

---

# Photokatalytisch Aktive Kolloidale Platindekorierte Cadmiumsulfidnanostäbchen zur Wasserstoffproduktion

Maximilian Josef Berr

---





---

# Photokatalytisch Aktive Kolloidale Platindekorierte Cadmiumsulfidnanostäbchen zur Wasserstoffproduktion

Maximilian Josef Berr

---



München 2012



---

# Photokatalytisch Aktive Kolloidale Platindekorierte Cadmiumsulfidnanostäbchen zur Wasserstoffproduktion

Maximilian Josef Berr

---

Dissertation  
der Fakultät für Physik  
der Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt von  
Maximilian Josef Berr  
aus Dachau

München  
24. Oktober 2012

Erstgutachter: Prof. Dr. Jochen Feldmann  
Zweitgutachter: Priv. Doz. Dr. Bert Nickel  
Tag der Verteidigung: 07. Dezember 2012

Titelbild: Ladungsträgerdynamik von photokatalytisch aktiven und inaktiven, platindekorierten Cadmiumsulfidnanostäbchen. Im Fall von Zugabe des Lochfängers Sulfit wird Wasserstoff produziert (*oben*), in Abwesenheit photooxidiert das Nanostäbchen (*unten*). Der Elektronentransfer vom Halbleiter zum Platin-Katalysator ist unter Wasserstoffproduktion verlangsamt gegenüber dem inaktiven System.

---

## Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- M. J. Berr, A. Vaneski, A. S. Susha, J. Rodriguez-Fernandez, M. Döblinger, F. Jäckel, A. L. Rogach and J. Feldmann  
*Colloidal CdS Nanorods Decorated with Subnanometer Sized Pt Clusters for Photocatalytic Hydrogen Generation*  
**Appl. Phys. Letters** 97, 093108 (2010)
- M. J. Berr, A. Vaneski, C. Mauser, S. Fischbach, A. S. Susha, A. L. Rogach, F. Jäckel, J. Feldmann  
*Delayed Photoelectron Transfer in Pt-Decorated CdS Nanorods under Hydrogen Generation Conditions*  
**Small** vol. 8, issue 2, 291-297 (2012)
- M. J. Berr, P. Wagner, S. Fischbach, A. Vaneski, J. Schneider, A. S. Susha, A. L. Rogach, F. Jäckel, J. Feldmann  
*Hole Scavenger Redox Potentials Determine Quantum Efficiency and Stability of Pt-Decorated CdS Nanorods for Photocatalytic Hydrogen Generation*  
**App. Phys. Lett.** vol. 100, 223903 (2012)
- M. J. Berr, F. F. Schweinberger, M. Döblinger, K. E. Sanwald, C. Wolff, J. Breimeier, A. S. Crampton, C. J. Ridge, M. Tschurl, U. Heiz, F. Jäckel, J. Feldmann  
*Size-Selected Subnanometer Cluster Catalysts on Semiconductor Nanocrystal Films for Atomic Scale Insight into Photocatalysis*  
**Nano Lett.** DOI: 10.1021/nl3033069 (2012)

## Weitere Veröffentlichungen

- A. Vaneski, A. S. Susha, J. Rodriguez-Fernandez, M. J. Berr, F. Jäckel, J. Feldmann, A. L. Rogach  
*Hybrid Colloidal Heterostructures of Anisotropic Semiconductor Nanocrystals Decorated with Noble Metals: Synthesis and Function*  
**Adv. Func. Mat.** vol. 21, issue 9, 1547-1556 (2011)
- F. F. Schweinberger, M. J. Berr, M. Döblinger, C. Wolff, K. E. Sanwald, A. S. Crampton, C. J. Ridge, M. Tschurl, U. Heiz, F. Jäckel, J. Feldmann  
*Non-Scalable Size Effects of Photocatalysis with Size-Selected Subnanometer Cluster Catalysts on Semiconductor Nanocrystal Films*  
**Manuskrit erstellt** (2012)

---

## Vorträge und Beiträge auf Konferenzen und Workshops

- M. J. Berr, A. Vaneski, A. S. Susha, J. Rodriguez-Fernandez, M. Döblinger, F. Jäckel, A. L. Rogach and J. Feldmann  
*Sub-nanoscopic Pt-clusters as catalytic component of a water splitting CdS-nanorod system* (Poster) „NANAX 4 - Nanoscience with Nanocrystals International Conference“, Tutzing, Germany, (2010)
- M. J. Berr, A. Vaneski, C. Mauser, S. Fischbach, A. S. Susha, A. L. Rogach, F. Jäckel, J. Feldmann  
*Make haste slowly: Delayed Photoelectron Transfer facilitates Hydrogen Generation in Pt-decorated CdS nanorods* (Poster) NIM Winter School, St. Christoph, Österreich (2011)
- M. J. Berr, A. Vaneski, C. Mauser, S. Fischbach, A. S. Susha, A. L. Rogach, F. Jäckel, J. Feldmann  
*Make haste slowly: Delayed photoelectron transfer in Pt-decorated CdS nanorods under hydrogen generation conditions* (Vortrag) Material Research Society (MRS) Spring Meeting, San Francisco, Californien, USA (2011)
- M. J. Berr, F. F. Schweinberger, A. Vaneski, C. Mauser, S. Fischbach, A. S. Susha, A. L. Rogach, F. Jäckel, M. Tschurl, U. Heiz, J. Feldmann  
*Tuning Photocatalytic Hydrogen Generation by Means of Size-Selected Pt-Cluster on CdS-Nanorod Films* (Vortrag) 7th Annual International Conference on Quantum Dots (QD2012), Santa Fe, New Mexico, USA (2012)
- M. J. Berr  
*Interface Functionalization of CdSe-QDs for charge separation* (Vortrag)  
Workshop „From Biophotonics to Optoelectronics“, Riezlern, Österreich (2012)
- M. J. Berr, N. Bouchonville, M. Carlson, J. K. Stolarczyk, F. Jäckel, J. Feldmann  
*Hybride Metall-Halbleiternanokristalle für zukünftige photokatalytische Nanokraftwerke* (Vortrag) Inaugurationsveranstaltung „Solar Technologies Go Hybrid“, München, Deutschland (2012)
- M. J. Berr, N. Bouchonville, M. Carlson, J. K. Stolarczyk, F. Jäckel, J. Feldmann  
*Nanocrystals for Photocatalytic Solar Fuel Generation* (Poster) Workshop „SolTech“, München, Deutschland (2012)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	xiii
<b>Einleitung</b>	1
<b>1. Theoretische Grundlagen und Forschungsstand im Februar 2009</b>	7
1.1. Struktur und Synthese von kolloidalen Cadmiumsulfidnanostäbchen . . . . .	8
1.1.1. Gitterstruktur von Cadmiumsulfidvolumenmaterial und -nanostäbchen . . . . .	8
1.1.2. Synthese von Cadmiumsulfidnanostäbchen . . . . .	9
1.1.3. Liganden zur Stabilisation kolloidaler Nanokristalldispersionen . . . . .	10
1.1.4. Phasentransfer der Nanostäbchen durch Ligandenwechsel in wässrige Lösung . . . . .	12
1.2. Optoelektronische Eigenschaften von kolloidalen Cadmiumsulfidnanokristallen	12
1.2.1. Exzitonen in Halbleiternanopartikeln . . . . .	12
1.2.2. Quanteneffekte im Halbleiternanokristall . . . . .	15
1.2.3. Numerische Simulationen der Ladungsträgerwellenfunktionen in Nanostrukturen . . . . .	16
1.2.4. Optische Dichte von Nanokristalldispersionen . . . . .	17
1.3. Photokatalytische Wasserstoffproduktion . . . . .	19
1.3.1. Photokatalytische Wasserspaltung unter Wasserstoff- und Sauerstoffbildung . . . . .	19
1.3.2. Photokatalytische Wasserstoffproduktion unter Zugabe eines Lochfängers . . . . .	20
1.3.3. Definition der photokatalytischen Quanteneffizienz . . . . .	21
1.3.4. Definition der photokatalytischen Monolagenquanteneffizienz von Halbleiternanopartikelfilmen . . . . .	21
<b>2. Experimentelle Methoden und Innovationen</b>	25
2.1. Instrumente und Versuchsaufbauten . . . . .	26
2.1.1. Absorptionsspektroskopie . . . . .	26
2.1.2. Gaschromatographie . . . . .	27
2.1.3. Offline- und Online-Setup zur Quanteneffizienzmessung . . . . .	28
2.1.4. Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	32
2.1.5. HAADF-Rastertransmissionselektronenmikroskopie . . . . .	33
2.1.6. Transiente Absorptionsspektroskopie . . . . .	34
2.2. Photochemische Deposition von Subnanometerplatincluster und -nanopartikel in Dispersion . . . . .	39

2.3. Probenpräparation von Nanostäbchensubstraten dekoriert mit großenselektierten Platinclustern . . . . .	42
2.3.1. Präparation von Substraten aus Cadmiumsulfidnanostäbchen . . . . .	42
2.3.2. „Soft-Landing“ von großenselektierten Subnanometerplatincluster auf Substraten im UHV . . . . .	43
2.3.3. Übersicht über UHV-deponierten Clusterprobenserien für photokatalytische QE- und HAADF-STEM-Analyse . . . . .	47
2.3.4. Quanteneffizienzmessung von photokatalytischen Substraten unter Zugabe von Lochfängern . . . . .	48
2.3.5. Statistische Auswertung und Nachweis der atomaren Größenauflösung und Oberflächendichthekontrolle . . . . .	48
<b>3. Resultate und Analyse</b>	<b>51</b>
3.1. Photokatalytische Reduktions- und Oxidationsprozesse mit platinidekorirten Cadmiumsulfidnanostäbchen . . . . .	53
3.1.1. Wasserstoffproduktion bei Zugabe von Natriumsulfit als Lochfänger unter UV-Beleuchtung . . . . .	53
3.1.2. Photooxidation ohne Wasserstoffproduktion in Abwesenheit eines Lochfängers unter UV-Beleuchtung . . . . .	55
3.2. Ladungsträgerdynamik in platinidekorirten Cadmiumsulfidnanostäbchen . .	57
3.2.1. Transiente Absorptionsspektroskopie des photokatalytisch aktiven und inaktiven Nanopartikelssystems . . . . .	58
3.2.2. Modell der Ladungsträgerdynamik der Photokatalyse in kolloidaler platinidekorierter Nanostäbchendispersion . . . . .	62
3.2.3. Differentialgleichungssysteme der Ladungsträgerdynamiken . . . . .	63
3.2.4. Simulation der Elektronenwellenfunktionen . . . . .	67
3.3. Photokatalytische Aktivität in Abhängigkeit der Platinmenge . . . . .	69
3.3.1. Resultate der Probenpräparation . . . . .	70
3.3.2. Statistische Auswertung der Größenverteilung und Oberflächendichte von großenselektierten Subnanometerplatinclustern . . . . .	72
3.3.3. Abhängigkeit der Quanteneffizienz von der Oberflächendichte . . . . .	80
3.3.4. Vergleich der Quanteneffizienzen unselektierter und selektierter Platincluster . . . . .	84
3.3.5. Abhängigkeit der Quanteneffizienzen von der Atomanzahl der Platincluster . . . . .	85
3.3.6. Modell für Dekorationsabhängigkeit . . . . .	86

3.4. Einfluss des Löchfängerredoxpotentials auf das photokatalytische Nanopartikelssystem . . . . .	88
3.4.1. Zunahme der Quanteneffizienz mit zunehmendem Reduktionspotential . . . . .	89
3.4.2. Zunahme der Photostabilität mit zunehmendem Reduktionspotential . . . . .	92
3.4.3. Abhängigkeit der Quanteneffizienz und Photooxidation von der Lochtransferrate zum Löchfänger . . . . .	93
3.5. Kolloidale Synthese von Cadmiumsulfidnanostäbchen und Transfer in wässrige Dispersion . . . . .	95
3.5.1. Optimierung der kolloidalen Synthese in organischer Lösung . . . . .	95
3.5.2. Optimierung des Wassertransfers der Cadmiumsulfidnanostäbchen . . . . .	99
<b>4. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>101</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>105</b>
A.1. Einfluss von Elektronenplasma und Elektronenstahl auf die Clusterdekoration	105
A.2. Rohdaten photokatalytischer Messungen und Bedeckungskalibrationen . . . . .	106
A.3. Quellcode des <i>Mathematic</i> -Datenfitskripts für die DGLSe der Ladungsrägerdynamik . . . . .	109
<b>Danksagungen</b>	<b>127</b>



## Kurzfassung

Photokatalyse zählt zu den Zukunftstechnologien der Energieerzeugung und -speicherung. Kolloidale Nanopartikelsysteme gelten als potentielle Lösungsansätze, da sie als „schwimmende Nanokraftwerke“ in wässriger Lösung langfristig eine effiziente *in situ* Umwandlung von Sonnenenergie in Brennstoff versprechen.

In dieser Arbeit wurde erstmals mit kolloidalen Halbleiternanopartikeln photokatalytische Wasserstoffproduktion erzielt. Im Detail wurde Wasser mit kolloidalen, platindekorierten Cadmiumsulfidnanostäbchen zu Wasserstoff reduziert. Die Oxidation des Wassers zu Wasserstoff wurde durch Zugabe eines Reduktionsmittels (Lochfänger) substituiert, z.B. Sulfit, das durch das Photoloch zu Sulfat reduziert wird. Bei der photochemischen Platindekoration wurden neben den erwarteten Platinnanopartikeln mit  $4 - 5\text{ nm}$  Durchmesser auch Subnanometer große Platincluster entdeckt, die trotz der geringeren Menge an deponierten Platin auf den Nanostäbchen die gleiche Quanteneffizienz demonstrieren.

Zum tiefgreifenden Verständnis eines photokatalytischen Nanopartikelsystems wurde erstmals die Ladungsträgerdynamik der Photoladungen während der Wasserstoffproduktion mit transiente Absorptionsspektroskopie untersucht. Es stellt sich heraus, dass der Elektronentransfer zum Platin mit zunehmender Platinmenge beschleunigt wird. Entgegen der Erwartung stellt man bei Zugabe des Lochfängers zur photokatalytischen Aktivierung des Systems eine Verlangsamung der Ladungstransfer zum Platin um eine Größenordnung fest, obwohl man intuitiv bei Wasserstoffproduktion einen beschleunigten Elektronentransfer zum Katalysator gegenüber einem inaktiven System erwarten würde. Der reduzierte Transfer des Elektrons zum Platin resultiert aus komplexer Wechselwirkung von Elektron und Loch, das zur Lokalisation des Elektrons an der Oberfläche oder zur Delokalisation in Volumenzuständen führt. Je nach Zustand der Elektronenwellenfunktion folgt ein größerer oder geringerer Überlapp der Wellenfunktion mit der Platindekoration an der Oberfläche, was die Transferrate direkt beeinflusst.

Des Weiteren wurde der Einfluss des Reduktionspotentials des Lochfängers auf die Quanteneffizienz untersucht und festgestellt, dass mit stärkerer Reduktionskraft auch die Effizienz der Wasserstoffproduktion steigt. Dies ist auf eine beschleunigte Ladungstrennung des Exzitons durch effizientere Oxidation des Lochfängers durch das Photoloch zurückzuführen.

In einem weiteren Projekt wurde eine neue Depositionsmethode entwickelt, mit der auf Monolagenfilmen aus Cadmiumsulfidnanostäbchen im Ultrahochvakuum Platincluster mit definierter Anzahl von Clustern pro Nanostäbchen und kontrollierter Anzahl von Platinatomen pro Cluster deponiert wurden. In den ersten Probenserien wurden Cluster in der Größe von  $8 - 68 \frac{\text{Atome}}{\text{Cluster}}$  und  $0 - 60 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostäbchen}}$  deponiert. Die platindekorierten Nanostäbchenfilme entwickeln in wässriger Lösung mit Lochfänger versetzt unter UV-Beleuchtung photokatalytische Aktivität. Abhängig von Selektion und Clustergröße zeigen die Filme für geringe Dekoration eine monotone Anstiegsphase bis zum Erreichen einer Sättigungsphase zwischen  $20 - 30 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostäbchen}}$ . Die minimal notwendige Platinclusteranzahl von  $30 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostäbchen}}$  für maximale Effizienz konnte somit experimentell bestimmt werden. Platincluster unterschiedlicher Größe zeigen keinen eindeutigen Trend, sondern lediglich ein lokales Maximum bei  $46 \frac{\text{Atome}}{\text{Cluster}}$ . Dieses Resultat ist ein erstes Indiz auf nicht skalierbare Größeneffekte der Katalysatoren in kolloidalen Nanopartikelsystemen.

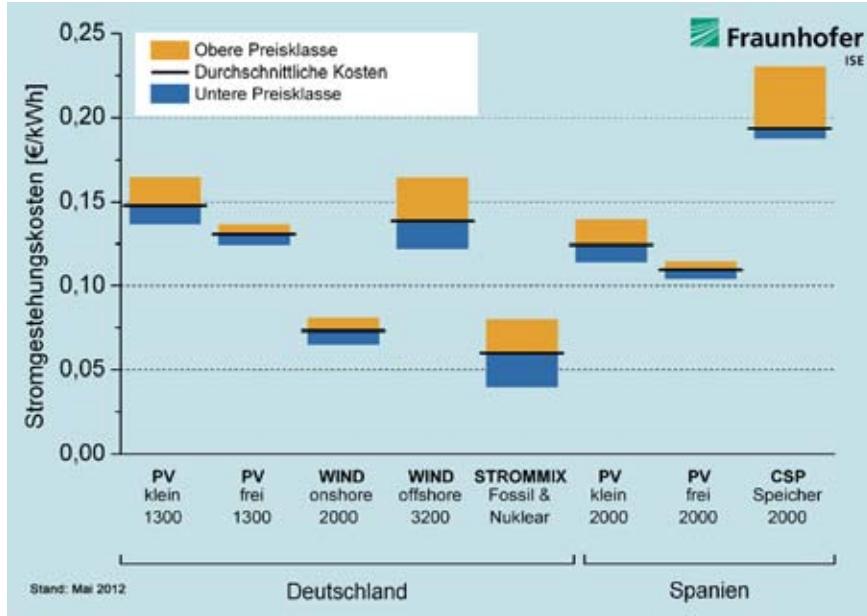
Da die Synthese der Cadmiumsulfidnanostäbchen im organischen Medium und der Transfer in Wasser durch Ligandenwechsel am Institut durchgeführt wurden, konnten diese Synthese- und Modifikationsprozesse im Laufe der Arbeit optimiert werden und sind hier praxisnah beschrieben.

# Einleitung

Die größte Fragestellung der Gegenwart ist die Energieversorgung der Menschheit. Die Konzepte zur Lösung der Energieprobleme subsumieren sich unter dem Oberbegriff der „Alternativen Energien“. In Diskussionen wird das Gefühl vermittelt, dass durch Sonnen-, Wind-, Wasser- und Fusionsenergie eine finale Lösung in greifbare Nähe rückt. Tatsächlich ist das Menschheitsproblem der Energie eine Thematik, die uns in der Gegenwart sowie in naher und in ferner Zukunft begleiten wird, gleichsam welche dieser Technologien in welchem Umfang auch immer realisiert und installiert wird.

Verständlich wird diese Aussage, wenn man das allgemeine Energieproblem der Menschheit differenzierter betrachtet und zwischen dem Energieproblem der Industrieländer, dem der Entwicklungsländer und der Energiethematik aus Sicht der Menschheit als dominante Spezies der nächsten Jahrhunderte unterscheidet. Die Energieversorgung der Industrieländer muss den Erhalt des Wohlstands sichern, während Entwicklungsländer mit einem viel gravierenderen Energieproblem konfrontiert sind, an dem die Bevölkerung unter Armut leidet. Zur Diskussion des dritten Aspekts muss man die statistische Extrapolation der Weltpopulation einkalkulieren, die eine Stagnation der Weltbevölkerung bei neun Milliarden Menschen im Jahr 2050 prognostiziert (1). Unter solchen Umständen werden erste Übersiedlungsversuche der Menschheit auf benachbarte Planeten innerhalb der nächsten drei bis vier Generationen erheblich realistischer. Derartig futuristische Projekte werden die Menschheit auch in ferner Zukunft vor wiederholte Energieprobleme stellen.

Interessanterweise charakterisiert sich die Lösung all dieser Problemstellungen anhand einer einfachen Wirtschaftsgröße, dem Energiepreis. Ein billiger Energiepreis ist eine Grundvoraussetzung für allgemeinen Wohlstand. Doch die Energiepreise werden getrieben durch fossile Ressourcenknappheit, Langzeitfolgekosten von Umweltverschmutzung, Klimawandel und unterschätzten Risiken der fossilen Energietechnologien. Der Rohölpreis von 1970 hat sich in den letzten 40 Jahren bis 2011 von etwa  $10 \frac{\$}{Barrel}$  ( $1\text{Barrel} \hat{=} 1.582\text{kWh}$  (2; 3)) mehr als verzehnfacht auf umgerechnet  $0,06 \frac{\text{EUR}}{\text{kWh}}$ . Erdgas verhielt sich ähnlich, während sich der Strompreis im gleichen Zeitraum nahezu vervierfachte (4).



**Abbildung 0.1. – Technologie- und standortabhängige Stromgestehungskosten (5)**

Stromgestehungskosten stellen eine Vergleichsgröße auf Basis gewichteter Durchschnittskosten für Stromerzeugungstechnologien dar. Sie ermöglichen einen Vergleich zwischen verschiedenen Technologien und sind nicht mit der Höhe von Einspeisevergütungen gleichzusetzen. Im Vergleich zu den alternativen Energietechnologien wie Photovoltaik- (*PV*), Windenergieanlagen (*WIND*) und solarthermische Großkraftwerke (*CSP*) kostet der Strommix aus fossiler und Nuklearenergie (*STROMMIX*) mit etwa  $0,04 - 0,07 \frac{\text{EUR}}{\text{kWh}}$  die Hälfte bis ein Drittel dessen.

Der gegenwärtige Wohlstand der Industrie- und Schwellenländer basiert auf Energiegestehungskosten von ca.  $0,06 \frac{\text{EUR}}{\text{kWh}}$  (Abb. 0.1, *STROMMIX*), erzeugt aus fossilen und nuklearen Ressourcen. Um Entwicklungsländern schnell aus der Armut zu verhelfen, müsste der Energiepreis vermutlich um ein bis zwei Größenordnungen gesenkt werden. Für futuristische Umsiedlungen kleiner Kolonien auf nahegelegene Planeten sollte der Energiepreis in den nächsten vier Generationen wahrscheinlich gegen null konvergieren.

Abbildung 0.1 veranschaulicht die um das Zwei- bis Dreifache höheren Stromgestehungskosten der alternativen Energietechnologien, wie Photovoltaik, Windenergie oder Solarthermie. Langfristig mögen diese Preise zwar billiger als die fossilen Energien sein, da sie nicht mit Folgekosten durch Umweltverschmutzung oder Klimawandel behaftet sind. Trotzdem belasten solcherlei Preissprünge die Wirtschaft enorm und gefährden den Wohlstand. Mit weiteren innovativen Technologien forciert man nun die Kostenreduktion auf das Niveau der Stromgestehungskosten fossiler Energien binnen der nächsten Jahre. Diese zu Beginn ange-

---

sprochene greifbare Lösung in naher Zukunft bezieht sich allerdings nur auf die Energieversorgung der Industrieländer, während diese Technologien für Entwicklungsländer nach wie vor nicht finanziert sein werden. Dennoch trägt jede nachhaltige Energiekostensenkung direkt oder indirekt einen Beitrag zur Verbesserung der Energieversorgung der gesamten Menschheit.

In diesem Zusammenhang beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Erforschung zukünftiger anorganischer, photokatalytischer Nanokraftwerke. Das Grundkonzept beruht auf kolloidalen Halbleiternanokristallen, die durch an der Oberfläche gebundene Liganden individuell in wässriger Lösung stabilisiert werden. Die Nanopartikel absorbieren Photonen und wandeln das Licht in elektrische Energie in Form von Exzitonen um. Zur Speicherung der elektrischen Energie in chemischen Bindungen bedarf es Katalysatoren, um die Aktivierungsenergien der erforderlichen Redoxreaktionen zu reduzieren. Diese werden durch verschiedene Depositionsmethoden auf den Nanokristalloberflächen deponiert. Um einen effizienten Ladungstransfer von Photoelektron und -loch zu den jeweiligen Katalysatoren für die Wasserreduktion und -oxidation zu garantieren, und um eine Rekombination des Exzitons zu verhindern, muss außerdem ein schneller Ladungstrennungsmechanismus implementiert werden.

Diese Doktorarbeit konzentriert sich auf die Wasserreduktion, da der entstehende Wasserstoff als Treibstoff an Luft verbrannt oder in Brennstoffzellen mit Luft wieder in Strom umgewandelt werden kann. Die Wasseroxidation andererseits erzeugt bei der gewöhnlichen Wasserspaltung Sauerstoff, dessen Reaktion vier Photolöcher benötigt und sich daher sowohl der Ladungstransfer zum Katalysator, als auch die Katalyse als komplex und sehr schwer realisierbar erweisen.

Die Realisierung dieses Konzepts mit kolloidalen Nanokristallen wird nachfolgend mit Cadmiumsulfidnanostäbchen verwirklicht, die vorwiegend mit Cystein in Wasser stabilisiert werden und mit Platin als Katalysator dekoriert sind. Als Ladungstrennungsmechanismus und zur Prävention vor Halbleiterphotooxidation wird ein Reduktionsmittel, ein sog. Lochfänger der wässrigen Lösung beigemischt. Der Lochfänger substituiert gleichzeitig auch die Wasseroxidation zu Sauerstoff. Es wird demnach nur Wasserstoff produziert und der Lochfänger oxidiert.

Zur Einordnung und zum Verständnis des Systems wird in den theoretischen Grundlagen neben der Theorie auch der Forschungsstand zu Beginn der Arbeit im Februar 2009, auf dem sie aufbaut in Kapitel 1 beschrieben. Im ersten Drittel davon werden die Struktur und die Synthese von kolloidalen Cadmiumsulfidnanostäbchen und der verwendeten Liganden beschrieben, einschließlich der Synthese im organischen Medium und dem Transfer in wässrige Lösung (Kap.1.1). Der nächste Teil, Kapitel 1.2 erläutert die optoelektronischen Eigenschaften, das Verhalten der Exzitonen unter räumlicher Beschränkung in der Größenordnung des Bohrschen Exzitonenumfangs und das numerische Lösungsverfahren für die ExzitonladungsdichteVerteilung in Cadmiumsulfidnanostäbchen. Nach dem Verständnis der Umwandlung von Photonenergie in elektrische Energie in diesem Unterkapitel wird im abschließenden Grundlagenkapitel (Kap.1.3) die Theorie der katalytischen Reaktionen und die Definition der Quanteneffizienz und Monolagenquanteneffizienz der Nanokristallsysteme erklärt.

Im zweiten großen Abschnitt, Kapitel 2, werden die Instrumente, Versuchsaufbauten (Kap.2.1) und innovative Probenpräparationen (Kap. 2.2, 2.3) vorgestellt. Neben der Erläuterung von Standardinstrumenten werden neue photochemische Platindepositionsmethoden subnanometergroßer Strukturen und UHV-Technologien präsentiert, die deren volle Kontrolle bis auf atomarer Ebene ermöglichen. Die Charakterisierung von Proben auf dieser GrößenSkala und Messung derer photokatalytischen Aktivität erfordert hierbei gesonderte Betrachtung in weiteren Unterkapiteln.

Zweifelsohne liegt indessen der Schwerpunkt der Arbeit auf den Resultaten und der Analyse der Ergebnisse in Kapitel 3. Hier wird die erstmalige Detektion photokatalytischer Aktivität von Nanopartikelsystemen geschildert (Kap.3.1), und auf die Auswirkung von An- und Abwesenheit eines Lochfängers eingegangen. Auf Basis von transienter Absorptionsspektroskopie wird ein Modell der Ladungsträgerdynamik während der Wasserstoffproduktion der Cadmiumsulfidnanostäbchen vorgeschlagen (Kap.3.2). Fits der Differentialgleichungssysteme der Elektronen- und Lochpopulationen an die zeitaufgelösten Messungen der elektronischen Halbleiterzustände auf der Pikosekundenskala bestätigen das Modell gleichermaßen wie Simulationen der Elektronenwellenfunktionen in den Nanostäbchen. Im Vordergrund steht hier die dominante Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch, die den Lokalisierungsgrad der Elektronenwellenfunktion diktieren. Auch der offensichtliche Einfluss

---

der absoluten Platinmenge auf die Transferrate der Elektronen vom Halbleiter zum Platin wird an dieser Stelle diskutiert. Die exakten Auswirkungen der Platinmenge in Form von atomgenauer Clustergröße und kontrollierter Anzahl der Cluster pro Nanostäbchen ist dann Ergebnis von Kapitel 3.3. Zunächst muss in den ersten Unterkapiteln die Qualität, die tatsächliche Größenselektion und die Bedeckungskontrolle über die Cluster verifiziert werden. Daraufhin wird der Beweis der photokatalytischen Aktivität der neuen Proben aufgebracht, und die experimentell bestimmte Bedeckungs- und Größenabhängigkeit der Quanteneffizienz aufgezeigt. Diese Ergebnisse werden schließlich wieder in Zusammenhang gestellt mit dem Modell der Ladungsträgerdynamik aus Kapitel 3.2.

Ein weiteres Thema wird in Unterkapitel 3.4 behandelt, in dem die Abhängigkeit der Quanteneffizienz und der Photostabilität der Nanostäbchen vom Redoxpotential des Lochfängers untersucht wird. Auch diese Ergebnisse werden in den Gesamtzusammenhang des dynamischen Ladungsträgermodells gesetzt.

Am Ende dieser Arbeit (Kap.3.5) werden noch die experimentell optimierten Syntheserezepte und Ligandentransferprozesse aufgeführt. In der Zusammenfassung, Kapitel 4, wird ein finaler Überblick geschaffen und es werden weiterführende Anregungen zu zukünftigen Forschungstrends und zur Realisation photokatalytischer Kraftwerke gegeben.



# 1. Theoretische Grundlagen und Forschungsstand im Februar 2009

Zu Beginn dieser Doktorarbeit im Februar 2009 wurde die photokatalytische Wasserstoffproduktion mit anorganischen Materialen ausschließlich mit mikroskopisch bis makroskopisch strukturierten, teilweise mit nanoporösen Oberflächen von Halbleitern oder Metall-Halbleiter-Hybridsystemen erzielt (6–13). Cadmiumsulfid als Absorber und Platin als Katalysator stellt eines der Hybridsysteme dar, die seit langer Zeit für ihre photokatalytische Wasserstoffproduktion bei Zugabe eines sog. Lochfängers bekannt sind (8–10; 14; 15). Auf der anderen Seite waren kolloidale Nanopartikelsynthesen in organischem Lösungsmittel (16–20) oder wässriger Lösung (21) auch bekannt. Auch strukturelle Kontrolle und Modifikationen wie z.B. die Synthese kolloidaler Quantendots und Nanostäbchen mit definiertem Durchmesser und Länge oder „Core-Shell“-Strukturen (22–24), und Ligandentransfers von hydrophoben zu hydrophilen Liganden (25–27) waren publiziert. Der Ligandentransfer diente der Überführung der Nanopartikel zwischen organischem Lösungsmittel und Wasser. Hybride Metall-Halbleiter-Nanopartikel konnten durch photochemische Deposition der Metalle auf die kolloidalen Nanopartikel erzeugt werden (28–31), jedoch nur mit einer kontrollierbaren Größe auf der Nanometerskala.

Weitere Untersuchungen von Halbleiternanokristallen betrafen die Ladungsträgerdynamik. Hierfür verwendete man unter anderem TA<sup>1</sup>. Diese wurde auch bereits an II-VI-Halbleiternanopartikeln wie Cadmiumsulfid oder -selenid durchgeführt (32–37). Eine Untersuchung der Ladungsträgerdynamik an photokatalytisch aktiven Nanopartikelsystemen war bis dato nicht bekannt.

Nachfolgend werden die Synthese, Gitterstruktur, Aufbau und optoelektronischen Eigenschaften kolloidaler Cadmiumsulfidnanostäbchen diskutiert.

---

<sup>1</sup>Transiente Absorptionsspektroskopie

## **1.1. Struktur und Synthese von kolloidalen Cadmiumsulfidnanostäbchen**

Kolloidale Cadmiumsulfidnanostäbchen werden in einer nasschemischen Synthese im organischen Medium hergestellt, indem die Präkursor, Cadmium- und Schwefelionen, zuerst mit den Liganden komplexiert und anschließend zusammengeführt werden. Durch Kontrolle der Schwefelkomplexkonzentration wird die Keimphase, in der sich als erstes Quantenpunkte aus den Präkursoren bilden, von der Stäbchenwachstumsphase getrennt, während die Keime eine bevorzugte eindimensionale Wachstumsrichtung ausprägen (38). Im Ergebnis besitzen der Keim und die Arme des Nanostäbchens eine Wurzit-Stuktur, die sich wegen der hohen Synthesetemperaturen trotz unterschiedlicher Wachstumsphasen ausbildet.

Die bei der organischen Synthese verwendeten Phosphinliganden werden zum Transfer der Nanostäbchen in Wasser durch stärker bindende organische Thiolliganden ausgetauscht. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich mit Cystein und MPA<sup>2</sup> zur Stabilisation der Nanostäbchen in Wasser gearbeitet. Es wurden allerdings auch vergleichsweise Versuche mit TGA<sup>3</sup> oder MUA<sup>4</sup> durchgeführt.

### **1.1.1. Gitterstruktur von Cadmiumsulfidvolumenmaterial und -nanostäbchen**

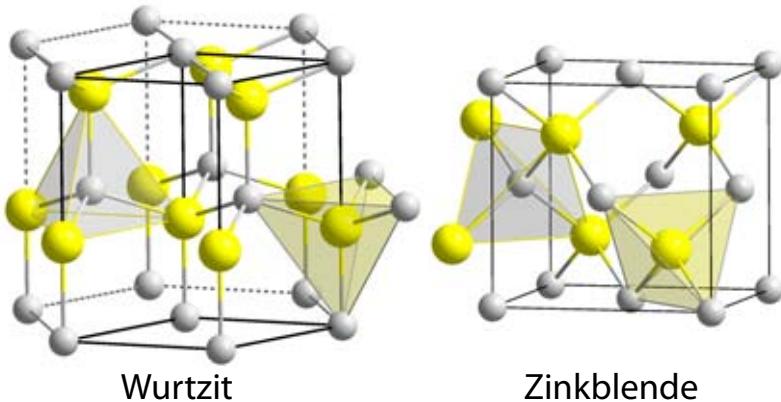
Cadmiumsulfid stammt aus der Gruppe der II-VI-Halbleiter mit Cadmium aus der zweiten Hauptgruppe als elektropositiver und Schwefel aus der sechsten Hauptgruppe, die Chalkogene, als elektronegativer Bindungspartner. Die Cadmium- und Schwefelatome können entweder in hexagonaler Wurtzit- oder in kubischer Zinkblendegitterstruktur kristallisieren (Abb. 1.1).

---

<sup>2</sup>3-Mercaptoproprionsäure

<sup>3</sup>Thioglycolsäure

<sup>4</sup>11-Mercaptoundecansäure



**Abbildung 1.1. – Wurtzit- und Zinkblendestruktur von Cadmiumsulfid (39)**  
Cadmiumsulfid kristallisiert sowohl in hexagonaler Wurtzit- als auch in kubischer Zinkblende-Struktur. In Nanostäbchen wachsen sowohl der Keim als Quantenpunkt, als auch die Arme während der longitudinale Wachstumsphase in Wurtzitstruktur.

In Nanostäbchen können abhängig von der Synthesetemperatur beide Gitterstrukturen oder nur die Wurtzit-Struktur vorliegen. Bei Synthesen mit niedrigen Temperaturen wachsen in der Keimphase zunächst Quantenpunkte mit Zinkblende-Struktur. Anschließend bilden sich in der Stäbchenwachstumsphase das longitudinale Wachstum senkrecht zur [001]-Kristallrichtung in hexagonaler Wurtzit-Gitterstruktur aus (40). In der hier verwendeten Synthese bei hohen Temperaturen liegt jedoch im Keim und im Stäbchen eine Wurtzit-Struktur vor (38). Als Halbleitervolumenmaterial besitzt Cadmiumsulfid eine Bandkante von  $2,42\text{eV}$  (entspricht  $512\text{nm}$ ). In Form von Nanostrukturen wird diese energetisch vergrößert, wie in Kapitel 1.2.4 und 1.2.2 beschrieben.

