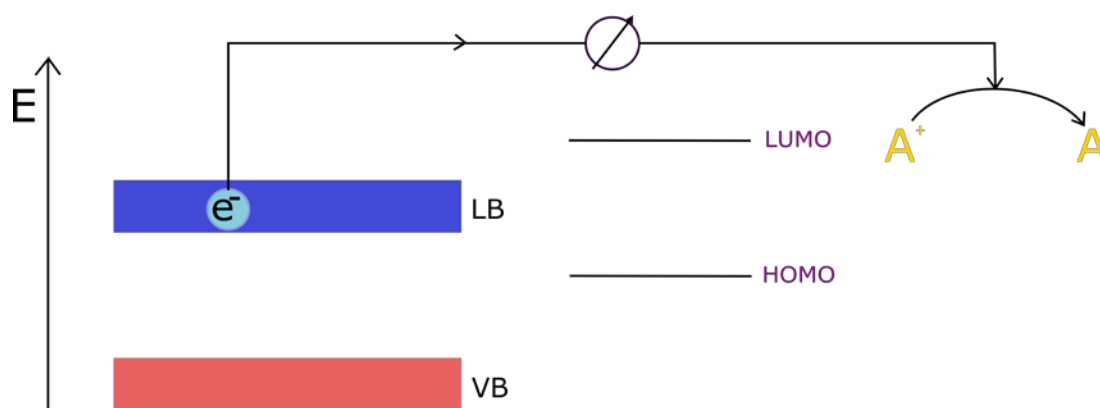
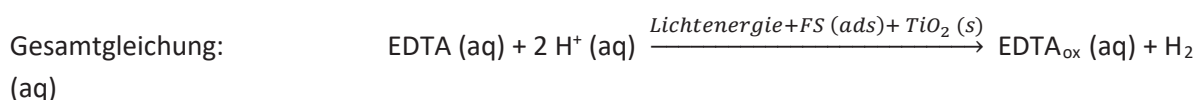
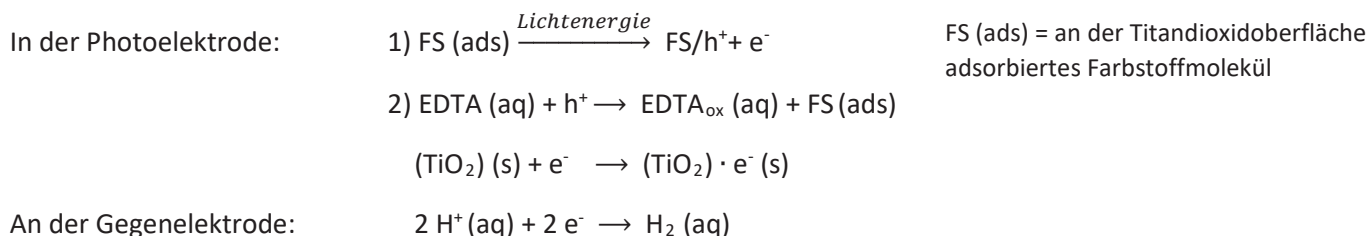


Abb.6: Abfließen des Elektrons (e^-) aus dem Leitungsband in den äußeren Stromkreis und Reduktion eines Akzeptors (A) an der Gegenelektrode

Reaktionsgleichungen für die photosensibilisierte Kompaktzelle





BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL

Baustein 1

Titandioxid – ein vielseitiger Halbleiter

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde



Baustein 1 – Titandioxid: ein vielseitiger Halbleiter

Erkenntnisse der Schüler*innen:

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

Baustein	Inhalte	Inhaltl. Herausforderungen	Versuche und Materialien	Unterrichtsverlauf
Titandioxid: ein vielseitiger Halbleiter	<ul style="list-style-type: none">• Halbleiter• Bändermodell	Vorwissen erfragen → Wiederholung Halbleiter mit Versuch → Einführung Bändermodell	Hintergrundinfo: Titandioxid Hintergrundinfo: Absorption und Reflexion Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit <ul style="list-style-type: none">• AB: Versuchsanleitung• AB: Halbleiter• Animation (AK Tausch)• AB: Bändermodell	<ol style="list-style-type: none">1. Hintergrundinfo Titandioxid: Informationen zum Stoff<ul style="list-style-type: none">• Alltagsanwendung und Solarzellenalternative?• Vorwissen erfragen2. Hintergrundinfo Absorption und Reflexion<ul style="list-style-type: none">• Halbleiter?3. Experimente zur Leitfähigkeit<ul style="list-style-type: none">• AB Halbleiter• Kurzanimation: Halbleiter (Wuppertal AK Tausch)4. AB Bändermodell



Titandioxid, 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.

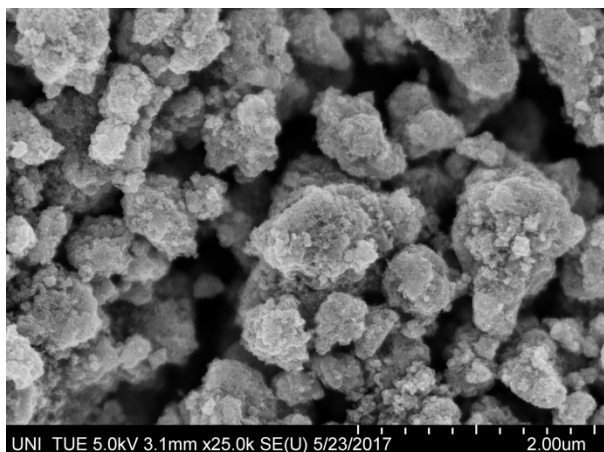


Abb. 2 REM-Aufnahme von Agglomeraten einer Titandioxid-Photoelektrode (P25)

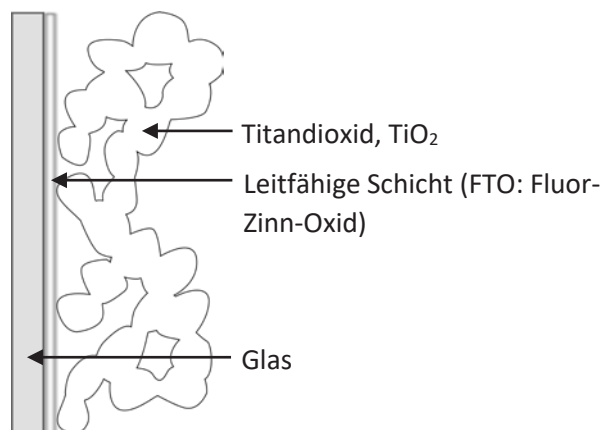


Abb. 3 Schematische Darstellung eines Querschnitts einer Titandioxid-Photoelektrode

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 Herstellungsenergie 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.



Titandioxid, 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.

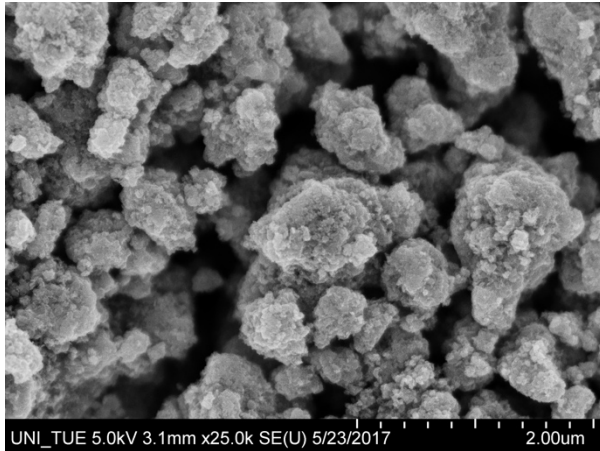


Abb. 2 REM-Aufnahme von Agglomeraten einer Titandioxid-Photoelektrode (P25)

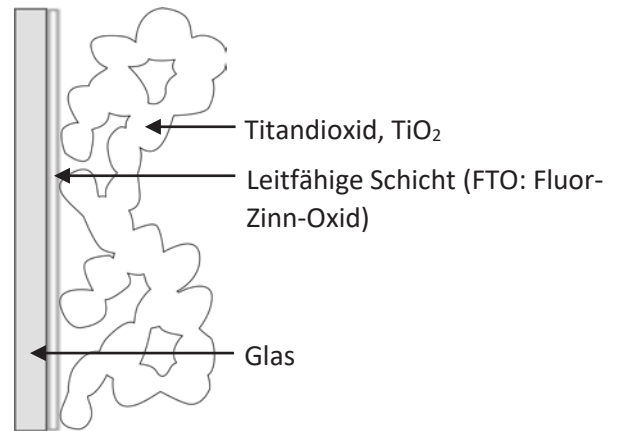


Abb. 3 Schematische Darstellung eines Querschnitts einer Titandioxid-Photoelektrode

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 Herstellungsenergie 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.

Hinweise für Lehrkräfte

Mögliche ergänzende Aufgaben zu dem Informationsmaterial könnten folgendermaßen aussehen:

- 1) Recherchieren Sie weitere Anwendungsgebiete von Titandioxid im Alltag.
- 2) Erklären Sie, warum es verboten ist, Titandioxid für Milch, Mehl oder andere Teigwaren zu verwenden.

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?

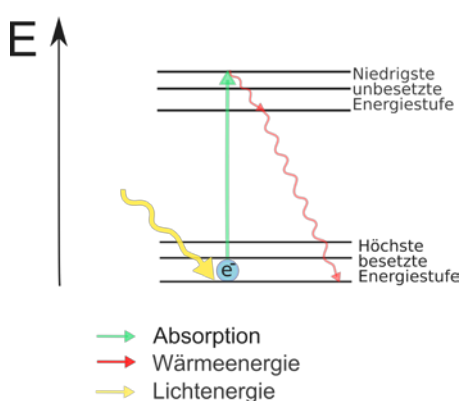


Abb.1

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.

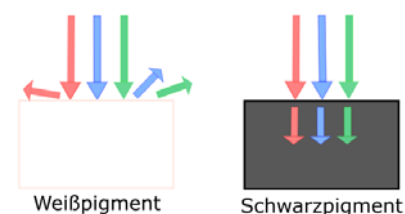


Abb.2



Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Metallen, Halbmetallen und Lösungen

Versuch 1: Leitfähigkeit von Metallen bei Energiezufuhr

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

- Wolfram-Draht einer Glühbirne, W (s)

Materialien:

- Stromquelle
- Multimeter
- 2 Kabel
- 2 Krokodilklemmen
- Feuerzeug

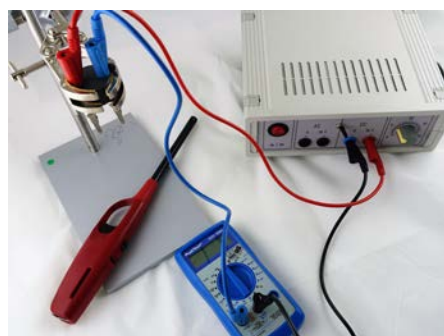


Abb.1

Aufbau:

Bauen Sie den Versuch gemäß Abb.1 auf.

Durchführung:

1. Geben Sie eine Spannung von ca. 5V AC auf den Wolframdraht und messen Sie die **Stromstärke I** [mA] bei Raumtemperatur.
2. Erhitzen Sie vorsichtig den Wolframdraht mit einem Feuerzeug und beobachten Sie die Änderung der Stromstärke.
3. Entfernen Sie das Feuerzeug wieder und beobachten Sie erneut die Änderung der Stromstärke.
4. Wiederholen Sie den Versuch mehrmals.

Beobachtung: Stellen Sie Ihre Versuchsergebnisse in der Tabelle auf S. 3 dar.



Versuch 2: Leitfähigkeit von Halbmetallen bei Energiezufuhr

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

- Stück einer Silicium-Scheibe, Si (s)

Materialien:

- Stromquelle
- Multimeter
- 2 Kabel
- 2 Krokodilklemmen
- Feuerzeug

Aufbau:

Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb.2 auf.

Durchführung:

1. Geben Sie eine Spannung von ca. 5V AC auf das Silicium-Stück und messen Sie die **Stromstärke I** [mA] bei Raumtemperatur.
2. Verfahren Sie mit dem Experiment so, wie Sie bereits Versuch 1 durchgeführt haben.

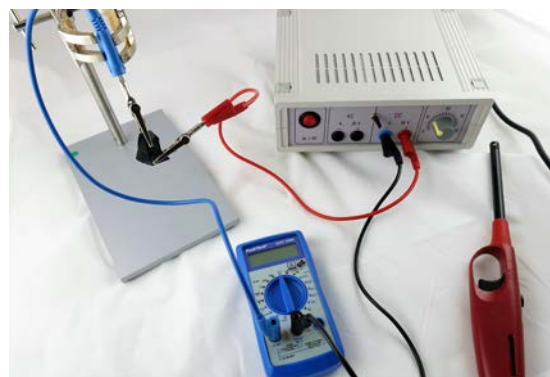


Abb.2

Beobachtung: Stellen Sie Ihre Versuchsergebnisse in der Tabelle auf S. 3 dar.

Versuch 3: Leitfähigkeit von Lösungen bei Energiezufuhr

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

- Kaliumbromid-Lösung, KBr (aq), c = 0,1 mol/L
- 2 Graphitelektroden, C (s)

Materialien:

- 250mL Becherglas
- Multimeter
- Stromquelle
- 2 Kabel
- Thermometer
- Heizplatte



Aufbau:

Bauen Sie den Versuch gemäß Abb. 3 auf.

Durchführung:

1. Füllen Sie das Becherglas mit der Kaliumbromid-Lösung und legen Sie eine Spannung von ca. 5V AC an.
2. Messen Sie die **Stromstärke I** [mA] bei Raumtemperatur.
3. Heizen Sie dann die Lösung auf 80°C und beobachten Sie währenddessen die Stromstärke.
4. Verfolgen Sie die Änderung der Stromstärke beim Abkühlen der Lösung.



Abb.3

Beobachtung: Stellen Sie Ihre Versuchsergebnisse in der Tabelle auf S. 3 dar.

	Stromstärke bei Raum- temperatur	Veränderung der Stromstärke beim Erwärmen	Ladungsträger, die für die Stromleitung verantwortlich sind	Ladungen der Ladungsträger	Sichtbare stoffliche Veränderungen?
Metall					
Halbleiter					
Lösung					



Auswertung:

1. Vergleichen Sie die Leitfähigkeit des Metalls, des Halbleiters und der Salzlösung.

2. Erklären Sie aufgrund Ihrer Beobachtungen, wie sich der Begriff Halbleiter begründen lässt.



Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Metallen, Halbmetallen und Lösungen

Versuch 1: Leitfähigkeit von Metallen bei Energiezufuhr

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

- Wolfram-Draht einer Glühbirne, W (s)

Materialien:

- Stromquelle
- Multimeter
- 2 Kabel
- 2 Krokodilklemmen
- Feuerzeug

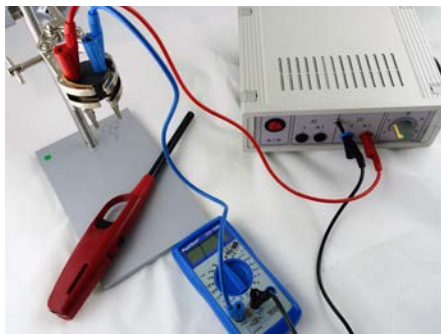


Abb.1

Aufbau:

Bauen Sie den Versuch gemäß Abb.1 auf.

Durchführung:

1. Geben Sie eine Spannung von ca. 5V AC auf den Wolframdraht und messen Sie die **Stromstärke I** [mA] bei Raumtemperatur.
2. Erhitzen Sie vorsichtig den Wolframdraht mit einem Feuerzeug und beobachten Sie die Änderung der Stromstärke.
3. Entfernen Sie das Feuerzeug wieder und beobachten Sie erneut die Änderung der Stromstärke.
4. Wiederholen Sie den Versuch mehrmals.

Beobachtung: Stellen Sie Ihre Versuchsergebnisse in der Tabelle auf S. 3 dar.



Versuch 2: Leitfähigkeit von Halbmetallen bei Energiezufuhr

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

- Stück einer Silicium-Scheibe, Si (s)

Materialien:

- Stromquelle
- Multimeter
- 2 Kabel
- 2 Krokodilklemmen
- Feuerzeug

Aufbau:

Bauen Sie den Versuch gemäß der Abb.2 auf.

Durchführung:

1. Geben Sie eine Spannung von ca. 5V AC auf das Silicium-Stück und messen Sie die **Stromstärke I** [mA] bei Raumtemperatur.
2. Verfahren Sie mit dem Experiment so, wie Sie bereits Versuch 1 durchgeführt haben.

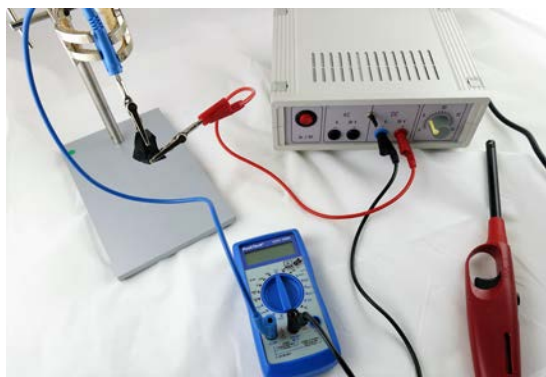


Abb.2

Beobachtung: Stellen Sie Ihre Versuchsergebnisse in der Tabelle auf S. 3 dar.

Versuch 3: Leitfähigkeit von Lösungen bei Energiezufuhr

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

- Kaliumbromid-Lösung, KBr (aq), c = 0,1 mol/L
- 2 Graphitelektroden, C (s)

Materialien:

- 250mL Becherglas
- Multimeter
- Stromquelle
- 2 Kabel
- Thermometer
- Heizplatte



Aufbau:

Bauen Sie den Versuch gemäß Abb. 3 auf.

Durchführung:

1. Füllen Sie das Becherglas mit der Kaliumbromid-Lösung und legen Sie eine Spannung von ca. 5V AC an.
2. Messen Sie die **Stromstärke I** [mA] bei Raumtemperatur.
3. Heizen Sie dann die Lösung auf 80°C und beobachten Sie währenddessen die Stromstärke.
4. Verfolgen Sie die Änderung der Stromstärke beim Abkühlen der Lösung.



Abb.3

Beobachtung: Stellen Sie Ihre Versuchsergebnisse in der Tabelle auf S. 3 dar.