### 1.1.2. Synthese von Cadmiumsulfidnanostäbchen

Die Synthese der Cadmiumsulfid-Nanostäbchen wird nach der Methode von Saunders et al. (38) durchgeführt. Hierbei handelt es sich um eine Heiße-Injektionsmethode, die im organischen Medium durchgeführt wird, da dieses eine höhere Temperatur ermöglicht. Es werden 2 Präkursoren vorbereitet, der Schwefelpräcursor besteht aus einem Komplex aus Schwefel und TOPTrietylphosphin. Letzteres führt zu einer geringeren Zugänglichkeit der Schwefelmonomere. Der Cadmiumpräcursor besteht aus Cadmiumoxid, TOPOTrietylphosphinoxid und TDPA-Tetradecylphosphinsäure. TOPO dient hierbei als Lösungsmittel und Ligand zugleich. Dies hat den Nachteil, dass man keine Möglichkeit hat, die Konzentration der Liganden einzustellen, weswegen TDPA als weiterer Ligand benutzt wird. Über dessen Konzentration besteht die Möglichkeit die Oberflächenbedeckung mit Liganden zu verändern und damit das Wachstum der Nanokristalle zu verändern. Wiederrum bilden sich hierbei Cadmiumkomplexe. Der Schwefelpräcursor, der bei Raumtemperatur vorliegt, wird

bei hoher Temperatur des Cadmiumpräkursors in diesen injiziert, woraufhin die Nukleation einsetzt. Die Keimbildung hängt einerseits von der Temperatur ab, andererseits von der Konzentration der Monomere. Bei der Injektion bilden sich aufgrund hoher Temperatur und Konzentration sofort Keime, dabei fällt die Temperatur durch Zugabe des kälteren Schwefelpräkursor ab. Bis die hohe Ausgangstemperatur des Cadmiumpräkursors wieder erreicht ist, wachsen die entstandenen Keime weiter, so dass die Konzentration der Monomere abnimmt, und damit eine neue Keimbildung nur in sehr geringem Maße eintritt, da die Temperatur und die Konzentration nicht mehr gleichzeitig hohe Werte annehmen. Idealerweise gibt es bei der Injektion eine sofortige Keimbildung, die fast augenblicklich wieder beendet wird, so dass die Nukleation ein zeitlich stark eingeschränktes Ereignis ist.

Bei der verwendeten hohen Temperatur kristallisieren die Nanokristalle während der Stäbchenwachstumsphase in der hexagonalen Wurtzit-Struktur, d.h. sie kristallisieren in einer hexagonalen Kristallstruktur, die eine polare Facette an der Längsachse aufweist und unpolare Facetten in radialer Richtung.

Die hohe Reaktionstemperatur wird für eine feste Zeit gehalten, so dass die entstandenen Keime weiter wachsen können, und die nach der Nukleation übrigen Monomere dabei verbraucht werden. Während dieser sog. Keimwachstumsphase wachsen sphärische Keime, die anschließend von einer weiteren Phase, der Stäbchenwachstumsphase gefolgt wird. In dieser Phase wird mit einem konstantem Volumenstrom neuer Schwefelpräkursor zugeführt, diesmal aber geringe Mengen über einen langen Zeitraum. Hierbei kommt es zu keiner hohen Schwefelkonzentration mehr wie zuvor, so dass auch keine erneute Nukleation einsetzen kann, wodurch das Wachstum von der Nukleation getrennt bleibt. Es werden also neue Schwefelmonomere hinzugeführt, die nur durch das Wachstum verbraucht werden. Bei dieser niedrigen Konzentration an Schwefelmonomeren findet eine facettenselektive Anlagerung der Monomere statt (18). Nach dem Ende der Schwefelzufuhr wird die Temperatur nochmals für eine feste Zeit gehalten, um die zuvor gebildeten Nanokristalle einem Annealing-Prozess zu unterziehen und damit unerwünschte Kristalldefekte zu reduzieren.

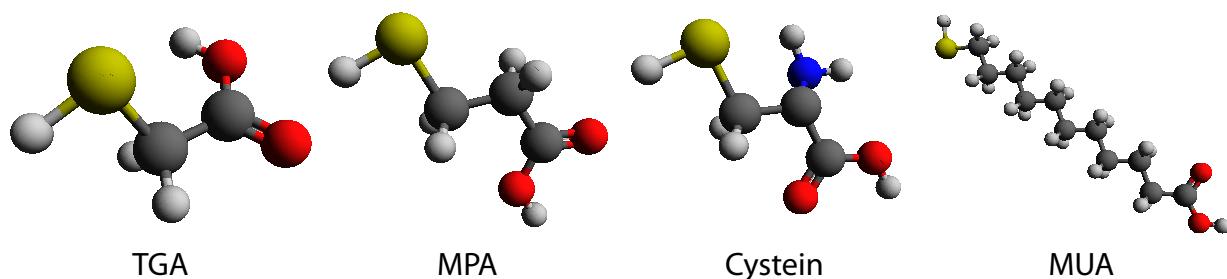
### **1.1.3. Liganden zur Stabilisation kolloidaler Nanokristalldispersionen**

Liganden nehmen in kolloidalen Nanopartikelsystemen einen ebenso wichtigen Stellenwert ein wie die Nanokristalle selbst. Die Nanokristalle werden durch die Koordination der Liganden an der Oberfläche in Dispersion stabilisiert und passivieren dadurch auch die elektronische Struktur, indem sie ungebundene Elektronenpaare, sog. „Dangling-Bonds“ binden(22). Die elektronischen Lochzustände der „Dangling-Bonds“ liegen energetisch innerhalb der

Bandlücke und werden durch die Bindung mit dem Liganden energetisch in das Valenzband geshiftet.

Bei der Synthese koordinieren die Liganden an den Präkursorionen, z.B. Cadmium- und Schwefelionen, unter Bildung von Komplexen. Dadurch wird die Kristallwachstumsgeschwindigkeit um acht bis zehn Größenordnungen herabgesetzt(41) und das kontrollierte Wachstum von Partikeln auf der Nanoskala erst möglich. Sobald sich erste Kristallgitterebenen im Wachstum bilden, gehen die Liganden weiterhin nur dative Bindung an Schwefelfehlstellen ein (42). Diese Bindungen sind temporärer Natur. Es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein zwischen gebundenen Liganden an der Oberfläche, die sich mit einer gewissen Rate wieder lösen und ungebundenen Liganden in Dispersion, die wieder an Fehlstellen koordinieren können. Die geeignete Wahl von Liganden, die präferenzielle Kristallebenen für die Koordination besitzen, erlauben ein anisotropes Wachstum eindimensionaler Morphologien(26), wie beispielsweise Nanostäbchen, Tetrapode, verzweigte Tetrapode u.a.

Die beschriebene elektronische Passivierung der Oberflächen ist wegen dem enormen Oberflächen-Volumen-Verhältnis von Nanokristallen von dominanter Bedeutung. Der Oberflächenpassivierungsgrad beeinflusst beispielsweise das Verhältnis von strahlender und nicht-strahlender Elektron-Loch-Rekombination(42) und die Stabilität gegen Photooxidation und kann somit in keiner wissenschaftlichen wie anwendungsbezogenen Fragestellung außer Acht gelassen werden.



**Abbildung 1.2. – Hydrophile Liganden aus der Gruppe der Thiole**

Cystein, 3-Mercaptopropionsäure (MPA), Trioglycolsäure (TGA) und 11-Mercaptoundecansäure (MUA) sind in aufsteigender Größe aufgeführt. Neben der Thiolgruppe (Schwefelatom zur Koordination an der Nanokristalloberfläche und der *COOH*-Gruppe, die im deprotonierten Zustand die Oberflächenladung generiert, nimmt auch die Länge der Kohlenstoffketten Einfluss auf elektronische, optoelektronische und chemische Eigenschaften der Nanokristalle.

Hauptsächlich besteht die koordinative Gruppe der Liganden aus Thiolen, Phosphoren und Aminen, die an einer Kohlenstoffkette hängen. Bei hydrophilen Liganden befindet sich am Ende der Kohlenstoffkette eine *COOH*-Gruppe, die als Säurerest die Aufgabe hat im deprotonierten Zustand eine Oberflächenladung zur Stabilisierung der einzelnen Nanopar-

tikel in wässriger Lösung zu generieren. Beispiele aus der Gruppe der Thiole, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind Cystein, MPA, TGA und MUA in Abbildung 1.2.

### **1.1.4. Phasentransfer der Nanostäbchen durch Ligandenwechsel in wässrige Lösung**

Der Transfer in Wasser aus organischer Lösung, induziert durch einen Ligandenwechsel, wird nach konventioneller Methode (43) in einem zwei-Phasensystem realisiert. D.h. die organische Stammlösung wird zusammen mit einer wässrigen Lösung mit  $0,1\text{mM}$  Cystein und  $\text{pH}9$  in einen Schütteltrichter gefüllt. Durch kräftiges Schütteln bis zu  $30\text{min}$  lang bildet sich eine Emulsion, die eine sehr große Oberfläche zwischen der organischen und wässrigen Phase erzeugt. An dieser Grenzfläche kommen Cysteinmoleküle mit unbesetzten Schwefelfehlstellen der Nanostäbchen in Kontakt und können so an der Oberfläche koordinieren. Je mehr hydrophile Liganden an der Partikelloberfläche koordinieren, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit in die Wasserphase zu transferieren. Dadurch dass der Ligandenwechsel immer von schwächer bindenden zu stärker bindenden Liganden durchgeführt wird, in unserem Fall von Phosphinen zu Thiolen, koordinieren die hydrophilen Thiolgruppen länger an der Oberfläche und forcieren das Gleichgewicht zwischen hydrophilen und hydrophoben Liganden in Richtung der hydrophilen. In der Wasserphase herrscht ein Überschuss an hydrophilen Liganden, die nach und nach die hydrophoben verdrängen. Bevor die transferierten Nanostäbchen durch Ausfällen und Zentrifugieren gewaschen werden, muss die Probe bis zu 48 Stunden zur Trennung der Emulsion in zwei Phasen ruhen. Nach zwei wiederholten Waschvorgängen und Redispersion in Wasser ist der Transfer abgeschlossen.

## **1.2. Optoelektronische Eigenschaften von kolloidalen Cadmiumsulfidnanokristallen**

Die räumliche Ausdehnung der Nanostäbchen auf der Skala der Ladungsträgerwellenfunktionen hat grundlegende Auswirkungen auf die Theorie der elektronischen und optischen Eigenschaften des Halbleitermaterials. Diese äußern sich in der Modifizierung nahezu aller optoelektronischer Qualitäten, wie Ladungsträgerdynamik, optische Dichte und Fluoreszenz. Nachfolgend wird ein Überblick über diese quantenmechanischen Effekte gegeben.

### **1.2.1. Exzitonen in Halbleiternanopartikeln**

Durch die räumliche Einschränkung der Ladungsträgerwellenfunktionen in Nanokristallsystemen treten quantenmechanische Effekte auf, die zu diskreten elektronischen Energienive-

aus führen. Diese sowie die Wechselwirkung der Ladungsträger untereinander, wird von der Größe und Form der Nanokristalle beeinflusst. Dadurch unterscheiden sie sich in ihren optischen und elektronischen Eigenschaften wesentlich von den jeweiligen Volumenmaterialien.

Im Fall eines Volumenhalbleiters kann unter Annahme nicht wechselwirkender Elektronen in einem einfachen, periodischen Kristall mit dem Potential  $V$  ( $V(x) = V(x + a)$ ) und mit der Gitterkonstante  $a$  die Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung in einer Dimension wie folgt angegeben werden:

$$\Psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x), \quad (1.1)$$

auch bekannt als Blochsches Theorem mit dem gitterperiodischen Faktor  $u_k(x)$  ( $u_k(x) = u_k(x+a)$ ) und der Wellenzahl  $k$  (44). Die Lösung wird auch als Elektron-Bloch-Welle bezeichnet. Aufgrund der Periodizität sind Bloch-Wellen, welche sich nur durch ein geradzahliges Vielfaches der Phase  $2\pi/a$  unterscheiden, identisch. Deshalb ist eine Betrachtung der Wellenzahl  $k$  von  $-\pi/a$  bis  $+\pi/a$  ausreichend. Dieser Bereich wird auch als erste Brillouin Zone bezeichnet. Für ein freies Elektron ( $V = 0$ ) erhält man als Lösung der Schrödinger-Gleichung eine Parabel, die sog. Dispersionsrelation (45):

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (1.2)$$

mit der freien Elektronenmasse  $m_e$ . Durch Rückfaltung dieser Dispersionskurve in die erste Brillouin-Zone erhält man das reduzierte Zonenschema, mit mehreren Energiewerten  $E(k)$  für jede Wellenzahl. Die sich ursprünglich schneidenden Parablen spalten sich am Rand der Brillouin-Zone auf und es entstehen erlaubte und verbotene Energiebereiche für das Elektron, die sog. „Bänder“. Die Bänder in direkter Nähe zur Fermi-Energie geben durch ihre Energiedifferenz die Bandlücke  $E_g$  des Kristalls vor. Bei  $T = 0K$  ist das „Valenzband“ das höchste mit Elektronen voll besetzte Band und das darüberliegende leere Band ist das „Leitungsband“. Durch die Einstrahlung eines Photons mit einer Energie größer als die Bandlücke erfolgt eine Anregung eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband. Die zurückbleibende positiv geladene Defektstelle im Valenzband wird als „Loch“ bezeichnet und kann als ein Quasiteilchen beschrieben werden (44; 46). Bei den in dieser Arbeit betrachteten Materialien haben das energetische Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes den gleichen Wellenvektor  $k$  und werden deshalb als „direkte“ Halbleiter bezeichnet.

Ein weiteres sehr realistisches Vereinfachungsmodell stellen die effektiven Massen der Ladungsträger in Halbleitermaterialien dar. Die Dispersionsrelation  $E(k)$  in einem Kristall kann durch die Einführung einer effektiven Masse ebenfalls ähnlich der Dispersionsrelation des freien Elektrons beschrieben werden. Die effektive Masse  $m_e^*$  beschreibt dabei den Einfluss

des Kristalls auf das sich bewegende Elektron und kann in der einfachsten Betrachtung (bei Extrema der Dispersionsrelation, zum Beispiel bei  $k = 0$ ) als konstant angenommen werden (44):

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (1.3)$$

Dem Loch kann als Quasiteilchen ebenfalls eine effektive Masse zugeordnet werden. Die effektiven Massen (in Einheiten der freien Elektronenmasse) für Elektron und Loch der in dieser Arbeit untersuchten Materialien sind in Gleichung 1.1 für  $k = 0$  angegeben (47).

CdS	
$E_g$	2,64eV
$m_e^*/m_e$	0,18
$m_h^*/m_e$	0,70

**Tabelle 1.1. – Bandlücke und effektive Masse normiert auf die freie Elektronenmasse für Elektron und Loch in Cadmiumsulfid (47)**

Die Lochmasse ist fast vier mal so schwer wie das Elektron. Die Bandlückenenergie entspricht einer Wellenlängen von 470nm

Die Wechselwirkung der durch Photonenabsorption generierten Ladungsträger wird im Modell des Exzitons beschrieben. Durch die Anregung eines (negativ geladenen) Elektrons vom Valenzband ins Leitungsband entsteht gleichzeitig ein (positiv geladenes) Loch im Valenzband. Aufgrund der Coulombanziehung entsteht ein gebundenes Elektron-Loch-Paar, welches als Exziton bezeichnet wird (44; 48). Der Hamiltonoperator eines Exzitons kann wie folgt beschrieben werden:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}, \quad (1.4)$$

Der Hamiltonoperator entspricht somit dem des Wasserstoffatoms, was zu folgenden Energieeigenwerten  $E_X$  des Exzitons führt:

$$E_X(n, \mathbf{K}) = E_g - \frac{R_y^*}{n^2} + \frac{\hbar\mathbf{K}^2}{2M} \quad (1.5)$$

mit der reduzierten Masse  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ , der Exziton-Rydberg-Energie  $R_y^* = \frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar}$ , dem Impuls  $\mathbf{K}$  des Exzitons, der Schwerpunktsmasse  $M = m_e^* + m_h^*$  und der Hauptquantenzahl  $n$ . Analog zum Wasserstoffatom kann ein Bohr-Radius definiert werden, der sog. Exziton-Bohr-Radius (46):

$$a_{XB} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{\mu e^2}. \quad (1.6)$$

Die effektiven Massen von Elektronen sind in Halbleitermaterialien geringer als die freier Elektronen. Zusammen mit einer im Vergleich zum Vakuum ebenfalls kleineren Dielektrizitätskonstante ergeben sich Exzitonenradien in der Größenordnung von einigen Nanometern. Das Exziton ist somit über mehrere tausend Gitteratome delokalisiert.

### 1.2.2. Quanteneffekte im Halbleiternanokristall

Für Nanokristalle liegt die Ausdehnung der Kristalle in der Größenordnung des Bohr-Radius des Exzitons. Es müssen räumliche Beschränkungseffekte, sog. „Quantum-Size-Effects“ berücksichtigt werden. Je kleiner diese Nanostrukturen werden, desto stärker ist die Bewegung des Exzitons in ein, zwei oder drei Dimensionen eingeschränkt. Die Impuls- und Energiewerte der Exzitonen nehmen daher in Richtung der starken räumlichen Begrenzungen diskrete Werte an. Die anfänglich kontinuierliche Zustandsdichte im Volumenmaterial erhält somit diskrete Sprünge für Beschränkungen in ein bis zwei Dimensionen (Quantenfilm bzw. Quantendraht) und für Beschränkungen in drei Dimensionen (Quantenpunkte), welche von der Größe und Form der Nanokristalle abhängen und dessen optische und elektronische Eigenschaften beeinflussen. Zum Beispiel wird die Energie der emittierten Photonen von Cadmiumsulfid ausgehend von einer Bandlücke des Volumenmaterials von  $2,4\text{eV}$  durch eine stärkere räumliche Begrenzung auf einen Wert von  $2,7\text{eV}$  bei Nanostäbchen mit einem Durchmesser von  $5\text{nm}$  verschoben.

Betrachtet man den einfachen Fall eines sphärischen Nanokristalls, so kann man den Hamilton-Operator in einen winkelabhängigen und einen radialen Anteil separieren. Bei Annahme unendlich hoher Potentialwände können die diskreten Energieniveaus des Elektrons und Lochs wie folgt angegeben werden:

$$E_{n,l}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \beta_{n,l}^2}{2m_{e,h}^*} \cdot \frac{1}{R^2}, \quad (1.7)$$

dabei bezeichnet  $\beta_{n,l}$  die n-te Nullstelle der sphärischen Besselfunktion. Der Index  $l$  gibt die Bahndrehimpulsquantenzahl an und  $m_{e,h}^*$  die jeweiligen effektiven Massen.  $R$  ist der Radius des Nanokristalls (45; 49). Dabei wurde jedoch die Coulombwechselwirkung noch nicht berücksichtigt. Anhand der Gleichung 1.7 erkennt man eine  $1/R^2$ -Abhängigkeit der Quantisierungsenergie, während die Coulombenergie eine  $1/R$ -Abhängigkeit zeigt. Für  $R \ll a_{XB}$ , also für den Bereich der starken Beschränkung, wird die Quantisierung durch die räumliche Beschränkung separat für Elektron und Loch berechnet und nicht für das Exziton als Ganzes. Dabei wird zunächst die Coulombwechselwirkung vernachlässigt. Die Gesamtenergie ergibt sich somit aus der Bandlücke und den Quantisierungsenergien für Elektron und Loch:

$$E_{n,l}^{e,h} = E_g + \frac{\hbar^2 \beta_{n,l}^2}{2m_e^* R^2} + \frac{\hbar^2 \beta_{n,l}^2}{2m_h^* R^2} = E_g + \frac{\hbar^2 \beta_{n,l}^2}{2\mu R^2}. \quad (1.8)$$

Die Auswahlregeln ergeben sich aus der Energie- und Drehimpulserhaltung. Optische Übergänge zwischen den Elektron- und Lochzuständen sind hierbei nur für gleiche Haupt- und Drehimpulsquantenzahlen möglich. Eine starke räumliche Begrenzung der Ladungsträger hat jedoch eine starke Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch zur Folge. Der Beitrag dieser Coulombwechselwirkung zur Quantisierungsenergie ist zwar kleiner als die Beiträge der räumlichen Beschränkung, muss für eine quantitative Beschreibung bei den Berechnungen aber mitberücksichtigt werden. Dafür wird ein externes Potential eingeführt und der optische Übergang zwischen erstem angeregten Zustand und Grundzustand mittels Variationsrechnung (Störungstheorie 1. Ordung) über

$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R}, \quad (1.9)$$

berechnet (50; 51). Der Anteil der Coulombwechselwirkung an der Exzitonenergie beträgt selbst in kleinen sphärischen Nanokristallen etwa 20 Prozent (51) und kann bei der Beschreibung der optischen und elektronischen Eigenschaften der Nanostrukturen somit nicht vernachlässigt werden. Eine vollständig analytische Berechnung ist durch das zusätzliche Wechselwirkungspotential nicht mehr möglich und die Lösung muss mittels Variationsrechnung ermittelt werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten nicht-sphärischen Heterostrukturen mit der Berücksichtigung der Ladungsträger-Wechselwirkungen wird ein numerisches Lösungsverfahren verwendet. Im nächsten Abschnitt wird nun auf die Bandstruktur der heterogenen Halbleiter-Nanokristalle eingegangen.

### **1.2.3. Numerische Simulationen der Ladungsträgerwellenfunktionen in Nanostrukturen**

Der bei Cadmiumsulfidnanostäbchen vorliegende Fall der starken Beschränkung mit Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern schließt eine analytische Lösung für Energieniveaus und Wellenfunktionen aus. Die Notwendigkeit einer numerischen Lösung des Systems wird über das Modell der effektiven Massennäherung hinausgehend extrem aufwendig (52; 53). Deswegen werden die durchgeföhrten Simulationen in dieser Arbeit auf eine Kombination aus der effektiven Massennäherung und der finiten Elemente Methode beschränkt. Bei der Schrödinger-Gleichung

$$E\Psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \Psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r}) \quad (1.10)$$

handelt es sich um eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung. Selbst für komplexe Strukturen lassen sich die Eigenfunktionen und Eigenwerte dieser Gleichung über die finite Elemente Methode numerisch simulieren (54; 55). Dafür wird das Berechnungsgebiet bzw. die Nanokristall-Struktur zunächst unterteilt in eine beliebige, aber finite Anzahl von Elementen. Diese lassen sich mit einer endlichen Zahl an Parametern beschreiben und geben der „finite Elemente Methode“ ihren Namen (56). Vor Beginn der Simulation müssen noch Rand- und Übergangsbedingungen vorgegeben werden. Anschließend werden Ansatzfunktionen innerhalb der Elemente definiert und in die Differentialgleichung eingesetzt. Mit Hilfe der Software „Comsol“<sup>5</sup> wird die daraus entstehende Gleichungssystem über numerische Verfahren so gelöst, dass in allen Elementen die Gleichung 1.10 erfüllt ist.

Zur Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch wird ein selbstkonsistenter, iterativer Hartree-Ansatz verwendet (58). Dabei wird ein elektrostatisches Potential der Ladungsträgers eingeführt, das jeweils auf den Anderen einwirkt. Die Folgen für die Ladungsdichteverteilung des jeweiligen Ladungsträgers berechnen sich aus der Poissons-Gleichung. In einem iterativen und alternierenden Simulationsprozessen werden die Schrödinger- und Poissons-Gleichung für beide Ladungsträger gelöst. Das Verfahren wird erst abgebrochen, wenn die Ladungsdichteverteilung bzw. Eigenwerte über einen Iterations-schritt hinweg konstant bleiben. Die Ladungsdichten ergeben letztlich eine selbstkonsistente Lösung.

#### 1.2.4. Optische Dichte von Nanokristalldispersionen

Allgemein ist die optische Dichte einer Lösung definiert durch:

$$OD = -\log_{10} \frac{I_{Transmission}}{I_0},$$

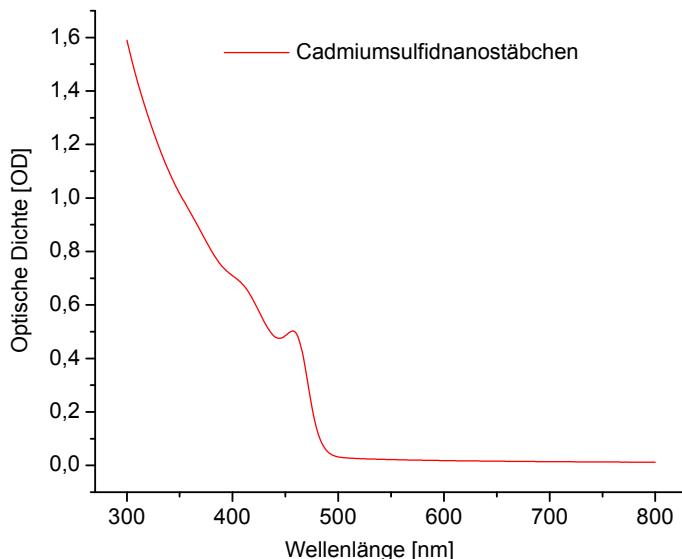
$$OD = \epsilon \cdot c \cdot l.$$
(1.11)

$\epsilon$  steht für den Extinktionskoeffizienten der Nanokristalle,  $c$  für die Nanokristallkonzentration und  $l$  für die Dicke der durchstrahlten Dispersionsschicht (59). Die optische Dichte von Nanokristalldispersionen zeigt eine starke Wellenlängenabhängigkeit, die einerseits auf den Eigenschaften des Halbleitermaterials beruht, andererseits auf quantenmechanische Größeneffekte zurückzuführen ist (22), wie in Abbildung 1.3 für Cadmiumsulfidnanostäbchen gezeigt. Die Absorption setzt erst beim quantisierten Exzitonengrundzustand ein, bei dem ein lokales Maximum erkennbar ist. Die Verbreiterung des Maximums hängt von der Monodispersität der Dispersion ab (60). Je polydisperser die Proben sind, desto unterschiedlicher sind die absorbierenden, exzitonischen Energieniveaus der einzelnen Nanostäbchen. Bei Na-

---

<sup>5</sup>COMSOL Multiphysics GmbH (57)

nostäbchen hängt das hauptsächlich vom Durchmesser, nicht von der Länge ab (42), verhält sich demnach analog zu den Quantenpunkten. Ein verbreitertes Maximum, das bis zu einem reinen Wendepunkt ohne Maximum ausgeschmiert werden kann, deutet auf eine variierende Dicke der Nanostäbchen entlang der Längsachse hin. Strukturell spricht man in diesem Fall von Nanofischen, deren Form wegen der variierenden Dicke an einen Fisch oder eine Kompassnadel erinnert.



**Abbildung 1.3. – Extinktionsspektrum kolloidaler Nanostäbchen**

Die optische Dichte ist gegen die Wellenlänge aufgetragen. Von  $500 – 800\text{nm}$  ist die Probe transparent. Bei Wellenlängen kleiner als  $500\text{nm}$  setzt die Interbandanregung von Valenzbandelektronen ein, die durch Photonenabsorption energetisch ins Leitungsband gehoben werden. Leitungs- und Valenzband sind transversal zum Nanostäbchen quantisiert. Entlang der Längsachse des Nanostäbchens sind Elektronen und Loch beweglich.

Bei monodispersen Proben ist normalerweise auch die Absorption der höheren, angeregten Exzitonenniveaus durch Wendepunkte oder weitere lokale Maxima bei kleineren Wellenlängen identifizierbar. Zur Charakterisierung beschränkt man sich allgemein auf das Maximum des ersten Exzitonenzustands. Anhand der experimentell ermittelten spektralen Position, Höhe und Breite wurden bereits mehrfach Funktionen für den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon(\lambda_{\text{Exziton}}, D_{\text{Nanokristall}})$  genähert (51; 60; 61). In dieser Arbeit wurde für Cadmiumsulfid die Näherung von Peng *et al.* (60) verwendet:

$$\epsilon(\lambda, D) = 5500 \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda} \cdot D^{2,5}. \quad (1.12)$$

Um den Extinktionskoeffizienten direkt aus dem Absorptionsspektrum bestimmen zu können, benötigt man noch den empirischen Zusammenhang von Position des Exzitonenmaximums und Durchmesser des Nanokristalls:

$$D(\lambda) = -6,6521 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^3 + 1,9557 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^2 - 9,2352 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda + 13,29. \quad (1.13)$$

Durch Einsetzen von Formel 1.13 in Formel 1.12 erhält man eine reine Wellenlängenabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten. Diese Wellenlängenabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten ist allerdings auf Proben mit standardisierter Maximumsbreite der Exzitonenabsorption normiert. Daher muss die experimentell ermittelte optische Dichte  $OD_{exp}$  einer Cadmiumsulfidnanostäbchendispersion umgerechnet werden auf die normierte  $OD_{norm}$ .

$$OD_{norm} = OD_{exp} \frac{HMHW_{exp}}{11}. \quad (1.14)$$

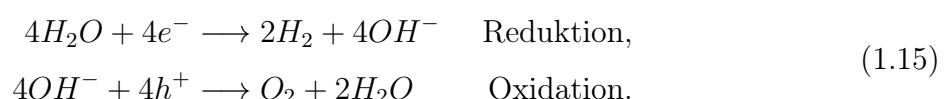
$HMHW_{exp}$  steht für „Half Maximum Half Width“ des Exzitonenmaximums der Probe. Unter Berücksichtigung der obigen Näherungen können nun aus dem Absorptionsspektrum Durchmesser und Konzentration der Nanokristalle berechnet werden.

## 1.3. Photokatalytische Wasserstoffproduktion

Aus der Zusammensetzung des Wortes Photokatalyse erschließen sich die Komponenten dieser Energieumwandlung. Durch Photonenabsorption werden freie Ladungsträger mit ausreichend Potential generiert, um Redoxreaktionen über Katalysatoren anzutreiben. In den katalytischen Reaktionen wird das elektrische Potential in chemischer Energie gespeichert. Fokussiert man sich auf die Wasserstoffproduktion durch Wasserreduktion, so bleibt die Wahl des Oxidationspartners frei, der entweder auch Wasser oder alternative Reduktionsmittel umfassen kann. Nachfolgend wird sowohl die Wasseroxidation, als auch die alternative Oxidation eines sog. Lochfängers beschrieben.

### 1.3.1. Photokatalytische Wasserspaltung unter Wasserstoff- und Sauerstoffsbildung

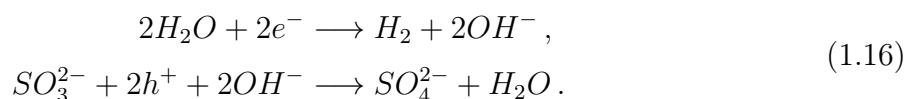
Die Photokatalytische Wasserspaltung beschreibt die Umwandlung von Photonenenergie durch katalytische Reduktion und Oxidation von Wasser in chemische Energie, gespeichert in Wasserstoff und Sauerstoff (62), wie in Formel 1.15.



Der Energiebedarf zur Spaltung eines Wassermoleküls ergibt sich aus der Differenz der Redoxpotentiale  $E^0(H^+/H_2) = 0V$  und  $E^0(O_2/O^{2-}) = 1,23V$  und berechnet sich auf mindestens  $2,46eV$ , da hierzu zwei Photoelektronen und Photolöcher mit einer Potentialdifferenz von je  $1,23V$  notwendig sind (62). Diese Energie wird durch Absorption eines Photons in einem Halbleitermaterial in elektrische Energie in Form eines Exzitons zwischengespeichert. Damit die Photoladungen zu den Redoxreaktionen beitragen können, muss eine Ladungstrennung stattfinden und anschließend die Ladungen zu den Katalysatoren transferiert werden. Die Katalysatoren senken die Aktivierungsenergie der Reaktionen und verringern dadurch das aufzubringende Überpotential. Die Wasserstoffproduktion erfordert zwei Photoelektronen pro Molekül, wohingegen die Sauerstoffproduktion vier Photolöcher benötigt. Deswegen repräsentiert die Wasseroxidation die komplexere Reaktion und ist experimentell weitaus anspruchsvoller in der Realisierung (63). Das Prinzip der Photokatalyse mit Halbleitermaterialien wurde erstmals von Honda und Fushijama 1972 entdeckt unter Verwendung eines Titandioxidhalbleiters und einer Platinelektrode als Wasserstoffkatalysator(62; 64).

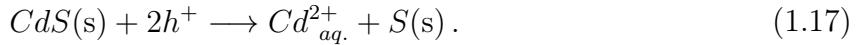
### **1.3.2. Photokatalytische Wasserstoffproduktion unter Zugabe eines Lochfängers**

Wie in Kapitel 1.3.1 erwähnt, erweist sich die Oxidationsreaktion von Wasser zu Sauerstoff als problematisch in der Umsetzung, da die Bildung eines  $O_2$ -Moleküls einer komplexen vier-Loch-Oxidation bedarf. Um trotz erfolgloser Oxidationsversuche die Reduktionsreaktion untersuchen zu können, substituiert man die Wasseroxidation durch die Oxidation eines Reduktionsmittels, einem sog. Lochfänger. Der Lochfänger verfügt über ein bestimmtes Reduktionspotential, das energetisch oberhalb des Halbleitervalenzbandes liegt. Die Oxidation dieser Chemikalie erfordert meistens nur ein oder zwei Photolöcher und die Reaktion lässt sich somit leicht umsetzen. Beispiele von Lochfängern in wässriger Lösung sind Natriumsulfit, Ethanol oder Methanol. Für Natriumsulfit sind die Redoxreaktionen der Wasserstoffproduktion in Formel 1.16 gezeigt.



Der Nachteil der Wasserstoffproduktion mit Lochfänger ist, dass es sich hierbei um keinen zyklischen Prozess handelt, sondern dass der Lochfänger bei der Wasserstoffbildung konsumiert wird. Das kann die Energiebilanz, oder anwendungsbezogen gedacht, die Kostenbilanz einer photokatalytischen Energiegewinnung verschlechtern. Anwendungsorientierte Forschung sollte daher das Reduktionspotential und das Vorkommen der gewählten Lochfänger beachten. Ein weiterer positiver Effekt des Lochfängers liegt in der Stabilisierung von pho-

tosensitiven Halbleitern wie z.B. Chalkogenide gegen Photooxidation bei UV-Einstrahlung.



Beispielsweise zeigt Formel 1.17, wie das Schwefelatom im Cadmiumsulfidhalbleiter durch Photolöcher oxidiert (63). Der Lochfänger wird analog einer Opferkathode ersatzweise oxidiert, um den Erhalt des Halbleitermaterials zu gewähren.

### 1.3.3. Definition der photokatalytischen Quanteneffizienz

Die photokatalytische Quanteneffizienz ( $QE$ ) gibt den Anteil an  $H^+$ -Ionen pro absorbierten Photonen an, die in einem photokatalytischen System durch Photoelektronen zu  $H_2$  reduziert werden:

$$QE = \frac{2 \cdot N_{H_2}}{N_{Photon}^{abs}} \quad (1.18)$$

Die  $QE$  ist ein wichtiger Parameter eines Systems in Hinblick auf die Ladungsträgerdynamik der Photoelektronen und -löcher. Für angewandte Technologien ist in erster Linie die Energieumwandlungseffizienz  $EE$  relevant, in die nicht nur die Anzahl der umgesetzten Photoladungen, sondern auch der Anteil der gespeicherten Energie des Photon eingeht. Da normalerweise das Sonnenspektrum bei 1,5 Atmosphärenmassen  $I_{AM1,5}$  als Anregungsspektrum für Anwendungen entscheidend ist, wird die  $EE$  darauf normiert. Bei photokatalytischen Anwendungen fließt auch die Energie  $E_{Redox}$  pro Photon ein, die durch die Redoxreaktion am Ende gespeichert wird. Unter Betracht einer wellenlängenabhängigen Quanteneffizienz  $QE(\lambda)$  und der Solarkonstante AM1,5 von  $E_{AM1,5} = 1000 \frac{W}{m^2}$  (65) hängen diese Größen wie folgt zusammen:

$$EE = \frac{E_{Redox}}{E_{AM1,5}} \cdot \int_{AM1,5} QE(\lambda) \cdot \frac{I_{AM1,5}(\lambda)}{\frac{h \cdot c}{\lambda}} d\lambda \quad (1.19)$$

In dieser Arbeit wird ausschließlich mit künstlichen, modifizierten Xenonlampenspektren experimentiert, weshalb die Energieumwandlungseffizienz nur eine untergeordnete Rolle spielt.

### 1.3.4. Definition der photokatalytischen Monolagenquanteneffizienz von Halbleiternanopartikelfilmen

Die Monolagenquanteneffizienz ( $QE_{ML}$ ) ist ein Korrekturmmodell, das annimmt, dass effektiv nur die oberste Nanostäbchenmonolage des Nanostäbchenfilms mit Platincluster deponiert

wird, wodurch nur die absorbierten Photonen dieser Monolage tatsächlich zur Wasserstoffproduktion beitragen. Alle Photonen, die von tieferen Monolagenschichten absorbiert werden, können wegen dem fehlenden Katalysatorclustern keine Wasserreduktion induzieren. Daher berechnet sich die  $QE_{ML}$  nicht aus den tatsächlich vom Substrat absorbierten Photonen, sondern aus den theoretisch von einer Monolage absorbierten Photonen  $N_{Photon}^{ML}$ :

$$QE_{ML} = \frac{2 \cdot N_{H_2}}{N_{Photon}^{ML}} \quad (1.20)$$

Um die optische Dichte einer soliden Monolage zu bestimmen, berechnet man dessen optische Dichte aus einem äquivalenten Volumen  $V_{ML}$  einer Nanostäbchendispersion

$$V_{ML} = A_{Substrat} \cdot l. \quad (1.21)$$

auf der Substratfläche  $A_{Substrat}$ , mit der identischen Anzahl  $n_{ML}$  an Nanostäbchen einer Monolage

$$n_{ML} = \frac{A_{Substrat}}{A_{Nanostaebchen} \cdot N_{Avogadro}}. \quad (1.22)$$

Somit entspricht die optische Dichte des fiktiven Dispersionsfilms der tatsächlichen optischen Dichte der Monolage und berechnet sich zu

$$\begin{aligned} OD_{ML} &= \epsilon \cdot c \cdot l, \\ &= \epsilon \cdot \frac{n_{ML}}{V_{ML}} \cdot l, \\ &= \frac{\epsilon}{A_{Nanostaebchen} \cdot N_{Avogadro}}. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Mit dem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon(\lambda_{Exziton} = 470nm) = 3,23 \cdot 10^7 \frac{l}{mol \cdot cm}$  (60) ergibt sich daraus die optische Dichte einer idealen Monolage bei der ersten Exzitonenanregung von

$$OD_{ML}(\lambda_{Exziton} = 470nm) = 0,010. \quad (1.24)$$

Um die exakte Photonenanzahl zu berechnen, die eine Monolage absorbiert, muss man die Wellenlängenabhängigkeit, dessen optischer Dichte  $OD_{ML}(\lambda)$  und das Anregungsspektrum  $I_0(\lambda)$  berücksichtigen. Aus der absorbierten Intensität

$$I_{abs} = I_0 \cdot (1 - 10^{-OD_{ML}}) \quad (1.25)$$

folgt die Gesamtzahl der absorbierten Photonen einer Monolage in der Zeit  $T$ :

$$\begin{aligned} N_{\text{Photon}}^{\text{ML}} &= T \cdot \int_{\text{UV}} \frac{I_0(\lambda) \cdot A_{\text{Substrat}}}{E_{\text{Photon}}(\lambda)} \cdot (1 - 10^{-OD_{\text{ML}}(\lambda)}) d\lambda, \\ &= T \cdot \int_{\text{UV}} \frac{I_0(\lambda) \cdot A_{\text{Substrat}}}{h \cdot c} \lambda \cdot (1 - 10^{-OD_{\text{ML}}(\lambda)}) d\lambda. \end{aligned} \quad (1.26)$$

In allen Untersuchungen wurde dasselbe, gefilterte UV-Spektrum einer Xenonlampe und Nanostäbchendiffusionen mit identischen Absorptionsspektren verwendet, die in Abbildungen 1.3 und 2.8 gezeigt sind.



## 2. Experimentelle Methoden und Innovationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Vielzahl von Standardinstrumenten, Versuchsaufbauten und Methoden angewandt und für spezielle Zwecke modifiziert. Zusätzlich wurden auch neue, speziell für die Photokatalyseforschung notwendige Versuche installiert und innovative Probenpräparationen entwickelt. Im Vordergrund steht hier die Kombination aus kolloidaler Cadmiumsulfidnanostäbchensynthese und einer UHV<sup>1</sup>-Technologie zur kontrollierten Katalysatordeponierung auf die Halbleiternanopartikel. Mit dieser neuen Methode konnte die bisherige Strukturkontrolle von der Nanometerskala auf die atomare Skala verfeinert werden.

Für die Photokatalyseforschung, die erstmals am Lehrstuhl Feldmann betrieben wurde, mussten anfangs neue Versuchsaufbauten für die Charakterisierung spezifischer, photokatalytischer Eigenschaften der Nanopartikelsysteme installiert werden. Zu diesen Eigenschaften zählen beispielsweise die Identifikation und Quantifizierung der Redoxprodukte und die Bestimmung der QE. Dafür wurde z.B. ein sog. Offline-Setup zur QE-Messung der Wasserstoffproduktion und ein Online-Setup zur QE-Messung der Sauerstoffproduktion installiert. Definierte Anregungsspektren für bestimmte Anforderungen wurden konzipiert und mit diversen Lampen, Lasern und Filtersystemen realisiert.

Zu den angewandten und modifizierten Standarduntersuchungen gehören Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie zur Charakterisierung der optischen und optoelektronischen Eigenschaften, Elektronenmikroskopie (TEM<sup>2</sup>, HAADF-STEM<sup>3</sup>) zur Nano- und Subnanometerstrukturanalyse und TA<sup>4</sup> zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamik.

---

<sup>1</sup>Ultrahochvakuum

<sup>2</sup>Transmissionselektronenmikroskop

<sup>3</sup>High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Elektron Microscope

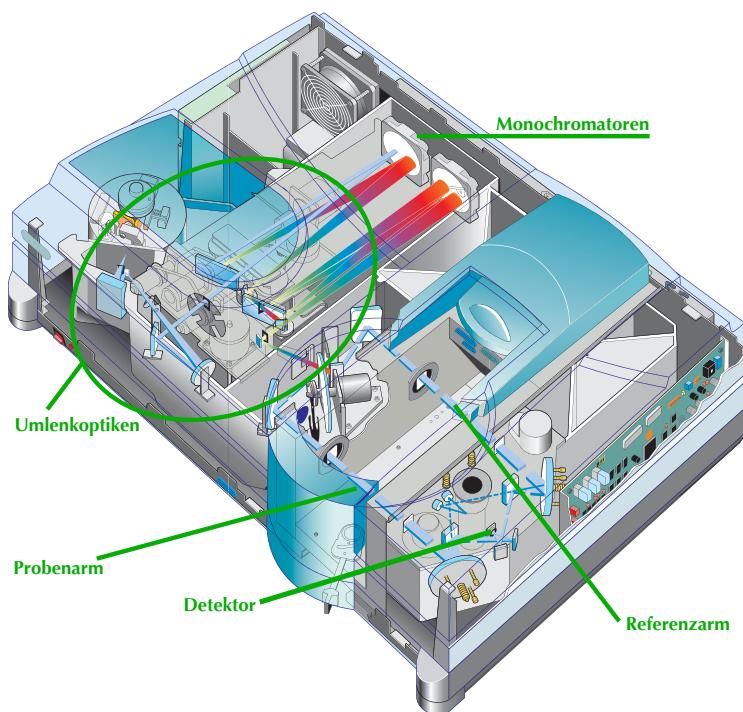
<sup>4</sup>transiente Absorptionsspektroskopie

## 2.1. Instrumente und Versuchsaufbauten

Im nachfolgenden Unterkapitel werden die hauptsächlich verwendeten Instrumente und Versuchsaufbauten beschrieben. Diese beinhalten das Absorptionsspektrometer, den Gaschromatographen, photokatalytische Reaktoren, Lichtquellen und Filtersysteme, ein Transmissionselektronenmikroskop bis  $100\text{kV}$ , ein hochauflösendes HAADF-STEM bis  $300\text{kV}$  und die transiente Absorptionsspektroskopie.

### 2.1.1. Absorptionsspektroskopie

Das Absorptionsspektrometer dient der Vermessung der wellenlängenabhängigen Absorption einer Lösung, Dispersion oder eines Substrats in Form eines Absorptionsspektrums. Hierfür wird die Differenz zwischen einem monochromatischen Probe- und Referenzstrahl gemessen, die der Transmission der Probe bei der einfallenden Wellenlänge entspricht. Die Lichtquelle besteht beispielsweise aus einer Xenonlampe, die in Kombination mit einem Monochromator für UV/VIS/NIR-Absorptionsspektroskopie geeignet ist. In dieser Arbeit wurde ein *Varian Cary 5000 UV-Vis-VIR* zur Vermessung von Nanopartikeldispersionen und -filmen benutzt, wie in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt.



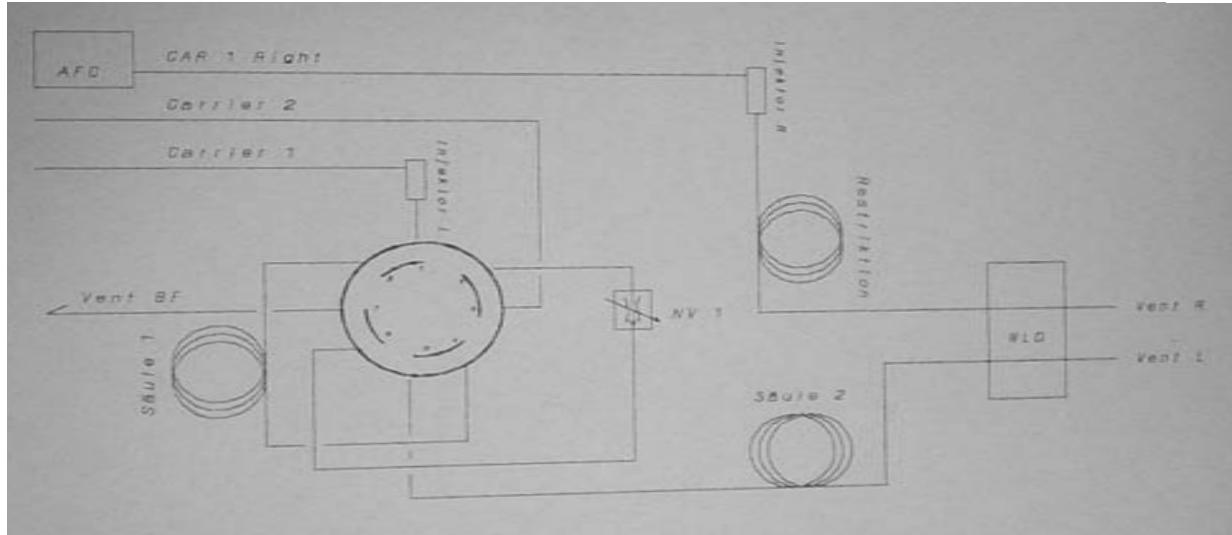
**Abbildung 2.1.** – Schematische Darstellung des *Varian Carry 5000 UV-VIS-VIR* (66)

Die Xenonlampenstrahlung wird im Monochromator spektral aufgeweitet und in einen Probe- und Referenzstrahl aufgespalten. In den Strahlengang des Probenstrahls wird die Probe eingesetzt, der Referenzstrahl passiert ungehindert. Durch Messung der beiden Strahlintensitäten innerhalb eines Wellenlängenbereichs wird aus der Differenz die Probentransmission errechnet.

## 2.1.2. Gaschromatographie

Der GC<sup>5</sup> dient der Identifikation und Quantifizierung chemischer Komponenten in Gasphasen. Das zu analysierende Probenvolumen diffundiert unter Druck durch eine poröse Trennsäule. Die Trennsäule separiert die einzelnen chemischen Verbindungen anhand ihrer unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten räumlich, wodurch diese am Ende der Säule zeitlich getrennt vom Detektor gemessen werden. Bei der Separation von sehr kleinen, ähnlichen Molekülen wie Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff benötigt man sehr feinporöse Trennsäulen, die allerdings durch größere Moleküle verstopfen. Daher wird eine Vortrennsäule vorgebaut. Sie trennt die kleinen von den großen Molekülen und wird zurückgespült, sobald die kleinen Moleküle passiert sind, wie im Schaltbild in Abbildung 2.2 skizziert.

<sup>5</sup>Gaschromatograph



**Abbildung 2.2. – Schaltbild des Gaschromatographen zur Detektion von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff**

Bei den Trennsäulen handelt es sich um eine HayeSep Q (*Säule1*) und eine Molsieve 5A (*Säule2*). Detektiert werden die Gaskomponenten mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Zum Betrieb wird Argongas 5.0 verwendet (67).

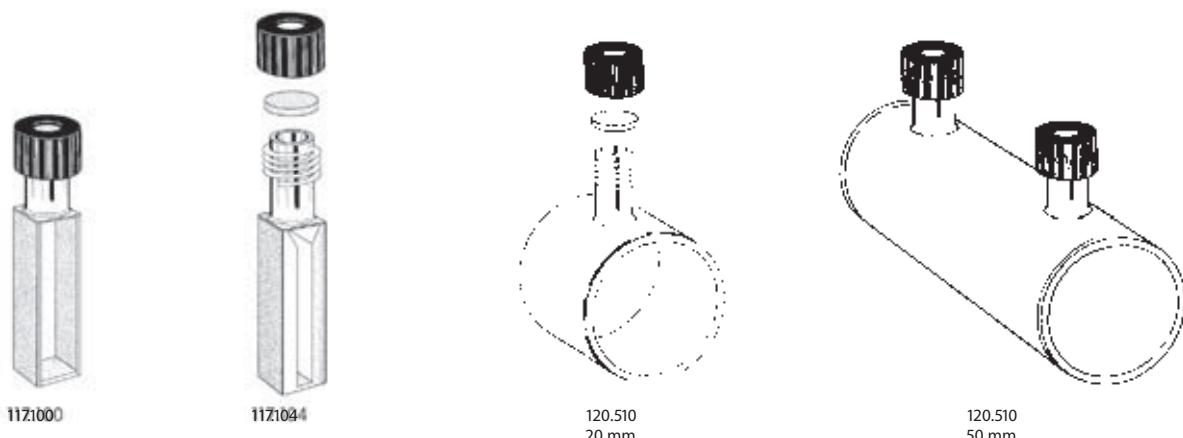
Bei dem verwendeten System (Abb. 2.2) handelt es sich um einen *Shimadzu GC 2014* mit einer Trennsäule (*Säule1*)  $3m \times 1/8"$  gefüllt mit *HayeSep Q, 60/80 mesh*, einer zweiten Trennsäule (*Säule2*)  $2m \times 1/8"$  gefüllt mit *Molsieve 5A, 60/80 mesh*, einem 8-Port-Ventil zur Rückspülung der *Säule1*, zwei Injektoren und einem WLD<sup>6</sup>.

### 2.1.3. Offline- und Online-Setup zur Quanteneffizienzmessung

Das QE-Setup erfasst alle physikalischen Größen, die zur Bestimmung der QE notwendig sind. Es umfasst einen Photokatalysereaktor (Abb. 2.3, 2.7) mit definiertem Volumen und Bestrahlungsfläche, eine Anregungslichtquelle (Abb. 2.8) mit definiertem Spektrum und Intensität, eine GC und ein Transfersystem (Abb. 2.4, 2.5, 2.6), um Reaktorgasproben mit ausreichender Reinheit in den GC injizieren zu können. Im Offline-Setup werden mit einer gasdichten Spritze durch ein Septum im Reaktor  $10\mu l$  des Reaktorgases in den GC transferiert. Hierbei treten atmosphärische Verunreinigungen bis ca. 0,5% auf. Je nach Offline-Reaktor können innerhalb von 24 Stunden atmosphärische Sauerstoff- und Stickstoffverunreinigungen zwischen 1% und 30% auftreten.

---

<sup>6</sup>Wärmeleitfähigkeitsdetektor

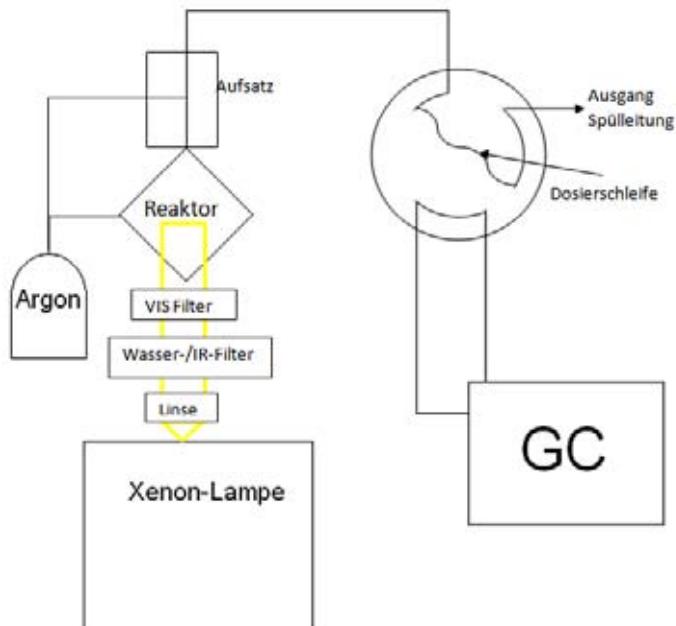


**Abbildung 2.3. – Photokatalysereaktoren für das Offline-Setup (68)**

Die Quartzküvetten der Firma Hellma sind mit Schraubverschlüssen zum Einspannen von einseitig teflonbeschichteten Gummisepten ausgestattet. Die unterschiedlichen Modelle sind den einzelnen experimentellen Anforderungen angepasst.

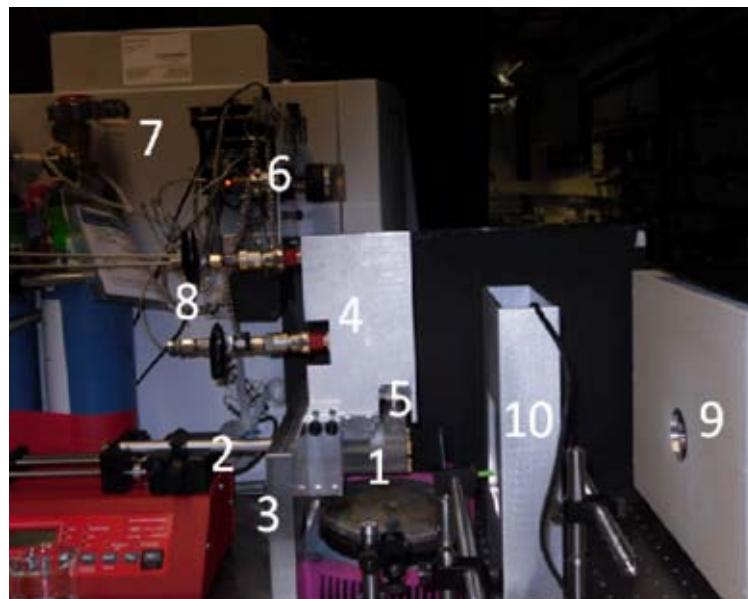
Für den Nachweis des Oxidationsprodukts Sauerstoff reichen diese Verunreinigungen bereits aus, um eine photokatalytische Oxidationsreaktion nicht mehr hunderprozentig ausschließen zu können. Daher wurde ein Online-Setup entwickelt. Es handelt sich um ein kombiniertes Reaktor-, Leitungs-, und Ventilationssystem zum direkten Anschluss an den GC (online) ohne jegliche atmosphärische Kontaktstellen (Abb. 2.4, 2.5, 2.6, 2.7). Die Dichtheit über 48 Stunden liegt unterhalb der Detektionsgrenze des GC, d.h.  $300\text{ppm}$  respektive  $1\mu\text{mol}$  für Sauerstoff. Für Wasserstoff liegt die Detektionsgrenze bei  $20\text{ppm}$  respektive  $10\text{nmol}$ . Das System liefert auch eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit.

Ein kleiner Nachteil des Online-Setups gegenüber der Offline-Messung stellt der komplizierte Messvorgang dar. Im Detail ist ein statisches Leitungssystem zwischen Reaktorraum und Probenschleife mit Drehventil installiert (Abb. 2.4, 2.5). Die Probenschleife ist über das Drehventil direkt in den GC injizierbar. Als erstes wird die Probenschleife mit Reaktorgas gespült, indem es durch den Reaktorkolben aus dem Reaktor gepresst wird. Die Kolbenfahrt wird über eine programmierte Spritzenpumpe mit definierter Anfangs- und Endposition gesteuert. Sofort nach dem Spülvorgang wird das Probenschleifenvolumen in den GC injiziert und die Messung gestartet. Bevor der Reaktor wieder beleuchtet werden kann, wird das Innenvolumen durch Vor- und Rückfahrt des Kolbens unter geöffneter Argonleitung gespült. Anschließend fährt der Kolben wieder in die definierte Ursprungsposition zurück, damit ein konstantes Reaktorvolumen während der Bestrahlung für reproduzierbare Messungen vorliegt.



**Abbildung 2.4. – Schaltplan des Online-Setups**

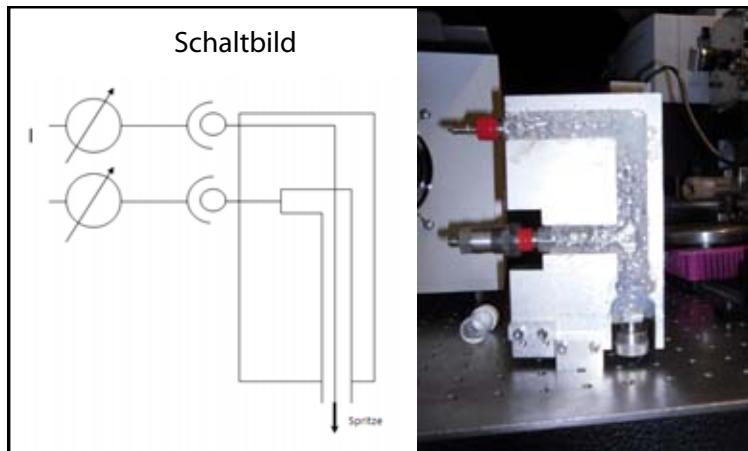
Durch den Aufbau kann die Dosierschleife mit Reaktorgas gespült und anschließend in den GC transferiert werden. Im Rahmen der GC-Sensitivität werden dabei atmosphärischer Verunreinigungen vollständig ausgeschlossen.



**Abbildung 2.5. – Bild des Online-Setups**

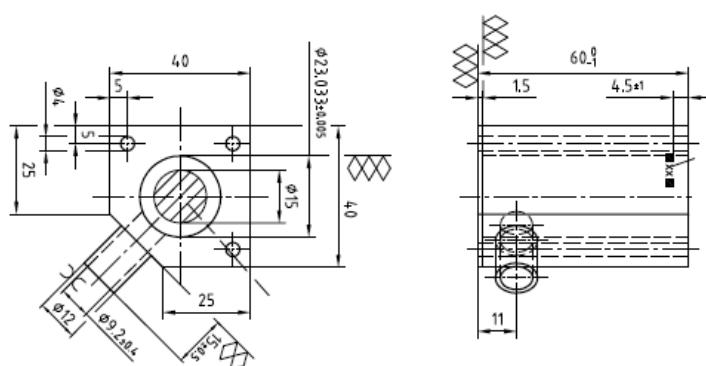
1 Online-Reaktor, 2 Reaktorkolben mit Spritzenpumpe, 3 Reaktorhalter, 4 Transferleitungsadapter, 5 Ultratorr-Leitungsanschluss an Reaktor, 6 Gasprobendosierschleife mit Injektionsventil, 7 GC Reaktorventile, 9 Xenonlampe, 10 Filtersystem

Die korrekte Bedienung bei der Installation der Onlineküvette stellt sich als sehr kritisch heraus, da beispielsweise beim Aufsetzen des Reaktoradapters (Abb. 2.6) sowohl eine Beschädigung des spezialangefertigten Online-Reaktors, als auch Undichtheit auftreten können.



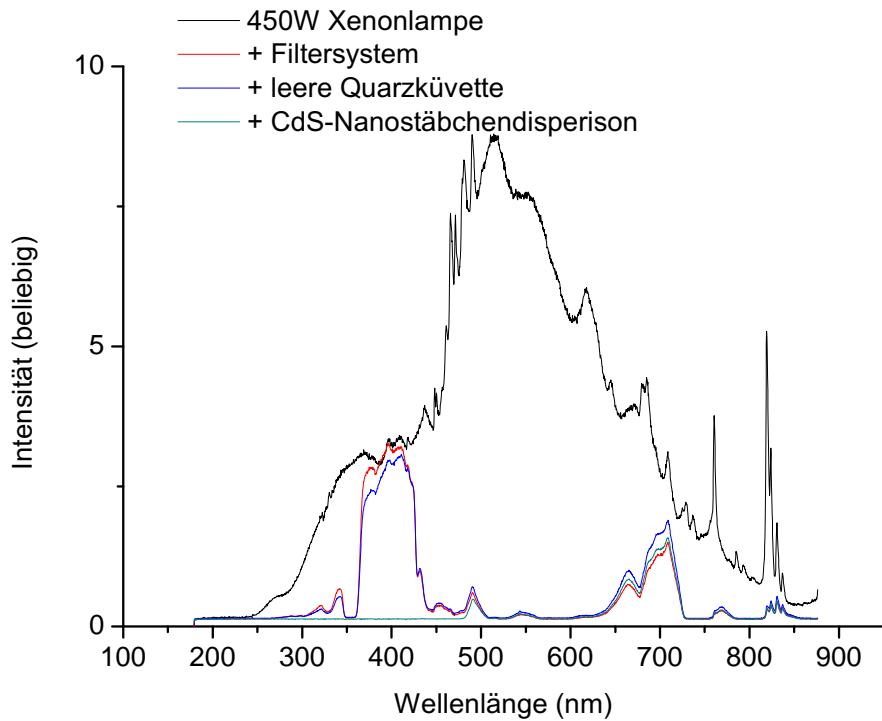
**Abbildung 2.6. – Reaktoradapter**

Zwei ineinander laufende Leitungen verbinden den Reaktor mit der Argonzufuhr und mit dem Transferleitungssystem zum GC. Diese Leitungsführung ermöglicht zwei Anschlüsse in einer Reaktoröffnung.



**Abbildung 2.7. – Aufmass des Online-Reaktors**

Die Quartzküvette verfügt über Schraublöcher zur Fixierung, einen Anschlussstutzen, einen zylindrischen Reaktorinnenraum und ist am hinteren Ende offen für den Reaktorkolben.

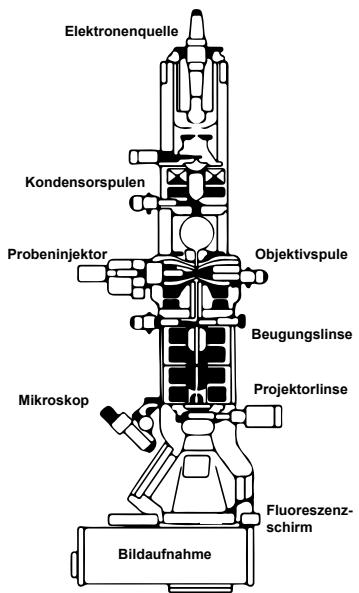


**Abbildung 2.8. – Spektren der Anregungslichtquelle und Probentransmission**  
 Das ursprüngliche Xenonlichtspektrum (*schwarz*) wird auf den UV-Anteil und einen kleinen sichtbaren Anteil bei ca. 500nm und 700nm durch ein Filtersystem reduziert (*rot*). Davon absorbieren die Nanostäbchendisperisonen lediglich den UV-Anteil (*türkis*).

#### 2.1.4. Transmissionselektronenmikroskopie

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) dient der räumlichen Auflösung von Mikro- bis Nanostrukturen mit Hilfe eines Elektronenstrahls. Das Aufbauprinzip ist ähnlich dem eines optischen Mikroskops. Der Unterschied besteht darin, dass das TEM statt einer optischen Lichtquelle über eine Elektronenstrahlquelle verfügt, und in Folge dessen die Lichtmikroskopplinsen durch elektromagnetische Linsen ersetzt sind. Zur Detektion des Elektronenstrahlbildes dient ein Fluoreszenzschirm bzw. eine elektronensensitive Kamera. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.9 zu sehen. Zusätzlich wird der gesamte TEM-Aufbau unter Vakuum gesetzt, um die freie Weglänge der Elektronen auf mehrere Meter zu erhöhen.

Das am Institut befindliche TEM ist ein *JEM-1011* der Firma *JOEL* mit einer Beschleunigungsspannung bis zu 100kV und einer Auflösungsgrenze von ca. 1 – 3nm.



**Abbildung 2.9. – Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (69)**

Die Elektronen werden im Vakuum analog zum optischen Mikroskop mit elektromagnetischen Linsen auf die Probenebene fokussiert. Nach dem Austritt aus einer Elektronenquelle (Glühkathode) werden die Elektronen mit  $100\text{kV}$  beschleunigt, wodurch ihre De-Broglie-Wellenlänge eine Auflösung von wenigen Nanometern theoretisch zulässt.

## 2.1.5. HAADF-Rastertransmissionselektronenmikroskopie

Das HAADF-STEM<sup>7</sup> beruht auf einem ähnlichen Prinzip des TEMs, jedoch mit zwei wesentlichen Unterschieden. Erstens detektiert der Elektronenstrahl nicht wie beim TEM das gesamte Bild parallel, sondern der Bildbereich wird mit einem fokussierten Bündel gerasert. Und zweitens wird beim TEM die ungestreute Elektronendichte detektiert, wohingegen das HAADF-STEM die inkohärente Elektronenstreustrahlung unter großem Winkel auflöst. Durch die Nutzung der inkohärenten Streuung wird gegenüber einer kohärenten Streuung nochmals ein Faktor 1,5 an Auflösung gewonnen. Gegenüber der „Conventional Angular Dark-Field“-Spektroskopie mit der Detektion der Streustrahlung im Winkelbereich von  $\sim 10 - 50\text{mrad}$ , betrachtet man beim HAADF-STEM den Winkelbereich von  $\sim 50 - 200\text{mrad}$ . Unter diesem Winkel verhält sich die Intensität der inkohärenten Streuung näherungsweise  $\sim Z^2$ , dem Quadrat der Atomzahl  $Z$ , woraus die Z-Sensitivität der Aufnahmen resultiert.

<sup>7</sup>High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscope



**Abbildung 2.10.** – Bild des HAADF-Rastertransmissionselektronenmikroskop des Chemie-Departments der LMU München

Das multifunktionale Instrument kann sowohl TEM- und STEM-Bilder, EDX- und EELS-Spektren aufnehmen. Proben können *in situ* bis auf  $1000^{\circ}C$  erhitzt werden und mit Elektronenenergien bis zu  $300\text{keV}$  bestrahlt werden.

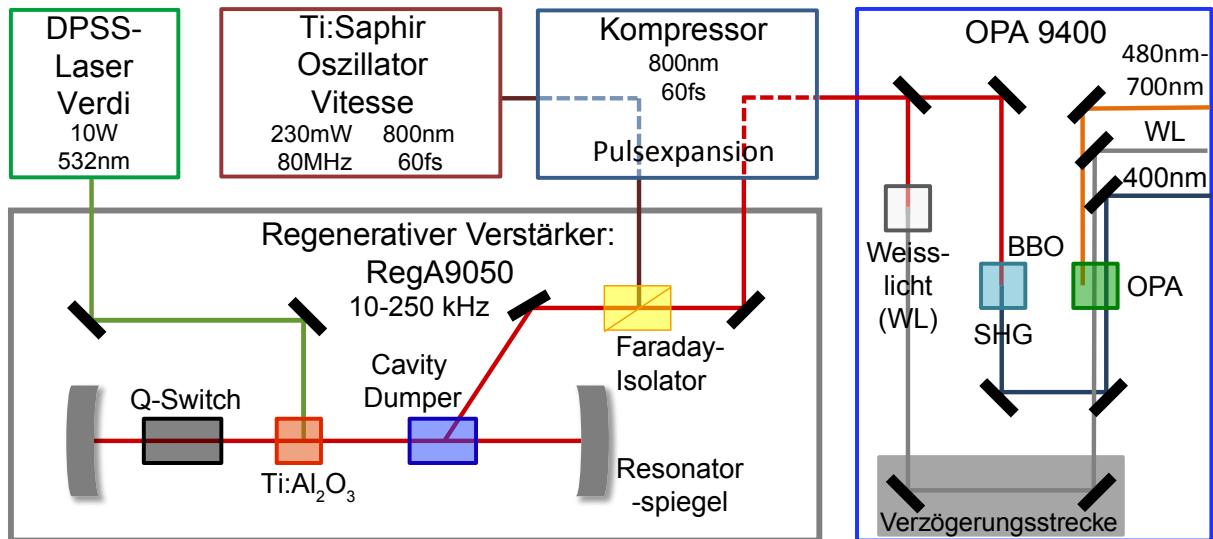
Der in dieser Arbeit in Anspruch genommene *FEI Titan 80-300kV* kann sowohl im konventionellen TEM-, als auch im STEM-Modus betrieben werden und verfügt über eine Beschleunigungsspannung von bis zu  $300\text{kV}$ . Es ist außerdem mit einem *Gatan Tridiem* EELS<sup>8</sup>-Detektor und einem EDX<sup>9</sup>-Spektrometer ausgestattet.

## 2.1.6. Transiente Absorptionsspektroskopie

Die TA-Spektroskopie, auch aus dem Englischen „Pump-Probe“ genannt, erlaubt Rekombinations- und Relaxationsprozesse von elektronischen Zuständen in Halbleiternanokristallen auf einer Subpiko- bis Nanosekundenzeitskala mit hoher Empfindlichkeit aufzulösen. Sie zählt zu den ultrakurzzeitspektroskopischen Messmethoden und beruht auf der Messung der zeitlichen Besetzungsänderungen der verschiedenen Energieniveaus. Es ist auch möglich, einzelne Ladungsträger zu verfolgen, während bei Photolumineszenzmessungen das detektierte

<sup>8</sup>Electron-Energy-Loss-Spectroscopy

<sup>9</sup>Energy-Defractive-X-Ray



**Abbildung 2.11. – Aufbau des regenerativen Verstärkersystems**

Der Pumplaser (*Verdi 10W*) verstärkt im *RegA*-Verstärker die Femtosekunden-Pulse des Seed-Lasers (*Vitesse*) um mehrere Größenordnungen. Die verschiedenen Photonenenergien werden im optisch-parametrischen Verstärker (*OPA*) in den drei ausgetrennten Laserstrahlen generiert, um die transiente Absorption zu messen.

Signal immer über die Rekombination eines Ladungsträgerpaars zustande kommt. Für die Pump-Probe Technik werden Femtosekundenlaserpulse benötigte, deren Generation ein umfangreiches Lasersystem bedarf. Daher werden nachfolgend zunächst die Komponenten des Laseraufbaus beschrieben, bevor die Pump-Probe-Messmethode erklärt wird. Grundlagen der Laser- und Pump-Probe-Technik können in der Literatur (70–72) wiedergefunden werden.

**Regeneratives Verstärkersystem** Mit dem Lasersystem der Firma *Coherent GmbH* können Femtosekundenpulse erzeugt, und deren Photoenergien durchgestimmt werden. Es besteht im Wesentlichen aus vier Komponenten. Der Aufbau des Lasersystems mit den wichtigsten, optischen Komponenten ist in Abbildung 2.11 schematisch wiedergegeben. Der regenerative Verstärker (*RegA 9050*) wird mit einem diodengepumpten<sup>10</sup> und frequenzverdoppelten Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser (*Verdi 10W*) bei 532nm optisch gepumpt. Der 60fs-Puls des Titan-Saphir-Oszillatior (*Vitesse*) wird in den *RegA* eingekoppelt und dort verstärkt. Anschließend wird der verstärkte Puls im optisch-parametrischen Verstärker (*OPA 9400*) in mehrere, für die Pump-Probe-Technik notwendige, Pulssüge umgewandelt. Insgesamt besitzen also zwei der vier ausgetrennten Pulssüge des *OPA* durchstimmbare Photonenenergien, während die anderen zwei aus einem Weißlichtpuls und einem frequenzverdoppelten 400nm-Puls bestehen.

<sup>10</sup>engl.: *diode pumped solid state*

**Regenerativer Verstärker (*RegA*)** Im Ti:Sa-Kristall<sup>11</sup> (*Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*) des *RegAs* (Abb. 2.11) erzeugt man eine Besetzungsinvolution durch optisches Pumpen mit dem *Verdi*-Laser. Die Güteschaltung<sup>12</sup> hält den Resonator kurz unterhalb der Laserschwelle. Sobald die maximale Besetzungsinvolution im *Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* erreicht ist, koppelt man einzelne 800nm-Pulse des sog. „Seed“-Lasers (*Vitesse*) in den Resonator des *RegAs* ein. Durch die starke Besetzungsinvolution wird der „Seed“-Puls innerhalb von 20 – 30 Umläufen im Resonator um ca. 4 – 5 Größenordnungen verstärkt. Die resultierende Pulsintensität wäre bei der „Seed“-Pulsbreite von 60fs kritisch für die optischen Komponenten. Daher muss der „Seed“-Puls vor dem Eintritt in den *RegA*-Resonator gestreckt werden. Im normalen Betrieb wird bei der Repetitionsrate von 100kHz des Verstärkersystems ca. jeder achthundertste Puls des Seed-Lasers (80MHz) über einen sog. „cavity-dumper“<sup>13</sup> in den *RegA* eingekoppelt, um verstärkt und anschließend wieder ausgekoppelt zu werden. Der Faraday-Isolator trennt hierfür die ein- und auslaufenden Pulse. Erst nach der Verstärkung werden die Pulse wieder auf ca. 60fs komprimiert, um ausreichende Intensität für den Betrieb des *OPAs* zu besitzen.