	Stromstärke bei Raumtemperatur	Veränderung der Stromstärke beim Erwärmen	Ladungsträger, die für die Stromleitung verantwortlich sind	Ladungen der Ladungsträger	Sichtbare stoffliche Veränderungen?
Metall					
Halbleiter					
Lösung					



Auswertung:

1. Vergleichen Sie die Leitfähigkeit des Metalls, des Halbleiters und der Salzlösung.

Metalle sind bei Raumtemperatur sehr gute Leiter des elektrischen Stroms, wohingegen ihre Leitfähigkeit bei Energiezufuhr deutlich absinkt. Genauso wie Metalle leiten auch Salzlösungen den elektrischen Strom bei Raumtemperatur. Beim Erwärmen der Salzlösung konnte beobachtet werden, dass die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnahm. Bei Halbleitern ist dagegen bei Raumtemperatur fast kein Stromfluss messbar. Die Leitfähigkeit des Halbleiters nahm aber bei Energiezufuhr zu.

2. Erklären Sie aufgrund Ihrer Beobachtungen, wie sich der Begriff Halbleiter begründen lässt.

Halbleiter sind aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit als Stoffkategorie genau zwischen Leitern und Nichtleitern einzuordnen. Im Gegensatz zu Nichtleitern sind sie in der Lage elektrischen Strom zu leiten, allerdings benötigen sie dafür im Vergleich zu Leitern eine Energiezufuhr durch Wärme oder Licht. Halbleiter sind somit „halb“leitend, da sie nur unter Energiezufuhr eine hohe Leitfähigkeit besitzen.

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.

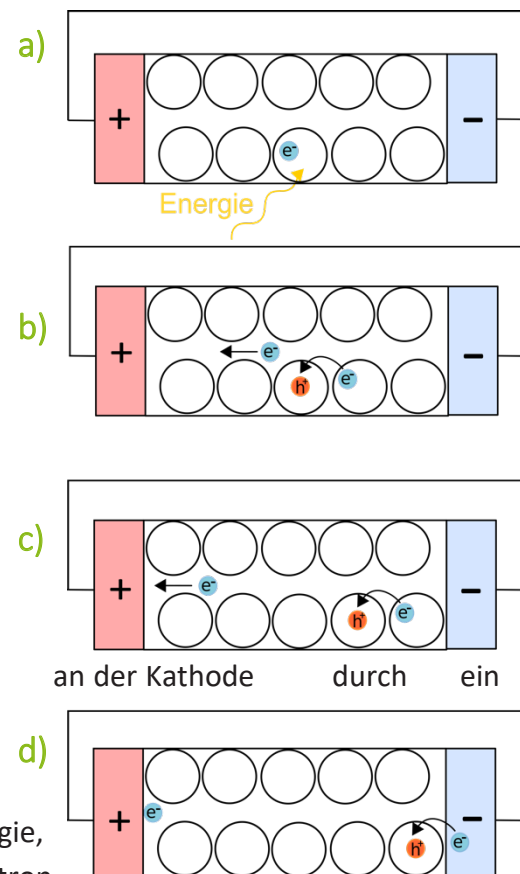


Abb. 1



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.

Halbleiter

Für die Veranschaulichung der Teilchenbewegung in Metallen, Halbleitern oder Salzlösungen kann die Animation „Stromleitung in Metallen, Halbleitern und Salzlösungen“ (R. P. Schmitz/M. W. Tausch) abgerufen werden.

http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/flashlist/fetch_animation.htm?pNum=18&locLang=false&isSubProgramOf=false&height=600&width=800

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 (Minuspole) 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 an der Kathode durch ein Elektron aus dem äußeren Stromkreis ausgeglichen wird.

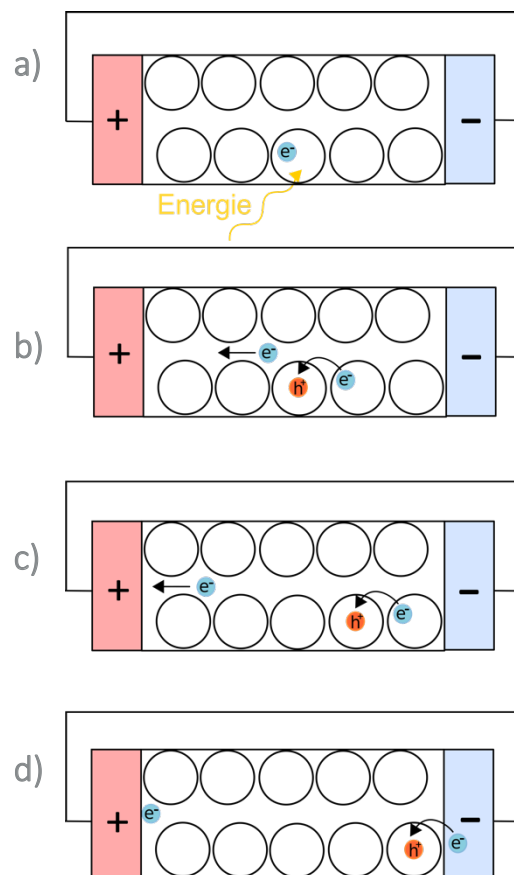


Abb. 1



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

Aufgaben:

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

- a) Entstehung von Elektron-Loch-Paar durch Energiezufuhr
- b) Beginn „Hopping“-Prozess: Ausgleich des Lochs durch ein benachbartes Elektron, Elektron wandert zur Anode
- c) Fortsetzung des „Hopping“-Prozesses, Loch wandert zur Kathode
- d) Loch wird durch Elektron aus dem äußeren Stromkreis „gestopft“

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

Im Gegensatz zu Halbleitern leiten Metalle und Salzlösungen bereits bei Raumtemperatur Strom. Die Stromleitung erfolgt in Metallen über Elektronen. In Metallen liegen bei Raumtemperatur die Valenzelektronen als **Elektronengas** vor und können sich frei um die positiven Atomrümpfe bewegen. Beim Anlegen einer Spannung fließen die Elektronen durch das Metallstück von der Kathode zur Anode. In Salzlösungen erfolgt Stromleitung durch **Ionen**. Je nach Ladung wandern die geladenen Teilchen beim Anschließen einer Spannung an den entsprechenden Pol: Die Anionen wandern zur Anode und die Kationen zur Kathode.

In Halbleitern dagegen erfolgt durch die **Elektron-Loch-Paare** die Stromleitung, die nur durch Energiezufuhr (Wärme oder Licht) gebildet werden. Die Elektronen wandern zur Anode, während die Löcher zur Kathode wandern. Die Wanderung der Löcher wird „Hopping“ genannt, da je ein Loch durch ein benachbartes Elektron ausgeglichen wird und dies solange stattfindet, bis es durch ein Elektron aus dem äußeren Stromkreis gestopft wird.



Zusatzaufgabe:

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

Eine Dotierung eines Halbleiters ist das Zufügen von Elementen aus benachbarten Hauptgruppen des Periodensystems. Für den bekanntesten Halbleiter Silicium bedeutet eine Dotierung, dass Elemente aus der 13. (bspw. Bor-Atome) oder 15. Hauptgruppe (bspw. Phosphor-Atome) zugefügt wurden.

Dabei wird unterschieden in n- und p-dotierte Halbleiter. Eine Dotierung mit Phosphor-Atomen bedeutet für den Halbleiter Silicium, dass ein Elektronenüberschuss vorliegt. Das Phosphor-Atom benötigt bringt mit 5 Valenzelektronen ein Elektron mehr als benötigt in den



Silicium-Kristall, weshalb die Leitfähigkeit des Halbleiters zunimmt. Bei einer **n-Dotierung** handelt es sich demnach um eine elektrische Leitung über eine elektrisch **negative** Ladung. Wenn eine Dotierung hingegen über ein Bor-Atom erfolgt, bringt dieses nur drei Valenzelektronen mit, weshalb eine Elektronenfehlstelle, ein Loch, entsteht. Diese Dotierung wird **p-Dotierung** genannt, da die elektrische Leitung über **positive** Löcher erfolgt. P-dotierte Halbleiter benötigen nur eine geringe Energiezufuhr, um leitfähig zu sein.

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)**.

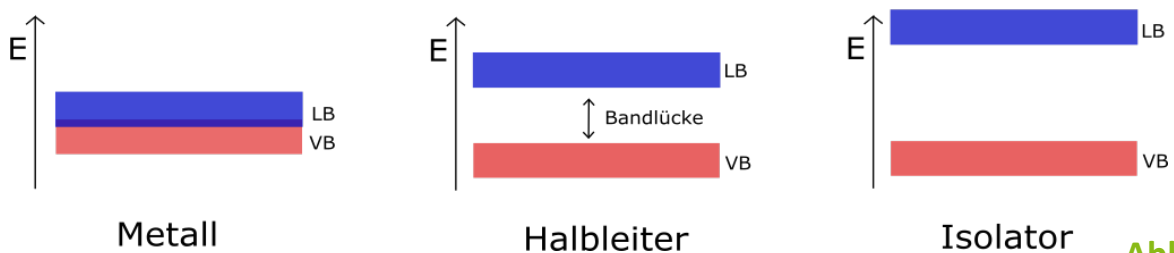


Abb.1

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.

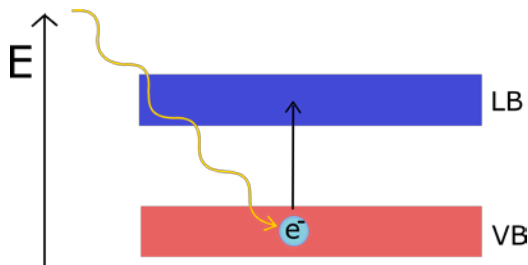


Abb.2

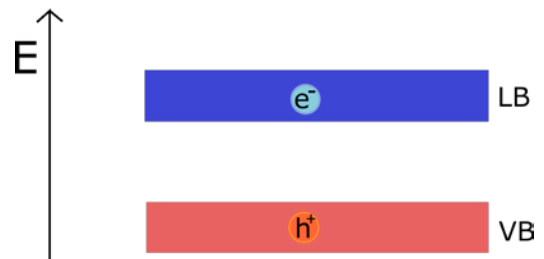


Abb.3



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

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

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

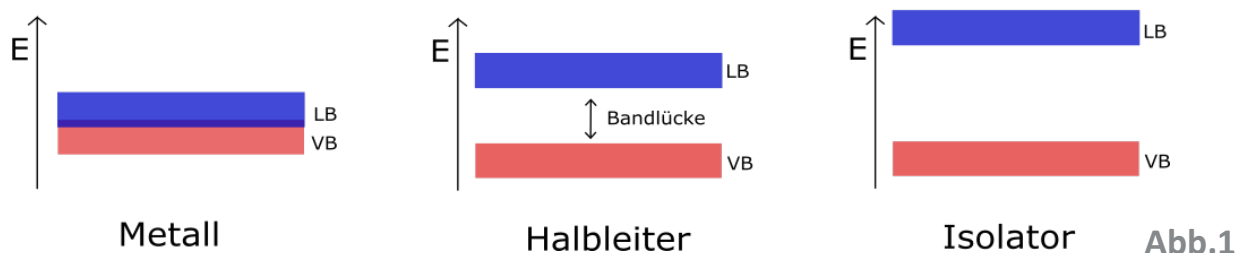
$c = \text{Lichtgeschwindigkeit} = 2,99 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$

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

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)**.



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.

Die Bandlücke zwischen VB und LB ist bei jedem Halbleiter unterschiedlich groß. Bei Titandioxid ist sie so groß, dass nur die Energie des UV-Lichts ausreicht, um Valenzelektronen aus dem VB die Energielücke überwinden zu lassen. Die Energie des sichtbaren Lichtspektrums ist dafür nicht ausreichend.

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.

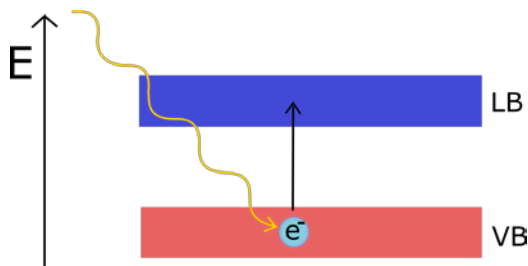


Abb.2

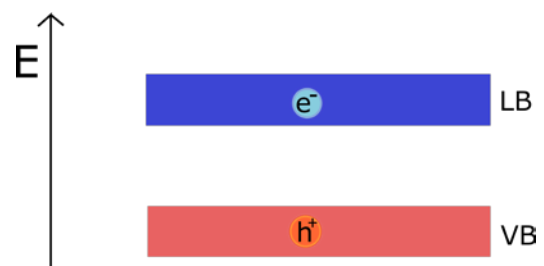


Abb.3

Bei Bestrahlung mit UV-Licht werden Elektronen aus dem Valenzband des Halbleiters in das energetisch höhere Leitungsband angehoben. Die Energie des UV-Lichts reicht aus, um die Bandlücke des Halbleiters zu überwinden. Durch diesen Prozess bleibt im Valenzband ein sogenanntes Elektronendefizit zurück, ein sogenanntes Loch. Insgesamt sind durch die Bestrahlung mit UV-Licht Elektron-Loch-Paare entstanden.



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

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

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

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



λ = Wellenlänge = wird gesucht

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

Umgestellt nach λ : $\lambda = h \cdot \frac{c}{E}$

Zahlenwerte eingesetzt: $\lambda = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{2,99 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$

Gerundetes Ergebnis: $\lambda \approx 3,874 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 387,4 \text{ nm}$

Fazit: Mit einer Bandlücke von ca. 3,2 eV benötigt der Halbleiter Titandioxid eine Wellenlänge von mindestens 387,4nm, um angeregt zu werden. Die Wellenlänge von 387,4nm entspricht dem violetten Farbbereich des sichtbaren Lichts.



BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL

Baustein 2

Vom galvanischen Element zur 1-Topfzelle

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde



Baustein 2 – Vom Galvanischen Element zur 1-Topfzelle

Lernschritte der Schüler*innen:

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

Baustein	Inhalte	Inhaltl. Herausforderungen	Versuche und Materialien	Unterrichtsverlauf
Vom Galvanischen Element zur 1-Topfzelle	<ul style="list-style-type: none">• 2-Topf-Zelle - Bezug zum galvanischen Element: 1. 2 Topf-System 2. Bekannte Chemikalien mit bekannten Redoxpotentialen• Einführung der Titandioxid-Photoelektrode• 1-Topf-Zelle: Donator-Akzeptor-Prinzip• Annäherung an Kompaktzelle	<ul style="list-style-type: none">• Wiederholung: Halbleiter und Bändermodell, Hinführung zur Funktion im Zellaufbau• Bildung von Elektron-Loch-Paaren und Separation• Photochemische Prozesse in der Zelle• Elektromagnetisches Spektrum	<ul style="list-style-type: none">1. 2-Topfzelle AB: Versuchsanleitung2. 1-Topfzelle<ul style="list-style-type: none">• AB: Versuchsanleitung• Animation: Photogalvanische Zelle3. Kompaktzelle<ul style="list-style-type: none">• AB: Leitfaden: Wie plane ich einen Versuch?• AB: Versuchsanleitung	<ul style="list-style-type: none">1. Einführung Solarzellen: Titandioxid als mögliche Alternative zu Silicium?2. Versuch 2-Topfzelle<ul style="list-style-type: none">• Auswertung anhand Auswertungsfragen ohne die Funktion von Titandioxid3. Wie können die Spannungswerte erhöht werden?4. Versuch 1-Topfzelle<ul style="list-style-type: none">• AB: Animation Photogalvanische Zelle• Animation: Photogalvanische Zelle5. Wie kann die Geometrie verkleinert werden?<ul style="list-style-type: none">• Vergleich 1-Topfzelle mit Solarzelle: Vor- und Nachteile eines solchen Aufbaus6. Versuch Kompaktzelle<ul style="list-style-type: none">• Wiederholung anhand der Kompaktzelle



Herstellung der Titandioxid-Suspension

Sicherheitshinweise:



Der Stoff Titandioxid ist nicht als Gefahrstoff eingestuft. Bei dem Aeroxide P25 handelt es sich aber um Titandioxid, dessen durchschnittliche **Primärpartikelgröße** bei **21nm** liegt und somit nicht in großen Mengen eingeatmet werden soll. In Suspension gebracht liegen die Titandioxid-Partikel dann gebunden vor und können von Schülern weiterverarbeitet werden.

Zeitlicher Umfang: 10 Min.

Chemikalien:

- Titandioxid, Aeroxide P25 von Evonik, TiO_2 (s)
- Salpetersäure auf pH 3-4 gebracht, HNO_3 (aq)



1

Materialien:

- Mörser und Pistill
- Luftdichtes Gefäß wie Schraubdeckelglas

Durchführung:

1. Geben Sie 12g Titandioxid-Pulver in einen Mörser.
2. Geben Sie 30mL der verdünnten Salpetersäure in jeweils 10mL-Schritten in den Mörser und mörsern Sie solange, bis eine glatte Suspension entsteht.
3. Die Suspension sollte in einem luftdichten Gefäß oder mit Parafilm umwickelt im Dunkeln aufbewahrt werden. So verpackt ist die Suspension mindestens sechs Monate haltbar.

Hinweis: Mit der angegebenen Menge Titandioxid-Suspension können ca. 3 Klassensätze (à 30 Photoelektroden) angefertigt werden.



Ansetzen der EDTA-Lösungen

Sicherheitshinweise:



Dinatriumdihydrogendiethylendiamintetraacetat ist als Gefahrstoff eingestuft, da er beim wiederholten Einatmen zu Schäden an den Organen führen kann. Gelöst gilt der Stoff als unbedenklich und kann in Schülerexperimenten eingesetzt werden. Für die Konzentration $c=0,5\text{mol/L}$ wird darauf hingewiesen, dass Nebel der Lösung nicht eingeatmet werden dürfen.

1. EDTA-Lösung, $c = 0,2 \text{ mol/L}$

Chemikalien:

- Dinatriumdihydrogendiethylendiamintetraacetat Dinatriumsalz,
Arbeitsbezeichnung: EDTA



- Natronlauge, NaOH (aq) , $c = 2 \text{ mol/L}$



Materialien:

- Messkolben mit Stopfen
- Rührplatte
- Rührfisch

Hinweise zur Durchführung:

- Lösen Sie 33,62g EDTA-Dinatriumsalz (Molmasse, 336,21 g/mol) unter stetigem Rühren in 500mL destilliertem Wasser vollständig.
- Wenn sich das EDTA vollständig gelöst hat, neutralisieren Sie mit Natronlauge.