**Optisch parametrischer Verstärker (*OPA*)** Durch nichtlineare optische Prozesse im *OPA* (siehe *OPA 9400* in Abb. 2.11) können mit Hilfe der hohen Pulsennergien des *RegAs* effizient Femtosekundenpulse in einem großen Wellenlängenbereich erzeugt werden. Nach Einkopplung des 800nm-Pulses in den *OPA* wird der Puls zuerst über einen Strahlteiler im Verhältnis 1:3 in zwei Pulssüge aufgeteilt. Mit dem kleineren Teil erzeugt man ein Weißlichtspektrum von etwa 480nm bis 750nm. Über Selbstphasenmodulation wird die Bandbreite des Pulses in einem Saphir-Plättchen sehr stark aufgeweitet. Ein Nebeneffekt der spektralen Verbreitung ist der auftretende, starke, positive Chirp des modifizierten Pulses<sup>14</sup>, der später für die Wellenlängenkontrolle von Signal- und Idlerpuls verwendet wird.

Der größere Anteil des *RegA*-Pulses wird für die eigentliche optisch parametrische Verstärkung verwendet. Zuerst findet eine Frequenzverdopplung<sup>15</sup> des 800nm-Pulses auf 400nm in einem *BBO*-Kristall<sup>16</sup> statt. Dieser wird anschließend mit dem Weißlicht (*WL*) in einem weiteren, nichtlinearen Kristall (auch *BBO*) fokussiert und überlagert. Anhand der Kontrolle über zeitlichen und räumlichen Überlapp von Weißlicht und *SHG* und unter Berücksichtigung des Anstellwinkel<sup>17</sup> des Kristalls, kann selektiv nur ein Teil des Spektrums verstärkt werden. Durch zweimalige Fokussierung und Überlappung von Weißlicht und *SHG* im *BBO*-Kristall,

<sup>11</sup>Abk. für Titan dotiertes Aluminiumoxid: *Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

<sup>12</sup>engl.: *Q-switch*

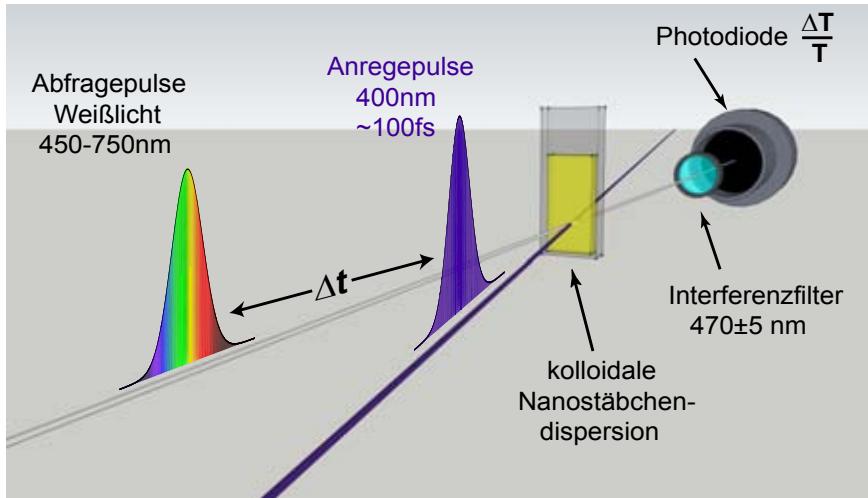
<sup>13</sup>einem elektronisch gesteuerten akustooptischen Modulator

<sup>14</sup>spektrale Anteile des Pulses sind räumlich aufgefächert, wobei der Rotanteil in Ausbreitungsrichtung voran steht

<sup>15</sup>SHG, engl.: *second harmonic generation*

<sup>16</sup>Abk. für  $\beta$ -Barium-Borat

<sup>17</sup>engl.: *phasematching angle*



**Abbildung 2.12. – Messverfahren der transienten Absorptionsspektroskopie**  
Die Probe wird über einen Anrege-Puls auf einer sub-ps Zeitskala angeregt. Die Änderung der Transmission und damit die Besetzung der beteiligten Zustände wird über ein Abfrage-Puls (Weißlicht) nach einer variablen Zeitdifferenz  $\Delta t$  mit einer Photodiode bestimmt.

kann die Ausbeute der optisch parametrischen Verstärkung deutlich gesteigert werden. Neben dem Weißlicht und 400nm-Pumppuls ( $\omega_0 = \frac{c}{400\text{nm}}$ ) erhält man dadurch zusätzlich das sog. *Signal* mit der Frequenz  $\omega_1$  und den sog. *Idler* (nicht in Abb. 2.11 berücksichtigt) mit der Differenzfrequenz  $\omega_{\text{Idler}} = \omega_0 - \omega_1$ . Für die Pump-Probe-Technik stehen also der Weißlichtpuls (WL) und Pumppuls (400nm) sowie der Signal- (480 – 700nm) und Idlerpuls (930 – 2300nm) bereit.

**Pump-Probe Messung** Bei der TA-Messung, schematisch dargestellt in Abbildung 2.12, wird die Absorptionsdifferenz zwischen optisch angeregtem (gepumptem) Zustand und Grundzustand des Systems in Abhängigkeit des Zeitintervalls  $\Delta t$  zwischen *Anregungspuls* (Pumppuls) und *Abfragepuls* (Probepuls) bestimmt.

Zunächst wird die Probe mit einem Subnanometeranregungspuls „gepumpt“, wodurch energiereichere, elektronische Zustände mit Ladungsträger bevölkert werden. Mit dem Weißlichtpuls als zweiten, deutlich schwächeren Abfragepuls kann die Transmissionsänderung der Probe und damit die Restbesetzung der bevölkerten, angeregten Zustände nach einer einstellbaren Zeitdifferenz  $\Delta t$  bestimmt werden.

Im hier verwendeten Aufbau ist die variable Zeitdifferenz über eine optische *Verzögerungsstrecke* innerhalb 1ns mit Subnanosekundenzeitschritten möglich. Im Rahmen der TA-Messungen dieser Arbeit wurden die Nanostäbchen mit dem SHG-Puls bei 400nm angeregt. Es wurde ausschließlich die Transmissionänderung des Wellenlängenbereichs  $470 \pm 5\text{nm}$  (Bandkantenübergang) abgefragt. Die induzierte Transmissionänderung wird mit einer Photodiode detektiert. Bei der Abfrage der Tranmission wird der ungefilterte, breitbandige

Weißlichtpuls verwendet. Allerdings beschränkt man sich bei der Detektion auf die zu untersuchenden Wellenlängen, indem schmalbandige Interferenzfilter direkt vor der Photodiode montiert werden. Die mögliche Zeitauflösung hängt im Wesentlichen von der Pulsdauer des Lasersystems ab und beträgt für den verwendeten Messaufbau etwa  $100 - 150\text{fs}$ . Um die Transmissionsänderung  $\Delta T(\lambda, \delta t)/T(\lambda)$  zwischen angeregtem und Grundzustand zu messen, wird der Anregestrahl durch einen mechanischen Chopper sequentiell geblockt und die Probentransmission mit und ohne Anregepuls detektiert. Die induzierte Transmissionsänderung wird in folgender Form als differentielle Transmission dargestellt:

$$\frac{\Delta T(\lambda, \Delta t)}{T(\lambda)} = \frac{T(\lambda, \Delta t)_{\text{mit Pumppuls}} - T(\lambda)_{\text{ohne Pumppuls}}}{T(\lambda)_{\text{ohne Pumppuls}}} \approx -\Delta\alpha(\lambda, \Delta t), \quad (2.1)$$

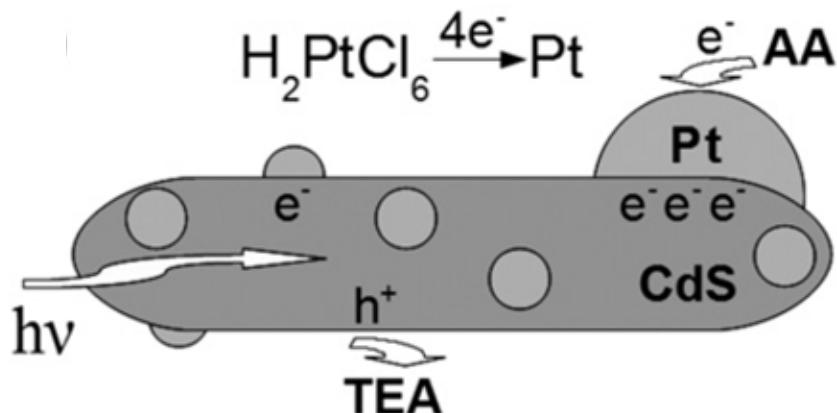
mit  $T(\lambda)_{\text{mit/ohne Pumppuls}}$  die transmittierte Intensität des Probe-Pulses bei der Wellenlänge  $\lambda$  mit bzw. ohne Pump-Puls ist.

Die differentielle Transmission verhält sich für kleine Transmissionsänderungen näherungsweise proportional zur Änderung des Absorptionskoeffizienten  $\Delta\alpha(\lambda, \Delta t)$  (71).

## 2.2. Photochemische Deposition von Subnanometerplatincluster und -nanopartikel in Dispersion

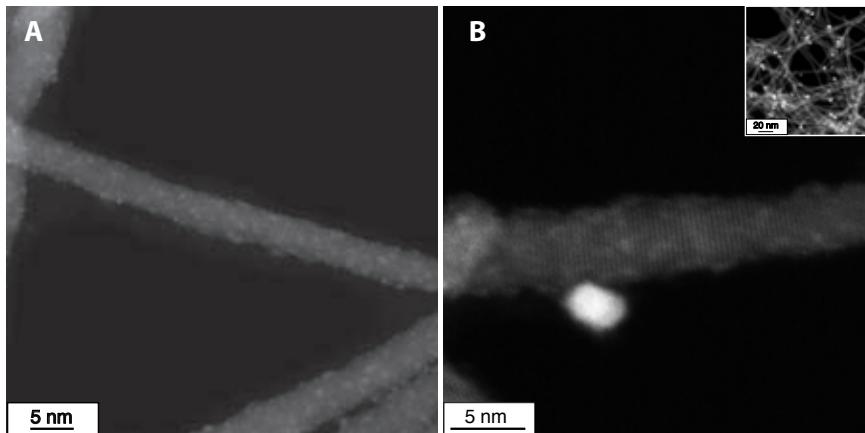
Mit der nachfolgend beschriebenen Dekorationsmethode können einerseits homogen verteilte Platinsubnanometercluster auf Nanostäbchen deponiert werden. Die Kontrolle über exakte Clustergröße, definiert durch Atomanzahl pro Cluster und über die Clusterdichte auf der Nanostäbchenoberfläche ist mit dieser Methode jedoch nur sehr beschränkt möglich. Andererseits kann man eine zusätzliche Platinanopartikeldekorierung mit exakt einem Nanopartikel pro Nanostäbchen erzeugen.

Durch Zugabe des Platinsalzes  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  zusammen mit den Reduktionsmitteln Triethanolamine (TEA) und Ascorbinsäure werden unter UV-Beleuchtung Platinionen durch Photoelektronen an der Oberfläche der Cadmiumsulfidnanostäbchen reduziert (73; 74).



**Abbildung 2.13. – Redoxreaktionen der photochemischen Platindekoration (73)**  
TEA als Reduktionsmittel induziert die Ladungstrennung, damit das Elektron  $Pt^{6+}$ -Ionen an der Oberfläche reduziert und ablagert. Ascorbinsäure beschleunigt das Wachstum der Cluster zu Nanopartikeln.

Das Reduktionsmittel TEA fungiert in diesem Zusammenhang als Photolochfänger und induziert die vorausgehende Ladungstrennung vor der Platinreduktion. Die Ascorbinsäure hingegen trägt zum weiteren Wachstum bereits bestehender Cluster bei, indem sie direkt Elektronen in das Platinpartikel injiziert und somit deren Wachstum beschleunigt (73).



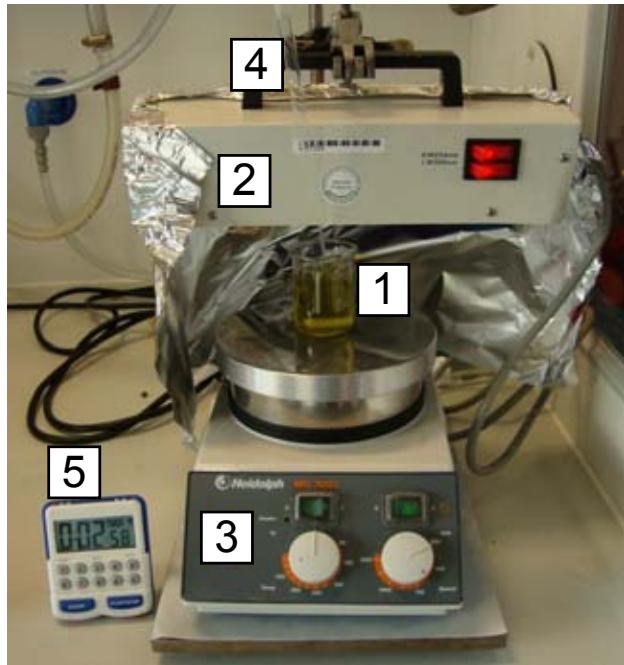
**Abbildung 2.14. – HAADF-STEM-Aufnahmen von Nanostäbchen dekoriert mit Platincluster oder -nanopartikel (73)**

(A) zeigt die *Pt20*-Probe mit homogener Platinclusterdekoration über das gesamte Nanostäbchen. Bei (B) wurde die Probe 120min (*Pt120*) lang mit UV-Licht betrachtet und ein zusätzliches Platin nanopartikel deponiert. Die homogene Clusterdekoration bleibt unverändert.

In Abbildung 2.14 sind 20min (A) und 120min (B) lang UV-bestrahlte Proben, nachfolgend als *Pt20* und *Pt120* bezeichnet, abgebildet. Beide Proben besitzen die selbe Clusterdekoration, nur dass die *Pt120* mit 90% Ausbeute genau ein Nanopartikel mit 4,8nm durchschnittlicher Größe besitzt. Die Tatsache, dass das Wachstum des größeren Platin nanopartikels nicht auf Reduzierung der Clusterdekoration zurückzuführen ist, schließt das Phänomen der Ostwald-Reifung aus. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist ein Grund hierfür der Überschuss an Platinionen in Lösung, der die kleinen Platincluster stabilisiert.

Die bestimmenden Parameter für die Dekorationsstruktur sind die Platinkonzentration, nicht Absolutmenge, und die photochemische Depositionsdauer, die über die Beleuchtungs dauer kontrolliert wird. Diese beiden Parameter müssen für jede neu synthetisierte Stamm dispersion neu erprobt werden, da von Synthese zu Synthese die tatsächliche Oberflächen beschaffenheit im Sinne der Oberflächenzustandsdichten (Oberflächenfallenzustände) variieren. Der Zusammenhang zwischen der Struktur der Platindekoration und den Oberflächen zuständen wird anhand des Modells in Kaptiel 3.2.2 verständlich.

Im Detail werden wie in Abbildung 2.15 15ml der Dispersion inklusive gelöstem Platinsalz und Reduktionsmitteln in einem 25ml Becherglas (Abb. 2.15 (1)) unter ständigem Rühren (Abb. 2.15 (3)) und permanenter Argonspülung (2.15 (4)) mit einer UV-Lampe (2.15 (2)) beleuchtet. Entscheidend ist hier auch das Volumen der Lösung im Vergleich zu dem des Becherglases, weil daraus die absolute Bestrahlungsintensität und -dosis resultieren. Die Lösung setzt sich aus 3,18nmol Cadmiumsulfidnanostäbchen (entspricht z.B. 600 $\mu$ l einer Stammdispersion mit normierter *OD* = 16,4), 651mg TEA, 65mg Ascorbinsäure (Vitamin C) und das Restvolumen aus Milliporewasser zusammen.



**Abbildung 2.15. – Versuchsaufbau zur Platindekoration von Cadmiumsulfidnannostäbchen**

Eine Nanostäbchendispersion mit Reduktionsmitteln und Platinsalz (1) wird mit einer UV-Lampe (2) unter permanentem Rühren (3) und Argonspülung (4) für eine definierte Zeit (5) bestrahlt.

Die genaue Auswertung der Platinstruktur erfolgt in Kapitel 3.3.2, in der die photochemischen Platincluster mit den im UHV selektiv deponierten Platinclustern verglichen werden.

## 2.3. Probenpräparation von Nanostäbchensubstraten dekoriert mit größenselektierten Platinclustern

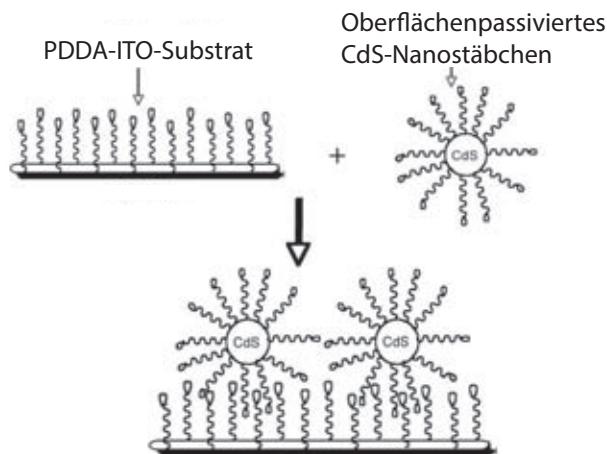
In den nachfolgenden Unterkapiteln wird die Präparation von Cadmiumsulfidnanostäbchen mit vordefinierter, präziser Platinclustergröße auf der atomaren Skala und Oberflächendichte in allen Teilschritten beschrieben. Die Platincluster werden in einem aufwendigen UHV-Versuchsaufbau nach Anzahl der Atome pro Cluster und Anzahl der Cluster pro Bedeckungsfläche selektiv in einem Clusterstrahl gebündelt. Dieser Clusterstrahl kann nun auf ein Substrat in einer UHV-Kammer gelenkt werden, um damit in einem „Soft-Landing“-Modus die gewünschte Oberflächendichte an Cluster einer exakten Größenverteilung unbeschadet zu deponieren (Kap.2.3.2). Die Clustergröße kann hierbei unabhängig von der Oberflächendichte der Dekoration justiert werden. Die Nanostäbchen, die bisher in Dispersion vorliegen, müssen in einem vorangehenden, kontrollierten Rotationsbeschichtungsprozess als wenige Monolagen dicker Film auf ein Substrat gebunden werden (Kap.2.3.1).

Um Aussagen über Clustergrößen- und Bedeckungsabhängigkeit der photokatalytischen Aktivität treffen zu können, müssen verschiedene Serien an Proben hergestellt werden, in denen jeweils ein Parameter in definierten Schritten variiert wird (Kap.2.3.3).

### 2.3.1. Präparation von Substraten aus Cadmiumsulfidnanostäbchen

Es werden Nanostäbchenfilme mit ein bis fünf Monolagen Schichtdicke durch Rotationsbeschichtung auf  $0,8\text{cm} \times 1,4\text{cm}$  ITO<sup>18</sup>-Substraten präpariert. Hierfür verwendet man eine stark verdünnte Nanopartikeldisperison, die in wiederholten Schritten aufgeschleudert wird. Informationen über die aktuelle Schichtdicke erhält man durch Absorptionsmessungen des Films. Die Absorptionsmessung erfolgt über die gesamte Substratfläche in einem eigens dafür gefrästen Probenhalter, um Fehlschlüsse aus lokalen Schwankungen auszuschließen. Der Anforderungsschwerpunkt der Beschichtung liegt bei dem Verfahren auf einer durchgehenden, absorbierenden Schicht und nicht auf einer möglichst exakten Monolage. Die Vergleichbarkeit der Photokatalyseaktivität hängt nämlich direkt proportional von der Schnittmenge der absorbierenden, photokatalytisch aktiven und der beleuchteten Fläche ab. Würden bei dem Versuch, nicht mehr als eine Monolage als Film aufzutragen, Freiflächen ohne Nanostäbchen entstehen, würden diese Freiflächen die gemessene Quanteneffizienz linear im Verhältnis  $\frac{A_{frei}}{A_{bedeckt}}$  reduzieren. Eine relativer Vergleich der Proben wäre somit unmöglich.

<sup>18</sup>Indiumzinnoxid, englisch: **I**ndium **T**in **O**xid



**Abbildung 2.16. – Schematischer Aufbau von Nanostäbchenfilmen**

ITO-Substrate werden mit positiv geladenem PDDA beschichtet um die Nanostäbchen mit negativ geladenen Liganden bei der Rotationsbeschichtung gleichmäßig und irreversibel an die Oberfläche zu binden.

Die Substrate wurden vor der Rotationsbeschichtung mit Hellmanex®III<sup>19</sup>, Ethanol und Milliporewasser gereinigt und anschließend in PDDA<sup>20</sup> getaucht. PDDA ist ein geladenes Polymer, das auf dem ITO-Substrat haftet und mit der positiv geladenen Stickstoffgruppe die Nanostäbchen mit ihren negativ geladenen, deprotonierten Liganden auf der Substratoberfläche durch Coulomb-Wechselwirkung binden, wie in Abbildung 2.16 dargestellt.

### 2.3.2. „Soft-Landing“ von größenselektierten

#### Subnanometerplatincluster auf Substraten im UHV

Der Versuchsaufbau in Abb. 2.17 am Lehrstuhl von Prof. Dr. Ulrich Heiz<sup>21</sup> ermöglicht die Deposition von größenselektierten Platincluster mit atomarer Auflösung und definierter Oberflächenbedeckung unter UHV-Bedingungen auf Substratgrößen von 0,8cm x 1,4cm (75; 76). Unabhängig voneinander können Größenverteilung der Cluster und die Oberflächenclusterdichte kontrolliert werden. Ausgehend von einem unselektierten Platinclusterstrahl wird die Größenselektion, vergleichbar mit einem Bandpassfilter, mit maximaler und minimaler  $\frac{\text{Atomanzahl}}{\text{Cluster}}$  mit Hilfe eines QMS<sup>22</sup> modifiziert. Das QMS kann bis hin zu einer vollständig monodispersen Selektion von Clusterngrößen mit einer bestimmten Atomanzahl kalibriert werden. Für die Kontrolle der Oberflächenclusterdichte wird der elektrische Strom der einfach negativ geladenen Cluster beim Auftreffen auf das leitfähige Substrat gemessen und über die Depositionsdauer integriert. Die somit berechnete, abgeschiedene Anzahl von Ele-

<sup>19</sup>Helma Analytics GmbH

<sup>20</sup>Polydiallyldimethylammoniumchlorid

<sup>21</sup>Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Technischen Universität München

<sup>22</sup>Quadropolmassenspektrometer

mentarladungen pro Substratfläche ( $\frac{e}{nm^2}$ ) ist identisch mit der in  $\frac{Cluster}{nm^2}$  angegebenen Oberflächenclusterdichte.

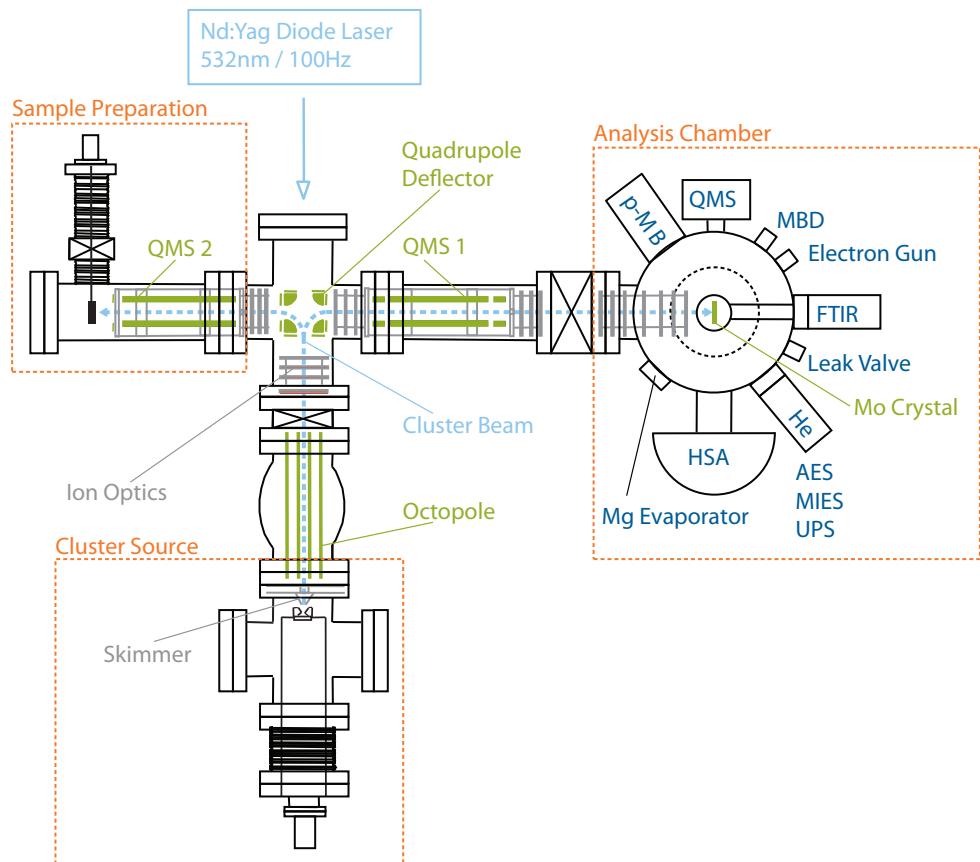
Um den unselektierten, einfach negativ geladenen Clusterstrahl zu erzeugen, wird zuerst die zweite Harmonische ( $\lambda_{SHG} = 532nm$ ) eines diodengepumpten Nd:YAG-Festkörperlasers mit Nanosekundenpulsdauern und  $100Hz$  Repetitionsfrequenz<sup>23</sup> auf ein rotierendes Platinpellet<sup>24</sup> fokussiert und ein Metallplasma erzeugt (Abb. 2.17). Die Abkühlung dieses Plasmas durch supersonische Expansion eines Heliumgaspulses<sup>25</sup> aus einer Düse führt zur Nukleierung von neutralen und einfach positiv oder negativ geladenen Clustern (77). Anschließend werden die Cluster durch eine strahlfokussierende Anordnung von Skimmern, Einzel-Linse, Oktupolionenleiter, weiteren Ionenoptiken und einem differentiell gepumpten Kammernsystem zu einem Quadrupoldeflektor geführt. Im Quadrupoldeflektor werden die negativen, positiven und neutralen Platincluster voreinander getrennt, indem die einfach geladenen Cluster um  $90^\circ$  ablenkt werden, während die neutralen Cluster den Quadrupoldeflektor ohne Ablenkung passieren (76).

---

<sup>23</sup>Spitlight DPSS, InnoLas Laser GmbH

<sup>24</sup>99,99% Platinpellets, Goodfellow Corporation

<sup>25</sup>He 6.0, Westfalen AG

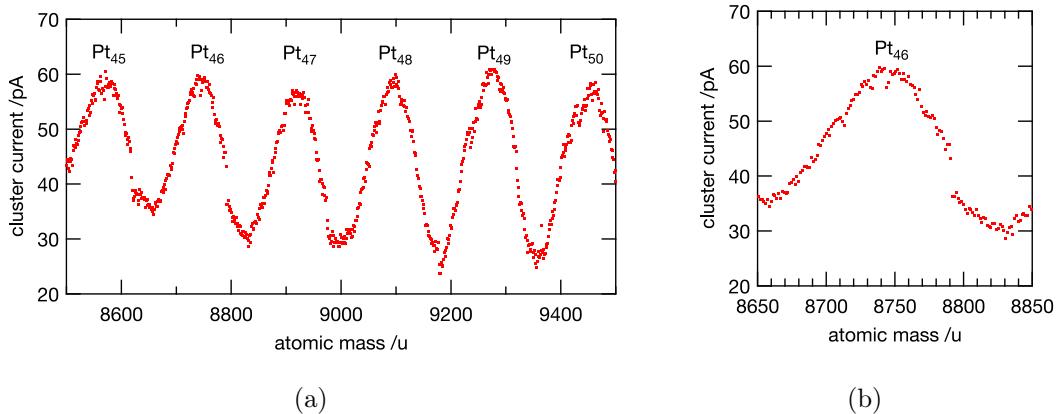


**Abbildung 2.17. – Schematischer Aufbau zur Generation und Deposition von  
größenselektierten Platinclustern (78)**

Ein gepulster Nd:YAG-Laser erzeugt ein Metallplasma auf einem rotierenden Platinpellet. Dieses Plasma nukleiert durch Abkühlung zu einem unselektierten Clusternstrahl, der mit Hilfe einer Anordnung von Ionenoptiken, Quadrupoldeflektor und QMS auf einen Strahl einfach negativ geladener Cluster mit exakter Anzahl von Atomen pro Cluster gefiltert wird.

Bevor die Cluster unter „Soft-Landing“-Bedingung auf dem Probensubstrat deponiert werden, findet die Massenselektion im QMS statt. Der QMS wird entweder nur als Ionenleiter eingesetzt. In diesem Fall funktioniert das QMS wie ein Hochpassfilter, der eine breite, „unselektierte“ Größenverteilung mit beispielsweise 36 ( $\text{Pt}_{36}$ ) bis 80 ( $\text{Pt}_{80}$ ) Atomen pro Cluster transmittieren lässt (76). Alternativ kann das QMS im offensichtlicheren, massenselektiven Modus betrieben werden, wodurch eine exakte Selektion der Clustermassen mit einer Auflösung der einzelnen Atommassen des Clusters realisiert wird. Das Maximum der selektierbaren Masse liegt bei  $16000u$ . Zur Kalibrierung des Versuchsaufbaus auf eine bestimmte Clustermasse wird ein Massenscan am QMS wie in Abbildung 2.18 (a) durchgeführt, indem der Clusterstrom gegen die am QMS justierte Atommasse aufgetragen wird. In Abbildung 2.18 (a) ist auch ein deutlicher Basisstrom und somit keine vollständige Trennung

der Clustergrößenmaxima zu erkennen. Allerdings basiert die Verbreiterung der Maxima auf den natürlichen Platinisotopen  $^{192}\text{Pt}$ ,  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{196}\text{Pt}$  und  $^{198}\text{Pt}$ , weshalb bei der Kalibrierung des QMS auf das gewünschte Massenmaximum (Abb. 2.18 (b)) auch effektiv eine atomgenaue Selektion der Clustergröße erzielt wird.



**Abbildung 2.18. – Massenscan des Clusterstroms mit atomar aufgelöster Clustergrößenseparation (78)**

Der Massenscan des Clusterstroms demonstriert die Massen- und Größenselektion von Pt<sub>46</sub>. (a) Das Massenregime zwischen 8500*u* und 9500*u* weist keine Basislinienseparation der Clustergrößen auf. Die absolute Größenauflösung wird trotzdem durch Kalibrierung des QMS auf das entsprechende, verbreiterte Maximum des Clusterstroms realisiert. (b) Auszug des Pt<sub>46</sub>-Maximums, dessen Verbreiterung auf das natürliche Vorkommen der fünf Platinisotope  $^{192}\text{Pt}$ ,  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{196}\text{Pt}$ ,  $^{198}\text{Pt}$  zurückzuführen ist.

Im finalen Schritt wird das Probensubstrat in den Strahlengang des selektierten Clusterstrahls montiert, und ein retardierendes elektrisches Potential daran angelegt, um eine Fragmentierung der Cluster beim Auftreffen auf die Substratoberfläche zu unterbinden. Durch geeignete Potentialstärke wird die kinetische Energie eines Clusters beim Aufprall auf unter 1eV reduziert, um die Bindungsenergie des Clusters von einigen eV selbst bei hundertprozentiger Umwandlung der kinetischen Energie in Verformungsenergie zu unterschreiten (75; 79).

Trotz der umfangreichen Clusterstrahlmanipulationen kann keine vollständige Homogenität der Clusterdichte im gesamten Strahlprofil erreicht werden. Ein Linienscan des Substrats mit einem integrierten XPS gibt Aufschluss, dass die Clusterbedeckungsdichte nach aussen hin abnimmt. Für ein optimales Ergebnis der Clusterbedeckung ist der Substrathalter beweglich im UHV gelagert, damit die Probenposition im Strahlenprofil individuell optimiert werden kann.

### 2.3.3. Übersicht über UHV-deponierten Clusterprobenserien für photokatalytische QE- und HAADF-STEM-Analyse

Zur Untersuchung von Bedeckungs- und Clustergrößenabhängigkeit wurden vier Platin-clusterserien deponiert, jeweils auf Nanostäbchenfilmen (ITO-Substrate) und auf TEM-Netzchen<sup>26</sup> mit und ohne im Vorfeld aufgetropften Nanostäbchen. Es wurden drei Bedeckungsserien mit variierender Clusteroberflächendichte und konstanten Clustergrößen und eine Größenserie mit konstanter Oberflächendichte, aber variabler Atomzahl pro Cluster präpariert.

Die Bedeckungsserien umfassen  $Pt_{n \geq 36}$  (unselektierte Clustergrößen zwischen 36 und 78 Atomen),  $Pt_{46}$  (exakt 46  $\frac{\text{Atome}}{\text{Cluster}}$ ) und eine Kleinserie von  $Pt_{22}$  (exakt 22  $\frac{\text{Atome}}{\text{Cluster}}$ ). Die Bedeckungen wurden im Bereich von  $0 - 0,107 \frac{e}{\text{nm}^2}$  modifiziert. Dies entspricht  $0 - 0,107 \frac{\text{Cluster}}{\text{nm}^2}$ , da jeder Cluster einfach elementar geladen ist. Umgerechnet auf den Querschnitt eines Nanostäbchens von ca.  $500 - 600 \text{ nm}^2$  kommt das einem Bedeckungintervall von  $0 - 62 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostäbchen}}$  gleich.

Bei der Größenserie wurde die Atomanzahl pro Cluster angefangen von  $Pt_8$  über  $Pt_{22}$  und  $Pt_{46}$  bis auf  $Pt_{68}$  (exakt 8, 22, 46, 68  $\frac{\text{Atome}}{\text{Cluster}}$ ) erhöht. Alle selektierten Clustergrößen wurden mit einer Oberflächendichte von  $0,04 \frac{\text{Atome}}{\text{Cluster}} (\frac{e}{\text{nm}^2})$  deponiert.

Arbeitsteilig dienen die Substrate der photokatalytischen QE-Analyse, während die TEM-Netzchen zur räumlichen Auflösung und Analyse der Clusterdekoration funktionieren. Einseitig wird hier die reine Clusterdeposition auf einem Carbonfilm charakterisiert, um die „Soft-Landing“-Methode an sich zu kontrollieren. Andererseits werden die Cluster auch auf mit Nanostäbchen bedeckte TEM-Netzchen deponiert, um die Clusterdekoration direkt auf den Halbleiter nanostrukturen erforschen zu können, was dem eigentlichen Forschungsziel entspricht.

Die Substrate wurden mit einer optischen Dichte von  $OD(\lambda_{Exziton} = 470 \text{ nm}) = 19 \cdot 10^{-3}$  mit homogener Schichtdicke auf einer Fläche von  $0,8 \text{ cm} \times 1,4 \text{ cm}$  präpariert. Die Wahl der TEM-Netzchen fiel auf die  $2 \text{ nm}$ -ultradünnen Carbonnetzchen und sog. "Lacey Carbon Film"-TEM-Netzchen<sup>27</sup>, deren Kohlenstofffilm kontrolliert verbrannt wurde, sodass in erster Linie ein verkohltes Spinnennetz an Carbonfäden übrig bleibt. Die "Lacey CarbonNetzchen ermöglichen die Aufnahme freistehender Nanostäbchen ohne Hintergrund und mit minimalen Auflösungsrestriktionen durch organische Verunreinigungen. Umliegender Kohlenstoff wird bei TEM- und STEM-Aufnahmen durch den Elektronenstrahl angezogen und lagert sich im Bildausschnitt ab, wodurch eine Trübung und Unschärfe des Bildes hervorgerufen wird.