2. EDTA-Lösung, $c = 0,5 \text{ mol/L}$

Hinweise zur Durchführung:

- Unter stetigem Rühren wird solange Natronlauge hinzugegeben, bis sich 168,1g EDTA-Dinatriumsalz (Molmasse, 336,21 g/mol) komplett gelöst hat.
- Es müsste sich ein pH-Wert von 8-9 eingestellt haben.

EDTA fungiert in den photogalvanischen Zellen als Opferdonor: Durch die Abgabe von Elektronen agiert EDTA als Reduktionsmittel für die Löcher im Halbleiter und wird selbst irreversibel oxidiert. Ein weiterer Vorteil von EDTA ist, dass es bei seiner Oxidation auch Protonen in die Lösung abgibt, die an der Gegenelektrode zu Wasserstoff reduziert werden können. Dies ermöglicht seinen Einsatz als Elektrolyt in der 1-Topfzelle.



Herstellung der Titandioxid-Photoelektroden

Sicherheitshinweise:



Zeitlicher Umfang: 10 Min. + Sinterzeit: 15 Min.

Chemikalien:

- Titandioxid-Suspension

Materialien:

- leitfähiges Glas (FTO-Glas)
- Klebefilm
- Glasstab
- Objektträger
- Pinzette
- Heizplatte

Durchführung:

1. Fixieren Sie das Glas mit der leitfähigen Seite nach oben mit je einem Klebestreifen an jedem schmalen Ende auf einem Tisch wie in Abb. 1 und streichen Sie den Klebestreifen möglichst glatt.
2. Tragen Sie am unbedeckten Ende des Glases mit einem Glasstab einen schmalen Streifen der Titandioxid-Suspension auf.
3. Ziehen Sie mit einem Objektträger die Titandioxid-Suspension zügig über das Glas, sodass dieses mit einer gleichmäßigen Schicht bedeckt ist. Diesen Vorgang, wie in Abb.2 gezeigt, nennt man „Rakeln“.



Abb.1



Abb.2

Hinweis: Sollte die Menge an Titandioxid-Suspension nicht ausgereicht haben, um das ganze Glas zu bedecken, kann auf die gegenüberliegende Seite ein zweiter Streifen der Suspension aufgetragen werden. Rakeln Sie dann in die gegengesetzte Richtung.

4. Lassen Sie die Photoelektroden für 5 Minuten antrocknen. Entfernen Sie dann rückstandslos den Klebefilm.



Das Sintern:

Die hergestellten Photoelektroden müssen nun **gesintert**, das heißt erhitzt werden, bevor sie in die photogalvanischen Zellen eingesetzt werden.

1. Legen Sie bis zu vier Gläser auf eine Heizplatte. Die Gläser sollten für 5 Minuten auf 150°C erhitzt werden. Stellen sie dann die Heizplatte aus.
2. Nach weiteren 10 Minuten Abkühlzeit, wenn die Temperatur circa 60°C beträgt, können die Photoelektroden von der Platte genommen werden und weiter abkühlen.

Um eine höhere Haltbarkeit für den mehrfachen Einsatz der Photoelektroden zu erreichen, müssen diese für eine 1h bei 400 °C gesintert werden.







1

Photogalvanische 2-Topfzelle

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

- Photoelektrode mit Titandioxid, TiO_2 (s)
- Platin-Elektrode oder Graphit-Elektrode
- Salzsäure-Lösung, HCl (aq), $c = 1 \text{ mol/L}$   _{3 1}
- Kaliumbromid-Lösung, KBr (aq),
 $c = 1 \text{ mol/L}$  ₂
- Iod-Kristalle, I_2 (s)    _{4 3 1}
- Kaliumiodid/Stärke-Lösung (frisch)

Materialien:

- 1 Glasküvette
- 1 Becherglas
- 2 Kabel
- 1 Krokodilklemme
- 1 Salzbrücke/Filterpapier
- 1 Multimeter
- 1 UV-Taschenlampe
- 1 Taschenlampe mit farbigem Licht
- 2 Pipetten
- 1 Spatel
- 1 Tüpfelplatte
- 1 Stativ mit Klemmen + Muffen

Versuch 1 – Die Photogalvanische 2-Topfzelle

Aufbau:

Bauen Sie die 2-Topf-Zelle gemeinsam gemäß Abb. 1 auf. Achten Sie darauf, dass die Elektroden weder die Salzbrücke, noch die Glaswand der Küvette oder des Becherglases berühren. Befestigen Sie die Glasküvette und die beiden Elektroden am Stativ.

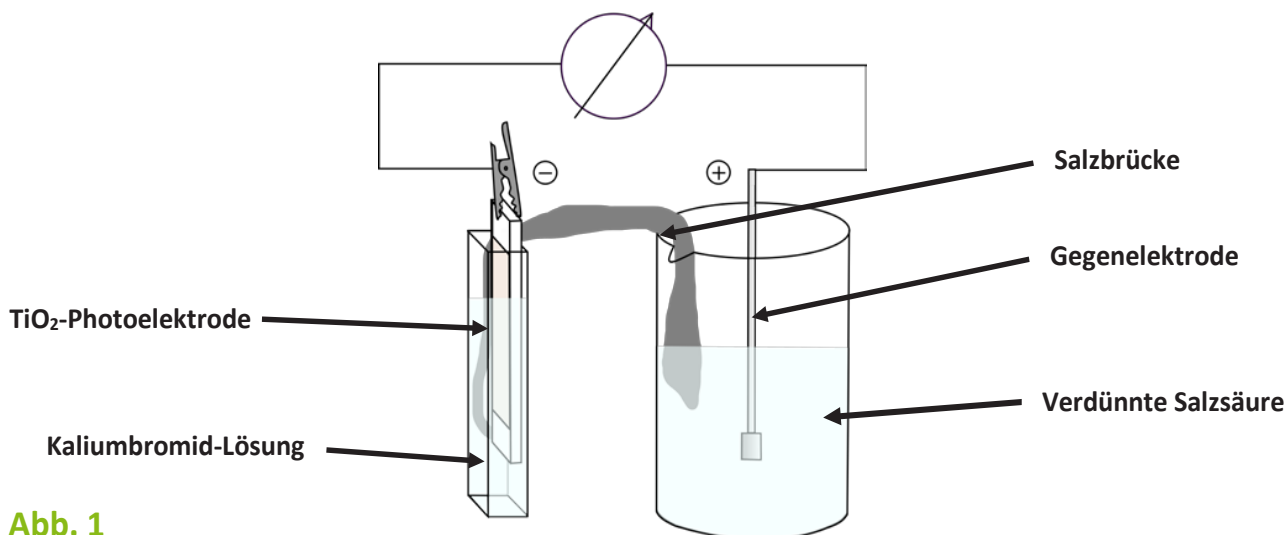


Abb. 1



Durchführung:

- Bestrahlen Sie die Photoelektrode mit der Taschenlampe mit UV-Licht aus einem Abstand von 15 cm und messen Sie die **Spannung U** [mV].
 - Bestrahlen Sie die Elektrode solange, bis sich ein Spannungsmaximum einstellt.
 - Messen Sie die Spannung bei Intervallbestrahlung (30 Sekunden belichten, 30 Sekunden abdecken).

Notieren Sie Ihre Beobachtungen!

- Messen Sie anschließend die **Stromstärke I** [mA] der Zelle auf gleiche Weise und notieren Sie die Messergebnisse.
- Testen Sie an der Zelle anschließend Taschenlampen mit verschiedenen Lichtfarben. Messen Sie dabei die **Spannung U**.



Abb. 2

Beobachtung:

1a)

U_{\max} : ____ mV

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

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

2a)

I_{\max} : ____ mA

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

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



3)

Rotes Licht

U_{\max} : ____ mV

Blaues Licht

U_{\max} : ____ mV

Weißes Licht

U_{\max} : ____ mV

Versuch 2

Durchführung:

1. Beobachten Sie genau, ob sich in den beiden Halbzellen etwas verändert hat.
2. Weisen Sie das entstandene Produkt in der Halbzelle mit der Photoelektrode nach: Hierfür entnehmen Sie einige Tropfen der Elektrolyt-Lösung und tropfen sie in eine Tüpfelplatte zu einigen Tropfen einer Kaliumiodid/Stärke Lösung.
3. Führen Sie zum Vergleich zwei Blindproben auf der Tüpfelplatte durch:
 - Kaliumiodid/Stärke-Lösung + Kaliumbromid-Lösung
 - Kaliumiodid/Stärke-Lösung + Iod-Kristalle



Beobachtung:



Entsorgung: Die Salzsäure-Lösung wird neutralisiert. 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. Vergleichen Sie die photogalvanische 2-Topf-Zelle mit dem bereits bekannten Aufbau der galvanischen Zelle.

Galvanische Zelle und photogalvanische 2-Topfzelle

Gemeinsamkeiten

Unterschiede



2. Nach mehrstündiger Bestrahlung unter Kurzschluss-Bedingungen können an der Platin-Elektrode winzige farblose Gasblasen und in der Halbzelle mit der Kaliumbromid-Lösung und der Photoelektrode eine leicht bräunliche Färbung der Lösung beobachtet werden. Benennen Sie die Produkte.



3. Formulieren Sie nun die Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Prozesse in der 2-Topfzelle.

In der Photoelektrode/KBr-Halbzelle:

In der Gegenelektrode/HCl-Halbzelle:

Gesamt:

4. Ergänzen Sie die Graphik mit den Energieformen, die in der 2-Topfzelle ineinander umgewandelt werden.



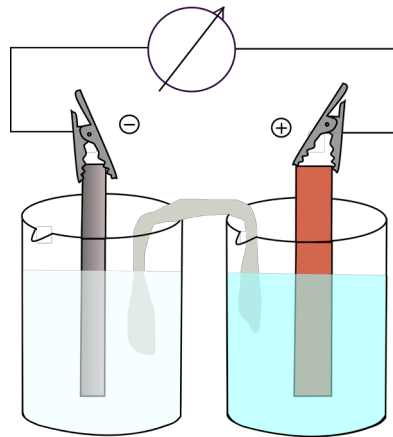
Zusatzaufgaben:

1. Stellen Sie aufgrund Ihrer Beobachtungen eine Hypothese auf, welche Funktion das Titandioxid haben könnte und für welchen Prozessschritt es relevant zu sein scheint.

2. Die Kaliumiodid-Stärke-Lösung ist ein indirekter Nachweis für das Produkt aus der Halbzelle mit der Kaliumbromid-Lösung und der Photoelektrode. Erklären Sie mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe wie dieser Nachweis erfolgt.

1. Vergleichen Sie die photogalvanische 2-Topfzelle mit dem bereits bekannten Aufbau der Galvanischen Zelle.

Zur Erinnerung: Die Galvanische Zelle



2./3. Welche Produkte entstehen? Formulieren Sie nun die Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Prozesse in der 2-Topfzelle.

In der Pt/HCl: Stichwort „Standardwasserstoffelektrode“
Nutzen Sie hierbei Ihre Kenntnisse zur elektrochemischen Spannungsreihe und den Standardpotentialen.

Überlegen Sie, welcher Stoff oxidiert, welcher reduziert wird?

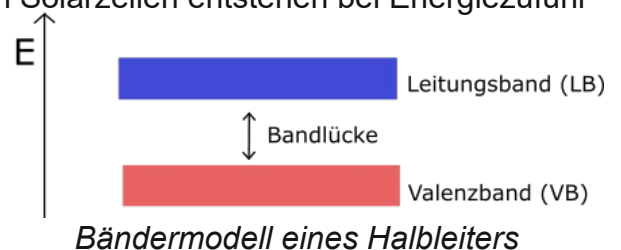
Elektrochemische Spannungsreihe

Halbzellenreaktionen			E° (V)
Red	⇌	Ox + z·e⁻	
Li (s)	⇌	Li⁺ (aq) + e⁻	-3,04
K (s)	⇌	K⁺ (aq) + e⁻	-2,92
Zn (s)	⇌	Zn²⁺ (aq) + 2e⁻	-0,76
Fe (s)	⇌	Fe²⁺ (aq) + 2e⁻	-0,41
H₂ (g)	⇌	2H⁺ (aq) + 2e⁻	0
Cu (s)	⇌	Cu²⁺ (aq) + 2e⁻	+0,35
2 I⁻ (aq)	⇌	I₂ (aq) + 2e⁻	+0,54
2 Br⁻ (aq)	⇌	Br₂ (aq) + 2e⁻	+1,07
Pt (s)	⇌	Pt²⁺ (aq) + 2e⁻	+1,20
Au (s)	⇌	Au³⁺ (aq) + 3e⁻	+1,41

Zusatzaufgabe 1: Stellen Sie aufgrund Ihrer Beobachtungen eine Hypothese auf, welche Funktion das Titandioxid haben könnte und für welchen Prozessschritt es relevant zu sein scheint.

Titandioxid ist ein Halbleiter. In halbleiter-basierten Solarzellen entstehen bei Energiezufuhr Elektron-Loch-Paare.

Diese werden in einem zweiten Schritt getrennt.



2TZ-1

2TZ-2/3

2TZ-Z1

Zusatzaufgabe 2: Erklären Sie, wie das Produkt aus der Halbzelle mit der Kaliumbromid-Lösung und der Photoelektrode durch die Kaliumiodid/Stärke-Lösung nachgewiesen wird.

Die Stärke-Lösung verfärbt sich dunkel, wenn Iodmoleküle in die Helix des Stärkemoleküls Amylose einlagern.
Überlegen Sie mithilfe der elektrochemischen Spannungsreihe, welche Redoxreaktion vor diesem Schritt stattfinden muss.

Elektrochemische Spannungsreihe

Halbzellenreaktionen			E° (V)
Red	⇌	Ox + z·e ⁻	
Li (s)	⇌	Li ⁺ (aq) + e ⁻	-3,04
K (s)	⇌	K ⁺ (aq) + e ⁻	-2,92
Zn (s)	⇌	Zn ²⁺ (aq) + 2e ⁻	-0,76
Fe (s)	⇌	Fe ²⁺ (aq) + 2e ⁻	-0,41
H ₂ (g)	⇌	2H ⁺ (aq) + 2e ⁻	0
Cu (s)	⇌	Cu ²⁺ (aq) + 2e ⁻	+0,35
2 I ⁻ (aq)	⇌	I ₂ (aq) + 2e ⁻	+0,54
2 Br ⁻ (aq)	⇌	Br ₂ (aq) + 2e ⁻	+1,07
Pt (s)	⇌	Pt ²⁺ (aq) + 2e ⁻	+1,20
Au (s)	⇌	Au ³⁺ (aq) + 3e ⁻	+1,41







2TZ-Z2

1 Photogalvanische 2-Topfzelle

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

- Photoelektrode mit Titandioxid, TiO_2 (s)
- Platin-Elektrode oder Graphit-Elektrode
- Salzsäure-Lösung, HCl (aq), $c = 1 \text{ mol/L}$   _{3 1}
- Kaliumbromid-Lösung, KBr (aq),
 $c = 1 \text{ mol/L}$  ₂
- Iod-Kristalle, I_2 (s)  ₄  ₃  ₁
- Kaliumiodid/Stärke-Lösung (frisch)

Materialien:

- 1 Glasküvette
- 1 Becherglas
- 2 Kabel
- 1 Krokodilklemme
- 1 Salzbrücke/Filterpapier
- 1 Multimeter
- 1 UV-Taschenlampe
- 1 Taschenlampe mit farbigem Licht
- 2 Pipetten
- 1 Spatel
- 1 Tüpfelplatte
- 1 Stativ mit Klemmen + Muffen

Versuch 1 – Die Photogalvanische 2-Topfzelle

Aufbau:

Bauen Sie die 2-Topf-Zelle gemeinsam gemäß Abb. 1 auf. Achten Sie darauf, dass die Elektroden weder die Salzbrücke, noch die Glaswand der Küvette oder des Becherglases berühren. Befestigen Sie die Glasküvette und die beiden Elektroden am Stativ.

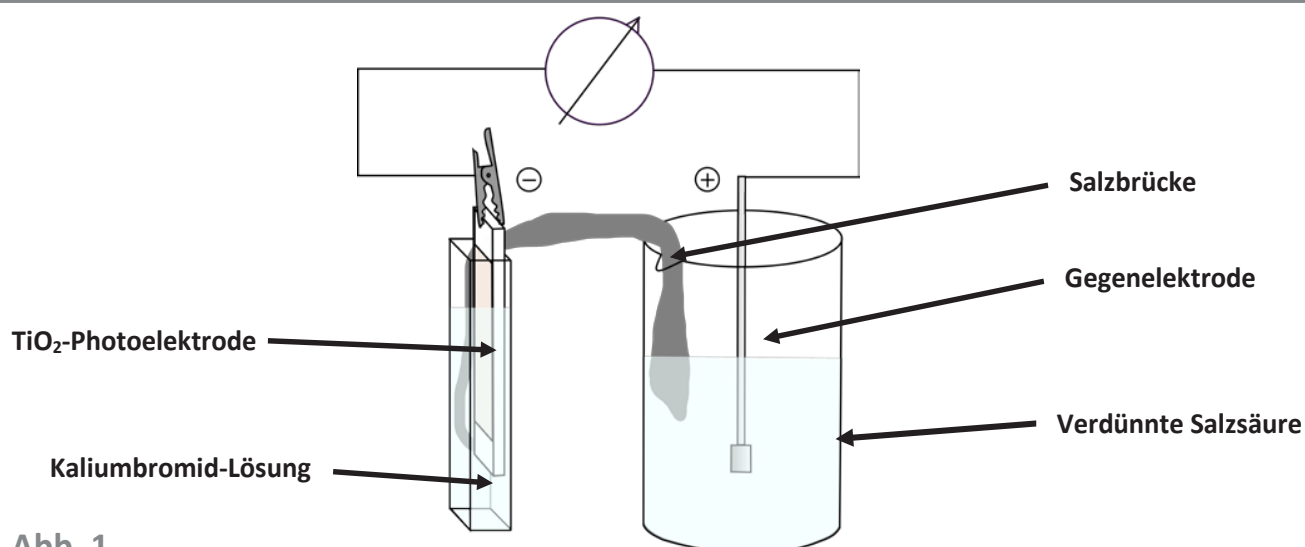


Abb. 1



Durchführung:

1. Bestrahlen Sie die Photoelektrode mit der Taschenlampe mit UV-Licht aus einem Abstand von 15 cm und messen Sie die **Spannung U** [mV].
 - a) Bestrahlen Sie die Elektrode solange, bis sich ein Spannungsmaximum einstellt.
 - b) Messen Sie die Spannung bei Intervallbestrahlung (30 Sekunden belichten, 30 Sekunden abdecken).

Notieren Sie Ihre Beobachtungen!

2. Messen Sie anschließend die **Stromstärke I** [mA] der Zelle auf gleiche Weise und notieren Sie die Messergebnisse.
3. Testen Sie an der Zelle anschließend Taschenlampen mit verschiedenen Lichtfarben. Messen Sie dabei die **Spannung U**.



Abb. 2

Beobachtung:

Bei vielen Multimetern, die nicht genullt werden können, liegen die Anfangswerte bereits im negativen Messbereich. Das liegt daran, dass zwischen den beiden Halbzellen in einer freiwilligen Reaktion die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie erfolgt (galvanisches Element). Die vorliegende Polung sorgt für eine negative Spannung zu Beginn der Messung. Wie bei der Elektrolyse wird, wird durch die Bestrahlung des Halbleiters das System in die andere Richtung gezwungen. Aus diesem Grund kann der Begriff photo“galvanisch“ durchaus auch mit der Lerngruppe diskutiert werden.

In solchen Fällen sind weniger die Maximalwerte als die Differenz zwischen Minimum und Maximum entscheidend. Bei der 2-Topfzelle werden beim Abdunkeln die Spannungswerte stark abfallen (negative Werte). Diese Beobachtung lässt darauf zurückführen, dass die gebildeten Brom-Moleküle mit den Bromid-Ionen der Lösung am leitfähigen Glas eine Br_2/Br^- Halbzelle bilden.

1a)

$U_{\text{max}}: \text{ ____ mV}$

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

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



Zu beobachtende Stromstärken sollten in einem Bereich zwischen 0,1 bis 0,4 mA liegen.

2a)

I_{\max} : ____ mA

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

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

3)

Weißes Licht

U_{\max} : ____ mV

Rotes Licht

U_{\max} : ____ mV

Blaues Licht

U_{\max} : ____ mV

Versuch 2

Durchführung:

1. Beobachten Sie genau, ob sich in den beiden Halbzellen etwas verändert hat.
2. Weisen Sie das entstandene Produkt in der Halbzelle mit der Photoelektrode nach: Hierfür entnehmen Sie einige Tropfen der Elektrolyt-Lösung und tropfen sie in eine Tüpfelplatte zu einigen Tropfen einer Kaliumiodid/Stärke Lösung.
3. Führen Sie zum Vergleich zwei Blindproben auf der Tüpfelplatte durch:
 - Kaliumiodid/Stärke-Lösung + Kaliumbromid-Lösung
 - Kaliumiodid/Stärke-Lösung + Iod-Kristalle

Beobachtung:





Entsorgung: Die Salzsäure-Lösung wird neutralisiert. Die Photoelektrode und Gegenelektrode können mit dest. Wasser abgespült und erneut verwendet werden.

Hinweis für die Hinführung zur 1-Topfzelle:

In den Aufbau der 2-Topfzelle geben Sie in die Halbzelle der Photoelektrode wenige Körnchen EDTA-Dinatriumsalz. Die Spannung wird daraufhin ansteigen. Diese Ergänzung zeigt deutlich, dass das EDTA-Molekül ein besserer Elektronendonator als das gelöste Kaliumbromid ist.



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. Vergleichen Sie die photogalvanische 2-Topf-Zelle mit dem bereits bekannten Aufbau der galvanischen Zelle.

Galvanische Zelle und photogalvanische 2-Topfzelle

Gemeinsamkeiten

- Wie beim galvanischen Element gibt es einen äußeren und einen inneren Stromkreis, über die es zum Ladungsaustausch kommt.
- In beiden Fällen findet eine Redoxreaktion statt, wobei Reduktion und Oxidation voneinander getrennt sind.
- Es werden Ladungsträger gebildet und es kommt zu einem Ladungstransport in der Zelle.

Unterschiede

- Die Differenz der elektrochemischen Potentiale führt zu einer messbaren Spannung in der galvanischen Zelle, wohingegen bei der photogalvanischen Zelle das einstrahlende UV-Licht die chemischen Prozesse startet.
- In der galvanischen Zelle bestehen die Halbzellen aus Metallen oder Nichtmetallen sowie eine Salzlösung mit dem entsprechenden Metall-/Nichtmetall-Ion. In der photogalvanischen Zelle dagegen ist eine Photoelektrode, ein Halbleiter, verbaut.
- An den Elektroden ist bei der galvanischen Zelle eine Veränderung der Masse messbar, wohingegen das Titandioxid unverändert bleibt.



2. Nach mehrstündiger Bestrahlung unter Kurzschluss-Bedingungen können an der Platin-Elektrode winzige farblose Gasblasen und in der Halbzelle mit der Kaliumbromid-Lösung und der



Photoelektrode eine leicht bräunliche Färbung der Lösung beobachtet werden. Benennen Sie die Produkte.

In der Halbzelle mit der Kaliumbromid-Lösung und der Photoelektrode entstehen Brommoleküle durch die Oxidation der Bromid-Ionen der Lösung. In der Halbzelle mit der Platin-Elektrode werden die in der Salzsäure-Lösung vorliegenden Protonen zu Wasserstoff-Moleküle reduziert.



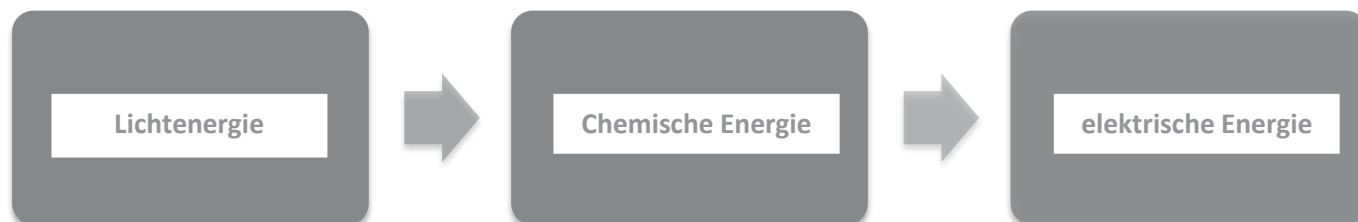
3. Formulieren Sie nun die Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Prozesse in der 2-Topfzelle.

In der Photoelektrode/KBr-Halbzelle: $\text{KBr (aq)} \rightarrow \text{Br}_2 \text{ (aq)} + 2 \text{ e}^-$

In der Gegenelektrode/HCl-Halbzelle: $2 \text{ H}^+ \text{ (aq)} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2 \text{ (aq)}$

Gesamtgleichung: $\text{KBr (aq)} + 2 \text{ H}^+ \text{ (aq)} \rightarrow \text{Br}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2 \text{ (aq)}$

4. Ergänzen Sie die Graphik mit den Energieformen, die in der 2-Topfzelle ineinander umgewandelt werden.



Zusatzaufgabe:

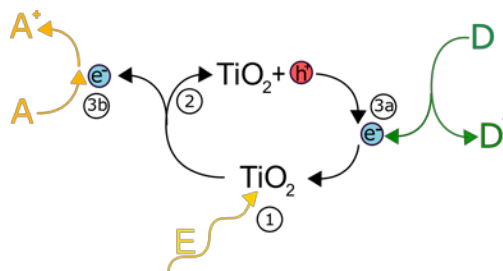
1. Stellen Sie aufgrund Ihrer Beobachtungen eine Hypothese auf, welche Funktion das Titandioxid haben könnte und für welchen Prozessschritt es relevant zu sein scheint.

Ausführliche Lösung ohne Bändermodell:

Das Titandioxid ist wie Silicium ein Halbleiter. Durch die Energie des UV-Lichts werden Elektronen angeregt und driften von den Atomrümpfen weg (1). Zurück bleiben die positiven Atomrümpfe, an denen ein Elektronendefizit vorliegt, ein sogenanntes Loch (h^+). Das heißt durch das UV-Licht sind Elektron-Loch-Paare entstanden (2).



Die Ladungen würden sich wieder ausgleichen, wenn nicht durch die Abgabe von jeweils einem Elektron durch den Elektrolyten (**D**), der Elektronendonator, die Löcher gestopft werden (3a). Die angeregten Elektronen können die Löcher nicht mehr ausgleichen und wandern so über den äußeren Stromkreis zur Gegenelektrode. Dort werden die im Elektrolyten vorliegenden Protonen (**A**) als Elektronenakzeptoren zu Wasserstoff reduziert.



Ausführliche Lösung mit Bändermodell siehe Informationstext für die photogalvanische Zelle.

2. Die Kaliumiodid-Stärke-Lösung ist ein indirekter Nachweis für das Produkt aus der Halbzelle mit der Kaliumbromid-Lösung und der Photoelektrode. Erklären Sie mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe wie dieser Nachweis erfolgt.

Durch die Kaliumiodid-Stärke-Lösung wurden Brom-Moleküle nachgewiesen. Während der Reaktion werden Bromid-Ionen zu Brom-Moleküle oxidiert, da sie mit ihren Elektronen die Löcher im Titandioxid stopfen. Dabei entstehen so geringe Mengen, dass sie nicht optisch sichtbar sind.

Die Brom-Moleküle lassen sich an mit diesem Versuch indirekt nachweisen: Die Brom-Moleküle werden von den Iodid-Ionen der Lösung zu Bromid-Ionen reduziert. Sie selbst reduzieren zu Iod-Molekülen.



Mit den entstandenen Iod-Molekülen liegt nun eine Lugol'sche Lösung vor. Mit dieser Lösung lassen sich Stärke-Moleküle nachweisen, indem sich Polyiodid-Ionen in die Helix der Stärke-Moleküle einlagern und einen dunkelblauen Komplex bilden. Der Farbumschlag ist in dem Versuch beobachtbar.

2

Photogalvanische 1-Topfzelle

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

- Photoelektrode mit Titandioxid, TiO_2 (s)
- Gegenelektrode: Rasierscherfolie oder Graphitfolie
- Dinatriumdihydrogendiethylendiamintetraacetat-Lösung, Arbeitsbezeichnung: EDTA-Lösung, EDTA (aq), $c = 0,2 \text{ mol/L}$ neutralisiert

Materialien:

- Glasküvette
- 2 Kabel
- 2 Krokodilklemmen
- 1 Multimeter
- 1 UV-Taschenlampe

Aufbau:

Bauen Sie die 1-Topf-Zelle gemeinsam gemäß Abb. 1 auf. Achten Sie darauf, dass die Elektroden sich nicht gegenseitig oder die Glaswand der Küvette berühren. Bevor Sie mit der Durchführung beginnen, treffen Sie aufgrund der Erkenntnisse aus der 2-Topfzelle eine Wahl, welche Taschenlampe sie verwenden.

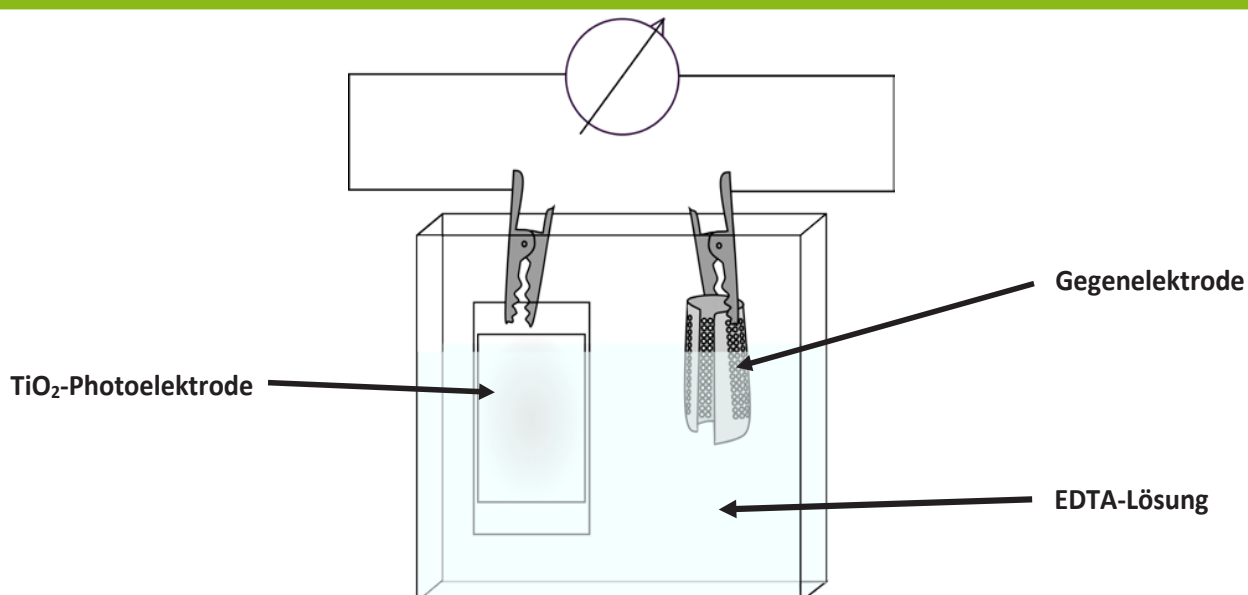


Abb.1



Durchführung:

1. Bestrahlen Sie die Photoelektrode mit der gewählten Taschenlampe aus einem Abstand von 15 cm und messen Sie die **Spannung U** [mV]. Entscheiden Sie sich hierbei, in welchen Zeit-Intervallen Sie die Zelle bestrahlen und nicht bestrahlen wollen. Sie können gerne zwei Intervalle miteinander vergleichen. Notieren Sie Ihre Beobachtungen!

2. Messen Sie anschließend die **Stromstärke I** [mA] der Zelle auf gleiche Weise und notieren Sie die Messergebnisse.



Abb. 2

Beobachtung:

1. Beobachten Sie genau, ob sichtbare Veränderungen in der Zelle erkennbar sind.

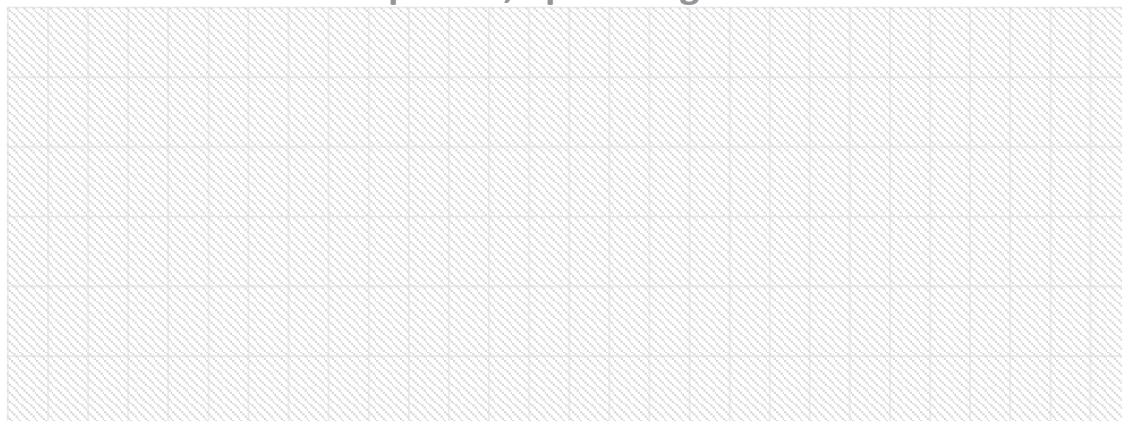
2. Notieren Sie Ihre Messwerte in der Tabelle.

Zeit (t) in s														
Spannung (U) in mV														
Stromstärke (I) in mA														

3. Legen Sie dann ein Koordinatensystem in dem hinterlegten Feld an und zeichnen Sie die Verlaufskurven der Messreihen.



Messwerte 1-Topfzelle, Spannung und Stromstärke



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



Auswertung:

1. Beschriften Sie Abb.1 mit folgenden Begriffen: Minuspol – Pluspol, Anode – Kathode. Zeichnen Sie anschließend den Fluss der Elektronen mittels Pfeilen (\rightarrow) ein.



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



An der Gegenelektrode:

Gesamtgleichung:

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



4. Begründen Sie, welche Unterschiede im Aufbau sich auf Ihre Messergebnisse ausgewirkt haben.

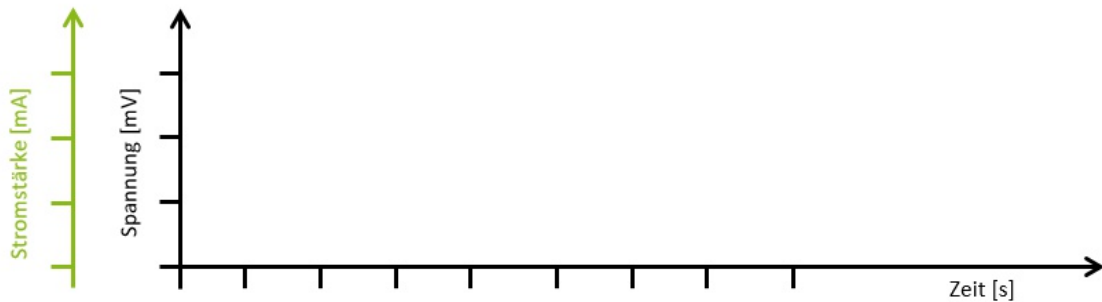


Zusatzaufgabe:

Diskutieren Sie, welche Veränderungen des Zellaufbaus der photogalvanischen Zelle höhere Spannungen und Stromstärken liefern könnten. Skizzieren Sie Ihren Vorschlag und benennen Sie wichtige Bestandteile.

Hinweise zum Anfertigen des Koordinatensystems

Wie könnten Stromstärke und Spannung in ein Koordinatensystem gezeichnet werden?



2. Formulieren Sie nun die Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Prozesse in der 1-Topfzelle.

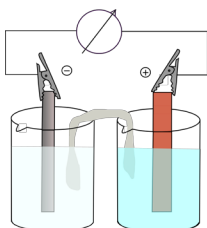
Es handelt sich um eine Redoxreaktion. Beziehen Sie Ihre Beobachtungen zur Titandioxid-Photoelektrode mit ein

Durch die ablaufenden Prozesse in der Zelle wird das EDTA irreversibel oxidiert (EDTAox) und verbleibt in der Elektrolytlösung.