---

<sup>26</sup>Kohlenstofffilmkupfernetzchen

<sup>27</sup>Science Services GmbH

### 2.3.4. Quanteneffizienzmessung von photokatalytischen Substraten unter Zugabe von Lochfängern

Die QE-Messungen wurden im Offline-Setup (Kap.2.1.3) unter Verwendung einer gasdichten Quarzküvette mit einer Schichtdicke von  $2\text{mm}$  und einem Schraubverschluss zum Einspannen eines Septums, durchgeführt. Die Substrate wurden nach der Platindeponierung, mit dem Nanostäbchenfilm auf die lichtzugewandte Seite, in den mit  $10\text{vol.\%}$ -iger TEA-Lösung gefüllten Quarzküvette eingeführt. Die Küvette wurde verschlossen, mit Argon gespült und mit dem Anregungsspektrum in Abbildung 2.8 bestrahlt. Die Intensität betrug ca.  $20 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$  und wurde für jede Probenmessung individuell vermessen. In halbstündigen Intervallen wurden  $10\mu\text{l}$  Reaktorgasproben mit einer gasdichten Spritze durch das Septum entnommen und zur Analyse in den GC zur Analyse der produzierten Wasserstoffmengen injiziert. Die QE kann am Ende unter Berücksichtigung der individuellen optischen Dichte eines jeden Films bestimmt werden. Die ML-QE berechnet sich nach der Definition in Kapitel 1.3.4.

### 2.3.5. Statistische Auswertung und Nachweis der atomaren Größenauflösung und Oberflächendichthekontrolle

Die statistische Auswertung stützt sich auf die Analyse der HAADF-STEM-Aufnahmen. Entscheidende Größe, die aus den Bildern extrahiert werden kann, ist die Größenverteilung der Clusterflächen der unterschiedlichen Selektionen, da die Clusterfläche mit der Clustergröße korreliert ist.

Die Charakterisierung der Oberflächendichte der Cluster basiert auf den Messgrößen  $\frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$ ,  $\frac{\text{Cluster}}{\text{Projektionsflaeche}}$  eines Nanostäbchens und  $\frac{\text{Cluster}}{\text{Carbonfilmflaechen}}$  von blanken TEM-Gittern ohne Nanostäbchen, die auch im UHV auf die Cluster deponiert wurden. Im Zusammenhang mit den gemessenen Neutralisationsladungsdichten<sup>28</sup> während des „Soft-Landing“-Prozesses, angegeben in  $\frac{e}{\text{nm}^2}$ , lassen sich die Kalibrierung der Größenselektion und der Oberflächendichte des UHV-Clustersetups verifizieren.

Bei den ausgezählten Nanostäbchen lag die durchschnittliche „Länge  $x$  Breite“ bei „ $110\text{nm} x 5\text{nm}$ “. Daraus ergibt sich ein Umrechnungsfaktor zwischen  $\frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  und  $\frac{e}{\text{nm}^2}$  von  $550 \frac{\text{Cluster}\cdot\text{nm}^2}{\text{Nanostaebchen}\cdot e}$ . Außerdem konnte durch die Flächen- und Bedeckungsanalyse verschiedener Clustergrößen und Oberflächendichten die unabhängige Parameterkontrolle dieser zwei Größen und die „Soft-Landing“-Methode bestätigt werden.

Zur Erzielung fundierter Statistiken wurden Auszählungen von  $10^3 - 10^4$  Cluster respektive Clusterflächen pro analysierter Bedeckung auf Carbonfilmen, sowie eine Auszählung von dekorierten Nanostäbchenprojektionsflächen in der Größenordnung von  $10^4\text{nm}^2$  durchgeführt.

<sup>28</sup>Integral des Clusterstroms über die Depositionsdauer der Probe

### 2.3. Probenpräparation von Nanostäbchensubstraten dekoriert mit größenselektierten Platinclustern

---

Die Realisierung dieser Dimensionen wurde für die Clusteranzahl und -flächen auf den dekorierten Carbonfilmen computergestützt mit IGOR PRO 6.22A<sup>29</sup> und SPIP5<sup>30</sup> durchgeführt. Die Nanostäbchendekoration wurde wegen des inhomogenen Hintergrunds der Cadmium-sulfidkristallstruktur manuell ausgewertet.

---

<sup>29</sup>Wavemetrics

<sup>30</sup>Image Metrology A/S



### 3. Resultate und Analyse

In Rahmen dieser Arbeit wurden wesentliche Fortschritte gegenüber dem Forschungsstand 2009 erzielt und somit wurde maßgeblich zur Weiterentwicklung kolloidaler, photokatalytischer Hybridnanopartikelssysteme beigetragen.

Die erste Innovation besteht in der Funktionalisierung kolloidaler Halbleiternanopartikeldispersionen für photokatalytische Wasserstoffproduktion. Dies wurde durch photochemische Deponierung von Platinmengen auf der Oberfläche der Cadmiumsulfidnanostäbchen und durch Zugabe des Lochfängers  $Na_2SO_4$  realisiert (Kap.3.1). In diesem Zuge wurde auch entdeckt, dass nicht nur Platinanopartikel, sondern auch Subnanometer große Platincluster die selbe QE entwickeln, wenngleich ihre Ausdehnung um eine Größenordnung kleiner als die der Halbleiternanopartikel ist. Die erlangten QE lagen im Maximum bei 3,9% und durchschnittlich bei 2 – 3%.

Als nächster Schritt wurde zum ersten Mal die Ladungsträgerdynamik des neuen, photokatalytisch aktiven Nanopartikelssystems während des Vorgangs der Wasserstoffproduktion mit transienter Absorptionsspektroskopie erforscht (Kap.3.2). Im Ergebnis entscheidet ein komplexes Wechselspiel von Photoloch und Photoelektron über die Aktivität des Systems. Speziell in diesem System fand die Wasserstoffproduktion (Wasserreduktion) im Fall deutlich langsamerer Transferraten des Photoelektrons zum Katalysator Platin statt, verglichen mit inaktiven Systemen. Derart fundamentale aber auch unerwartete Ergebnisse tragen zum allgemeinen Verständnis der Photokatalyse bei und fördern die gezielte Optimierung der Nanopartikelssysteme.

In der Weiterentwicklung des Projekt wurde eine neue Probenpräparation eingeführt, um die oben bereits angedeutete Abhängigkeit der QE von der Platinmenge auf atomarer Skala untersuchen zu können (Kap.3.3). Hierfür wurde die in Kapitel 2.3.2 beschriebene UHV-Clusterdepositions methode mit einzigartiger Kontrolle der Clustergröße auf atomarer Skala und unabhängiger Variation der Oberflächendichte an Cluster, zur Platindekoration von Cadmiumsulfidnanostäbchenfilmen (Kap.2.3.1) erprobt. Sowohl die generelle photokatalytische Aktivität derart hergestellter Proben, als auch die Reproduzierbarkeit und Eignung für Grundlagenexperimente konnte bestätigt werden. In ersten Versuchsreihen wurde bereits die absolute Minimalmenge an  $Pt_{46}^{1-}$ - und  $Pt_{n \geq 36}^{2-}$ -Cluster für die Sättigung der photokatalytischen QE bestimmt. Sie befindet sich zwischen  $20 - 30 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostäbchen}}$ . Außerdem wurde der Einfluss der Clustergrößen auf die photokatalytische Aktivität für  $Pt_8$ ,  $Pt_{22}$ ,  $Pt_{46}$  und  $Pt_{68}$  untersucht. Hier wurden kein gröszenabhängiger Trend, sondern nur lokale QE-Maxima bei  $Pt_8$  und  $Pt_{46}$  erkannt.

<sup>1</sup>Nanostäbchenfilmen mit grösenselektierten Platincluster mit exakt 46  $\frac{\text{Atomen}}{\text{Cluster}}$

<sup>2</sup>Nanostäbchenfilmen mit „unselektierten“ Platincluster mit  $36 - 78 \frac{\text{Atomen}}{\text{Cluster}}$

In Kapitel 3.4.1 wird der Zusammenhang zwischen Redoxpotential des Lochfängers und QE bzw. Photostabilität der Proben für vier verschiedene Lochfänger untersucht. Mit zunehmenden Reduktionspotential nimmt die QE und die Photostabilität der photokatalytischen Nanostäbchen zu.

Die Erforschung all dieser Phänomene erforderte das Design, die Installation und Inbetriebnahme von Online- und Offline-Setup zur Quanteneffizienzmessung wie bereits in Kapitel 2.1.3 beschrieben. Außerdem wurden die Synthese- (Kap.3.5) und Ligandentransfermethoden (Kap.3.5.2) im Rahmen dieser Ergebnisse optimiert.

### **3.1. Photokatalytische Reduktions- und Oxidationsprozesse mit platindekorierten Cadmiumsulfidnanostäbchen**

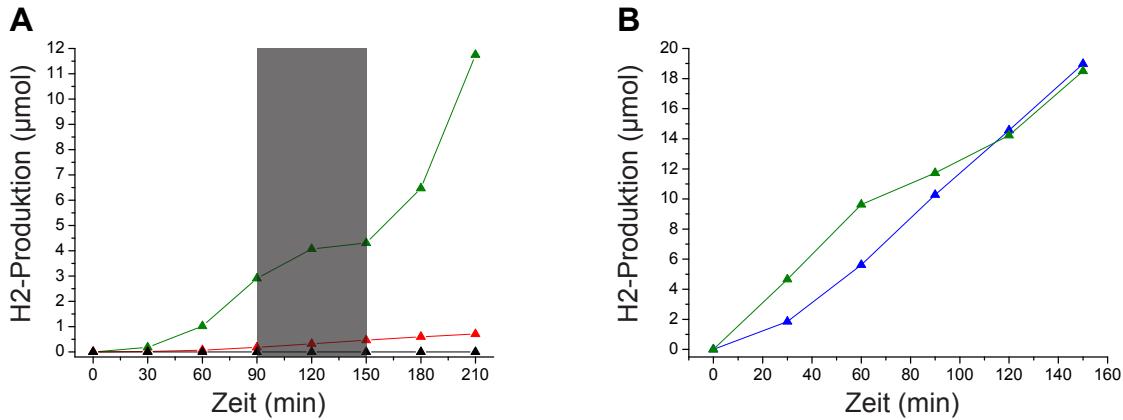
Nachfolgend wird gezeigt, dass die durch Photonenabsorption in Halbleiternanopartikeln generierten Photoelektronen und positiv geladene Photolöcher für Reduktions- und Oxidationsreaktionen genutzt werden können. Das Photoelektron reduziert Wasser zu Wasserstoff unter Einbezug von Platin als Katalysator. Die Wasserreduktion formt den photokatalytischen Prozess bei dem treibstoffartige, chemische Verbindungen wie Wasserstoff entstehen, die Energie speichern. In einem zyklischen Prozess von Treibstoffherstellung und -verbrennung entscheidet aber die Differenz der Redoxpotentiale von Reduktions- und Oxidationsreaktionen über die tatsächlich chemisch gebundene Energie.

Im Gegensatz zur Wasserreduktion erweist sich die Wasseroxidation hingegen als schwieriger. Um eine destruktive Oxidation an den Nanostäbchen zu verhindern, werden Reduktionsmittel, sog. Lochfänger, der Lösung beigemischt. Diese induzieren die Ladungstrennung von Elektron und Loch indem sie selbst oxidiert werden und stabilisieren die Nanostäbchen somit gegen Photooxidation.

#### **3.1.1. Wasserstoffproduktion bei Zugabe von Natriumsulfit als Lochfänger unter UV-Beleuchtung**

Erstmals wurde photokatalytische Wasserstoffproduktion mit kolloidalen Cadmiumsulfidnanostäbchen detektiert, die mit photochemisch deponierter Platindekoration modifiziert wurden. Zur Aktivierung wurde  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  als Lochfänger zugegeben und die QE der Dispersion unter ultravioletter Bestrahlung zwischen 330nm und 400nm (Abb.2.8) im Offline-Setup (Kap.2.1.3) vermessen. Der Lochfänger  $\text{SO}_3^{2-}$  wird zu  $\text{SO}_4^{2-}$  oxidiert, indem die Oxidationsstufe des Schwefels von +IV auf +VI steigt. Die maximal gewonnene QE lag bei 3,9%, durchschnittlich schwankten die Proben zwischen 2-3% (73).

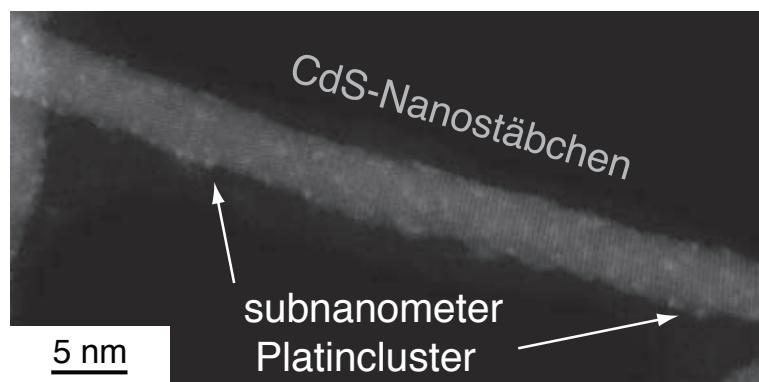
Zur Verifizierung, dass es sich objektiv um eine photokatalytische Reaktion handelt, wurden alle notwendigen Kontrollmessungen durchgeführt. Diese sind in Abbildung 3.1A aufgeführt. Dazu zählen das Aussetzen der Wasserstoffproduktion bei Abdunklung (*grün*), keine bzw. vernachlässigbare Wasserstoffproduktion der Teilsysteme wie Platinanopartikel in wässriger Lochfängerlösung (*rot*), oder Nanostäbchen ohne Platin, ohne Lochfänger oder ohne beiden Komponenten (*schwarz*). Auch platindekorierte Cadmiumsulfidnanostäbchen mit zusätzlichem Cystein statt  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in Lösung zeigte keine Aktivität.



**Abbildung 3.1.** – Absolut produzierte Wasserstoffmenge von platindekorierten Cadmiumsulfidnanostäbchen

**A** Pt120 (grün) produziert Wasserstoff unter UV-Stahlung (weißer Hintergrund). Die Wasserstoffproduktion stagniert bei Abdunklung (grauer Hintergrund). Kontrollmessungen zur Verifizierung der photokatalytischen Eigenschaft ergeben keinen oder vernachlässigbaren Wasserstoff (rot, schwarz). **B** Der Vergleich der Produktionsraten von Pt20 (grün) mit Pt120 (blau) zeigt gleiche Aktivität unabhängig von der deponierten Platinmenge.

Interessanterweise zeigen Proben mit unterschiedlicher Menge an Platindekoration ähnliche QE. Genau genommen wurde Menge und Struktur der Platindekoration nur grob durch Variation der Dekorationszeit variiert. Kurze Dekorationsdauern von ca. 20min führen zu Platinclusterdeposition auf der Nanostäbchenoberfläche, die nur mit HAADF-STEM zu sehen ist, wie in Abbildung 3.2. Verlängert man die Depositionsdauer führt dies zu zusätzlicher Platinnanopartikeldeposition (Kap.3.3.1). Die zugrundeliegenden Dekorationsmechanismen wurden bereits in Kapitel 2.2 erörtert, und genauere Quantifizierung der Größenverteilung und Oberflächendichte wird Kapitel 3.3.2 beschrieben.



**Abbildung 3.2.** – Pt20-Probe mit Subnanometercluster in HAADF-STEM-Aufnahme

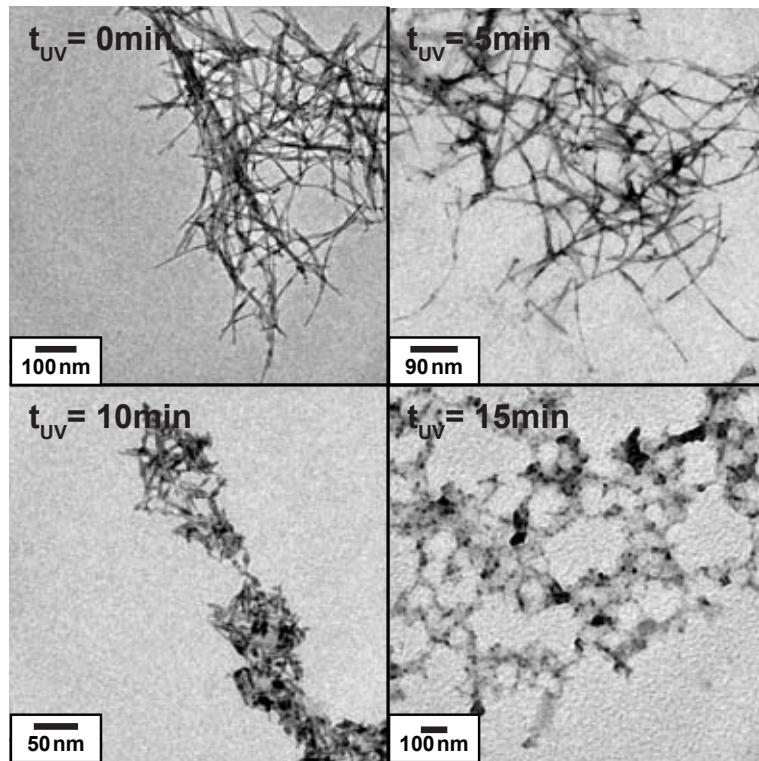
Die Cluster sind homogen auf der Oberfläche verteilt und variieren in ihrer Größe zwischen etwa 0,3 – 1,2nm. Ein Nanostäbchen ist mit ca.  $\frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostäbchen}}$  dekoriert.

Nach vier Stunden tritt eine sichtbare Flokkulation der Dispersion ein, jedoch ohne sonderlicher Änderung der QE, solange eine Strömung in der Flüssigkeit die mikroskopischen Flocken im Schwebezustand hält. Diese Tatsache schließt normalerweise die Photooxidation des Halbleitermaterials bereits aus, wird aber auch nochmals durch TEM-Bilder von unveränderten Nanostrukturen nach vier bis sechs Stunden UV-Beleuchtung bestätigt. D.h. die Mikropartikel entstehen durch Photodegradierung des Liganden Cystein (27) mit resultierender Agglomeration der sonst intakten und aktiven Nanostäbchen.

Die gemessene Sättigung der QE ab einer gewissen Platinmenge, die zwischen den Proben *Pt20* und *Pt120* beobachtet wurde, lässt auf Steigerungsmöglichkeiten der Kosteneffizienz durch Reduzierung der Platinmenge schließen. Dies ist Anlass für weiterführende Untersuchungen zur Optimierung der Platinmenge, wie nachfolgend in Kapitel 3.3 diskutiert wird. Da die photochemische Depositionsmethode über keine aussreichende Kontrolle der Clustergröße und -oberflächendichte verfügt, werden hierfür auf UHV-Clusterdeponierungsverfahren aus Kapitel 2.3.2 zurückgegriffen.

### **3.1.2. Photooxidation ohne Wasserstoffproduktion in Abwesenheit eines Lochfängers unter UV-Beleuchtung**

Ohne Zugabe eines Lochfängers photooxidieren alle Stammdispersionen binnen 10min bis hin zu mehreren Stunden bei vergleichbarer UV-Intensität vollständig, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Oxidationsrate hängt vermutlich von der Oberflächenpassivierung der Nanostäbchen ab. Eine gut passivierte Oberfläche bietet Photolöchern weniger Oberflächenfallenzustände, in die sie relaxieren können. Nachdem die Photolöcher an die Oberfläche relaxiert sind, oxidieren sie den Halbleiterstruktur (63). Je kleiner die Relaxationsrate der Löcher in die Oberflächenzustände, desto mehr dominiert die Elektron-Loch-Rekombination (Kap.3.2.2) und verlangsamt die Photooxidation. Entscheidende Faktoren bei der Oberflächenpassivierung spielen Syntheseparameter wie beispielsweise das Verhältnis zwischen Cadmium- und Schwefelpräcursor. Aber auch eine hinreichende Konzentration der Liganden in der Stammlösungen zählt, da die Liganden durch Bindung an der Oberfläche Schwefelfehlstellen, bekannt als Lochfallenzustände (80), passivieren.

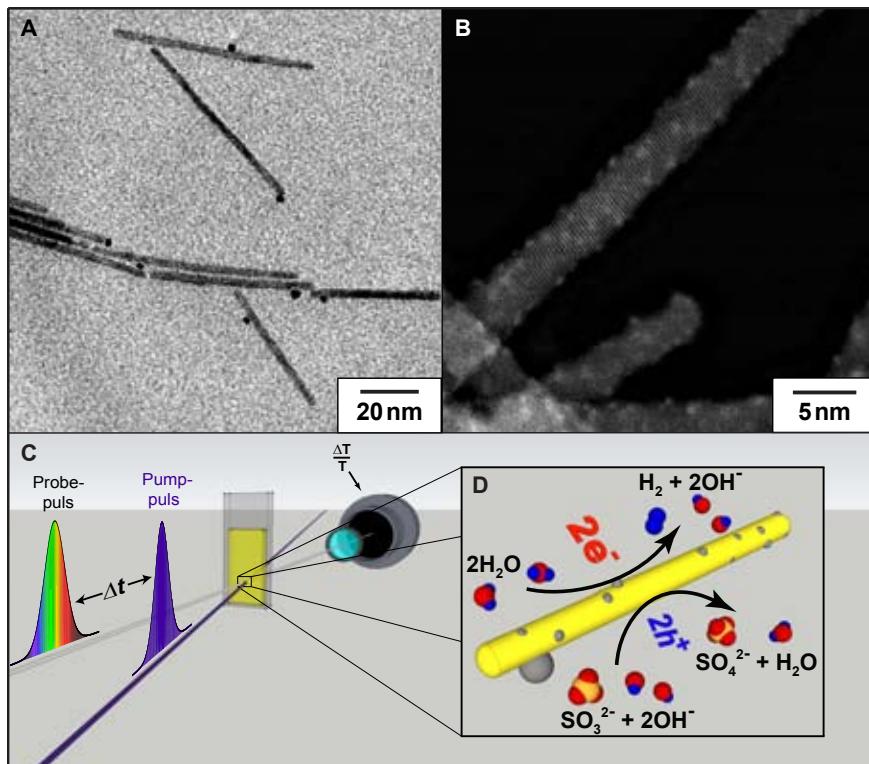


**Abbildung 3.3. – Zeitlicher Verlauf der Photooxidation von Cadmiumsulfidnanostäbchen innerhalb 15min**

Die Nanostäbchen verlieren bereits nach zehn Minuten ihre charakteristische Nanostruktur unter UV-Beleuchtung in Abwesenheit eines Lochfängers.

Eine weitere Option für die unterschiedlichen Photooxidationsdauern der Stammlösungen könnte überschüssiges Cystein in Lösung sein, das eventuell als schwacher Lochfänger agieren könnte. Allerdings definiert die eingesetzte absolute Menge an Cystein beim Wassertransfer der Nanostäbchen ein oberes Limit für die Ligandenkonzentration, die um Größenordnungen unterhalb der einfallenden Photonenzahl innerhalb weniger Minuten liegt. Die vorliegende Menge an Cystein bei den Photooxidationsexperimenten liegt im Bereich von  $0,1 - 1 \mu\text{mol}$ , während innerhalb von 10 Minuten mehrere hundert  $\mu\text{mol}$  an Photonen absorbiert werden.

### 3.2. Ladungsträgerdynamik in platindekorierten Cadmiumsulfidnanostäbchen



**Abbildung 3.4.** – Proben und Aufbau der transienten Absorptionsspektroskopie (81)

Die Ladungsträgerdynamik von stark platinbeladenen, kolloidalen Nanostäbchendispersio-  
nen (**A**) werden mit leicht dekorierten Nanostäbchen (**B**) mit Hilfe von transiente Absorp-  
tionsspektroskopie (**C**) miteinander verglichen.

Mit transiente Absorptionspektroskopie wurde erstmals die Ladungsträgerdynamik eines photokatalytisch aktiven Halbleiternanopartikel-systems untersucht. Bei den kolloidalen, platindekorierten Cadmiumsulfidnanostäbchen, die unter UV-Bestrahlung und in Anwesenheit des Lochfängers  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  Wasserstoff produzieren, resultierte die Analyse in einer überra-  
schenden Verlangsamung des Elektronentransfer vom Cadmiumsulfid zum Platin. Im Ge-  
gensatz dazu beschleunigte sich die Transferrate des Elektronen in Abwesenheit des Lochfän-  
gers, also bei inaktiven Wasserstoffproduktion, um eine Größenordnung. Dieses unerwartete  
Verhalten kann durch die Lokalisation und Delokalisation der Elektronenwellenfunktion in  
Abwesenheit und Präsenz des Photolochs begründet werden. Mit der Ausdehnung der Elek-  
tronenwellenfunktion ändert sich das Überlappintegral des Elektrons mit den Platinclustern  
und somit auch die Transferrate.

Bei der Optimierung von photokatalytischen Nanopartikelsystemen reicht daher die reine Optimierung der Elektrontransferrate nicht aus, sondern es muss vielmehr die kollektive Ladungsträgerdynamik von Elektron und Loch betrachtet werden. Ein fundiertes Wissen über die Ladungsträgerdynamik in derartigen hybriden Nanopartikelsystemen wird das Design von zukünftigen Nanokraftwerken erheblich vorantreiben.

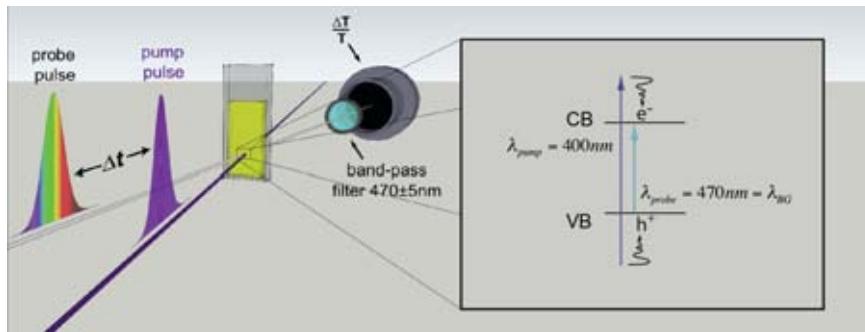
### 3.2.1. Transiente Absorptionsspektroskopie des photokatalytisch aktiven und inaktiven Nanopartikelsystems

Zum Verständnis der Ladungsträgerdynamik wurde einerseits das gesamte System während der Wasserstoffproduktion mit transienter Absorptionspektroskopie (TA-Spektroskopie) untersucht. Andererseits wurden jedoch auch die Teilsysteme vermessen, in denen beispielsweise die Platindekoration oder der Lochfänger fehlten, um deren Funktion im Gesamtsystem zu verstehen. Die Messungen beschränkten sich auf die Ladungsträgerdichten an den Bandkanten, d.h. Elektronendichte im Leitungsband und Lochdichte im Valenzband, da der hohe Informationsgehalt dieser Zustände zum Verständnis des Systems ausreicht (Abb. 3.5).

Für die Identifikation der Beiträge von Elektron und Loch zum TA-Signal wurde neben der offensichtlichen Zugabe des Lochfängers auch der Einfluss von Methylviologen ( $MV^{2+}$ ) in Lösung als Elektronenfänger untersucht (82–84). Im Ergebnis beruht das TA-Signal größtenteils auf Leitungsbandelektronen, da die Zugabe von Elektronenfänger das Signal in allen Systemen in kürzester Zeit auslöscht (Abb. 3.6 A-D, *graue Graphen*), wodurch ohne Restsignal eine langlebige Lochpopulation im Valenzband ausgeschlossen werden kann.

Ein weiteres Resultat zeigt den Einfluss der Platindekoration, der die zeitliche Signalabnahme gegenüber den undekorierten Nanostäbchen deutlich beschleunigt (Abb. 3.6 A und B, *roter vs. pinker Graph*). Dies entspricht einer erhöhten Depopulationsrate der Elektronendichte an der Leitungsbandkante. Erhöht man die Platinmenge nochmals, führt dies zu verstärkter Beschleunigung des Signalzerfalls (Abb. 3.6 B-D, *pinker, grüner, blauer Graph*).

Die wichtigste Erkenntnis erhält man durch Zugabe des Lochfängers, im Fall von Wasserstoffproduktion. Im Vergleich zum inaktiven platindekorierten System verlangsamt sich der Signalabfall bei der Wasserstoffproduktion wieder stark (Abb. 3.6 B-D, *schwarze Graphen*). Intuitiv würde man normalerweise bei effizienterer Wasserstoffproduktion einen beschleunigten Ladungstransfer zum Katalysator erwarten.



**Abbildung 3.5. – Schematischer Aufbau der TA-Messung in Dispersion**

Pump- und Probenlaserpuls werden in der Lösung räumlich überlagert. *Inset* Während die Dispersion oberhalb der Bandkante bei  $400\text{nm}$  gepumpt wird, misst man nur die Zustände der Bandkante durch Vorsetzen eines Bandpassfilters bei  $470\text{nm} \pm 5\text{nm}$ .

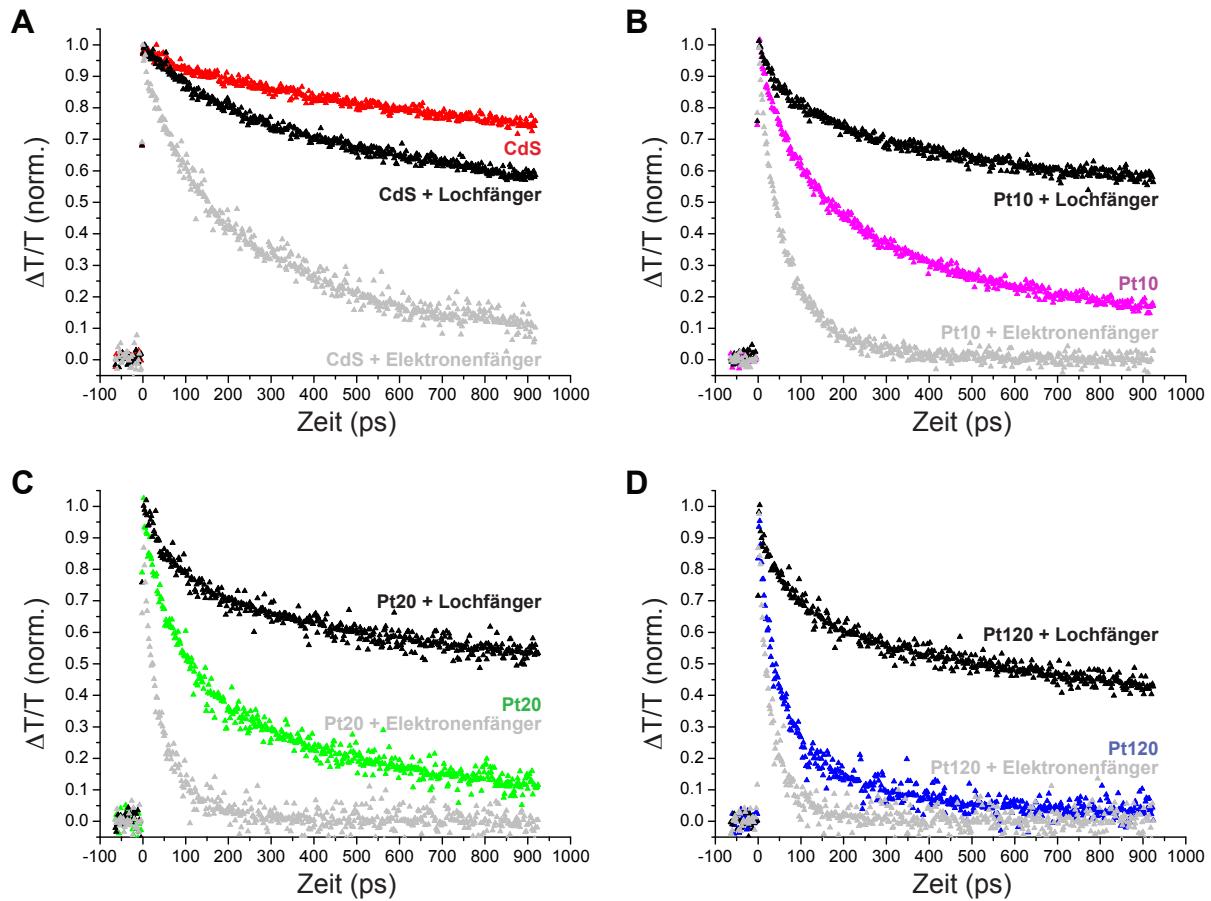
Im Detail werden, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, die Cadmiumsulfidnanostäbchen in der Quarzküvette mit einem Femtosekundenpuls bei  $400\text{nm}$  gepumpt und mit einem Weißlichtpuls vermessen. Mit Hilfe eines vorgestellten Bandpassfilters bei  $470\text{nm} \pm 5\text{nm}$  detektiert der Siliziumsensor ausschließlich den Wellenlängenbereich, der dem Bandkantenübergang entspricht.

Die entscheidenden Messungen wurden bei maximaler Messdauer von  $1000\text{ps}$  und Messschritten von  $2\text{ps}$  aufgezeichnet und in Abbildung 3.6 A-D graphisch veranschaulicht. Zusätzlich wurde auch der wenige Pikosekunden lange Signalanstieg mit deutlich höherer Zeitauflösung untersucht, da dieser oftmals Indizien für ultraschnelle Relaxationsprozesse liefert. Allerdings konnten keine signifikanten Variationen unter allen Messungen festgestellt werden, weswegen jedoch ultraschnelle Relaxationsprozesse nicht vollständig ausgeschlossen werden können.

Bei den untersuchten Proben wurde auch die Menge der Platindekoration variiert, angefangen von der reinen, platinfreien Dispersion, über homogene Platinclusterbedeckung, bis hin zu additiven Platin nanopartikeln. Die Platinmenge wurde durch die Dekorationsdauer kontrolliert, weshalb nachfolgend die Proben Abkürzungen nach ihrer Beleuchtungsdauer erhalten. D.h. *Pt10*, *Pt20* und *Pt120* stehen für Cadmiumsulfidnanostäbchen, die zur Platindeposition für  $10\text{min}$ ,  $20\text{min}$  und  $120\text{min}$  mit UV-Strahlung beleuchtet wurden. Die undekorierte Probe wird mit *CdS* bezeichnet.

Die optische Dichte der Dispersion in den  $2\text{mm}$  dicken Küvetten ergibt sich aus der verwendeten Nanostäbchenkonzentration der vorangegangenen QE-Messungen, die für die TA-Messungen übernommen wurde. Demnach berechnet sich die optische Dichte zu  $OD_{TA} = \frac{OD_{QE}}{1\text{cm}} \cdot 0,2\text{cm} = 0,07$ .

Während der Messungen wurden Mikromagnetrührfische verwendet, um im Fall leichter Destabilisierung der Dispersion trotzdem eine homogene Nanostäbchenkonzentration im Messvolumen vorliegen zu haben.

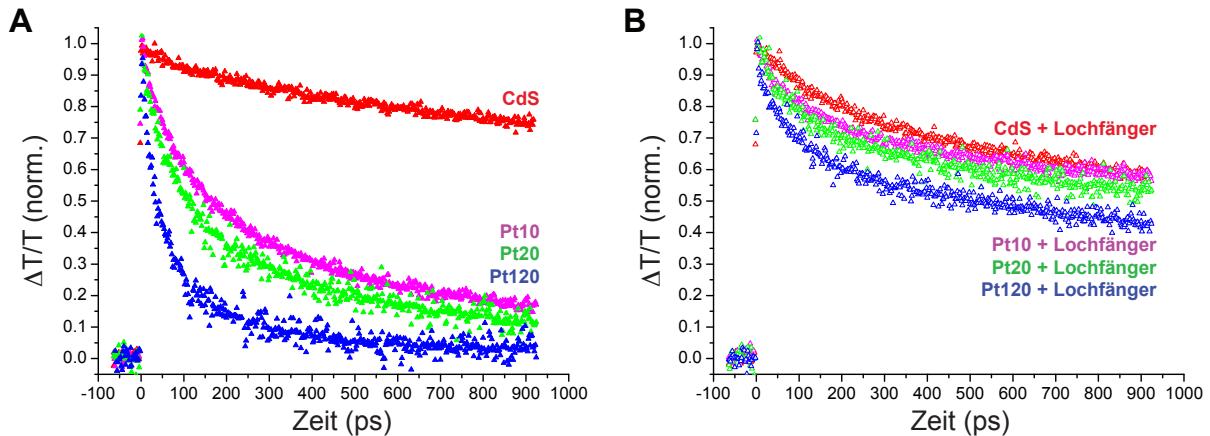


**Abbildung 3.6.** – TA-Messungen der platinfreien und platindekorierten Proben mit und ohne Zugabe von Loch- und Elektronenfänger

Der zeitliche TA-Signalzerfall der Proben *CdS* (**A**), *Pt10* (**B**), *Pt20* (**C**) und *Pt120* (**D**) ist ohne Zugabe von Chemikalien (*farbige Graphen*), mit Elektronenfänger (*graue Graphen*) und mit Lochfänger (*schwarze Graphen*) dargestellt. Da die Absolutsignale aller Messungen bei  $t = 0\text{ps}$  keine systematischen Abweichungen zeigen, werde sie hier normiert dargestellt. Das TA-Signal repräsentiert überwiegend die Leitungsbandelektronen. Platin beschleunigt den TA-Signalzerfall, während die Zugabe von Lochfänger den Signalabfall wieder entschleunigt.