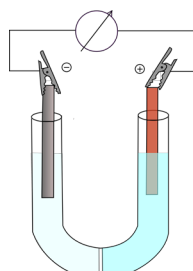
An der Rasierscherfolie findet die gleiche Reaktion wie in der 2-Topfzelle statt.

4. Begründen Sie, welche Unterschiede im Aufbau sich auf Ihre Messergebnisse ausgewirkt haben.

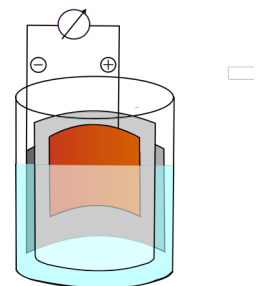
Vergleichen Sie die Aufbauten des Daniell-Elements miteinander: Von rechts nach links nimmt die Stromstärke der Zellen zu.



Daniell-Element als 2-Topfzelle



Daniell-Element als U-Rohr



Daniell-Element im Zylinder

1TZ-Beob.

1TZ-2

1TZ-Z

2 Photogalvanische 1-Topfzelle

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

- Photoelektrode mit Titandioxid, TiO_2 (s)
- Gegenelektrode: Rasierscherfolie oder Graphitfolie
- Dinatriumdihydrogendiiethylendiamintetraacetat-Lösung, Arbeitsbezeichnung: EDTA-Lösung, EDTA (aq), $c = 0,2 \text{ mol/L}$ neutralisiert

Materialien:

- Glasküvette
- 2 Kabel
- 2 Krokodilklemmen
- 1 Multimeter
- 1 UV-Taschenlampe

Aufbau:

Bauen Sie die 1-Topf-Zelle gemeinsam gemäß Abb. 1 auf. Achten Sie darauf, dass die Elektroden sich nicht gegenseitig oder die Glaswand der Küvette berühren. Bevor Sie mit der Durchführung beginnen, treffen Sie aufgrund der Erkenntnisse aus der 2-Topfzelle eine Wahl, welche Taschenlampe sie verwenden.

Hinweis für die Lehrkraft: Achten Sie darauf, dass die beiden Elektroden sich nicht berühren und es zu einem Kurzschluss kommt.

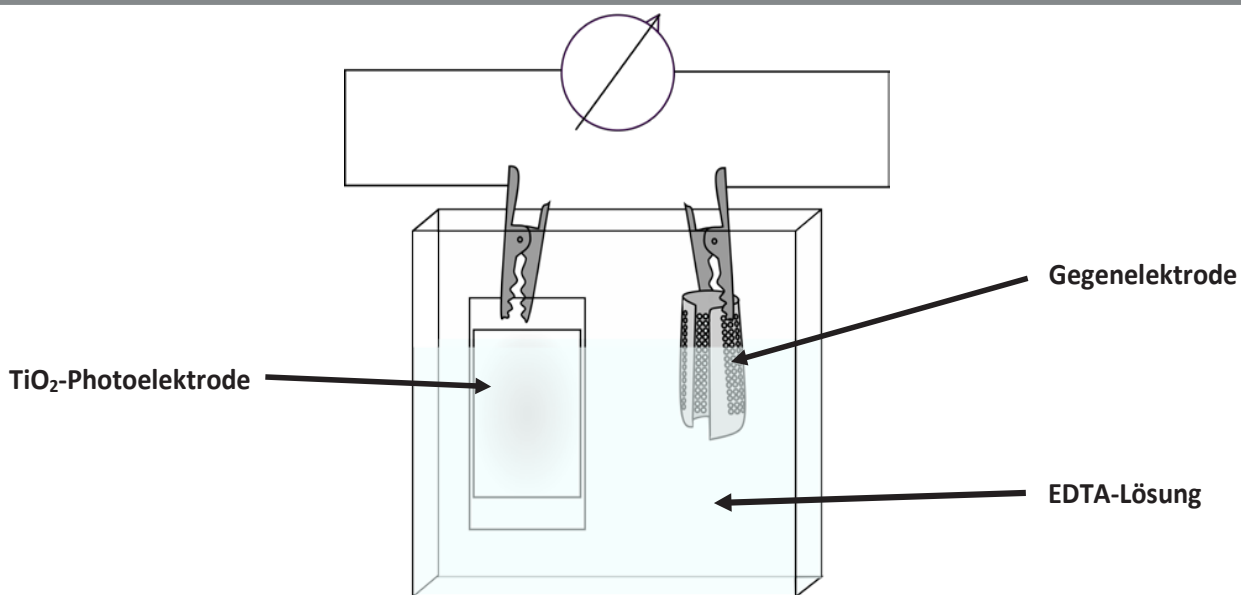


Abb.1



Durchführung:

1. Bestrahlen Sie die Photoelektrode mit der gewählten Taschenlampe aus einem Abstand von 15 cm und messen Sie die **Spannung U** [mV]. Entscheiden Sie sich hierbei, in welchen Zeit-Intervallen Sie die Zelle bestrahlen und nicht bestrahlen wollen. Sie können gerne zwei Intervalle miteinander vergleichen. Notieren Sie Ihre Beobachtungen!
2. Messen Sie anschließend die **Stromstärke I** [mA] der Zelle auf gleiche Weise und notieren Sie die Messergebnisse.



Abb. 2

Beobachtung:

1. Beobachten Sie genau, ob sich in den beiden Halbzellen etwas verändert hat.
2. Notieren Sie hier Ihre Messwerte in der Tabelle.

Zu beobachtende Spannungen sollten in einem Bereich zwischen 100mV und 700mV liegen, die Stromstärken in einem Bereich zwischen 0,4 und 1 mA.

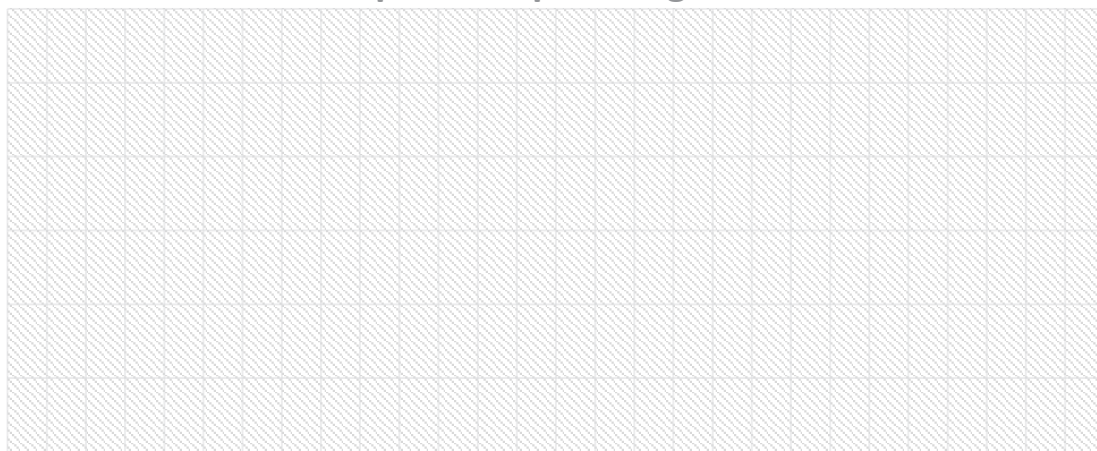
Zeit (t) in s														
Spannung (U) in mV														
Stromstärke (I) in mA														

3. Legen Sie dann ein Koordinatensystem in dem hinterlegten Feld an und zeichnen Sie die Verlaufskurven der Messreihen.

Bei vielen Multimetern, die nicht genullt werden können, liegen die Anfangswerte bereits im negativen Messbereich. In solchen Fällen sind weniger die Maximalwerte als die Differenz zwischen Minimum und Maximum entscheidend.



Messwerte 1-Topfzelle, Spannung und Stromstärke

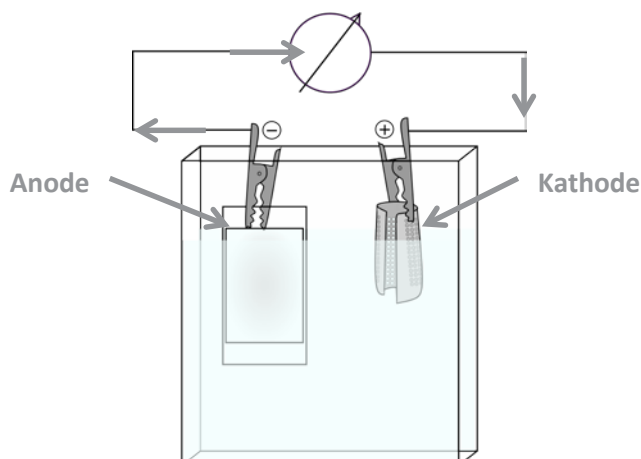


Entsorgung: Die wässrigen EDTA-Lösungen können in den Abguss gegeben werden. Die Filterpapiere werden getrocknet und in den Feststoffabfall gegeben. Die Photoelektrode und Gegenelektroden können mit dest. Wasser abgespült und erneut verwendet werden.



Auswertung:

1. Beschriften Sie Abb.1 mit folgenden Begriffen: Minuspol – Pluspol, Anode – Kathode. Zeichnen Sie anschließend den Fluss der Elektronen mittels Pfeilen (\rightarrow) ein.



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

In der Photoelektrode:



An der Platinelektrode:



Gesamtgleichung:



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

Im Gegensatz zur 2-Topfzelle besteht die 1-Topfzelle nur aus einer gemeinsamen Zelle, sodass Oxidation und Reduktion nicht räumlich wie durch eine Salzbrücke oder Diaphragma voneinander getrennt sind. Der Elektrolyt dient in diesem Fall als Elektronendonator und -akzeptor, sodass in der Zelle dennoch Reduktion und Oxidation getrennt ablaufen können.



4. Begründen Sie, welche Unterschiede im Aufbau sich auf Ihre Messergebnisse ausgewirkt haben.

Zu beobachten ist, dass die Messergebnisse der Stromstärke in der 1-Topfzelle höher waren als in der 2-Topfzelle. Das lässt sich zum einen darauf zurückführen, dass die Oberfläche der Platinelektrode in Form der Rasierscherfolie im Vergleich zum Platindraht der 2-Topfzelle vergrößert wurde. Eine vergrößerte Oberfläche ermöglicht pro Zeiteinheit eine höhere Reduktionsrate, das heißt mehr Elektronen können die Protonen zu Wasserstoffmoleküle reduzieren.

Zum anderen sind in der photogalvanischen 1-Topfzelle die beiden Elektroden, die Titandioxid-Photoelektrode und die Platin-Elektrode, in einem geringeren Abstand zueinander als in der 2-Topfzelle. Die Ionen des Elektrolyts müssen zum Ladungsausgleich geringere Wege zurücklegen. So können die chemischen Prozesse in der Zelle schneller ablaufen und mehr Elektronen den äußeren Stromkreis passieren.



Zusatzaufgabe:

Diskutieren Sie mit einem Partner, welche Veränderungen des Zellaufbaus der photogalvanischen Zelle höhere Spannungen und Stromstärken liefern könnten. Skizzieren Sie Ihren Vorschlag und benennen Sie wichtige Bestandteile.

Diese Aufgabe dient als Hinführung zur photogalvanischen Kompaktzelle. Um die Schüler bei der Planung einer kompakteren Zelle zu unterstützen, können Sie einen Materialpool einrichten, aus dem sich die Schüler passende Materialien auswählen können.

Animation: Die photogalvanische Zelle

Erkunden Sie die Bestandteile der Animation „Die photogalvanische 2-Topf- und 1-Topfzelle“. 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.

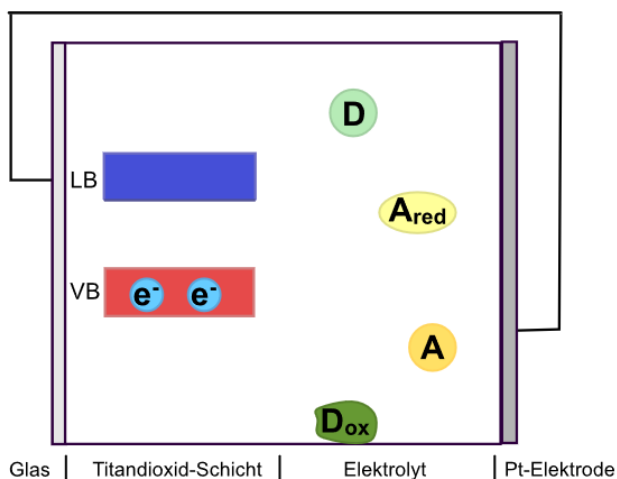
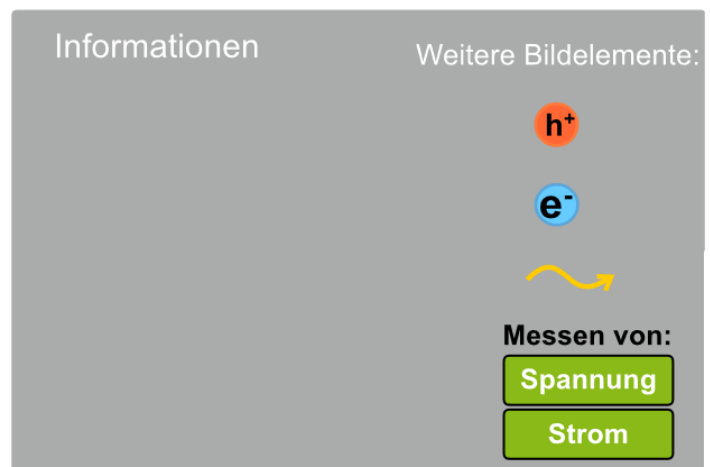


Abb. 1



- 2) Benennen Sie die Teilchen, die sich hinter den Abkürzungen D, D_{ox}, A und A_{red} 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.



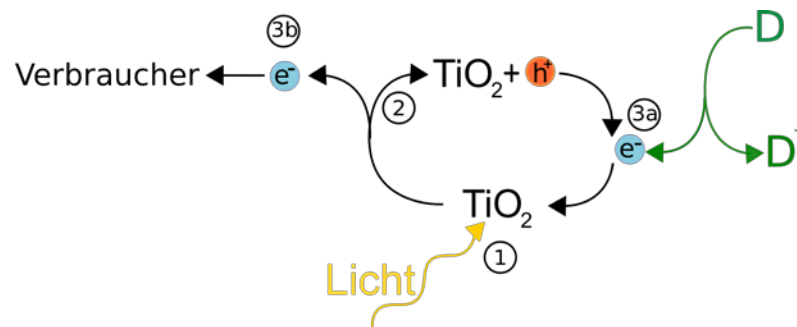
Zusatzaufgabe



- 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

Animation: Die photogalvanische Zelle

Erkunden Sie die Bestandteile der Animation „Die photogalvanische 2-Topf- und 1-Topfzelle“. 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.

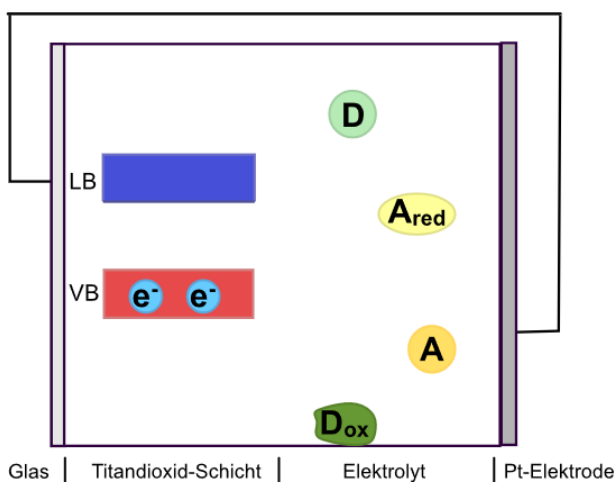
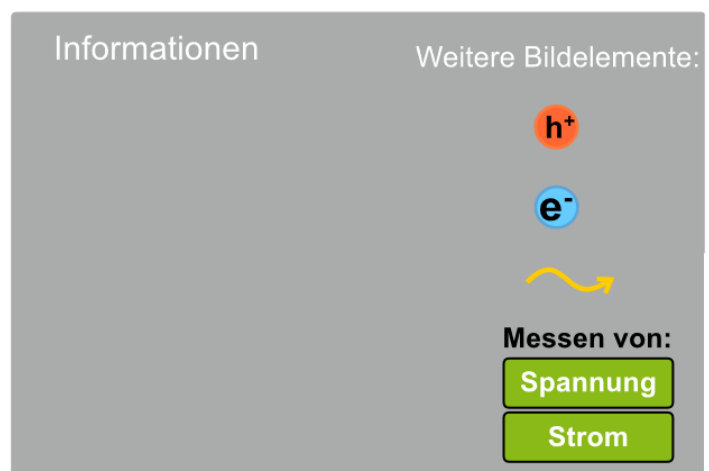


Abb. 1



- 2) Benennen Sie die Teilchen, die sich hinter den Abkürzungen D, D_{ox}, A und A_{red} in den beiden Zelltypen verbergen.

D = Elektronendonator-Teilchen, in der 2-Topfzelle: Bromid-Ionen, Br⁻ (aq), in der 1-Topfzelle: EDTA-Molekülonen

D_{ox} = oxidiertes Elektronendonator-Teilchen, in der 2-TZ: Brom-Moleküle, Br₂ (aq), in der 1-TZ: oxidierte Form der EDTA-Molekülonen, EDTA_{ox}

A = Elektronenakzeptor-Teilchen, in beiden Zellen: Protonen, H⁺ (aq)

A_{red} = reduziertes Elektronenakzeptor-Teilchen, in beiden Zellen: Wasserstoff-Moleküle, H₂ (aq)



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“.

1. Bildung von Elektron-Loch-Paaren

Durch die Bestrahlung mit UV-Licht wird im Titandioxid ein Valenzelektron aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben. Zurück bleibt ein sogenanntes „Loch“, sodass sich ein Elektron-Loch-Paar bildet.

2. Separierung der Ladungen

Im nächsten Schritt erfolgt die Separierung der Ladungen durch die Abgabe eines Elektrons vom Elektronendonator-Teilchen an das Loch. Der Elektronendonator wird dabei irreversibel oxidiert. Das Elektron, das sich noch im Leitungsband befindet, wird nun in den äußeren Stromkreis gezwungen. Mit dem Multimeter kann nun eine Spannung gemessen werden. Das Titandioxid liegt wieder regeneriert vor und durch weitere Bestrahlung kann wieder die Bildung von Elektron-Loch-Paaren initiiert werden.