Sämtliche relevanten Messreihen sind in Abbildung 3.6 nach Proben und in Abbildung 3.7 nach Zugabe oder Abwesenheit des Lochfängers geordnet. In allen Graphen ist das TA-Signal gegen die Zeit aufgetragen. Die TA-Signale wurden in den Darstellungen normiert, da keine signifikanten Variationen des absoluten Maximalsignals bei  $t = 0\text{ps}$  auftraten.

Die Proben in Abbildung 3.6 wurden jeweils mit und ohne Zugabe von Loch- und Elektronenfänger vermessen. Die farbigen Graphen repräsentieren reine Proben ohne jeglichen Zusatz von Redoxmitteln, bei den grauen und schwarzen Graphen wurde  $\text{MV}^{2+}$  respektiv  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  beigefügt.



**Abbildung 3.7. – Relativer Verlauf der Nanopartikelproben in Abwesenheit und Präsenz des Lochfängers**

**A** Die starke Beschleunigung der Elektronendepopulation an der Leitungsbandkante durch Dekoration und Dekorationserhöhung von Platin auf *CdS* ist im direkten Vergleich offensichtlich. **B** In Anwesenheit des Lochfängers ähneln sich die Signale stark, wobei die Reihenfolge der Zerfallsgeschwindigkeiten in **A** erhalten bleibt.

Aus den Messungen sind vier überzeugende Trends herauszulesen:

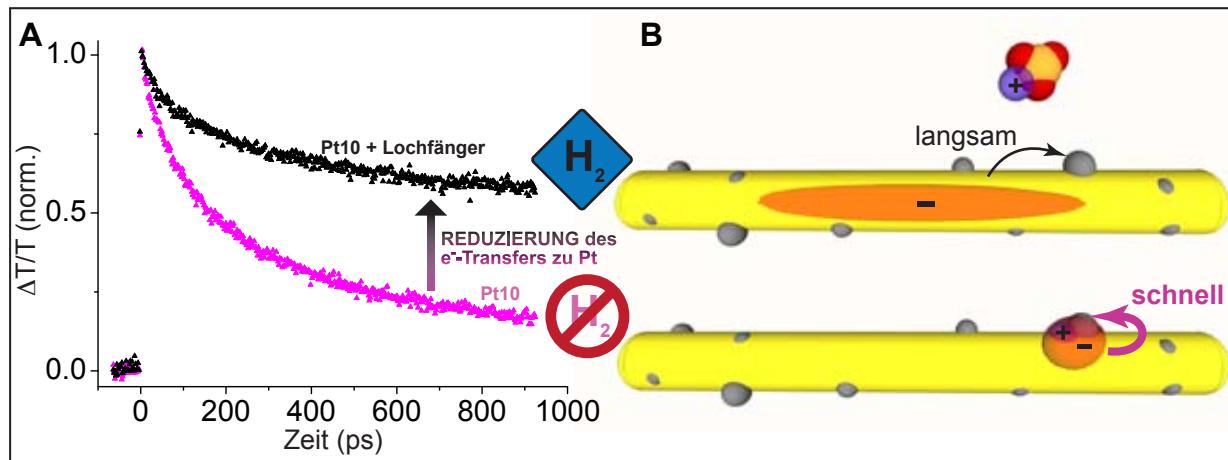
Der Elektronenfänger  $MV^{2+}$  führt zum sofortigen Zerfall des TA-Signals (Abb.3.6 A-D, *graue Graphen*), d.h. das TA-Signal repräsentiert hauptsächlich die Leitungsbandelektronendichte und nur einen vernachlässigbaren, kurzlebigen Teil der Valenzbandlochdichte.

Für alle Versuche gilt, dass der zeitliche TA-Signalzerfall durch zunehmende Platindecoration beschleunigt wird (Abb.3.6 A-D, *farbige Graphen*), d.h. die Depopulation der *CdS* Bandkanten verläuft am langsamsten und für *Pt120* am schnellsten. Das wird in Abbildung 3.7 A respektive B noch besser ersichtlich in der direkten Gegenüberstellung der Proben ohne und der mit Lochfänger.

Durch Zugabe des Lochfängers wird in platindekorierten Proben die Depopulation des Leitungsbandes wieder drastisch entschleunigt (Abb. 3.6 B-D, *schwarze Graphen*). Die Reihenfolge der Zerfallsgeschwindigkeiten der Proben bleibt dabei erhalten.

Im Gegensatz zur vorangehenden Beobachtung beschleunigt der Lochfänger bei *CdS*, der platinfreien Proben, den TA-Signalzerfall leicht (Abb. 3.6 A, *schwarzer Graph*).

### 3.2.2. Modell der Ladungsträgerdynamik der Photokatalyse in kolloidaler platindekorerter Nanostäbchendispersion



**Abbildung 3.8.** – Gegenüberstellung von Messdaten und Modell

**A** Die TA-Signale der Elektronendichte an der Leitungsbandkante von Cadmiumsulfidnanostäbchen dekoriert mit Platinclustern mit (*schwarz*) und ohne Zugabe des Lochfängers (*pink*) spiegeln die Kernaussage der Messungen wider. **B** Die schematische Darstellung des quantenmechanischen Modells beschreibt den Lokalisationsgrad der Elektronenwellenfunktionen und der resultierenden Elektronentransferraten zum Platin.

Die Untersuchung der Ladungsträgerdynamik in platindekorierten Cadmiumsulfidnanostäbchen unter photokatalytischer Wasserstoffproduktion zeigt, dass keineswegs eine schnelle Transferrate der Photoelektronen vom Cadmiumsulfid zum Katalysatormaterial Platin (85) die photokatalytische Aktivität auf intuitive Weise dominiert. Vielmehr bestätigen die TA-Messungen der Ladungsträgerdichten an den Bandkanten der Nanostäbchen das Gegenteil, wie in Abbildung 3.8 A dargestellt. Im Fall der Wasserstoffproduktion, also unter Zugabe des Lochfängers, verlangsamt sich der Elektronentransfer zum Platin deutlich gegenüber dem identischen, photokatalytisch inaktiven System ohne Zugabe eines Lochfängers. Auf den ersten Blick erscheint dieses Phänomen unlogisch, da durch Zugabe eines Lochfängers ein weiterer Kanal zur Depopulation der Valenzbandlöcherdichte geöffnet wird.

Zur theoretischen Beschreibung dieses Phänomens wird ein quantenmechanisches Modell angeführt, das auf der Lokalisation bzw. Delokalisation der Elektronenwellenfunktion durch die Coulomb-Wechselwirkung mit dem Photoloch und dem Einfluss der Ladungsfallenzzustände der Nanostäbchen beruht (Abb.3.8 B). Nach Absorption eines Photons durch das Nanostäbchen wird das entstehende Photoloch in einem ultraschnellen Relaxationsprozess in einem Fallenzustand an der Nanostäbchenoberfläche instantan lokalisiert (86–88). Fehlt der Lochfänger, so verweilt die positive Ladung auf dem Nanostäbchen und lokalisiert die Elektronenwellenfunktion an der Oberfläche (89) bis sie durch Photooxidation

des Halbleitermaterials neutralisiert wird (Abb.3.8 B *unten*). Die Translation des Elektronenschwerpunkts Richtung Oberfläche führt zu einem lokalen Überlauf der Wellenfunktion und begünstigt deren erhöhten Überlapp mit einem individuellen Platincluster. Die Position der Platincluster korreliert wegen der photochemischen Depositionsmethode durchaus mit den Oberflächenfallenzuständen. Als Konsequenz transferiert das Elektron effizient zur Platindekoration, jedoch ohne signifikanter Wasserstoffproduktion, da die fortschreitende Photooxidation des Absorbers einen zyklischen Produktionprozess verhindert.

Bei Zugabe des Lochfängers Natriumsulfit dominiert die Oxidation des Lochfängers über den Oxidationsprozess des Nanostäbchens (Abb. 3.8 B *oben*). Das zurückbleibende Elektron unterliegt keiner Coulomb-Wechselwirkung mehr und seine Wellenfunktion delokalisiert symmetrisch im Nanostäbchenvolumen (90). Dies hat einen geringeren Überlapp mit einzelnen Platinclustern zufolge und die Elektronentransferrate zum Platin wird um gut eine Größenordnung dezimiert. Die konterintuitiv wirkende Reduktion der Elektronentransferrate im photokatalytisch aktiven System wird durch die zeitgleich gewonnene langfristigen Photostabilität des Halbleiters überkompenziert. Solange Lochfänger in Lösung vorhanden ist, liegt somit eine konstante Wasserstoffproduktion vor und Wasserstoff wird in messbaren Mengen erzeugt.

Eine alternative Erklärung der Entschleunigung bei Lochfängerzugabe führt auf die Unterdrückung der Elektron-Loch-Rekombination zurück, sobald das Loch sich nicht mehr auf dem Nanostäbchen befindet. Allerdings ist die Elektron-Loch-Rekombinationsrate um Größenordnungen kleiner als der beobachtete Effekt, weshalb dieses Szenario ausgeschlossen werden kann.

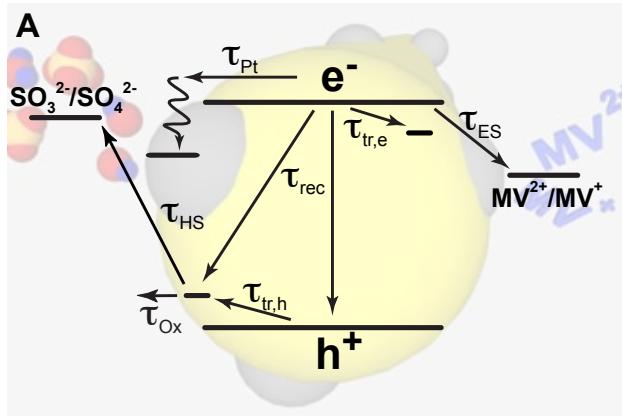
Nun stellt sich nur noch die Frage, wieso bei platinfreiem *CdS* die Lochfängerzugabe eine leichte Beschleunigung des TA-Signals verursacht. Neben Oberflächenlochfallen existieren auch noch Kristalldefekte im Volumen, die hauptsächlich als Elektronenfallenzustände agieren (34; 80; 91) und räumlich nicht mit den Lochfallen an der Oberfläche korrelieren. Unter diesen Bedingungen überlappt die Elektronenwellenfunktion im delokalisierten Zustand wahrscheinlicher mit den Volumenfallenzuständen, als wenn sie an der Oberfläche lokalisiert ist. Das wiederum erklärt das umgekehrte Verhalten von *CdS* bei Zugabe des Lochfängers.

Die Verifizierung des Modells und Quantifizierung der Prozessraten erfolgt in den nächsten Kapiteln 3.2.3 und 3.2.4 durch Erstellung eines Differentialgleichungssystems für die Ladungsträgerdynamik und weiteren Abschätzungen durch Simulation der Elektronenwellenfunktionen.

#### 3.2.3. Differentialgleichungssysteme der Ladungsträgerdynamiken

Für die Quantifizierung der Rekombinations-, Relaxations-, Transfer- und Oxidationsraten, die die Ladungsträgerdynamik dominieren, wurde das in Kapitel 3.2.2 vorgestellte, physika-

lische Modell der Elektron- und Lochbewegung herangezogen, um daraus ein Energieschema für die Elektron- und Lochprozesse (Abb. 3.9) abzuleiten.



**Abbildung 3.9. – Modell der Ladungsträgerdynamik**

Das Modell beschränkt sich auf die wesentlichen Rekombinations- und Relaxationsprozesse von Elektron und Loch. Das Elektron im Leitungsband kann entweder mit dem Loch im Valenzband oder in Fallenzuständen rekombinieren ( $\tau_{rec}$ ), in Elektronfallenzustände relaxieren ( $\tau_{tr,e}$ ), oder zum Platin ( $\tau_{Pt}$ ) oder Elektronenfänger ( $\tau_{ES}$ ) transferieren. Das Loch im Valenzband rekombiniert einerseits mit dem Elektron ( $\tau_{rec}$ ), andererseits relaxiert es in Oberflächenfallenzustände ( $\tau_{tr,h}$ ), von wo aus es entweder das Nanostäbchen ( $\tau_{Ox}$ ) oder das Sulfat ( $\tau_{HS}$ ) oxidiert.

Auf dessen Basis konnte im DGLS<sup>3</sup> in Formel 3.1 der dominierenden Zustandsdichten für jede TA-Messung extrahiert werden. Die Resultate der nachfolgend erklärten, numerischen Lösung und des Parameterfits der DGLSe finden sich in Tabelle 3.1.

	CdS	Pt10	Pt20	Pt120
$\tau_{e,Pt}$ [ps]	–	400 <sup>a)</sup> ; 8000 <sup>b)</sup>	270 <sup>a)</sup> ; 3500 <sup>b)</sup>	100 <sup>a)</sup> ; 1610 <sup>b)</sup>
$\tau_{ES}$ [ps]	320	60	60	60
globale Parameter	$n_{h,tr}^0 = 8\%$ ; $\tau_{rec} = 7700\text{ps}$ ; $\tau_{Ox} = 260\text{ps}$			
	$\tau_{h,tr} = 70\text{ps}$ ; $\tau_{e,tr} = 4750^a)/1800\text{ps}^b)$ ; $\tau_{HS} = 1\text{ps}$			

<sup>a)</sup> ohne Zugaben; <sup>b)</sup> mit Lochfänger Natriumsulfit;

<sup>c)</sup> 100% ≡ alle photogenerierten Löcher

**Tabelle 3.1. – Fit der Elektronen- und Lochprozessraten**

Zusammenfassend sagt Tabelle 3.1 aus, dass die Elektronentransferrate  $\tau_{e,Pt}$  zum Platin mit zunehmender Platinmenge von 400ps (Pt10) über 270ps (Pt20) auf 100ps (Pt120)

<sup>3</sup>Differentialgleichungssystem

beschleunigt wird. Durch Zugabe des Lochfängers verlangsamt sich der Transfer zum Platin um einen Faktor 16 bis 20, auf  $8000\text{ps}$  bei *Pt10*,  $3500\text{ps}$  bei *Pt20* und  $1600\text{ps}$  bei *Pt120*.

Die globalen Fitparameter sind die Prozessraten, die unabhängig von Platindekoration oder zugegebenen Chemikalien als konstant angenommen werden. Diese gefitteten Raten sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Dazu gehören die Elektron-Loch-Rekombinationsrate  $\tau_{rec}$  mit ca.  $7700\text{ps}$  (91), und der Anteil der Löcher im Valenzband  $n_{h,tr}^0$  mit nur 8%, der nach optischer Anregung nicht direkt in die Oberflächenfallenzustände relaxiert (86; 87). Die Valenzbandlöcher relaxieren wiederum mit einer Rate von  $\tau_{h,tr} = 70\text{ps}$  in die Oberflächenfallenzustände, von wo aus das Photoloch entweder die Sulfitmoleküle an der Oberfläche mit  $\tau_{Ox} = 260\text{ps}$  oxidiert, oder ein sehr effizienter Lochtransfer zum Lochfänger  $\tau_{HS}$  in der Größenordnung von  $1\text{ps}$  stattfindet. Das Leitungsbandelektron wird von Volumenfallenzuständen, beruhend auf Kristallgitterdefekten, lediglich mit einer Rate von  $4750\text{ps}$  ohne Zugabe und  $1800\text{ps}$  in Anwesenheit des Lochfängers eingefangen.

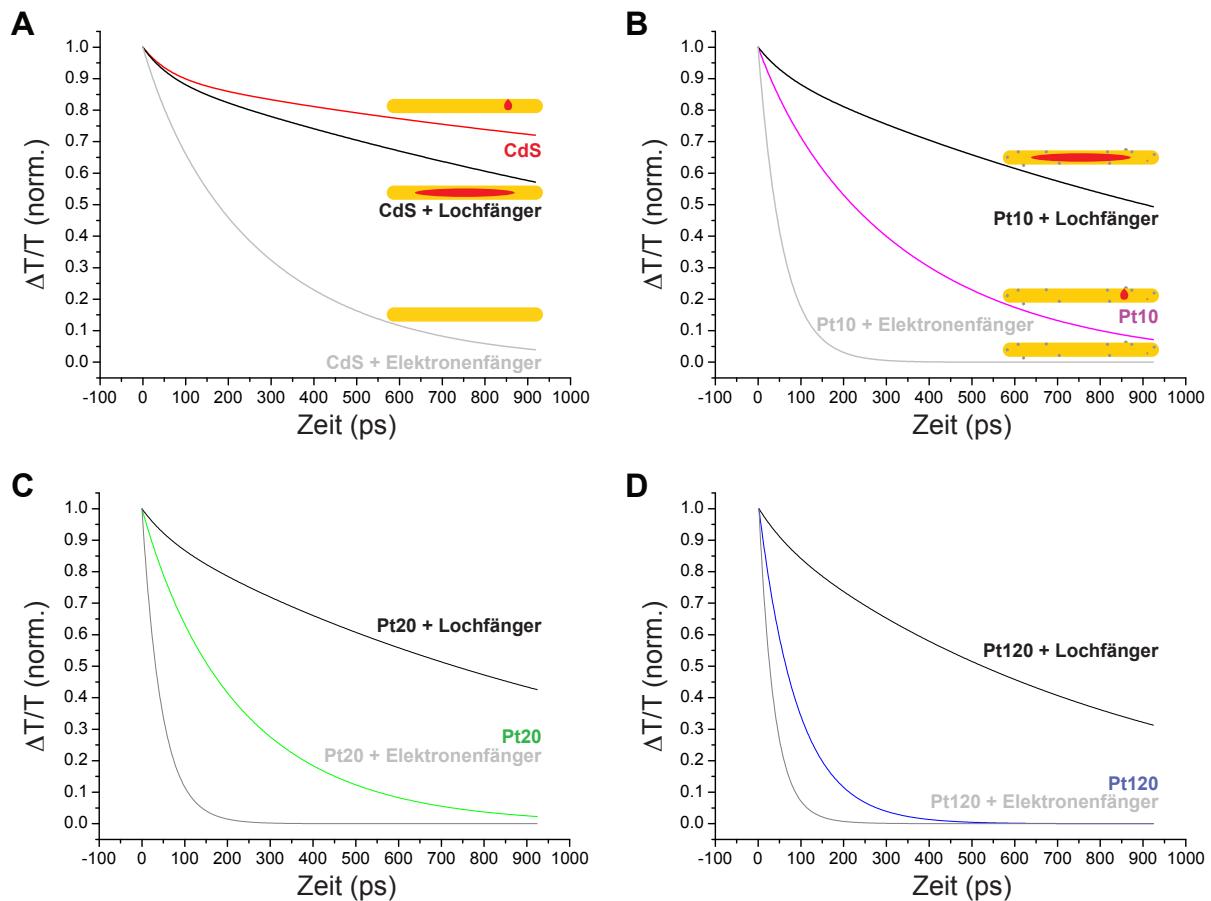
Detaillierter betrachtet, wurden die Ladungszustandsdichten im Modell näherungsweise beschränkt auf die Leitungsbandelektronendichte, die Valenzbandlochdichte und die Lochdichte der Oberflächenfallenzustände. Für jede dieser Zustandsdichten wurde eine DGL erstellt, die das zeitliche Verhalten der Besetzungswahrscheinlichkeit beschreibt. Diese drei DGLen müssen erneut für jedes Teilsystem bzw. TA-Graphen angepasst werden. In der Summe ergibt jeder der zwölf multiexponentiellen TA-Signalzerfälle jeweils ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem erster Ordnung mit je drei Gleichungen, also insgesamt 36 Differentialgleichungen.

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}n_e &= -n_e \left( \frac{(n_h + n_{h,tr})}{\tau_{rec}} + \frac{1}{\tau_{tr,e}} + \frac{1}{\tau_{ES}} \right) \\ \frac{d}{dt}n_h &= -n_h \left( \frac{n_e}{\tau_{rec}} + \frac{1}{\tau_{tr,h}} \right) \\ \frac{d}{dt}n_{h,tr} &= -n_{h,tr} \left( \frac{n_e}{\tau_{rec}} + \frac{1}{\tau_{Ox}} + \frac{1}{\tau_{HS}} \right) + \frac{n_h}{\tau_{tr,h}}\end{aligned}\tag{3.1}$$

Das zusammenfassende DGLS in Formel 3.1 beinhaltet sämtliche Transferraten aller vermessenen Proben. Durch Entfernen nicht beteiligter Prozessraten erhält man erst das korrekte DGLS für die jeweilige Messung. Z.B. muss die Transferrate  $\frac{1}{\tau_{ES}}$  aus allen Gleichungen gestrichen werden, um das TA-Signal einer Messung ohne Zugabe von Elektronenfänger zu fitten.

Da keine analytische Lösung existiert, wurde ein numerischer Fit verwendet A.3, und hierbei 15 unabhängige Fitparameter, aufgelistet in Tabelle 3.1, herangezogen. Zum Vergleich: Um die zwölf multiexponentiellen Graphen individuell lediglich biexponentiell zu fitten, bedarf es bereits 36 Parameter. In unserem Modell werden nur 15 Parameter, davon

sechs globale, verwendet. Somit kann das Risiko eines „Overfitting“ der Graphen durch das Modell als unwahrscheinlich betrachtet werden.



**Abbildung 3.10. – Fitgraphen der gemessenen TA-Signale in Abbildung 3.6**  
Im Vergleich der Fitgraphen mit den gemessenen TA-Signalen in Abbildung 3.6 werden alle Trends qualitativ wie auch quantitativ reproduziert. **A** und **B** enthalten schematischer Darstellungen der Elektronenwellenfunktion auf dem Nanostäbchen.

In Abbildung 3.10 sind alle gefitteten Graphen in gleicher Anordnung wie die gemessenen TA-Signale in Abbildung 3.6 abgedruckt. Besonders eindrucksvoll reproduziert das Modell offensichtlich bei Zugabe des Lochfängers die enorme, charakteristische Verlangsamung der Leitungsbanddepopulation bei platinhaltigen Proben, wohingegen die Leitungsbandsbesetzung bei *CdS* ohne Platin geringfügig schneller entvölkert wird.

Sowohl die beschleunigte Signalabnahme mit steigender Platinmenge (Abb. 3.10 *roter, pinker, grüner, blauer Graph*), als auch der instantane Elektronentransfer bei Elektronenfängerzugabe (Abb. 3.10 *grauer Graph*) werden sehr genau wiedergegeben. Bei der Zugabe von Lochfänger zu *Ptx* (Abb. 3.10 *schwarzer Graph*) entstehen bei längeren Messzeiten Abweichungen zwischen Simulation und Messdaten, die auf die Reduzierung des Modells auf die dominanten Zustandsdichten und Ladungsträgerdynamiken zurückzuführen ist. Sche-

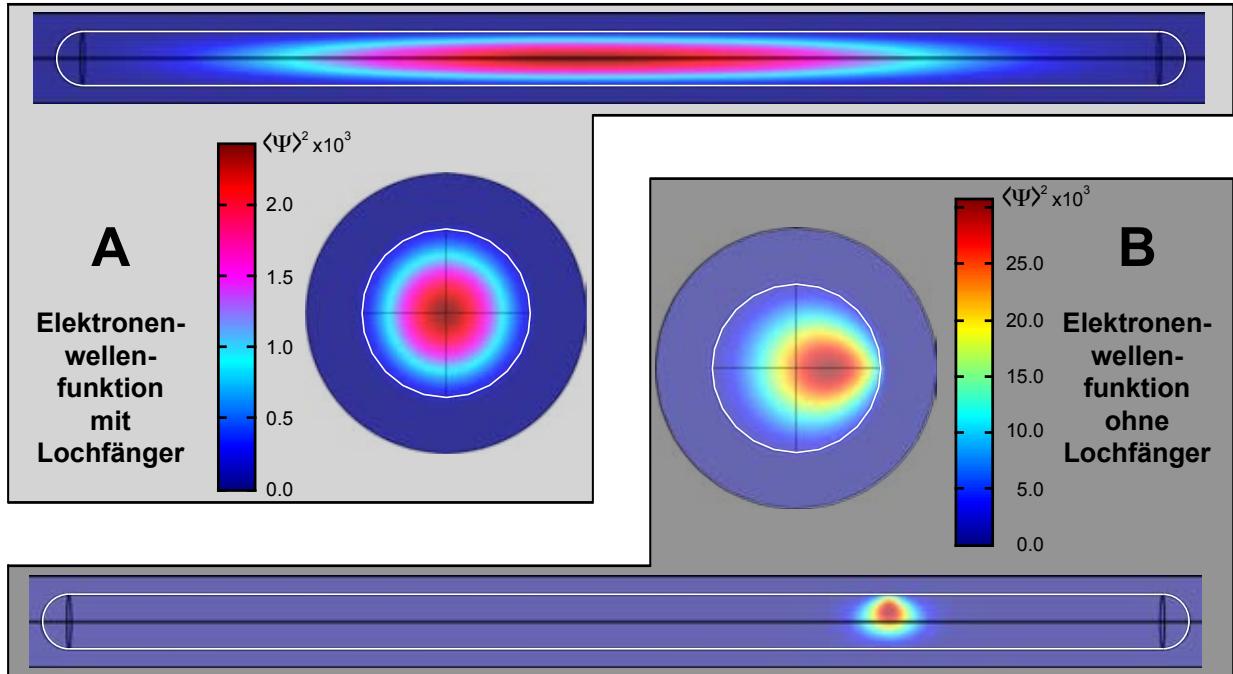
matisch sind auch bei Abbildung 3.10 A und B die Elektronenwellenfunktion in An- und Abwesenheit des Photolochs auf dem Nanostäbchen bei den zutreffenden Graphen angedeutet. Die genau Simulation der Wellenfunktion erfolgt im nachfolgenden Kapitel 3.2.4.

#### 3.2.4. Simulation der Elektronenwellenfunktionen

Wie im Modell angenommen, ergeben die Simulationen der Elektronenwellenfunktion die asymmetrische Deformation durch Lokalisierung an der Oberfläche, getrieben von der Coulomb-Wechselwirkung mit dem Loch in dem Oberflächenfallenzustand. Eine evaneszente Wellenfunktion außerhalb des NRs führt zu einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 1% außerhalb des Nanostäbchens (klassisch verbotene Zone) in einem Volumen von wenigen  $nm^3$  um den Oberflächenfallenzustand herum.

Im Gegensatz hierzu delokalisiert die Wellenfunktion in Abwesenheit des Photolochs wegen der ausbleibenden Coulomb-Wechselwirkung. Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons außerhalb des Nanostäbchens wird zwar auch 1% simuliert, allerdings nun homogen über die gesamte Oberfläche verteilt. Anhand von HAADF-TEM-Bildern geht hervor, dass die Oberfläche nur zu  $\frac{1}{20}$  mit Platin bedeckt ist. Der tatsächliche Überlapp der Wellenfunktion mit der Platindekoration verringert sich demnach um diesen Faktor  $\frac{1}{20}$  im Vergleich zum lochfängerfreien System. Wegen der direkten Proportionalität von Übergangswahrscheinlichkeit und Überlappintegral (92),  $\int_{V_{Cluster}} \psi_{Elektron}(\vec{r}) \cdot \psi_{Elektron}^*(\vec{r}) d\vec{r}$ , erwartet man somit eine Differenz der Transferraten zum Platin um den gleichen Faktor. Dies stimmt hervorragend mit den Resultaten der Ratengleichungen überein.

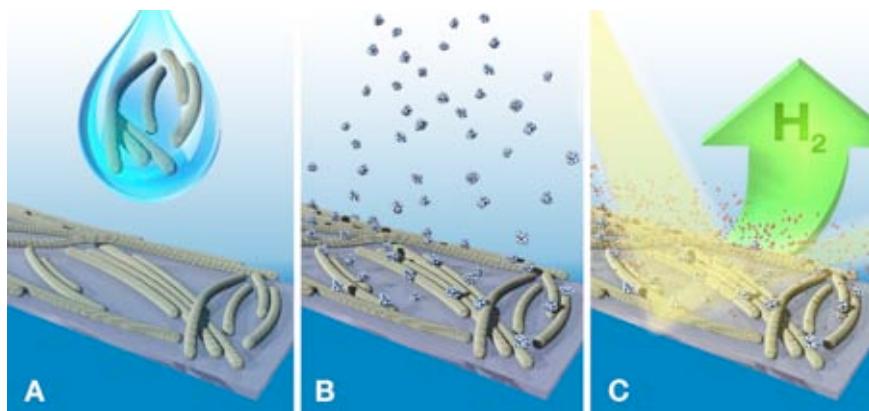
Die Simulation erfolgte durch selbstkonsistente, iterative Lösung der Schrödinger-Gleichung unter Einbeziehung der Coulomb-Wechselwirkung aus der Poisson-Gleichung (34; 89; 93). Angaben zu den verwendeten Parametern, wie dielektrische Konstanten und effektive Elektronen- und Lochmassen finden sich im Theorieteil in Kapitel 1.2.3.



**Abbildung 3.11.** – Simulation der Elektronenwellenfunktion mit und ohne Lochfänger

**A** In Abwesenheit des Photolochs wird effektiv die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch unterbunden. Die Elektronenwellenfunktion delokalisiert symmetrisch im gesamten Nanostäbchenvolumen. **B** Bei Präsenz des Loches in einem Oberflächenfallenzustand wird die Wellenfunktion vom Photoloch angezogen und lokalisiert an der Oberfläche. Der Überlauf der Wellenfunktion konzentriert sich somit einseitig gerichtet in wenigen  $nm^3$  um den Oberflächenfallenzustand.

### 3.3. Photokatalytische Aktivität in Abhängigkeit der Platinmenge



**Abbildung 3.12.** – Schematische Darstellung der Probenpräparation und QE-Messung von Cadmiumsulfidnanostäbchensubstraten mit grösenselektierten Platinclustern (94)

**A** Etwa ein bis drei Monolagen an Nanostäbchen werden durch wiederholte Rotationsbeschichtung auf ein ITO-Quartzsubstrat aufgetragen. **B** Anschließend werden im UHV grösenselektierte Platincluster mit der sog. „Soft-Landing“-Methode auf die Nanostäbchen deponiert. **C** Am Ende werden die QEen aller Proben durch Messung der Wasserstoffproduktion unter Zugabe des Lochfängers und UV-Bestrahlung vermessen.

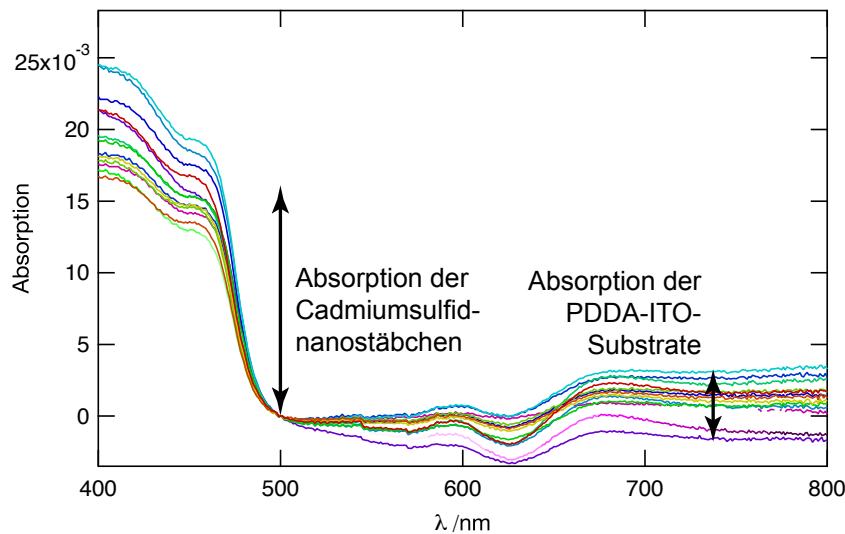
Mit der Kombination der in Kapitel 2.3.1 und 2.3.2 vorgestellten Herstellung von Nanostäbchenfilmen und „Soft-Landing“-Depositionsmethode im UHV wurden Proben mit kontrollierter Dekoration von Platinclustern auf der Subnanometerskala hergestellt. Das Verfahren verfügt nicht nur über die Kontrolle der Atomzahl pro Cluster, sondern auch über die Anzahl von Clustern auf der Oberfläche eines Nanostäbchens unabhängig von der gewünschten Größenverteilung der Platincluster. In einem weiteren Schritt konnte nachgewiesen werden, dass diese neuen Strukturen auch photokatalytisch Wasserstoff unter Zugabe eines Lochfängers generieren. Anschließend wurde in ersten Anwendungen zum einen die bisher unbekannte Minimalmenge an selektierten  $Pt_{46}$ - und unselektierten  $Pt_{n \geq 36}$ -Cluster pro Nanostäbchen zur Sättigung der Quanteneffizienz bestimmt. Zusätzlich wurde eine grösenselektierte Probenreihe  $Pt_8, Pt_{22}, Pt_{46}, Pt_{68}$  vermessen, die bei der QE-Bestimmung keinen klaren Trend erkennen ließ, sondern sich nur ein lokales Maximum bei  $Pt_{46}$  herauskristallisierte. Das fehlen der klaren Trends ist ein erstes Indiz auf nicht skalierbare Größeneffekte(95) der photokatalytischen Aktivität.

Aus den resultierenden Ergebnissen lassen sich mehrere Schlussfolgerungen ziehen. Im Kontext des Ladungsträgermodells aus Kapitel 3.2.2 lässt sich aus den Messdaten die realistische Ausdehnung der Elektronenwellenfunktion auf ca.  $5 - 8\text{nm}$  abschätzen. Das lokale Maximum bei  $Pt_{46}$  verrät einen beschleunigten Elektronentransfer zu Platin gegenüber den anderen präparierten Clustergrößen, der durch die optimalste energetische Lage der LUMOs des Platins zwischen Leitungsbandkante und Redoxpotential von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  induziert wird.

Diese ersten Versuchsreihen sind lediglich ein „Proof of Principle“ einer Plattform zur Untersuchung der katalytischen Komponenten von photokatalytischen Nanopartikelsystemen auf der atomaren Skala. Es lässt sich mühelos auf alternative Materialen, wie z.B. Palladium, Gold aber auch unedleren Metallen und Metaloxiden ausweiten, wie beispielsweise Nickel oder Nickeloxid.

#### 3.3.1. Resultate der Probenpräparation

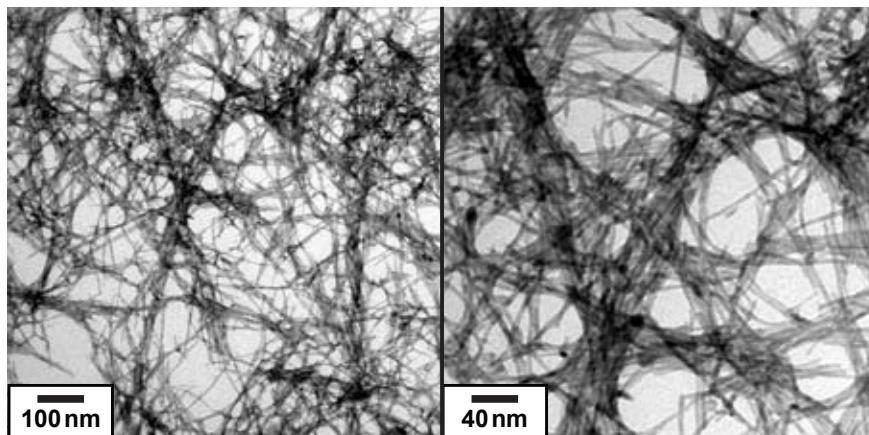
Die in Kapitel 2.3.3 vorgegebenen Probenserien wurden vor der Platinclusterdeposition charakterisiert. Die Bemessung der durchschnittlichen, großflächigen Schichtdicke mit Hilfe von Absorptionsspektroskopie belief sich im Mittel auf  $OD_{470\text{nm}} = (19 \pm 3) \cdot 10^{-3}$  und entsprach einer Anzahl von ein bis drei durchgehenden Monlagen. Die lokale Nanostrukturanalyse der Filme durch TEM-Aufnahmen ist direkt nicht möglich, da die Nanostäbchenfilme auf ein ITO-Substrat aufgetragen sind.



**Abbildung 3.13.** – Vollfläche Absorptionsspektren der platinfreien Cadmiumsulfidnanostäbchenfilme

Auf dem gesamten Substrat wird die durchschnittliche optische Dichte an der ersten exzitotischen Absorption auf  $OD_{470nm} = (19 \pm 3) \cdot 10^{-3}$  präpariert. Die variierende Absorption von 500–800nm lässt sich auf die unterschiedliche Menge an PDDA des Substrats zurückführen. Alle Absorptionsspektren wurden bei 500nm auf  $OD(500nm) = 0$  gesetzt, um variierende Substratabsorption auszublenden.

Anhand der HR-TEM<sup>4</sup>-Netzchen<sup>5</sup>, die für die Analyse der Platinclusterdekoration angefertigt werden, kann eine qualitative Untergrenze der Substratfilme statuiert werden, da deren Filmqualität als deutlich schlechter zu erwarten ist (Abb.3.14).



**Abbildung 3.14.** – Aufgetropfte Nanostäbchenfilme auf HR-TEM-Netzchen

Durchaus homogene Nanostäbchenfilme sind in zwei Vergrößerungen zu sehen. Sie gelten als Qualitätsuntergrenze für die eigentlichen ITO-Substratofilme, da die Netzchen weder mit PDDA beschichtet noch die Nanostäbchen auf die Netzchen aufgeschleudert werden können.

<sup>4</sup>hochauflösende, engl. **High Resolution TEM**

<sup>5</sup>„Lacey Carbon“-Netzchen, Science Services GmbH

Die HR-TEM-Netzchen wurden nämlich nicht mit PDDA für eine homogene Haftung beschichtet, da PDDA eine weitere organische Verunreinigung der Proben darstellt, welche sich deutlich nachteilig auf die Bildqualität der HAADF-STEM-Aufnahmen auswirkt. Zusätzlich konnte aus technischen Gründen die Dispersion nicht aufgeschleudert werden, sondern nur die gleich Dichte an Nanostäbchen aufgetropft werden, die laut Absorptionsanalyse auf die Substrate aufgetragen wurde. Nur die anschließende Plasmareinigung konnte durchgeführt werden. Daraus resultiert selbstverständlich eine inhomogenere Filmdicke, die trotzdem ein relativ homogenes Netz an Nanostäbchen über den größten Teil der Netzchen erzielt, wie Abbildung 3.14 ausschnittsweise zeigt.

Die Qualität der HR-TEM-Netzchen für HR-TEM-Aufnahmen eignet sich sehr gut, da eine hohe Anzahl freistehender Monolagen vorkommt, die ausreichend Kontrast selbst für kleine Platincluster wie  $Pt_8$  bietet.

### 3.3.2. Statistische Auswertung der Größenverteilung und Oberflächendichte von größenselektierten Subnanometerplatinclustern

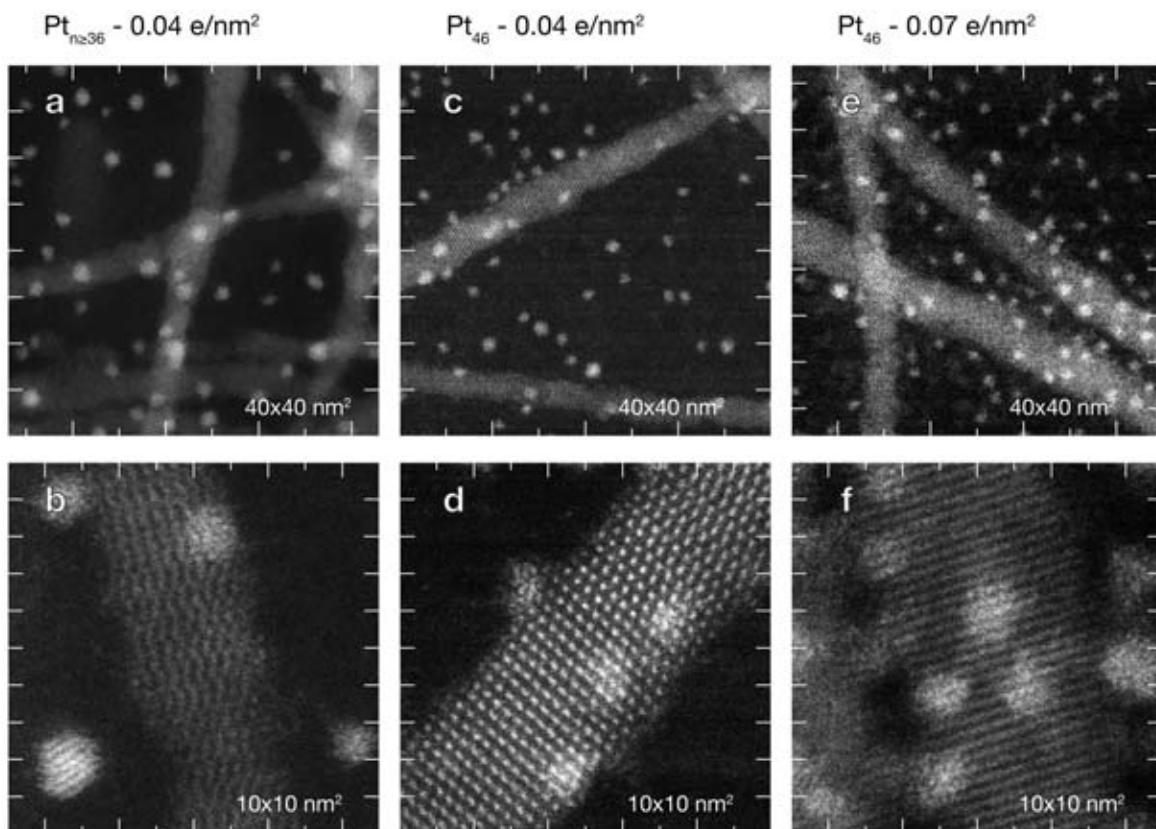
Die Analyse der HAADF-STEM-Aufnahmen bestätigt sowohl Größen-, als auch Oberflächendichtekontrolle der unter UHV deponierten Platincluster auf den Nanostäbchenfilmen. Die Oberflächendichte wurde im Bereich von  $0 - 61 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  variiert, mit einer relativen Abweichung von maximal 9%. Bei der Größenselektion konnte anhand der Bildanalyse sowohl das Bersten der Cluster bei der Deposition, als auch die Agglomeration bis zum höchsten Bedeckungsgrad ausgeschlossen werden. Demnach bleibt die Auflösung bei der Clustergeneration auch nach Deposition auf dem Nanostäbchenfilm auf atomarer Skala (96; 97) erhalten. Eine direkte Auswertung der Clusteratomanzahl ist wegen der nicht linearen Z-Sensitivität der Tiefenauflösung des HAADF-STEMs und der Existenz von Platinclusterisomeren mit unterschiedlichen Projektionsflächen nur im Zusammenhang des gesamten Präparationsprozesses möglich.

**Auswertung der Oberflächendichte größenselektierter Platincluster** Sowohl die statistische Auswertung von HAADF-STEM-Aufnahmen wie in Abbildung 3.15 der dekorierten Nanostäbchen, als auch Abbildung 3.16 der Clusterdekoration auf blanken Carbonfilmen bestätigen die unabhängige Kontrolle über Clustergrößenverteilung und Oberflächendichte. Lediglich die Nanostäbchenflächendichte übersteigt die der Carbonfilmdekoration systematisch um einen konstanten Faktor (Abb. 3.17), d.h. es sind bei gleicher Bedeckung systematisch mehr Cluster auf den Nanostäbchen ausgezählt worden, als auf den Carbonfilmen. Dies ist zurückzuführen auf die Unterschätzung der Kollisionsquerschnittsfläche durch die

### 3.3. Photokatalytische Aktivität in Abhängigkeit der Platinmenge

Nanostäbchenprojektionsfläche, da seitlich am Nanostäbchen deponierte Cluster, die sich streng genommen außerhalb der Projektionsfläche befinden, mitgezählt werden.

In den Histogrammen in Abbildung 3.16 repräsentiert die breite Flächenverteilung deutlich die unselektierten  $Pt_{n \geq 36}$  (Abb.3.16 a) und die sehr schmalen Hauptpeaks spiegeln offensichtlich die selektierten  $Pt_{46}$  (Abb.3.16 b, c) wider. Alle Verteilungen zeigen ihr Maximum bei  $1\text{nm}^2$ . Die nachfolgenden, wesentlich kleineren Maxima der  $Pt_{46}$  sind auf Koaleszenz der Cluster unter dem Elektronenstrahl (Abb.A.2), und bei höheren Bedeckungen auf statistisch wahrscheinlicherer Überlagerungen der Querschnittsflächen während des „Soft-Landing“ zurückzuführen.



**Abbildung 3.15. – HAADF-STEM-Aufnahmen von Nanostäbchen mit Platinclusterdekoration unterschiedlicher Größenverteilung und Oberflächendichte (94)**

Die Nanostäbchen sind mit  $Pt_{n \geq 36}$  (a, b) mit einer Oberflächendichte von  $0,04 \frac{e}{\text{nm}^2}$  ( $23 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$ ) dekoriert.  $Pt_{46}$  ist auch mit  $0,04 \frac{e}{\text{nm}^2}$  in Abbildungen c und d und mit doppelter Dichte  $0,07 \frac{e}{\text{nm}^2}$  ( $40 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$ ) in Abbildungen e und f gezeigt. In den hochauflösten Bildern b, d und f erkennt man die Polydisperistät der  $Pt_{n \geq 36}$  (b) und Mondispersität bei  $Pt_{46}$  (d,f) der Clustergrößen.

Bei detaillierter Begutachtung der dekorierten Nanostäbchen unterscheiden sich klar die polydispersen  $Pt_{n \geq 36}$ -Cluster in Abbildung 3.15 a und b von den monodispersen  $Pt_{46}$ -Cluster auf den Bildern c – f. Außerdem sind auch die identischen Oberflächendichten der unselektierten  $Pt_{n \geq 36}$  (Abb. 3.15 a) und selektierten  $Pt_{46}$  (Abb. 3.15 b) mit  $0,04 \frac{e}{nm^2}$ , und die doppelte Dichte der  $Pt_{46}$  (Abb. 3.15 e) mit  $0,07 \frac{e}{nm^2}$  mit dem bloßen Auge zu erkennen. Die Anzahl der sichtbaren Cluster auf den Flächenausschnitten und auf den Nanostäbchen korrespondiert, wie in Abbildung 3.17 gezeigt, mit der Neutralisationsladungsdichte<sup>6</sup>, die während der Deposition gemessen wurde.

Zieht man für das Volumen der Cluster ein einfaches hemisphärisches Modell heran und simuliert damit die korrespondierenden Clustervolumina basierend auf den bemessenen Projektionsflächen für das Verteilungsminimum der  $Pt_{n \geq 36}$  bei  $0,5 nm^2$  und Maximum bei  $3,8 nm^2$ , so lägen die unselektierten Platingrößen zwischen  $Pt_{13}$  und  $Pt_{265}$ . Diese Überschätzung der Grenzgrößen ist nicht erstaunlich, da die räumliche Struktur bis hin zur Dimensionalität der Cluster von der Atomanzahl abhängen, und mit zunehmender Atomanzahl die deponierten Cluster prinzipiell flacher angenommen werden können(98).

---

<sup>6</sup>integrierter Clusterstrom, der beim Auftreffen der einfach geladenen Cluster am ITO-Substrat gemessen wird

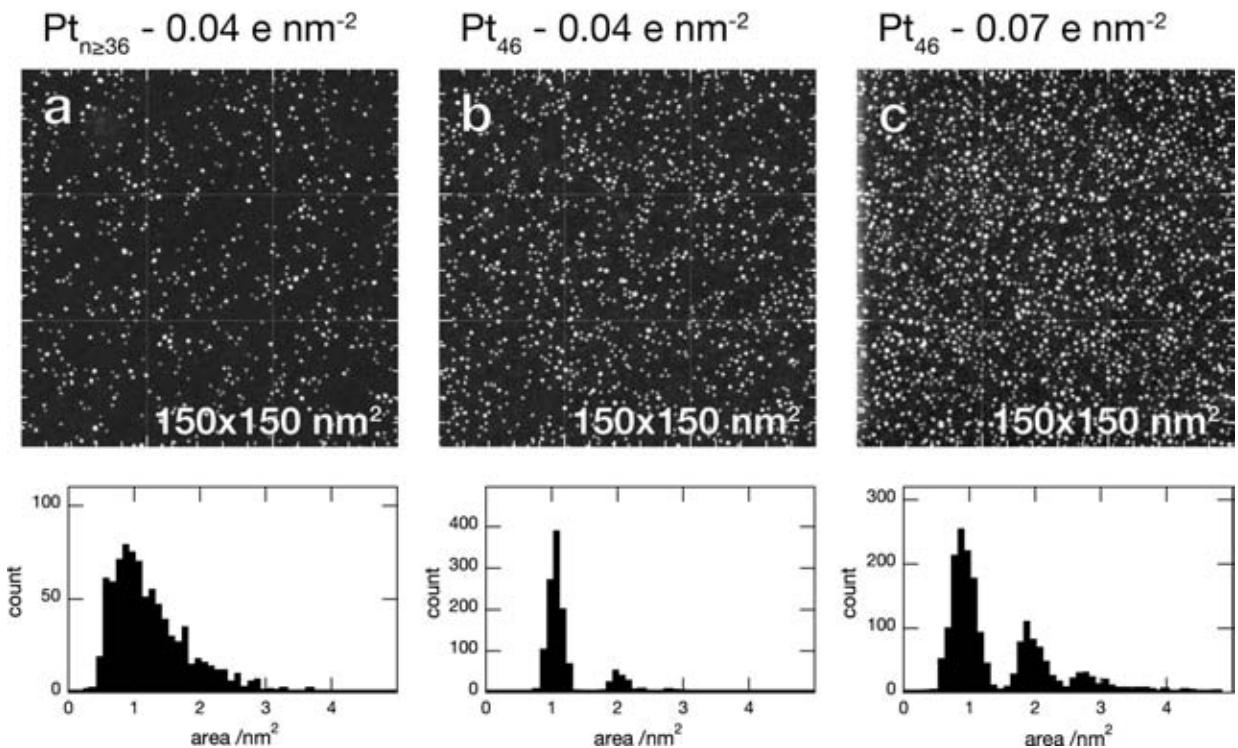


Abbildung 3.16. – HAADF-STEM-Aufnahmen von blanken Carbonfilmen mit identischer Clusterdekoration wie in Abbildung 3.15 und Größenverteilung der Clusterprojektionsflächen

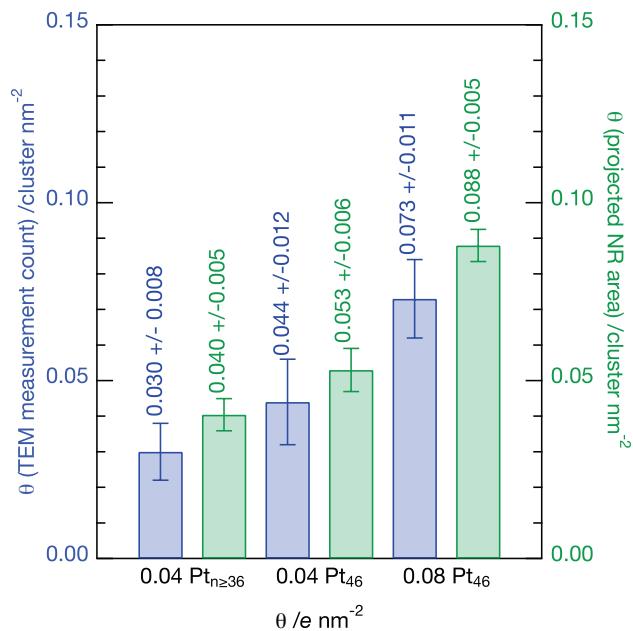
Für unselektiertes  $\text{Pt}_{n \geq 36}$  (**a**) spiegelt die breite Verteilung des Histogramms den Hochpassfiltermodus des QMSs wider, durch den diese Größenverteilung erzeugt wird. In Gegensatz dazu ergeben die computergestützten Flächenauswertungen der selektierten Proben (**b**, **c**) scharfe, getrennte Maxima, die mit der genauen Anzahl der Atome pro Cluster korrelieren. Die nachfolgenden Nebenmaxima, die bei **a** weniger und bei **c** etwas mehr als 20% des Hauptmaximums entsprechen, sind zurückzuführen auf elektronenstrahlinduzierte Koaleszenz der Cluster.

Koaleszenz einzelner Cluster wurde während HAADF-STEM-Aufnahmen mehrfach direkt beobachtet. Kollektive Koaleszenz und Gruppenbildung wurde unter dem Einfluss des Plasmareinigers beobachtet (Abb. A.1), der zur Abtragung von störenden, organischen Materialien vor der Elektronenmikroskopie angewandt wurde. Zu hohe, freie Elektronendichten mobilisieren die Cluster und lassen diese nicht nur agglomerieren, sondern formen aus der ursprünglich homogenen Verteilung bänderartige Anhäufungen erhöhter Clusterdichten (Abb. A.1 B). Aus diesem Grund wurde die Nutzung des Plasmareinigers und der Elektronenstrahlstrom auf ein Minimum reduziert, um manipulative Effekte weitestgehend unterbinden zu können.

Diese Beobachtung wird auch statistisch in Tabelle 3.2 belegt, in der die ausgewerteten Oberflächendichten der Proben in Abbildung 3.17 auf Carbonfilm (*blau*) und Nanostäbchen (*grün*) gegen den integrierten Neutralisationsstrom aufgetragen ist. Genaue handelt es

sich um die Proben  $Pt_{n \geq 36}$  und die selektierte  $Pt_{46}$  bei einer Neutralisationsladungsdichte  $0,04 \frac{e}{nm^2}$  und  $Pt_{46}$  bei doppelter Bedeckung von  $0,04 \frac{e}{nm^2}$ . Die ausgezählten Clusteroberflächendichten stimmen ihrer jeweiligen Neutralisationsladungsdichte innerhalb der Fehlerbalken überein.

Die Oberflächendichten der  $Pt_{46}$  ergeben einen linearen Zusammenhang mit der Neutralisationsladungsdichte, weshalb die Bedeckungsskala für die weiteren Proben (z.B.  $Pt_{46}$  mit  $0,11 \frac{e}{nm^2}$  oder  $0,02 \frac{e}{nm^2}$ ) durch lineare Inter- und Extrapolation der Clusteroberflächendichte errechnet werden kann.



**Abbildung 3.17.** – Gegenüberstellung der ausgezählten Oberflächendichten auf den Projektionsflächen der Nanostäbchen (*grün*) und auf den Carbonfilmen (*blau*)

Die Oberflächendichten sind in Abhängigkeit des zeitlich integrierten Neutralisationsstroms dargestellt, normiert auf die Depositionsfläche des Substrats ( $\frac{e}{nm^2}$ ). Die statistischen Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit der experimentellen Ladungsdichte des Dekorationsprozesses. Die systematisch größere Bedeckung der Nanostäbchen entsteht durch die Unterschätzung der Deponierungsfläche durch die Projektionsfläche.

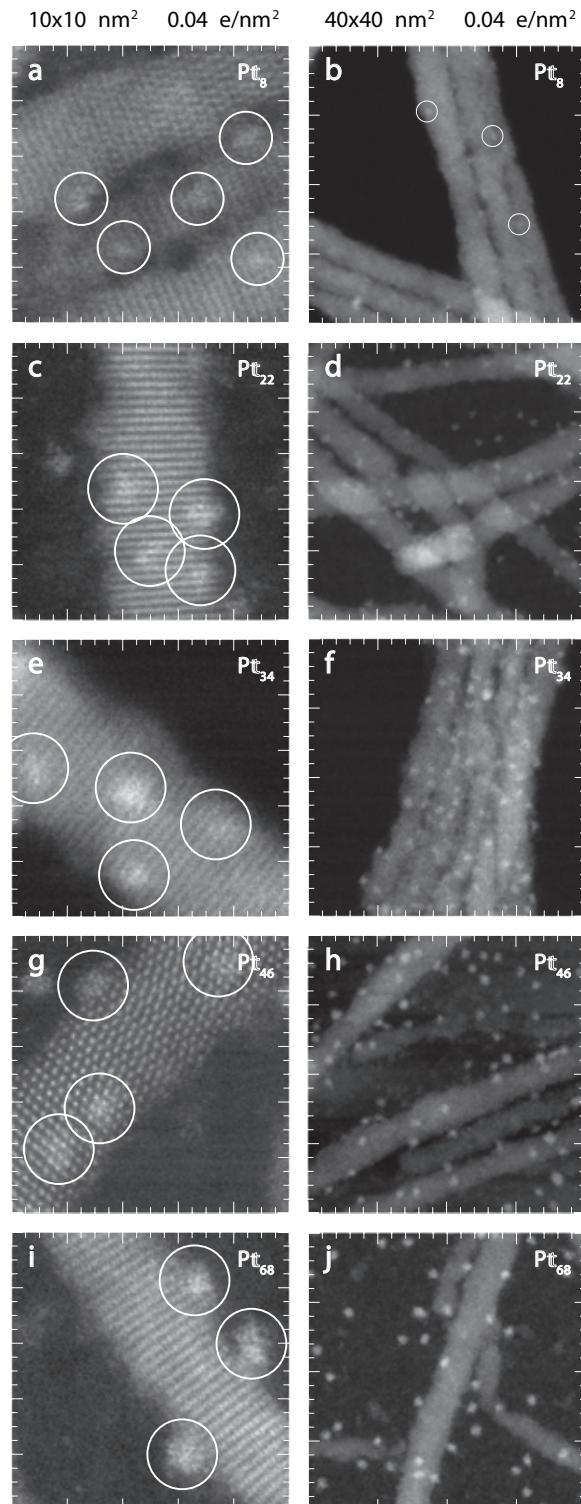
<b>expected coverage</b> ( $\frac{e}{nm^2}$ )	0.027	0.040	0.054
<b>measured coverage</b> ( $\frac{e}{nm^2}$ )	0.027± 0.009	0.044± 0.012	0.054± 0.004
<b>expected coverage</b> ( $\frac{e}{nm^2}$ )	0.080	0.108	
<b>measured coverage</b> ( $\frac{e}{nm^2}$ )	0.073± 0.011	0.107± 0.013	

**Tabelle 3.2.** – Ausgezählte Oberflächendichten auf den Carbonfilmen gegen die zeitlich integrierte Neutralisationsstrom pro Substratfläche

Die statistischen Werte bestätigen die Oberflächendichtekontrolle anhand der experimentellen Neutralisationsladungsdichte des Dekorationsprozesses.

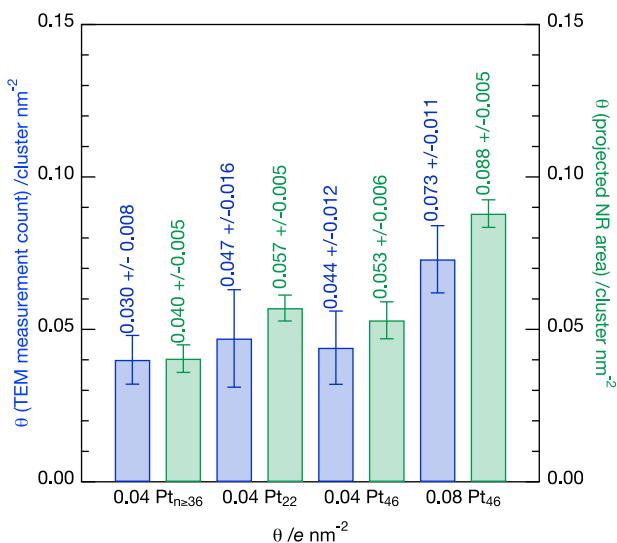
**Auswertung der Größenselektion  $Pt_8$ ,  $Pt_{22}$ ,  $Pt_{46}$  und  $Pt_{68}$**  Während in vorangehenden Abschnitt die unabhängige Kontrolle von Oberflächendichte und Dispersität gezeigt wurde, bestätigt dieser Paragraph die unabhängige Kontrolle von Oberflächendichte und Selektionsgrößen anhand des Vergleichs der statistischen Auswertungen von  $Pt_{22}$  und  $Pt_{46}$  bei einer Bedeckung von  $0,04 \frac{e}{nm^2}$ .

Visuell zeigen die HAADF-STEM-Aufnahmen in Abbildung 3.18 die abnehmenden Clustergrößen der homogenen Dekoration der Nanostäbchen von  $Pt_{68^-}$ ,  $Pt_{46^-}$ ,  $Pt_{22^-}$  und  $Pt_8^-$  Probensubstraten. Die graphische Darstellung der Oberflächendichtestatistik in Abbildung 3.19 beweist die Übereinstimmung von Neutralisationsladungsdichte mit der tatsächlichen Oberflächendichte für unselektierte und selektierte Cluster verschiedener Größe.



**Abbildung 3.18. – HAADF-STEM-Aufnahmen der Platincluster  $\text{Pt}_8$ ,  $\text{Pt}_{22}$ ,  $\text{Pt}_{46}$ ,  $\text{Pt}_{68}$  auf Cadmiumsulfidnanonstäbchen**

Die Clustergrößen steigen von  $\text{Pt}_8$  nach unten hin an bis  $\text{Pt}_{68}$ . Die Clustergrößen nehmen offensichtlich zu. Bei einigen Bildern wurden die Cluster weiß eingekreist. Die Oberflächen-dichte der Cluster auf den Nanostäbchen (a, c, e, f, g und i) sind immer gleich, wie auch bei den größeren Ausschnitten (b, d, f, h und j).



**Abbildung 3.19.** – Gegenüberstellung der ausgezählten Oberflächendichten auf den Projektionsflächen der Nanostäbchen (*grün*) und auf den Carbonfilmen (*blau*)

Die Oberflächendichten sind in Abhängigkeit des zeitlich integrierten Neutralisationsstroms dargestellt, normiert auf die Depositionsfläche des Substrats ( $\frac{e}{nm^2}$ ). Die statistischen Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit der experimentellen Ladungsdichte des Dekorationsprozesses. Hier werden die in Abbildung 3.17 ausgezählten Größen nochmals mit den Oberflächendichten der  $Pt_{22}$  verglichen.

**Betrachtung der photochemisch dekorierten Platincluster** Im Vergleich zu den grösenselektierten UHV-Depositionsverfahren können bei der photochemischen Dekorationsmethode nur zwei Variationen der Platindekoration erzeugt werden. Einmal gibt es die homogene subnanometer Platinclusterbedeckung, die nur im HR-TEM auf den Oberflächen der Nanostäbchen identifiziert werden kann und zum Anderen besteht die Möglichkeit einer zusätzlichen Platin nanopartikeldecoration, die durch Verlängerung der Dekorationsdauer kontrolliert wird. Die homogenen Subnanometercluster werden mit ca.  $300 \frac{Cluster}{Nanostaebchen}$  (94) und einem Durchmesser von  $0,3 - 0,9 nm$  sehr dicht auf das Cadmiumsulfid deponiert. Umgerechnet in Neutralisationsladungsdichte ergibt sich eine Bedeckung von  $0,536 \frac{e}{nm^2}$ , die stärkste Bedeckung der grösenselektierten Cluster mit  $0,107 \frac{e}{nm^2}$  um einen Faktor fünf übersteigt. Entsprechend dem hemisphärischen Strukturmodells aus Kapitel 3.3.2 liegt eine Grösseverteilung der Platincluster mit  $6 - 149 \frac{Atome}{Cluster}$  vor.

### 3.3.3. Abhängigkeit der Quanteneffizienz von der Oberflächendichte

Alle im UHV dekorierten Proben zeigen eine charakteristische und reproduzierbare QE in Abhängigkeit von der Oberflächendichte, Dispersität und Clustergröße. Man beobachtet in Abbildung 3.20 eine Aufteilung des untersuchten Oberflachendichteintervalls von 0 – 60  $\frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  ( $0 – 0,11 \frac{\text{e}}{\text{nm}^2}$ ) in eine Anstiegsphase und eine Sättigungsphase, die sowohl bei unselektierten  $Pt_{n \geq 36}$ - als auch selektierten  $Pt_{46}$ -Proben auftritt. Bei der Probenpräparation von  $Pt_{22}$  wurde nur das Intervall von 0 – 22  $\frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  abgedeckt, indem lediglich die Anstiegsphase ersichtlich ist (Abb. 3.22).

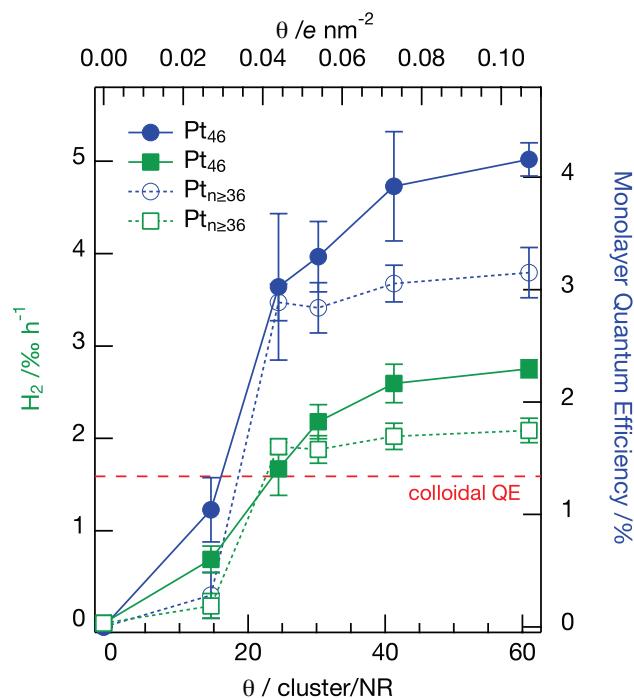


Abbildung 3.20. – Wasserstoffraten und ML-QEen von  $Pt_{46}$  (durchgehend) und  $Pt_{n \geq 36}$  (gestrichelt) abhängig von der Oberflächendichte (94)

Die durchschnittliche Wasserstoffrate (grün) zeigt eine Anstiegsphase bis ca. 30  $\frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  und stagniert anschließend. Die ML-QE berechnet sich nach Kapitel 1.3.4 und übertrifft die QE der photochemisch deponierten Dispersion um mehr als das Doppelte.

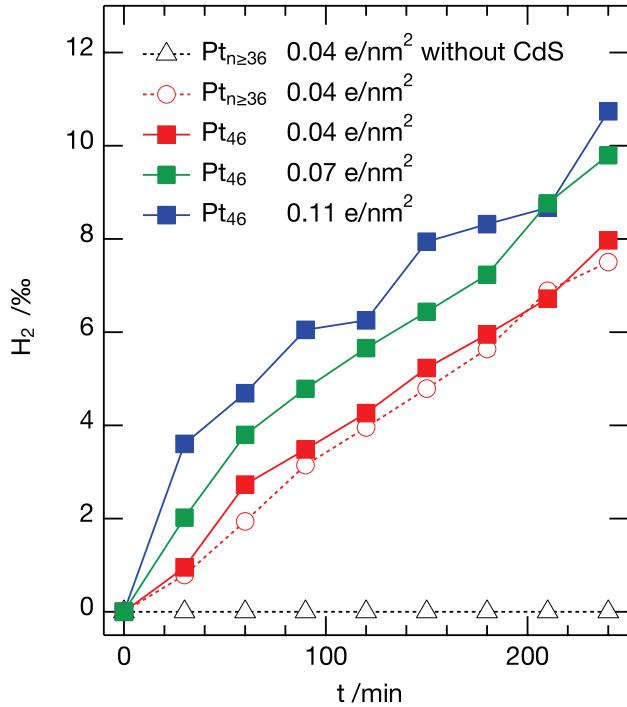
Wie Abbildung 3.21 wiedergibt, sind die Proben während der vierstündigen Photokatalysemessungen stabil und zeigen konstante Wasserstoffproduktion. Die Ableitung der ML-QE (blau) in Abbildung 3.20 zeigt einen Sättigungswert von 3–4%, die im Vergleich die kolloidale QE von photochemisch platindekorierten Nanostabchendispersionen (rote gestrichelte Linie) erheblich überschreitet. Die kolloidale QE wurde mit der selben Stammlösung, zur gleichen Zeit vermessen wie die ML-QE, um zeitliche Änderungen des Stammlosungszustands der Nanostäbchen (Oberflächenpassivierung durch Liganden) auszuschließen. Die fünffach

### 3.3. Photokatalytische Aktivität in Abhängigkeit der Platinmenge

---

höhere Oberflächendichte der photochemischen Deponierung im Vergleich zur maximalen grösenselektierten Clusterdichte, deutet auf einen Rückgang der QE bei deutlich höheren Platinmengen hin. Es bildet sich demnach eine Art Plateau der QE mit zunehmender Oberflächendichte. Diese Folgerung schließt allerdings einen Einfluss der Substratpräparation auf die QE aus. Mögliche Ursachen des QE-Rückgangs könnten die Konkurrenz zwischen Platinclustern um Photoelektronen sein, oder auch ein Verschattungseffekt des Halbleitermaterials durch die Platincluster. Zusätzlich wurde bei einer Versuchsreihe über die Variation von Redoxpotentialen (Kap 3.4.1) in Abbildung 3.28 der Anstieg der Wasserstoffproduktivität ausgehend von *Pt120 (dunkelblau)* mit abnehmender Platindekoration (*Pt20 (hellblau)* und *Pt20* mit  $\frac{1}{10}$  der Platinsalzkonzentration(*türkis*)) auch beobachtet. Vermutlich verfügte die in dem Versuch verwendete Stammlösung über sehr gut passivierte Oberflächen, wodurch die Platindekoration geringer ausfiel. Leider bestand in dieser früheren Versuchsreihe kein Anlass für HR-TEM-Untersuchungen der Platinclusterstruktur, um feststellen zu können, ob die Oberflächendichte dieser Proben tatsächlich zwischen  $60 - 300 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  variierten. Jedenfalls konnte hier bei Proben, die alle photochemisch dekoriert wurden, die sinkende Produktivität mit zunehmender Platinmenge detektiert werden, die für eine Plateaubildung notwendig ist. Dies ist ein Indiz darauf, dass die Präparation der kolloidalen Stammlösung als Film auf ITO-Substrate keinen wesentlichen Einfluss auf ihre QE haben.

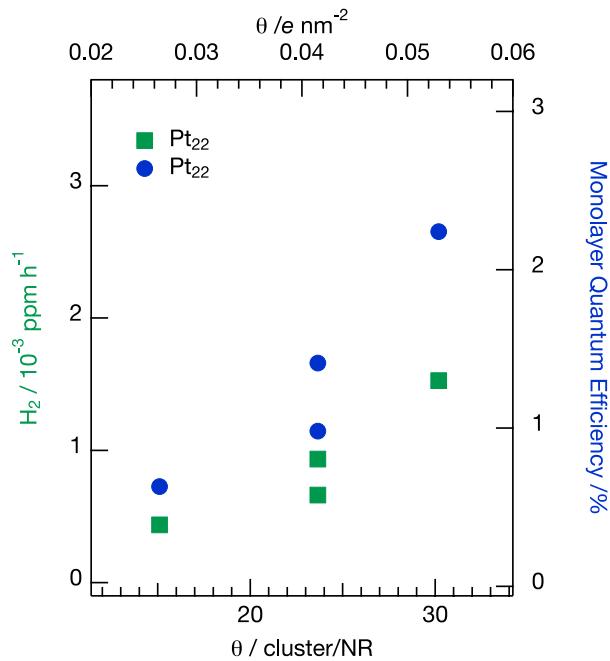
Im Detail liegt die Anstiegsphase für selektierte und unselektierte Proben zwischen  $0 - 30 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  und die gemessene Sättigungsphase zwischen  $30 - 60 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  (Abb. 3.20). In Abbildung 3.21 wird der zeitliche Verlauf der photokatalytischen Wasserstoffmessungen dargestellt, aus deren wiederholten Messungen sich die durchschnittlichen Wasserstoffraten mit Fehlerbalken in Abbildung 3.20 errechnen. Abbildung 3.21 zeigt die Unselektierten (*rot gestrichelt*) den Selektiert (*rot durchgehend*) bei  $22 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  gegenübergestellt, wobei beide Proben ähnlich produktiv sind. Außerdem ist eine Messung vom Übergang zwischen Anstiegs- zur Sättigungsphase ( $22 - 45 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$ ) (*grün*) und von der Sättigungsphase ( $40 - 60 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$ ) (*blau*) abgebildet. Inbegriffen in der Abbildung 3.21 ist die Kontrollmessung von Platinclustern ohne Cadmiumsulfidnanostäbchen (*schwarz gestrichelt*) in TEA-Lösung unter UV-Bestrahlung zu sehen, wobei nur minimale Mengen an Wasserstoff produziert werden. Die Kontrollmessung von reinen Nanostäbchensubstraten ohne Cluster wird hier nicht abgebildet, da in auch diesem Teilsystem kein Wasserstoff produziert wird. Durch die Kontrollmessungen ist bestätigt, dass die Wasserstoffproduktion auf photokatalytische Reduktion von Wasser zurückzuführen ist. Ein wichtiger Aspekt hierbei ist auch, dass die photokatalytische Aktivität aller Proben konstant bleibt als Zeichen der Probenstabilität gegenüber Photooxidation oder -bleichung innerhalb der vierstündigen Messzeit.