- 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 der Stromquelle Elektronen anzutreiben (d. h. Elektronendruck). In einer galvanischen Zelle oder auch photogalvanischen Zelle herrscht am Minuspol ein Elektronenüberschuss. Dabei gilt je höher der Ladungsunterschied zwischen Minus- und Pluspol, desto höher ist die messbare Spannung oder der Elektronendruck. Der Elektronendruck wird in der Animation durch die Zunahme der Elektronen verdeutlicht, die zu einem messbaren Spannungsaufbau führt. Auch wenn sich Spannung und Stromstärke gegenseitig bedingen, soll hier nur der Spannungsaufbau verdeutlicht werden, sodass die Prozesse an der Gegenelektrode nicht gezeigt werden.

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.

Nachdem das im Valenzband befindliche Loch durch ein Elektron eines Elektronendonator-Teilchens ausgeglichen wurde, wird das Elektron über den Minuspol in den äußeren Stromkreis gezwungen. Über den äußeren Stromkreis gelangt es zu einem Verbraucher (Rotor), treibt diesen an und gelangt dann an den Pluspol. An der Gegenelektrode wird das Elektron durch ein Elektronenakzeptor-Teilchen aufgenommen. Der Elektronenakzeptor wird irreversibel reduziert. Da Elektronendonator und Elektronenakzeptor irreversible chemische Reaktionen eingehen, wird das Elektrolyt im Laufe des Betriebs der Zelle verbraucht.



Zusatzaufgabe



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

Für eine bessere Übersichtlichkeit erfolgt die Auflistung von Vor- und Nachteilen in einer Tabelle.

Vorteile	Nachteile
Die Prozesse und die Teilchen in der Zelle sind bewegt dargestellt.	Die gezeigten Teilchen müssen auf eine sehr kleine Anzahl reduziert werden.
Die Prozesse sind auf die wesentlichen Komponenten reduziert und vereinfacht dargestellt.	Die Größen- und Farbendarstellung entspricht nicht der Realität.
Die Animation kann gestoppt und mehrfach wiederholt werden.	Mehrere Ebenen überlappen sich: Die Teilchenebene mit dem Bändermodell, der Beschreibung energetischer Zustände in einem Halbleiter.
Die Messung der Spannung und Stromstärke können getrennt voneinander betrachtet werden.	Stromstärke und Spannung hängen physikalisch direkt miteinander zusammen.
Die Zelle wurde auf die wichtigsten Elemente reduziert, sodass die Darstellung übersichtlich bleibt.	Der Zellenaufbau ist nicht maßstabsgerecht.
Die Elektronenübergänge sowie Elektronendonator/-akzeptor werden in Bewegung gezeigt.	Die oxidierten oder reduzierten Teilchen werden als Elektronenschlamm gezeigt, obwohl sie gelöst vorliegen.
Die energetischen Zustände werden mit der Teilchenebene verbunden, um die Zusammenhänge zu verdeutlichen.	
Die Spannung wird als Elektronendruck und die Stromstärke wird als Elektronenfluss dargestellt, um die Unterschiede zwischen den beiden Größen zu veranschaulichen.	
Der Verbrauch des Elektrolyts und die dadurch resultierende Endlichkeit des Kreislaufs wird durch das Ende der Animation verdeutlicht.	
Für das menschliche Auge unsichtbare Vorgänge werden sichtbar gemacht.	



Leitfaden: Wie plane ich einen Versuch?

1.) Fragestellung

Entwickeln Sie zu dem Thema „Alternative Solarzellen mit Titandioxid“ eine Fragestellung, die durch einen passenden Versuch beziehungsweise durch eine Versuchsreihe überprüft werden kann.

2.) Hypothesenbildung

Formulieren Sie eine zu der Fragestellung entsprechende Hypothese. Diese darf nicht widersprüchlich sein und muss sich überprüfen sowie widerlegen lassen.

3.) Vorüberlegungen zur Vorbereitung

Treffen Sie mit Hilfe der folgenden Fragen Vorüberlegungen für die Versuchsdurchführung:

- Was wollen wir messen?
- Welche Messgeräte benötigen wir dafür?
- Wie muss der Aufbau für den Versuch aussehen?
- Unter welchen Bedingungen müssen die Versuche durchgeführt werden?

Denken Sie daran, dass pro Experiment nur eine Variable überprüft werden kann. Die anderen Variablen müssen in der Durchführung konstant gehalten werden.

4.) Recherche zur Versuchsdurchführung

Recherchieren Sie wichtige Aspekte für Ihr Experiment (z. B. Sicherheitshinweise, Chemikalien/Materialien, Entsorgung etc.).

5.) Vorbereitung der Versuchsdurchführung

Zur weiteren Vorbereitung fertigen Sie folgende Materialien an:

- Sicherheitsvorschriften
- Versuchsskizze
- Chemikalien- und Materialliste
- Zeitplan
- Beschreibung der Durchführung
- Vorbereitung des Messprotokolls




3

Photogalvanische Kompaktzelle

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

- Photoelektrode mit Titandioxid, TiO_2 (s)
- Gegenelektrode: zwei 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
- 2 UV-Taschenlampen
- 1 Taschenlampe mit mehreren Lichtfarben
- Schere

Aufbau – Planung des Versuchs:

Die photogalvanische Kompaktzelle ist eine „Sandwich“-Variante der bereits bekannten photogalvanischen 1-Topfzelle.

1. Überlegen Sie sich im Vorfeld und mit Bezug auf die oben aufgeführten Chemikalien und Materialien, wie die 1-Topfzelle als „Sandwich“-Variante aussehen könnte.
2. Bauen Sie mit den vorhandenen Materialien eine Kompaktzelle zusammen.
3. Beantworten Sie in der Gruppe zunächst folgende Fragen:



- Welche Materialien agieren als Kathode/Anode?
- Wie müssen die Kabel angeschlossen sein, damit die entstehende elektrische Energie gemessen werden kann?

Schließen Sie dann die Zelle mit Krokodilklemmen über zwei Kabel an ein Multimeter an.

4. Skizzieren Sie ihren Versuchsaufbau und beschriften Sie ihn.



Durchführung – Messungen mit der Kompaktzelle:

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

Notizen zur Durchführung des Versuchs

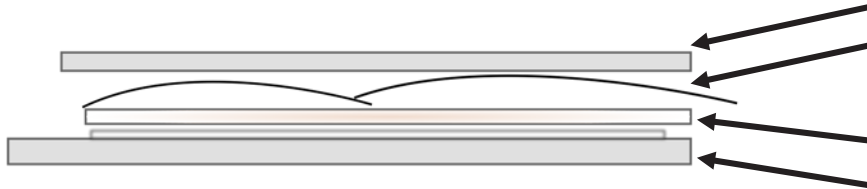
Beobachtung:

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



Auswertung:

1. Beschriften Sie die Bestandteile der photogalvanischen Kompaktzelle sowie Plus- und Minuspol und markieren Sie, wo die Krokodilklemmen befestigt werden.



2. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen (Oxidation/Reduktion/Gesamtgleichung) für den Stoffumsatz in der Zelle auf. Verwenden Sie dafür die bereits bekannte Abkürzung EDTA.

3. Beschreiben Sie unter Verwendung der Fachsprache, welche Prozesse im Halbleiter und in der Elektrolyt-Lösung ablaufen.

4. Abb. 1 zeigt die Sonneneinstrahlung auf die Erdoberfläche. Diskutieren Sie mit Hilfe Ihrer Versuchsergebnisse und mit Abb. 1, warum die photogalvanische Kompaktzelle nicht mit einer herkömmlichen Solarzelle konkurrieren kann.

Intensität der Sonnenstrahlung

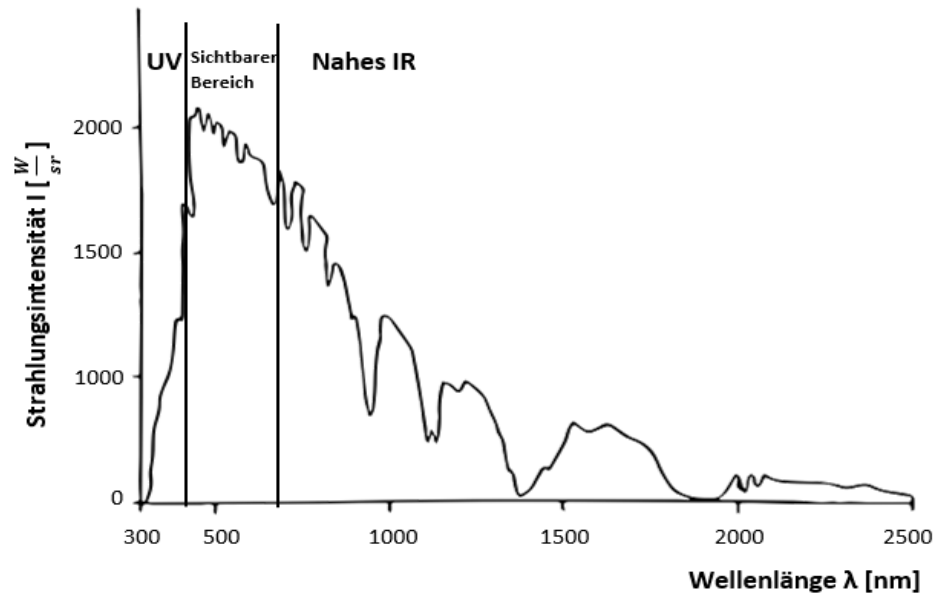


Abb. 1

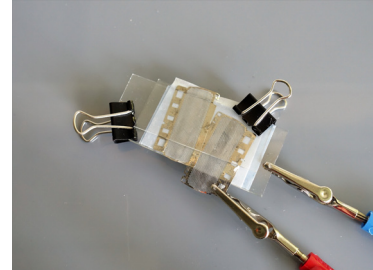


Zusatzaufgabe:

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.

Hinweise zum Aufbau der photogalvanischen Kompaktzelle

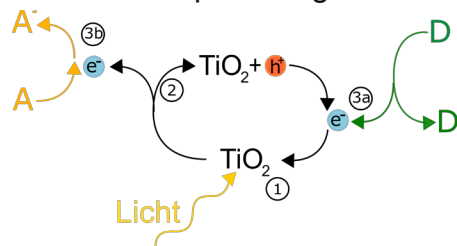
- Die beiden Rasierscherfolien müssen sich überlappen.
- Der Objektträger wird so aufgelegt, dass an der Photoelektrode noch Platz ist, um ein Kabel anzuschließen.
- Die Kabel werden folgendermaßen angeschlossen:



Anschlüsse an der Kompaktzelle

2. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen (Oxidation/Reduktion/Gesamtgleichung) für den Stoffumsatz in der Zelle auf. Verwenden Sie dafür die bereits bekannte Abkürzung EDTA.

Beziehen Sie sich auf folgende Abbildung und überlegen Sie, welche Teilchen als Elektronendonatoren, welche als -akzeptoren agieren.



Stoffumsatz in der photogalvanischen Zelle

KomZ-Aufbau

KomZ-2




3

Photogalvanische Kompaktzelle

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

- Photoelektrode mit Titandioxid, TiO_2 (s)
- Gegenelektrode: zwei Rasierscherfolien oder Graphitfolie
- Dinatriumdihydrogendiethylendiamintetraacetat-Lösung, Arbeitsbezeichnung: EDTA-Lösung, EDTA (aq),
c = 0,5 mol/L neutralisiert,  2

Materialien:

- 1 Flachglas
- 1 Filterpapier
- 1 Tropfpipette
- 2 Foldbackklammern
- 2 Kabel
- 2 Krokodilklemmen
- 1 Multimeter
- 1 empfindlicher Motor
- 2 UV-Taschenlampen
- 1 Taschenlampe mit mehreren Lichtfarben
- Schere

Aufbau – Planung des Versuchs:

Die photogalvanische Kompaktzelle ist eine „Sandwich“-Variante der bereits bekannten photogalvanischen 1-Topfzelle.

1. Überlegen Sie sich im Vorfeld und mit Bezug auf die oben aufgeführten Chemikalien und Materialien, wie die 1-Topfzelle als „Sandwich“-Variante aussehen könnte.
2. Bauen Sie mit den vorhandenen Materialien eine Kompaktzelle zusammen.
3. Beantworten Sie in der Gruppe zunächst folgende Fragen:



- Welche Materialien agieren als Kathode/Anode?
- Wie müssen die Kabel angeschlossen sein, damit die entstehende elektrische Energie gemessen werden kann?

Schließen Sie dann die Zelle mit Krokodilklemmen über zwei Kabel an ein Multimeter an.

4. Skizzieren Sie ihren Versuchsaufbau und beschriften Sie ihn.

Hinweise für die Lehrkraft:

Wichtig beim Aufbau der Zelle ist, dass kein Kontakt zwischen Gegenelektrode und Photoelektrode entsteht. Sonst kommt es zu einem Kurzschluss der Zelle und es ist keine Spannung/Stromstärke messbar.



Durchführung – Messungen mit der Kompaktzelle:

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

Notizen zur Durchführung des Versuchs

Hinweise für Lehrkräfte:

Sollte der Motor nicht auf Anhieb laufen, kann ein Trick angewendet werden: Der Motor wird nur mit einer Krokodilklemme angeklemmt. Dann wird durch weiteres Belichten im Stromkreis ein Elektronenstau provoziert. Nach weiterem Belichten wird dann die Krokodilklemme mit dem Motor verbunden.

Sollte der Motor trotzdem nicht laufen, sollte die Zelle nochmal neu zusammengebaut werden und das Filterpapier mit weiteren Tropfen von EDTA-Lösung benetzt werden. Die Elektrolytlösung trocknet schnell aus.

Wie auch beim Daniell-Element gilt: Je größer die Gegenelektrode ist, desto höhere Stromspannungen lassen sich erzielen.

Beobachtung:

Hinweise für Lehrkräfte:

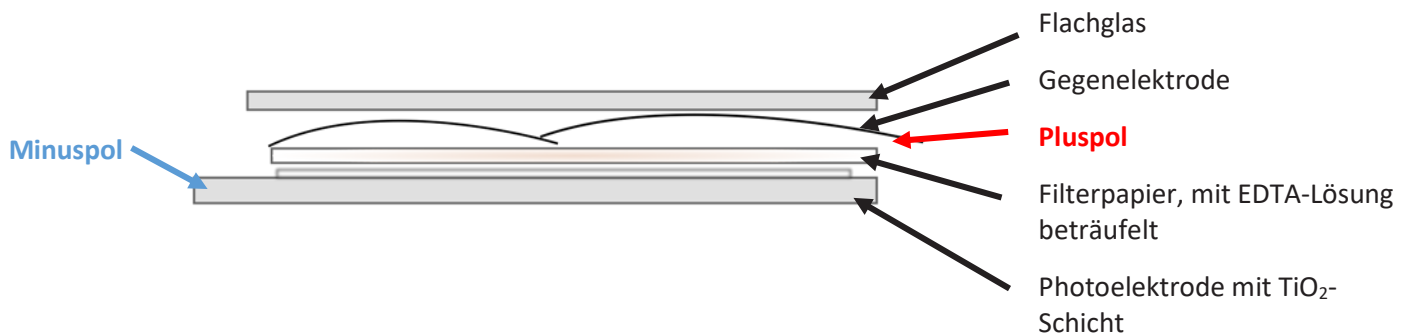
Im Aufbau der Kompaktzelle können Spannungen im Bereich von 600mV und 1000mV sowie Stromstärken im Bereich von 0,4mA bis 1,2mA gemessen werden.

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.

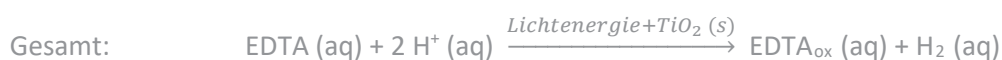
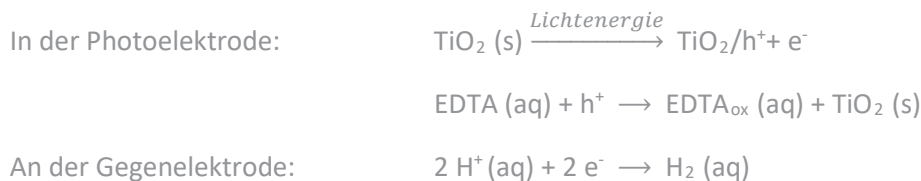


Auswertung:

1. Beschriften Sie die Bestandteile der photogalvanischen Kompaktzelle sowie Plus- und Minuspol und markieren Sie, wo die Krokodilklemmen befestigt werden.



2. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen (Oxidation/Reduktion/Gesamtgleichung) für die Abläufe in der Zelle auf. Verwenden Sie dafür die bereits bekannte Abkürzung EDTA.



3. Welche chemischen Prozesse laufen im Halbleiter und in der Elektrolyt-Lösung ab? Beschreiben Sie die Schritte unter Verwendung der Fachsprache.

- Durch die Energie des UV-Lichts werden im Titandioxid-Kristall Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angehoben. Zurück bleibt jeweils ein Elektronendefizit, ein „Loch“.
- Dieses Loch wird durch einen Elektronendonator, hier die EDTA-Lösung, durch Abgabe eines Elektrons ausgeglichen. Das „EDTA“ liegt nun in seiner oxidierten Form vor und ist unbrauchbar.
- Die Elektronen im Leitungsband des Titandioxids gelangen über den äußeren Stromkreis zu einem Verbraucher und dann zur Gegenelektrode, die Platin-Scherfolie. Der Halbleiter Titandioxid liegt nun wieder unverändert vor.

- An der Platin-Gegenelektrode werden die Elektronen durch Elektronenakzeptoren aufgenommen. Es werden jeweils zwei Protonen durch zwei Elektronen zu elementaren Wasserstoff-Molekülen reduziert.
4. Abb. 1 zeigt die Sonneneinstrahlung auf die Erdoberfläche. Diskutieren Sie mit Hilfe Ihrer Versuchsergebnisse und mit Abb. 1, warum die photogalvanische Kompaktzelle nicht mit einer herkömmlichen Solarzelle konkurrieren kann.

Intensität der Sonnenstrahlung

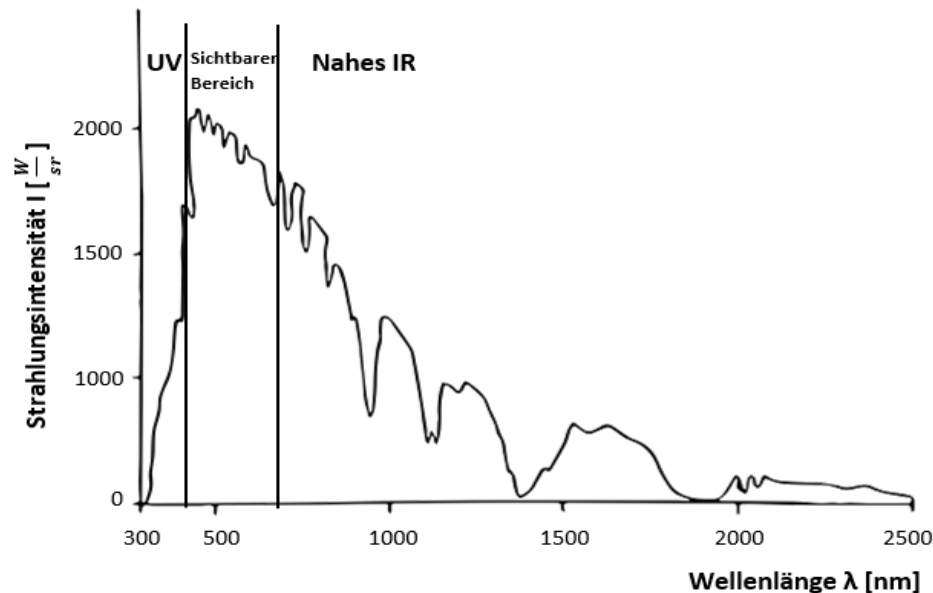


Abb.1

In Abbildung 1 ist die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung gegen die Strahlungsintensität der Sonneneinstrahlung auf die Erde aufgetragen. Die höchste Strahlungsintensität liegt im Bereich des sichtbaren Lichts und im nahen Infrarotbereich. Dagegen ist die Strahlungsintensität im Bereich der UV-Strahlung nur halb so hoch wie im sichtbaren Licht. Nur die Energie der UV-Strahlung reicht energetisch aus, um die Bandlücke des Halbleiters Titandioxid zu überwinden. Silicium dagegen besitzt eine geringere Bandlücke und Solarzellen aus diesem Halbleiter können den ganzen Bereich des sichtbaren Lichts nutzen. Aus diesem Grund wird die photogalvanische Kompaktzelle aus Titandioxid nicht mit den Solarzellen aus Silicium konkurrieren können.



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.

Bei der Grätzel-Zelle handelt es sich um eine Farbstoffzelle, auch DSSC (dye-sensitized solar cell) abgekürzt. Zentrale Bauelemente sind identisch zur photogalvanischen Kompaktzelle: ein leitfähiges Glas mit Titandioxid als Halbleiter, ein Elektrolyt (das Redoxsystem I^-/I_3^-) und eine Gegenelektrode wie Platin oder Graphit. Ein neues entscheidendes Element ist der Einsatz eines Farbstoffs, der als weitere Schicht auf der Titandioxid-Schicht haftet. Der Farbstoff hat die Funktion einer „Antenne“. In der Grätzel-Zelle absorbiert nicht das Titandioxid das einfallende Licht, sondern der Farbstoff. Dieser gibt die angeregten Elektronen an das Leitungsband des Titandioxids weiter. Aus diesem Grund kann die Grätzel-Zelle bereits niedrigere Energie des sichtbaren Lichts in elektrische Energie umwandeln.



BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL

Baustein 3

Mit Früchten zum elektrischen Strom

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde



Baustein 3 – Mit Früchten zum elektrischen Strom

Lernschritte der Schüler*innen:

1. Titandioxid ist ein Halbleiter und kann durch nur UV-Licht angeregt werden.
2. Organische Farbstoff-Moleküle können als Photosensibilisatoren, wie „Lichtantennen“, für das Titandioxid agieren.
3. Im Gegensatz zu den photogalvanischen Zellen wird nicht das Titandioxid, sondern der Farbstoff angeregt. Durch den Übergang vom HBE ins NUE bilden sich ebenfalls Elektron-Loch-Paare im Farbstoff aus. Elektronen werden vom NUE des Farbstoffs in das Leitungsband des Titandioxids transferiert.
4. Eine Anregung kann nun auch mit dem sichtbaren Bereich des Sonnenlichts erfolgen. So nähert sich der Zellaufbau einer kommerziellen Nutzung an.

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



Ansetzen der Farbstofflösungen

Sicherheitshinweise:



1. Himbeersaft-Lösung:

Chemikalien:

- Tiefgefrorene Himbeeren
- Dest. Wasser, H₂O (l)

Materialien:

- Luftdichtes Gefäß, z.B. Schraubdeckelglas
- eventuell Heizplatte

Durchführung:

1. Wiegen Sie ca. 50g gefrorene Himbeeren ab und warten Sie, bis die Himbeeren angetaut sind oder erhitzen Sie diese vorsichtig.
2. Zerdrücken Sie die Himbeeren mit einem Glasstab und geben Sie 100mL destilliertes Wasser dazu.
3. Nach einigen Minuten sinken die Sedimente ab und die Himbeersaft-Lösung kann abdekantiert werden.
4. Bewahren Sie die Himbeersaft-Lösung in kleineren Portionen im Gefrierschrank auf. Bei erneuter Verwendung können diese in kurzer Zeit aufgetaut werden.

Hinweis: Der beschriebene Ansatz eignet sich für 2 Klassen à 30 Personen. Die Lösung kann für mehrere Photoelektroden verwendet werden. Die Haltbarkeit der Lösung wird durch Zugabe einiger Tropfen verdünnter Salzsäure erhöht.

2. Crocin-Lösung:

Chemikalien:

- Crocin, Farbstoff des Safrans (muss im Kühlschrank aufbewahrt werden)
- Dest. Wasser, H₂O (l)

Materialien:

- Luftdichtes Gefäß, z.B. Schraubdeckelglas

Durchführung:

1. Wiegen Sie 0,2g Crocin ab.
2. Geben Sie 80mL destilliertes Wasser dazu und rühren Sie bis, sich das Crocin vollständig gelöst hat.





- Die Lösung sollte in einem luftdichten Gefäß oder mit Parafilm umwickelt gekühlt im Dunkeln aufbewahrt werden. So verpackt ist die Lösung mindestens drei Monate haltbar.

Hinweis: Dieser Ansatz dient als Klassenansatz, wobei nach dem Sensibilisieren die Lösungen für den nächsten Durchlauf wiederverwendet werden können. Empfohlen wird, den Reinstoff Crocin der Firma Sigma Aldrich 15,46€/g zu kaufen, da Safran als Naturstoff nicht ergiebig und teuer ist.

3. Spinat-Lösung:

Chemikalien:

- Tiefkühl-Blattspinat

- Aceton, C_3H_6O (l)  

Materialien:

- Luftdichtes Gefäß, z. B. Schraubdeckelglas
- eventuell Heizplatte

Durchführung:



- Wiegen Sie ca. 50g gefrorenen Spinat ab und warten Sie, bis er angetaut ist oder erhitzen Sie ihn vorsichtig.
- Zerdrücken Sie den Spinat mit einem Glasstab und geben Sie 100mL Aceton dazu. Lassen Sie den Spinat mit dem Aceton 10 Minuten ziehen.
- Die Spinat-Lösung kann anschließend abdekantiert werden.

Bewahren Sie die Spinat-Lösung in kleineren Portionen in einem geschlossenen Gefäß im Kühlschrank auf.

4. Spirulina-Lösung:

Chemikalien:

- Spirulina-Tablette

- Aceton, C_3H_6O (l)  

Materialien:

- Luftdichtes Gefäß, z. B. Schraubdeckelglas
- Heizplatte

Durchführung:

- Wiegen Sie ca. 8g Spirulina-Tabletten ab und mörsern Sie diese zu einem Pulver.
- Geben Sie 100mL Aceton dazu und bringen Sie die Lösung für 15 Minuten zum Sieden. Hier empfiehlt es sich, einen Erlenmeyerkolben zu verwenden und diesen mit einem Uhrglas abzudecken.

Bewahren Sie die Spirulina-Lösung in einem geschlossenen Gefäß im Kühlschrank auf.




4

Photosensibilisierte Kompaktzelle

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

- Photoelektrode mit Titandioxid, TiO_2 (s)
- Gegenelektrode: zwei Rasierscherfolien oder Graphitfolie
- Dinatriumdihydrogendiethylendiamintetraacetat-Lösung, Arbeitsbezeichnung: EDTA-Lösung, EDTA (aq), $c = 0,5 \text{ mol/L}$ neutralisiert  2
- Farbstoff-Lösungen (z.B. Himbeersaft, Crocin-Lösung)

Materialien:

- 1 Flachglas
- 1 Filterpapier
- 1 Tropfpipette
- 2 Foldbackklammern
- 2 Kabel
- 2 Krokodilklemmen
- 1 Multimeter
- 1 empfindlicher Motor
- 1 Taschenlampe (sichtbares Licht mit mehreren Lichtfarben)
- Fön
- Petrischale
- Pinzette
- Schere

Zeichnen Sie hier den Aufbau Ihrer Zelle.



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 (Kaltluftstufe). Notieren Sie Ihre Beobachtungen vor und nach dem Trocknen der Photoelektrode.
2. Bauen Sie die sensibilisierte Kompaktzelle wie die photogalvanische Kompaktzelle aus Versuch 3 zusammen.



Planen Sie gemeinsam die Durchführung und verwenden Sie verschiedene Lichtfarben. Beobachten Sie nach längerer Laufzeit, ob Sie Veränderungen an der Photoelektrode erkennen können.

Notizen für die Durchführung des Versuchs

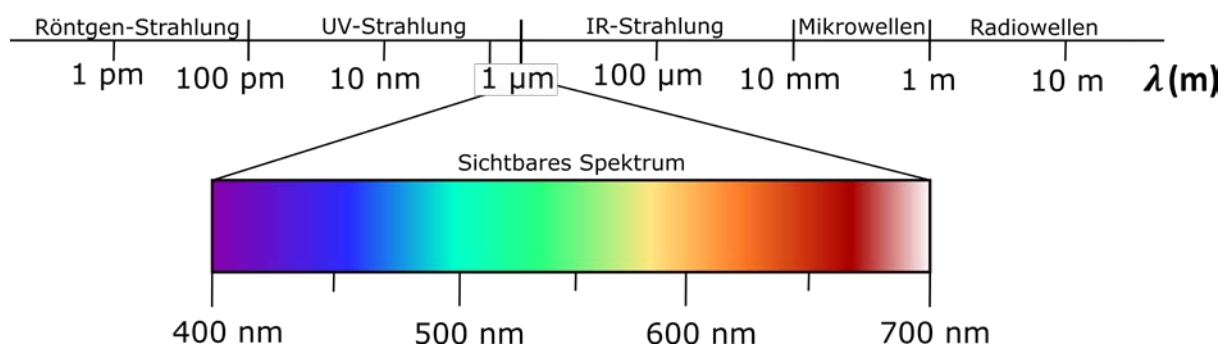
Beobachtung:

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. Die Farbstofflösungen können ebenso in den Abguss gegeben werden.



Auswertung:

1. Erklären Sie, warum die Farbstoffe als „Photosensibilisatoren“ bezeichnet werden.
2. Begründen Sie mit Hilfe des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung, dass Sie mit den verschiedenen Lichtfarben unterschiedliche Messergebnisse erzielt haben.

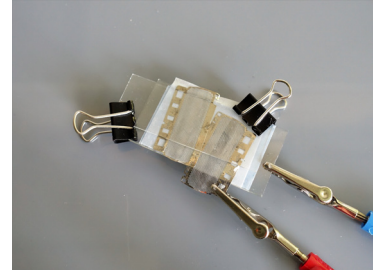


Zusatzaufgabe:

Diskutieren Sie die Vor- und Nachteile der photosensibilisierten Zelle als alternative Solarzelle.

Hinweise zum Aufbau der photosensibilisierten Kompaktzelle

- Die beiden Rasierscherfolien müssen sich überlappen.
- Der Objektträger wird so aufgelegt, dass an der Photoelektrode noch Platz ist, um ein Kabel anzuschließen.
- Die Kabel werden folgendermaßen angeschlossen:



Anschlüsse an der Kompaktzelle

Zusatzaufgabe: Diskutieren Sie die Vor- und Nachteile der sensibilisierten Zelle.

Welche Vorteile ergeben sich aus den verwendeten Materialien?

Welche Beobachtungen konnten Sie nach einer längeren Laufzeit der Zelle machen?

- 1) Veränderungen im Farbstoff?
- 2) Veränderungen im Elektrolyt?
- 3) Erhaltene Messwerte?

SZ-Aufbau

SZ-Z




4 Photosensibilisierte Kompaktzelle

Sicherheitshinweise:

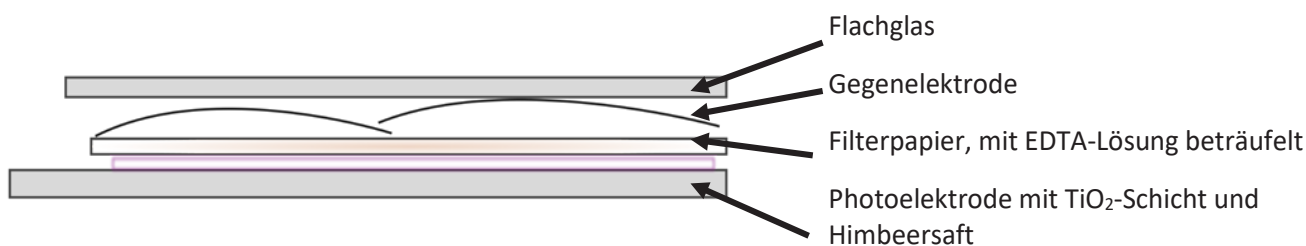


Chemikalien:

- Photoelektrode mit Titandioxid, TiO_2 (s)
- Gegenelektrode: zwei Rasierscherfolien oder Graphitfolie
- Dinatriumdihydrogendiiethylendiamintetraacetat-Lösung, Arbeitsbezeichnung: EDTA-Lösung, EDTA (aq), $c = 0,5 \text{ mol/L}$ neutralisiert,  ₂
- Farbstoff-Lösungen (z.B. Himbeersaft, Crocin-Lösung)

Materialien:

- 1 Flachglas
- 1 Filterpapier
- 1 Tropfpipette
- 2 Foldbackklammern
- 2 Kabel
- 2 Krokodilklemmen
- 1 Multimeter
- 1 empfindlicher Motor
- 1 Taschenlampe (sichtbares Licht mit mehreren Lichtfarben)
- Fön
- Petrischale
- Pinzette
- Schere



Zeichnen Sie hier den Aufbau Ihrer Zelle.

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 (Kaltluftstufe). Notieren Sie Ihre Beobachtungen vor und nach dem Trocknen der Photoelektrode.



2. Bauen Sie die sensibilisierte Kompaktzelle wie die photogalvanische Kompaktzelle aus Versuch 3 zusammen.

Durchführung:

Planen Sie gemeinsam die Durchführung und verwenden Sie verschiedene Lichtfarben. Beobachten Sie nach längerer Laufzeit, ob Sie Veränderungen an der Photoelektrode erkennen können.

Notizen für die Durchführung des Versuchs

Beobachtung:

Im Aufbau der Kompaktzelle können je nach Farbstoff mit blauem Licht Spannungen im Bereich von 100mV bis 400mV gemessen werden.

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. Die Farbstofflösungen können ebenso in den Abguss gegeben werden.

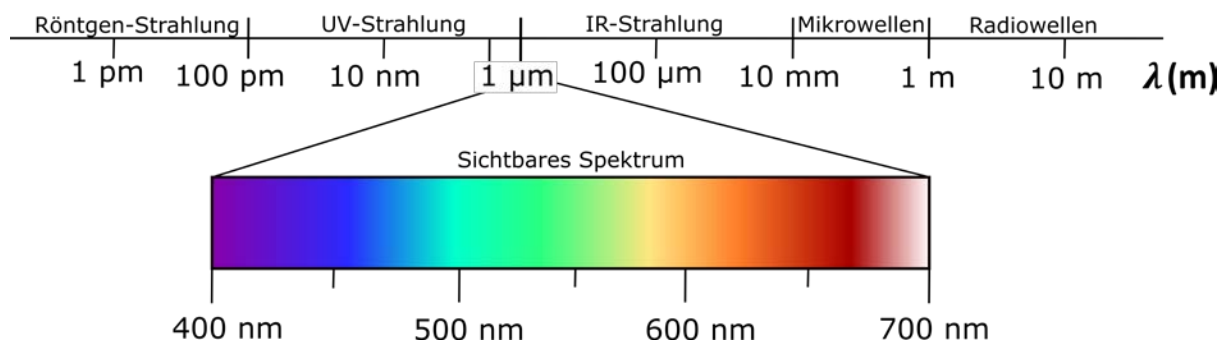


Auswertung:

1. Erklären Sie, warum die Farbstoffe als „Photosensibilisatoren“ bezeichnet werden.

Die Farbstoffe können deswegen als Photosensibilisatoren bezeichnet werden, weil durch sie die Titandioxidschicht für sichtbares Licht sensibilisiert, also empfänglich gemacht wurde. Im Gegensatz zu der photogalvanischen Kompaktzelle, die nur durch UV-Licht betrieben werden konnte, reicht bei der photosensibilisierten Zelle das energetisch niedrigere sichtbare Licht aus. Die Farbstoffmoleküle, die sichtlich fest auf der Titandioxidoberfläche gebunden sind, dienen als „Antennen“ für das sichtbare Licht und übertragen die absorbierte Energie an den Halbleiter Titandioxid.

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



Das elektromagnetische Spektrum gibt Aufschluss darüber, welche Wellenlängenbereiche die verschiedenen Strahlungsarten umfassen. Dabei gilt, je niedriger die Wellenlänge, desto höher ist die Energie der Strahlung. Dementsprechend ist das blaue Licht, da am nächsten zur UV-Strahlung, das energiereichste Licht aus dem sichtbaren Spektrum, sodass mit ihm die höchste Leistung der photosensibilisierten Zelle erzielt werden kann. Rotes Licht dagegen ist energetisch deutlich schwächer, sodass nur geringe Spannungen und Stromstärken erzielt werden können.



Zusatzaufgabe:

Diskutieren Sie die Vor- und Nachteile der photosensibilisierten Kompaktzelle als alternative Solarzelle.



Vorteile	Nachteile
Die photosensibilisierte Zelle besteht aus kostengünstigen Materialien.	Die photosensibilisierte Zelle ist mit einer Salzlösung als Elektrolyt aufgebaut. Das leichtflüchtige Lösemittel trocknet zunehmend aus.
Ungiftige Naturstoffe können für den Aufbau der Zelle verwandt werden.	Das Elektrolyt wird durch die ablaufenden chemischen Prozesse irreversibel verbraucht.
	Der Farbstoff wird durch die Einwirkung des Lichts zerstört und die Zelle ist letztlich nicht mehr sensibilisiert.
	Die gemessenen Stromstärken und Spannungen zeigen, dass die Zellen nur eine geringe Leistung erreichen können ($P=U \cdot I$).

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.

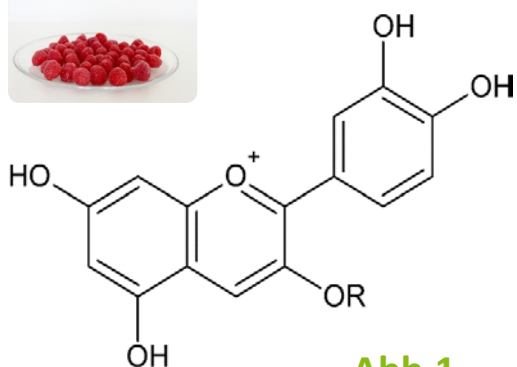


Abb.1

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 π -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.

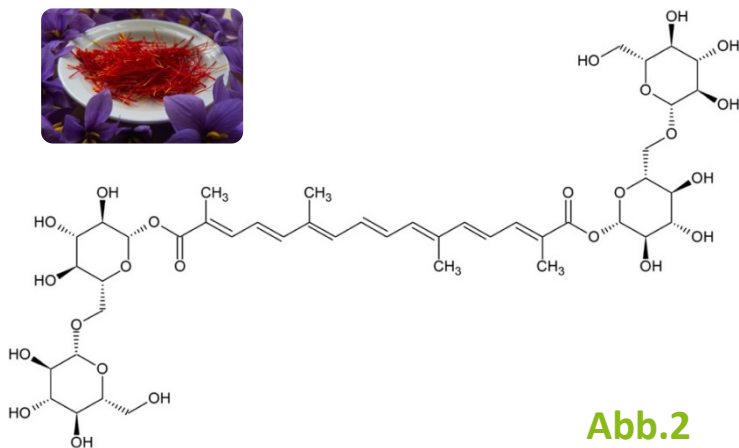


Abb.2

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-

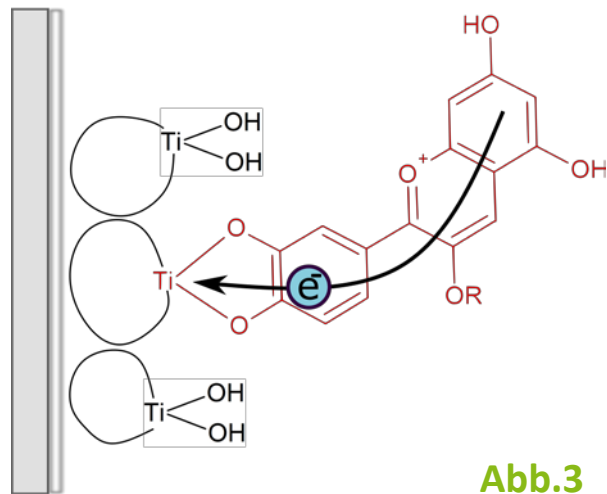


Abb.3

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.

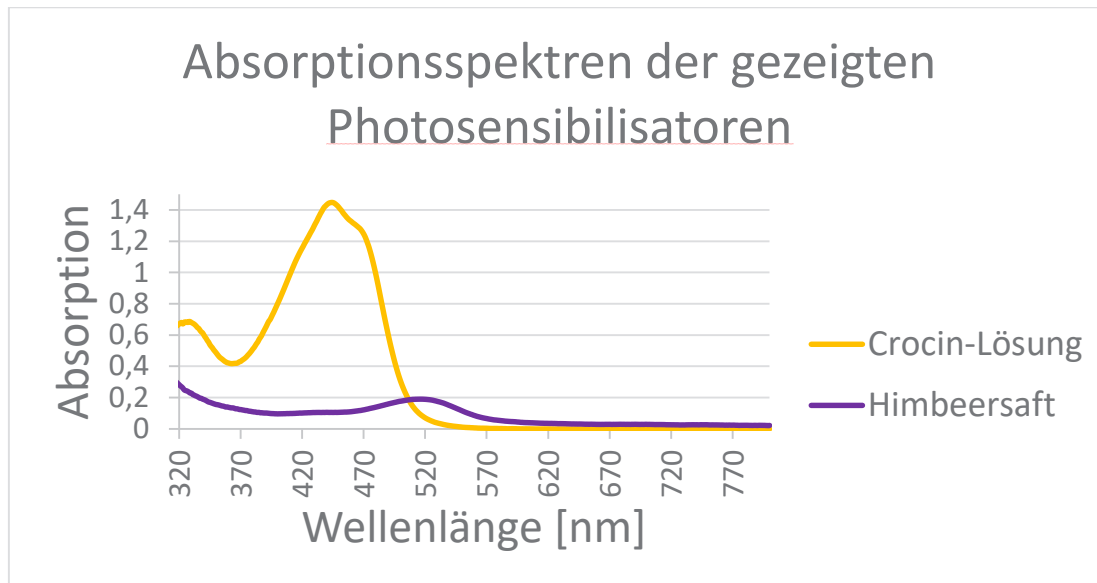


Abb.4



Zusatzaufgabe:

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

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.

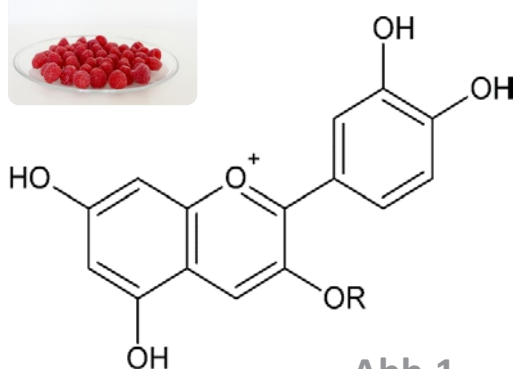


Abb.1

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 π -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

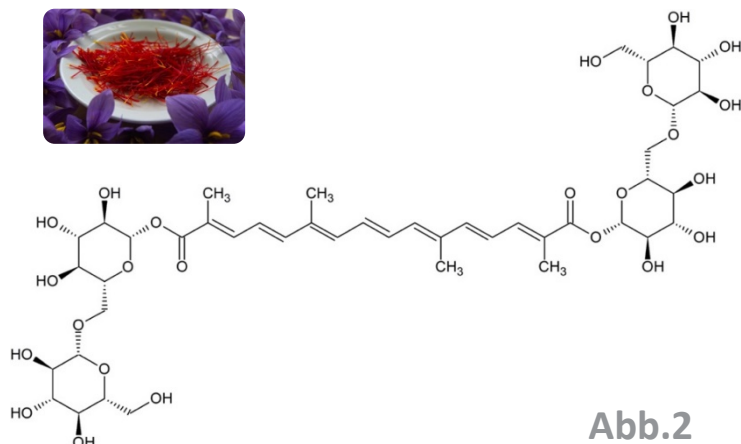


Abb.2

beim Cyanidin-Moleküle liegen einige benachbarten Hydroxy-Gruppen vor.

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-

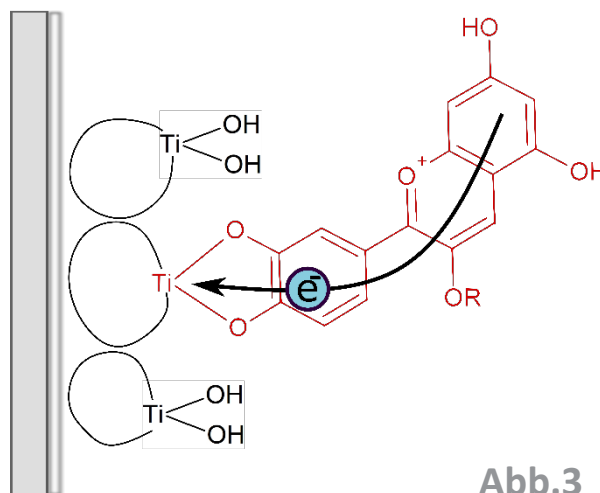


Abb.3

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).

Die Hydroxy-Gruppen der Molekül-Gerüste sorgen für eine Wasserlöslichkeit. Da die Hydroxy-Gruppen polare funktionelle Gruppen sind, können sie Wasserstoffbrückenbindungen zu umgebenden Wasser-Molekülen aufbauen. Die Wasser-Moleküle bilden eine Hydrat-Hülle um das Farbstoff-Molekül und es geht in Lösung.

- 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.

Hinweis für Lehrkräfte: Die unterschiedlichen Intensitäten der Farbstofflösungen sind in den verschiedenen Konzentrationen der Lösungen begründet. Insbesondere die Konzentration einer Himbeer- oder Spinat-Lösung lässt sich kaum quantifizieren.

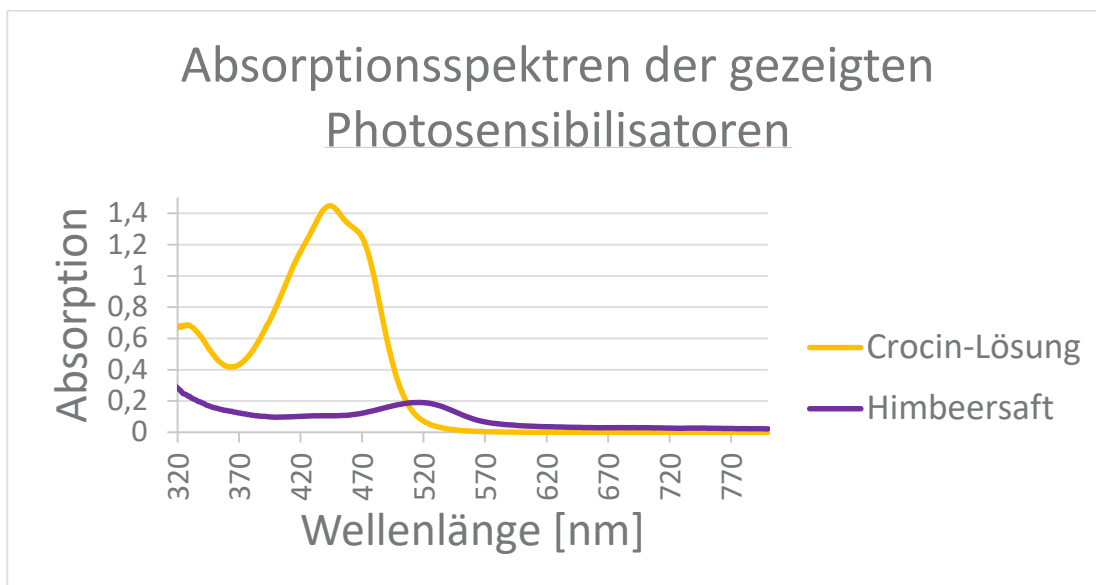


Abb.4

Der Farbstoff des Safrans Crocin hat einen Absorptionsbereich zwischen 370 und 520nm. Das heißt, Crocin absorbiert vor allem blaues Licht. Himbeersaft hingegen hat seinen Absorptionsbereich zwischen 470 und 570nm, sodass grünes Licht am besten absorbiert wird. Eine mit Himbeersaft sensibilisierte Photoelektrode sollte somit bei Bestrahlung mit grünem Licht und eine mit Crocin sensibilisierte bei Bestrahlung mit blauem Licht die höchsten Spannungswerte erzielen.



Zusatzaufgabe:

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

Gefragt sind in dieser Aufgabe nur die strukturellen Voraussetzungen, nicht die Lage der HBE (höchste besetzte Energiestufe) und NUE (niedrigste unbesetzte Energiestufe).

Für den Einsatz von Farbstoffen als Photosensibilisator müssen die Moleküle gewisse strukturelle Eigenschaften mitbringen: Zum einen muss das Farbstoff-Molekül über ein delokalisiertes π -Elektronensystem besitzen. Ein weiteres notwendiges Strukturmerkmal ist das Vorhandensein von möglichst benachbarten Hydroxy-Gruppen als Substituenten. Alternativ eignen sich Carboxy-Gruppen, die ebenso in einer Kondensationsreaktion Esterbrücken zur Titandioxid-Oberfläche ausbilden. Auch die Eigenschaft der Lichtabsorption ist für die Wahl des Photosensibilisators entscheidend. Dementsprechend sollte der Farbstoff in einem möglichst großen Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts absorbieren. Zusätzlich ist es für den Einsatz in der Schule entscheidend, dass sich der Farbstoff in Wasser oder in anderen an der Schule erlaubten Lösemitteln löst.



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



- 3) Erläutern 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.

Photos.-2

Photos.-3

Photos.-Z

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.

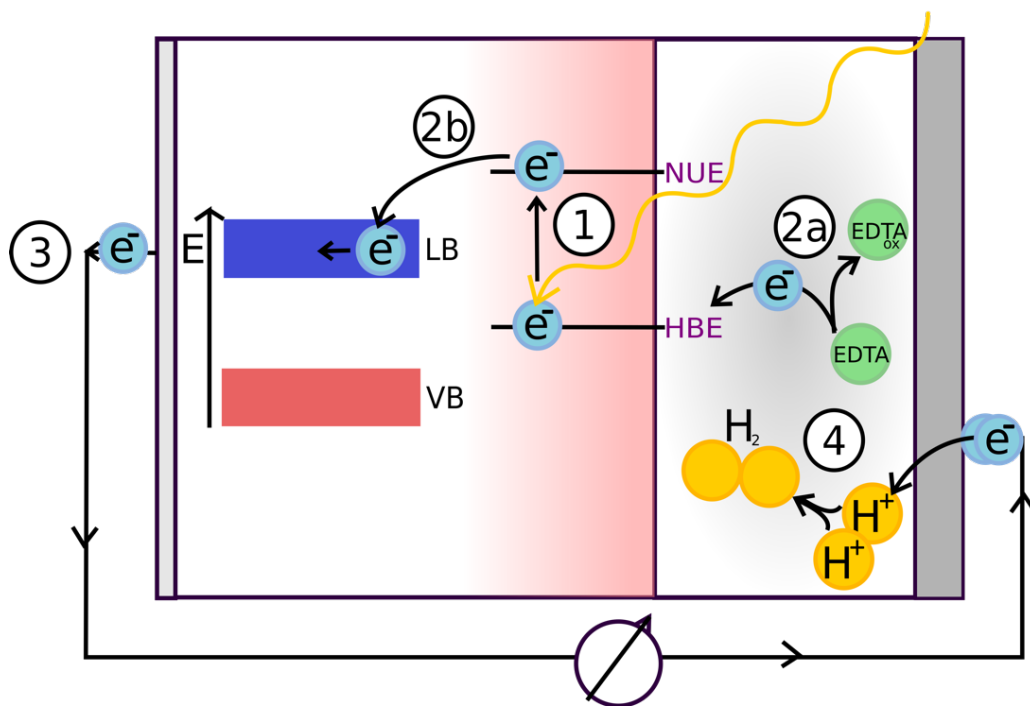


Abb.1

- 1) Beschriften Sie in Abb.1 die wichtigsten Bestandteile der Zelle und die an den Prozessen beteiligten Teilchen.



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

Für die Lösung der Aufgabe können Sie sich an den Inhalten des Informationsmaterials „Photosensibilisierte Kompaktzelle“ orientieren. Die Begriffe HBE und NUE werden äquivalent zu HOMO und LUMO verwendet.



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

Zur besseren Übersicht werden an dieser Stelle die Gemeinsamkeiten und Unterschiede in den chemischen Prozessen der beiden Zellen in Form einer Tabelle dargestellt.

Gemeinsamkeiten	Unterschiede
In den Zellen findet durch die chemischen Prozesse eine Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie statt.	Im Gegensatz zur photogalvanischen Zelle werden in der photosensibilisierten Zelle nicht im Halbleiter Elektron-Loch-Paare gebildet, sondern im Farbstoff-Moleküle.
Der Elektrolyt dient als Elektronendonator und -akzeptor. Die EDTA-Moleküle geben Elektronen ab und stopfen die Löcher. Sie liegen anschließend irreversibel oxidiert vor. Die Protonen im Elektrolyt nehmen an der Gegenelektrode Elektronen auf und werden zu Wasserstoff-Molekülen reduziert.	In der photosensibilisierten Zelle werden von EDTA-Moleküle die Löcher im HBE der Farbstoff-Moleküle gestopft. Die Elektronen im NUE werden somit zum Transfer in das Leitungsband des Titandioxids gezwungen. In der photogalvanischen Zelle werden dagegen die Löcher im Valenzband des Titandioxids ausgeglichen.
	Im Titandioxid findet keine Anregung statt. Die angeregten Elektronen aus dem Farbstoff-Molekül werden vom NUE ins



	Leitungsband des Titandioxids transferiert. Danach gelangen die Elektronen vom Leitungsband in den äußeren Stromkreis.
Die Prozesse werden durch die Absorption von Lichtenergie bestimmter Wellenlängen ausgelöst.	In der photosensibilisierten Zelle kann vom Farbstoff das sichtbare Lichtspektrum absorbiert werden. So reicht deutlich energieärmeres Licht aus, um die Prozesse anzuregen.



Zusatzaufgabe:

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

Der energetische Abstand zwischen HBE und NUE des Farbstoff-Moleküls muss geringer sein als die Bandlücke des Titandioxids. Das heißt, für die Absorption von sichtbarem Licht muss die Energiedifferenz $\Delta E_{g \text{ Sensibilisator}}$ niedriger als die Bandlücke $\Delta E_{g \text{ Titandioxid}} = 3,2 \text{ eV}$ sein. Bei Einstrahlung von sichtbarem Licht wird somit nur der Farbstoff angeregt und nicht das Titandioxid.

Des Weiteren ist es notwendig, dass die Lage des NUEs energetisch höher ist als die des Leitungsbands des Titandioxids. Nur dann können die angeregten Elektronen in das Leitungsband des Titandioxids injiziert werden.