**Abbildung 3.21.** – Zeitverlauf der Wasserstoffproduktion von selektierten und unselektierten Proben mit verschiedenen Oberflächendichten

Alle Proben zeigen einen linearen Anstieg der Wasserstoffmenge, woraus auf die Photostabilität der Proben während der vier Stunden UV-Beleuchtung geschlossen werden kann. Die Kontrollmessung mit reinen Platinclustern ohne Cadmiumsulfid verifiziert die Wasserstoffproduktion als photokatalytische Reaktion an den Platinclustern auf den Nanostäbchen.

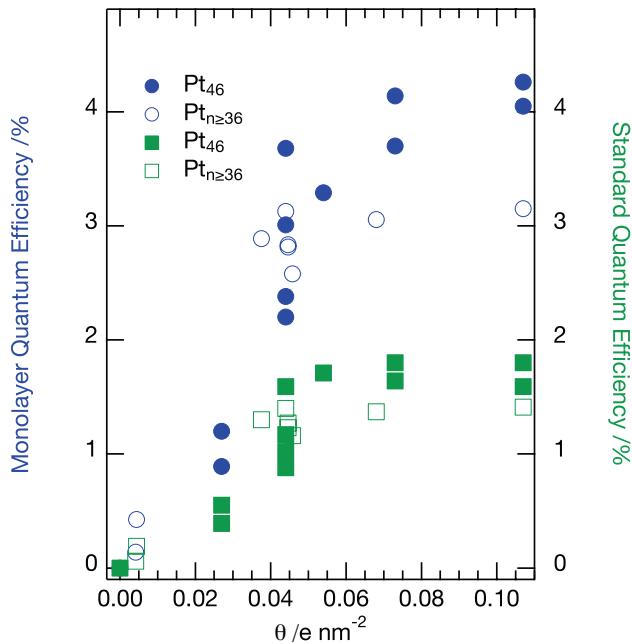
Langzeitmessungen der photokatalytischen Aktivität über 24 Stunden in Abbildung A.5 belegen eine Destabilisierung der Nanostäbchenfilme, die sich in Form stagnierender Wasserstoffproduktion äußert. Darauf hinaus beobachtet man eine Braunfärbung der Substrate. Ob diese Effekte von der Vergiftung des Katalysators stammen, beispielsweise durch Oxidationsprodukte des Lochfängers TEA, die die Katalysatoroberfläche blockieren, oder von einer Photodegradation der Absorberqualitäten der Nanostäbchen herrühren, ist in diesem Rahmen nicht zu klären. Bekannt ist auf jeden Fall, dass die TEM-Untersuchungen keine Anzeichen von Photooxidation der Nanostäbchen, oder Ablösen der Katalysatorcluster nach 24 Stunden aufweisen. Ferner kann auch ein Aufbrauchen des Lochfängers, der zum Erliegen der Produktivität führen würde, ausgeschlossen werden, da dieser im Überschuss im Vergleich zur produzierten Wasserstoffmenge und eingestrahlten Photonenzahl vorliegt.



**Abbildung 3.22.** – Wasserstoffraten (grün) und ML-QE (blau) von  $Pt_{22}$  abhängig von der Oberflächendichte

Die im Vorfeld der Experimente festzulegenden Oberflächendichten von 15, 24, 32  $\frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  lassen nur auf die Anstiegsphase im gleichen Bedeckungsintervall wie bei  $Pt_{46}$  schließen. Der Sättigungswert der Wasserstoffrate und der ML-QE werden hier nicht bestimmt.

Um den dreidimensionalen Parameterraum der Clusterdekoration (Größe, Oberflächendichte und Disperität) besser zu erfassen, wurde eine dritte Oberflächendichteserie bei der Clustergröße  $Pt_{22}$  geplant. Abbildung 3.22 präsentiert die erfassten Messpunkte der Wasserstoffproduktion respektive ML-QE bei 15, 24 und 30  $\frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$ , die alle scheinbar in der Anstiegsphase der  $Pt_{22}$  liegen. Entscheidende weitere Messpunkte oberhalb von 30  $\frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  fehlen, um eine Aussage über eine Sättigungsphase auch bei  $Pt_{22}$  treffen zu können. Da die Parameter der Clusterdeposition im Vorfeld der Photokatalysemessungen bestimmt werden mussten, und aus organisatorischen Gründen keine weiteren Proben nachträglich im UHV dekoriert werden konnten, war eine weitere Untersuchung nicht möglich. Infolgedessen kann nur anhand der Sättigung der unselektierten  $Pt_{n \geq 36}$ -Proben, die einen geringen Anteil an  $Pt_{22}$  enthalten, die Wahrscheinlichkeit extremer Abweichungen von den bisherigen Messdaten reduziert werden. Prinzipiell wäre im Normalfall eine ähnliche Sättigungsphase wie bei  $Pt_{46}$  und  $Pt_{n \geq 36}$  zu erwarten.



**Abbildung 3.23.** – Übersicht über alle gemessenen Durchschnittsraten ML-QE der  $Pt_{n \geq 36}$  und  $Pt_{46}$

Durch Vergleich der Messpunkte bei selber Oberflächendichte kann auf die Reproduzierbarkeit der Probenpräparation und deren ML-QE geschlossen werden.

Die grünen Messpunkte in Abbildung 3.23 geben die Durchschnittsraten aller Messungen wider und zeigen die Reproduzierbarkeit der Probenpräparation. Die blauen Symbole spiegeln die umgerechneten Wasserstoffraten in *ML-QE*en wider. Im Anhang in Abbildung A.4 ist dies zusätzlich noch für  $Pt_{22}$  zu sehen.

### 3.3.4. Vergleich der Quanteneffizienzen unselektierter und selektierter Platincluster

Im Vergleich sättigen die selektierten  $Pt_{46}$ -Proben bei einer Bedeckungsdichte von etwa 30–40  $\frac{Cluster}{Nanostaebchen}$ , während die QE-Sättigung der unselektierten  $Pt_{n \geq 36}$  etwas früher bei circa 20–30  $\frac{Cluster}{Nanostaebchen}$  einsetzt (Abb. 3.20). Dieser Trend bleibt auch für die ML-QEen erhalten. Die Sättigungswerte der Wasserstoffproduktionsrate und der ML-QE der selektierten Proben  $Pt_{46}$  überschreiten die der unselektierten  $Pt_{n \geq 36}$  um 15% respektive 25%. Ursache hierfür könnten nicht skalierbare Größeneffekte sein, die eine erhöhte Aktivität der Platincluster bei 46 Atomen verursachen, wie von Kapitel 3.3.5 nahegelegt wird.

### 3.3.5. Abhängigkeit der Quanteneffizienzen von der Atomanzahl der Platincluster

Bei der Untersuchung der photokatalytischen Aktivität der verschiedenen Clustergrößen  $Pt_8$ ,  $Pt_{22}$ ,  $Pt_{46}$ , und  $Pt_{68}$  zeigt sich grundsätzlich kein einheitlicher Trend in Abbildung 3.24. Dafür ergeben die Daten sowohl bei der Absolutmenge an produziertem Wasserstoff, als auch bei der ML-QE ein lokales Maximum bei  $Pt_{46}$  und deuten ein lokales Minimum bei  $Pt_{22}$  an.

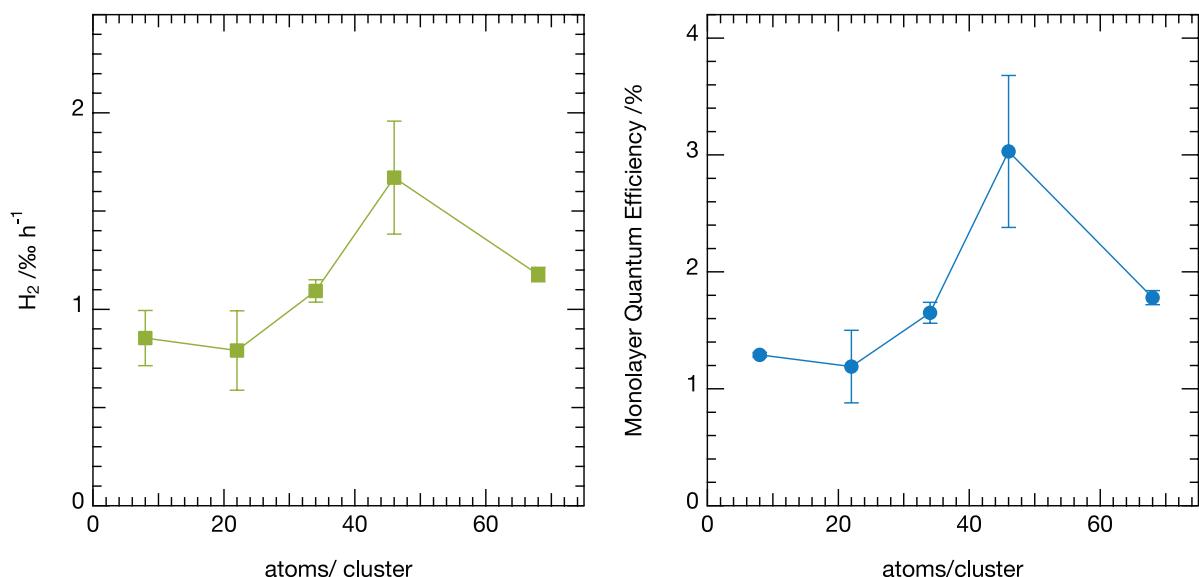
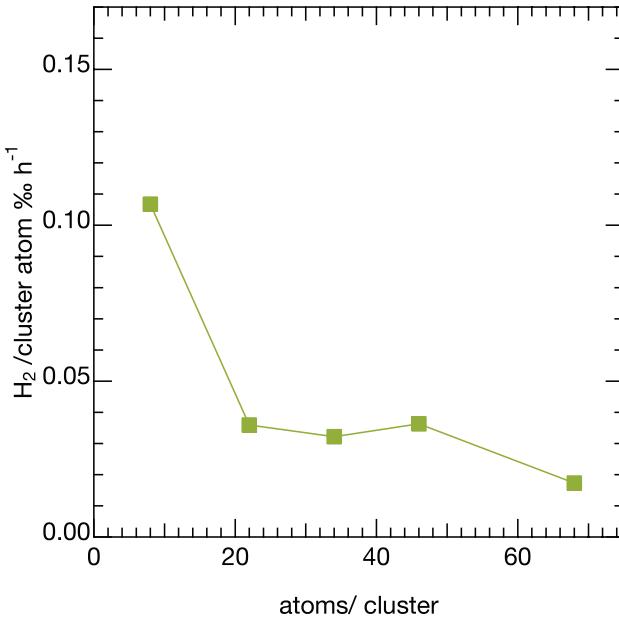


Abbildung 3.24. – Wasserstoffproduktion (links, grün) und ML-QE (rechts, blau) abhängig von der Atomanzahl pro Cluster

Alle Proben wurden bei konstanter Bedeckung von  $0,04 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  präpariert. Die Clustergrößen liegen bei 8, 22, 46, und  $68 \frac{\text{Atome}}{\text{Cluster}}$  und die Messpunkte zeigen keinen gerichteten Trend. Bei  $Pt_{22}$  zeichnet sich ein Minimum ab, das von einem offensichtlichem Maximum bei  $Pt_{46}$  gefolgt wird.

Die gemessene Wasserstoffproduktion kann wie in Abbildung 3.25 auch beispielsweise auf die Anzahl von Atomen pro Cluster normiert werden. Daraus erschließt sich, dass die Produktionsrate pro Platinatom, das den teuersten Rohstoff dieses Photokatalysesystems darstellt, für die kleinsten Cluster  $Pt_8$  am größten ist. Das sollte aber nicht irreführend interpretiert werden, dass möglichst kleine Cluster automatisch für Anwendungen am effektivsten erscheinen. Tatsächlich wurde natürlich eine Reduzierung der absoluten ML-QE für kleinere Cluster gemessen, die nach wie vor entscheidend für Anwendungen ist.



**Abbildung 3.25.** – Normierung der absoluten Wasserstoffrate auf das einzelne Platinclusteratom in Abhängigkeit der Platinclustergröße

Während die absoluten Wasserstoffraten in Abbildung 3.24 keinen eindeutigen Trend abbilden, verläuft die auf das einzelne Platinclusteratom normierte Produktionsrate (*grün*) monoton abfallend mit zunehmender Clustergröße.

### 3.3.6. Modell für Dekorationsabhängigkeit

Im Kontext des fundamentalen Modells der Ladungsträgerdynamik aus Kapitel 3.2.2 können Erklärungen für die experimentellen Befunde geliefert, aber auch Schlussfolgerungen über Eigenschaften der Elektronenwellenfunktionen und elektronischen Zustandsdichten der Katalysatoren gezogen werden. Auch die Anstiegs- und Sättigungsphase der *QE* können auf Basis des Modells der Ladungsträgerdynamik in Kapitel 3.2.2 erklärt werden. In der Anstiegsphase bei geringer Platinoberflächendichte kann der Elektronentransfer zum Platin nicht mit der Elektron-Loch-Rekombinationrate und Relaxationsraten in Fallenzustände konkurriren, da die mittlere Distanz der Elektronenwellenfunktion zum nächsten Platincluster zu groß ist. Mit zunehmenden Platinclustern nimmt die Wahrscheinlichkeit des Elektronentransfers und folglich auch die Wasserstoffproduktion kontinuierlich zu. Die Sättigungsdichte wird beim Abstand benachbarter Platincluster in der Größenordnung der Ausdehnung der Elektronenwellenfunktion erwartet. Hieraus kann man für die verwendeten Nanostrukturen die Distanz auf 5 bis 8 nm schätzen.

Bei höherer Bedeckung kann die Sättigung durch die Zwei-Elektronenreduktion von Wasser verstanden werden. Verstärkte Platindekoration beschleunigt den Elektronentransfer. Jedoch konkurrieren nun mehr katalytische Cluster um die verfügbaren Elektronen. Bereits transferierte Elektronen sind somit länger Rekombinations- und Relaxationsprozessen

### 3.3. Photokatalytische Aktivität in Abhängigkeit der Platinmenge

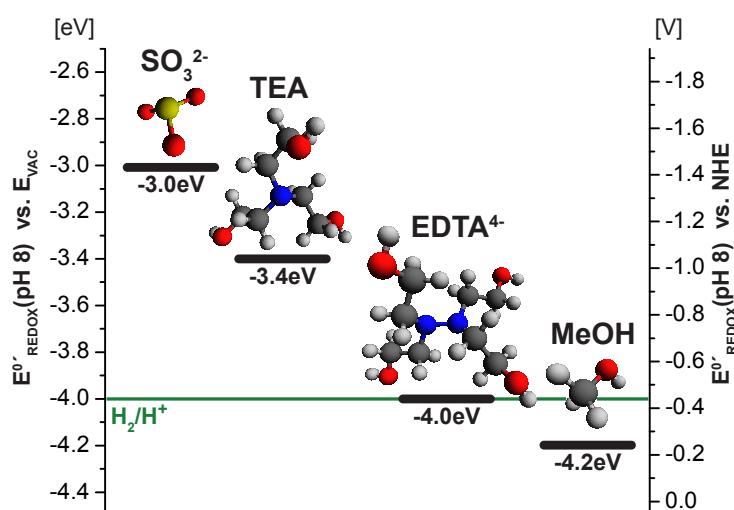
ausgesetzt, bevor sie schließlich durch den Transfer eines zweiten Elektrons in Wasserstoffmolekülen gespeichert werden können.

Bei noch höheren Oberflächendichten, wie sie beispielsweise durch die photochemische Deposition erzielt wird (ca. 300  $\frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$ ), fällt dieser Effekt intensiver aus und führt sogar zur beobachteten Reduzierung der kolloidalen  $QE$  im Vergleich zum Sättigungswert der großenselektierten Proben bei 60  $\frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  (94).

Eine weitere Schlussfolgerung lässt sich aus der Größenserie mit einem lokalen Maximum der  $QE$  bei  $Pt_{46}$  ziehen. Die Clustergröße modifiziert die elektronische Zustandsdichte des Clusters, alleine weil mit jedem additiven Platinatom die absolute Zahl an elektronischen Zuständen steigt. Dadurch entsteht beispielsweise ab einer gewissen Größe der Übergang zwischen diskreter Zustandsdichte und kontinuierlicher Zustandsdichte. Die elektronischen Zustände sind nur teilweise besetzt und die energetische Lage des HOMO und LUMO variiert auch mit der Clusteratomanzahl(95). Clustergrößen mit sehr effizienter Wasserstoffproduktion könnten eine beschleunigte Transferrate gegenüber anderen Größen verraten. Relativ zu anderen Clustergrößen, liegen die LUMOs vermutlich bei  $Pt_{46}$  energetisch am präzisesten von allen gemessenen Größen zwischen Redoxpotential von  $H_2O/H_2$  und der Leitungsbandkante. Diese Methode der Bestimmung einer optimalen Zustandsdichte in Abhängigkeit der Clustergröße kann natürlich auch für die Optimierung der HOMOs des Oxidationskatalysators zwischen dem Redoxpotential  $O_2/H_2O$  und der Valenzbandkante (oder Oberflächfallenzustände) für den beschleunigten Photolochtransfer genutzt werden.

### 3.4. Einfluss des Löchfängerredoxpotentials auf das photokatalytische Nanopartikelsystem

Anhand von vier verschiedenen Löchfängern (Abb. 3.26) wurde eine Steigerung der photokatalytischen QE und Photostabilität der CdS-NRs mit zunehmendem Reduktionspotential der Löchfänger beobachtet (Abb. 3.27). Für die anwendungsorientierte Photokatalyseforschung ist dies von großem Interesse, da die chemisch gespeicherte Energie pro Photon direkt proportional mit steigendem Reduktionspotential des Löchfängers abnimmt. Dieser Zusammenhang sagt aus, dass die QE durch Optimierung des Löchfängers verbessert werden kann, die entscheidende Energieumwandlungseffizienz nicht notwendigerweise steigen muss, sondern eventuell trotz gestiegener QE abnehmen kann.



**Abbildung 3.26. – Redoxpotentiale der Löchfänger Sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), Triethanolamin (TEA), Ethyldiamintetraacetat ( $\text{EDTA}^{4-}$ ) und Methanol (MeOH)**  
Die Reduktionspotentiale der ausgewählten Löchfänger liegen zwischen  $-3,0 \text{ eV}$  und  $-4,2 \text{ eV}$  bei pH8 und schließen das Redoxpotential von  $\text{H}_2/\text{H}^+$  ein. Nur die Löchfänger mit höherem oder gleichem Redoxpotential wie  $\text{H}_2/\text{H}^+$  produzieren Wasserstoff. MeOH mit niedrigerem Reduktionspotential zeigt weder Produktivität noch Photostabilität des Cadmiumsulfids (99–101).

### 3.4.1. Zunahme der Quanteneffizienz mit zunehmendem Reduktionspotential

Die resultierende QE und Photostabilität von Cadmiumsulfidnanostäbchen mit Cystein und MPA als Ligand wurden jeweils mit vier Lochfängern,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , TEA<sup>7</sup>, EDTA<sup>(4−)</sup><sup>8</sup> und MeOH<sup>9</sup> untersucht. Als Resultat reduziert sich die photokatalytische QE der Wasserstoffproduktion mit Abnahme des Reduktionspotentials der Lochfänger um eine Größenordnung und ist im Rahmen der Messgenauigkeit gleich null für MeOH, wie in Abbildung 3.27 und 3.28 abgebildet.

Das Reduktionspotential fällt von  $\text{SO}_3^{2−}$  als stärkstes Reduktionsmittel über TEA und EDTA<sup>4−</sup> bis zu MeOH als schwächstes Mittel ab (Abb.3.26). Die verwendeten Konzentrationen wurden den in der Literatur gebräuchlichen Werten von  $c(\text{SO}_3^{2−}) = 0,1M$ ,  $c(\text{TEA}) = 10\text{vol.\%}$ ,  $c(\text{EDTA}^{4−}) = 10\text{vol.\%}$  und  $c(\text{MeOH}) = 10\text{vol.\%}$  angepasst (102).

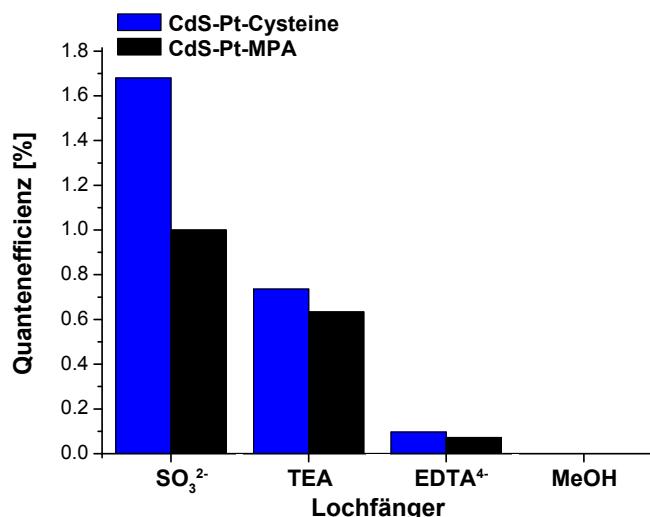


Abbildung 3.27. – Quanteneffizienz kolloidaler Cadmiumsulfidnanostäbchen abhängig von Ligand und Lochfänger (103)

Die identische Stammlösung mit Cystein (*blau*) oder MPA (*schwarz*) in Wasser transferiert, zeigt für Cysteine kontinuierlich höhere QEen. Die maximale QE liegt bei 1,7% für Cystein als Ligand und  $\text{SO}_3^{2-}$  und geht auf null zurück für MeOH unabhängig vom Liganden. Die Detektionsgrenze des GCs beträgt  $2,5\text{nmol}$  Wasserstoff bzw. 0,001%, umgerechnet in QE.

Bei detaillierter Betrachtung von Abbildung 3.27 belaufen sich die exakten QEen auf 1,7% (Cystein) und 1,0% (MPA) für  $\text{SO}_3^{2-}$ , 0,7% (Cystein) und 0,6% (MPA) für TEA, 0,1% (Cystein) und 0,07% für (EDTA<sup>4−</sup>) und auf keine detektierbare Wasserstoffproduktion ( $\text{QE} < 0,001\%$ ) für MeOH. Demnach fällt auf, dass neben der QE-Abnahme mit

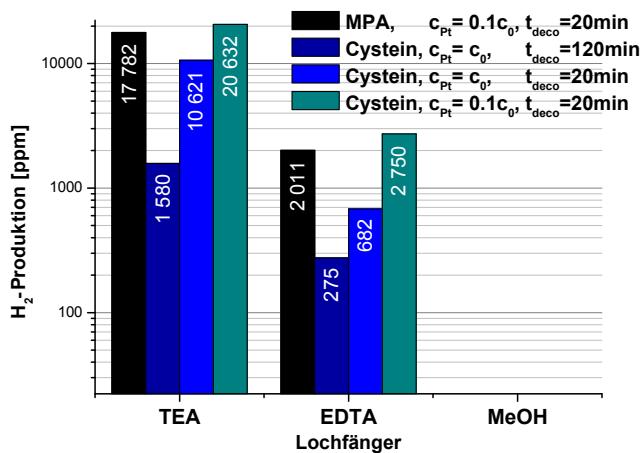
<sup>7</sup>Triethylamin

<sup>8</sup>Ethyldiamintetraacetat

<sup>9</sup>Methanol

sinkendem Reduktionspotential der Lochfänger, auch Cystein kategorisch mehr Wasserstoff produziert als MPA. Eine Ursache hierfür könnte die Qualität der Oberflächenpassivierung sein, die für Cystein und MPA variieren kann. In einem direkten Zusammenhang könnte das die Rekombinationsrate von Photoelektron mit Photoloch bei Cystein reduzieren, wodurch die QE steigen würde (81). Alternativ hängt die Menge der abgelagerten Platindekoration von der Oberflächenpassivierung (73), also indirekt von der Ligandenwahl ab. Dieser Effekt wird auch direkt in der Versuchsreihe von Abbildung 3.28 bestimmt, in der unterschiedliche Lochfänger mit drei verschieden starken Platindekorationen (*Pt120* in *dunkelblau*, *Pt20* in *hellblau* und *Pt20* mit  $\frac{1}{10}$  c<sub>Pt<sup>4+</sup></sub> in *türkis*) mit identischem Liganden Cystein getestet wurden. Wie man erkennt, lässt sich die Wasserstoffproduktion über die Steuerung der Platindekoration um bis zu einer Größenordnung variieren, was somit aussreichend Erklärungsspielraum für die QE-Differenz zwischen MPA und Cystein liefert. Die effizienteste photochemische Dekorationsmethode (*Pt20* mit  $\frac{1}{10}$  c<sub>Pt</sub>) wurde nochmals mit MPA (Abb.3.28, *schwarz*) als Ligand wiederholt und reproduziert das Verhalten aus Abbildung 3.27.

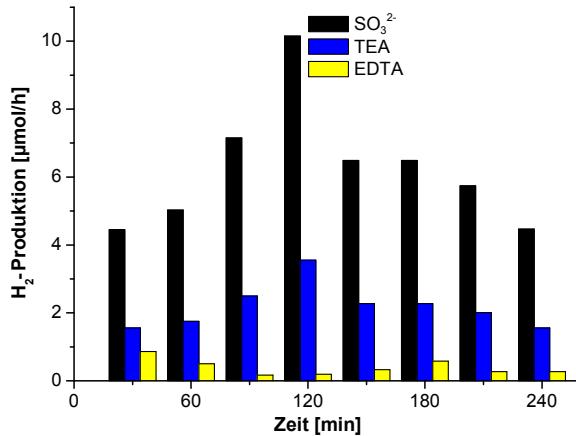
An dieser Stelle sollte betont werden, dass die Zunahme der Wasserstoffproduktion mit Abnahme der Platinmenge nicht im Widerspruch zur umgekehrten Aussage in Kapitel 3.3.3 steht. In Kapitel 3.3.3 wird das Intervall der Oberflächendichte von  $0 - 60 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  behandelt, während hier die Oberflächendichte der Cluster weit darüber liegt (Größenordnung  $100 - 300 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$ ), wie aus Kapitel 3.1.1 hervorgeht.



**Abbildung 3.28.** – Wasserstoffproduktion in Abhängigkeit der Platinmenge für variierende Lochfänger

TEA, EDTA<sup>4+</sup> und MeOH werden mit unterschiedlich stark platindekorierten Nanostäbchen mit Cystein als Ligand getestet. Mit abnehmender Platindekoration werden die Proben immer effizienter. Pt20 mit  $\frac{1}{10} c_{\text{Pt}}$  (*türkis*) als effizienteste Probe wird mit MPA als Ligand wiederholt und liefert analoge Ergebnisse wie in Abbildung 3.27. Auch die Lochfänger verhalten sich analog.

Wie überzeugend die Redoxpotentialabhängigkeit zutrifft wird auch nochmals in Abbildung 3.29 veranschaulicht, in der die halbstündlichen Wasserstoffmessungen über vier Stunden für SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, TEA und EDTA<sup>4+</sup> aufgeführt sind. MeOH mit null Aktivität wurde trivialerweise nicht abgebildet. Zu jeder Messzeit wird das Ergebnis von Abbildung 3.27 reproduziert und räumt somit jeglichen Zweifel an dieser Beziehung aus.

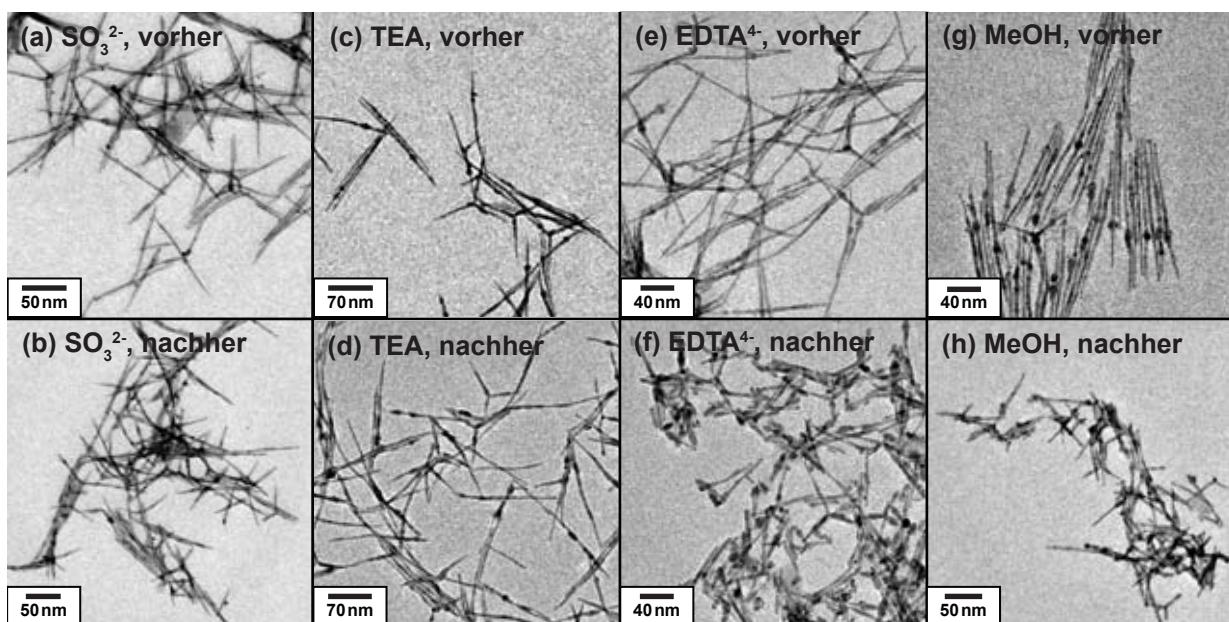


**Abbildung 3.29.** – Zeitverlauf der Wasserstoffproduktion in Abhängigkeit der Lochfänger

Der zeitliche Verlauf der Wasserstoffproduktion zeigt bei jeder Messung die größte Rate für  $\text{SO}_3^{2-}$  als stärkstes Reduktionsmittel und die geringste Rate für  $\text{EDTA}^{4+}$  als schwächster Lochfänger. TEA produziert mit durchschnittlichem Reduktionspotential eine durchschnittliche Wasserstoffmenge.

### 3.4.2. Zunahme der Photostabilität mit zunehmendem Reduktionspotential

Den gleichen Trend wie bei der QE (Kap.3.4.1) zeigt die Photostabilität von Cadmium-sulfidnanostäbchen, die auch jeweils mit vier Lochfängern,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , TEA,  $\text{EDTA}^{4-}$  und MeOH untersucht wurde. Während die photokatalytisch effizienten Proben in  $\text{SO}_3^{2-}$ - und TEA-Lösung über vier Stunden keine strukturellen Änderungen und nur geringe Trübung der Lösung aufweisen, tritt bei den unproduktiven Dispersionen mit  $\text{EDTA}^{4-}$  und MeOH eine starke Agglomeration nach ein bis zwei Stunden auf. Die MeOH-haltige Dispersion verliert sogar vollständig ihre Farbe, welches ein eindeutiges Zeichen für starke Photooxidation des Cadmiumsulfids als Absorber selbst darstellt. TEM-Aufnahmen in Abbildung 3.30 bestätigen die makroskopischen Beobachtungen. Die Nanostäbchendispersionen mit  $\text{SO}_3^{2-}$  und TEA zeigen keine Änderung in Form und Länge der Nanostäbchen. Mit  $\text{EDTA}^{4-}$  und MeOH hingegen ist eine offensichtliche Verkürzung und Verformung der Nanostrukturen erkennbar als eindeutiges Zeichen für Photooxidation.



**Abbildung 3.30.** – TEM-Aufnahmen der Photostabilität von Nanostäbchendiffusionen abhängig vom Löchfänger

Es wurden Aufnahmen vor (*oben*) und nach (*unten*) der vierstündigen UV-Bestrahlung gemacht. Die Photostabilität der Proben in Abhängigkeit der Lochfänger nimmt von links nach rechts ab, genau wie die QE der Proben und die Reduktionspotentiale der Lochfänger.

### 3.4.3. Abhängigkeit der Quanteneffizienz und Photooxidation von der Lochtransferrate zum Löchfänger

Die Quanteneffizienz und Photooxidation hängt ab von der Effizienz des Lochtransfers zum Löchfänger relativ zur konkurrierenden Photooxidation und zum Elektron-Loch-Rekombinationsprozess. Die Transferrate des Photolochs wird getrieben durch die Potentialdifferenz zwischen Redoxpotential des Löchfängers und energetischer Valenzbandlage. Ein stärkeres Reduktionspotential vergrößert die forcierende Potentialdifferenz und beschleunigt somit die Transferrate (92; 103). Auch andere Qualitäten des Löchfängers, sei es die molekulare Größe, ob Ion, protonierte oder unprotonierte Säure können zusätzlich einen Einfluss haben. Je energetisch günstiger die Oxidation des Löchfängers ist, also der Transfer des Photolochs vom Nanostäbchen zum gelösten Löchfänger, desto schneller ist die Transferrate im Vergleich zur Oxidationsrate der Sulfidoberflächenatome. Wie in Kapitel 3.2.3 im Zuge der Ladungsträgerdynamik im photokatalytischen System diskutiert, wird das Photoloch in Oberflächenfallenzuständen auf einer Zeitskala von  $10\text{ps}$  und schneller lokalisiert und photoxidiert die Sulfidatome auf der Kristalloberfläche in etwa  $120\text{ps}$ . Der Lochtransfer von den Oberflächenzuständen zu  $\text{SO}_3^{2-}{}_{(aq.)}$  wurde auf  $\leq 1\text{ps}$  berechnet und ist demnach um zwei Größenordnungen schneller als der Oxidationsprozess. Daraus erklärt sich die vollständige Photostabilität von Nanostäbchen in  $\text{SO}_3^{2-}{}_{(aq.)}$ -Lösung. Für die verbleibenden Löchfänger

kann daraus die Größenordnung der Lochtransferraten abgeschätzt werden. TEA wird eine Transferrate zwischen ein und zwei Größenordnungen ( $2 - 10\text{ps}$ ) kleiner als die Oxidationsrate von  $120\text{ps}$  besitzen. Die Transferraten von  $\text{EDTA}^{4-}$  wird in der Größenordnung der Oxidationsrate liegen, während MeOH eine deutlich höhere Transferrate besitzen sollte.

Neben dem Redoxpotential sind weitere wichtige Eigenschaften die Ladung und Molekülgröße der Lochfänger. Geladene Moleküle können in Coulomb-Wechselwirkung mit der Oberflächenladung (Liganden) treten und dadurch Konzentrationsgradienten der Lochfänger in direkter Umgebung der Nanostäbchen erzeugen. Sehr große Moleküle als Lochfänger könnten wiederum räumlich durch Kollision mit den Liganden auf Distanz gehalten werden. Indizien hierzu haben auch TA-Messungen beigetragen, die in diesem Rahmen nicht aufgeführt werden. Im Vergleich zur Ladung scheint unter Berücksichtigung verschiedener Untersuchungen die Molekülgröße tendenziell einen stärkeren, jedoch trotzdem kleinen Einfluss auf die Transferrate zu nehmen (104).

### 3.5. Kolloidale Synthese von Cadmiumsulfidnanostäbchen und Transfer in wässrige Dispersion

Nach reproduzierbar unzureichenden Ergebnissen der Synthese nach Saunders et al. (38) (Abb.3.31, 3.32, 3.33), wurden durch systematische Variation der Syntheseschritte die Resultate optimiert und die Synthese dabei noch erheblich vereinfacht (Abb.3.34, 3.35). Außerdem konnten bei dem Wassertransfer der Nanostäbchen die Transferrate um 30% erhöht, und die Häufigkeit von fehlgeschlagenen Transfers gesenkt werden.

#### 3.5.1. Optimierung der kolloidalen Synthese in organischer Lösung

Ausgehend von der komplizierten Synthese nach Saunders et al. (38) mit getrennter Keim- und Nanostäbchenwachstumsphase und unterschiedlichen Injektionsarten, wurde diese auf eine simple einphasige Synthese mit einmaliger Injektion des Schwefelpräkursors und verkürzter Synthesedauer reduziert. Die finalen Nanostäbchen zeigen sowohl auf den TEM-Bildern (Abb.3.34), als auch in der Absorption ausgezeichnete Monodispersität und konstanten Durchmesser längs der Nanostäbchen. Der Grund für die Verbesserungen liegt am kinetischen Kristallwachstum, das mit durchgehend hohen Präkursorkonzentrationen durch die einmalige Injektion des gesamten Schwefelpräkursors zu Beginn der Synthese erreicht wird.

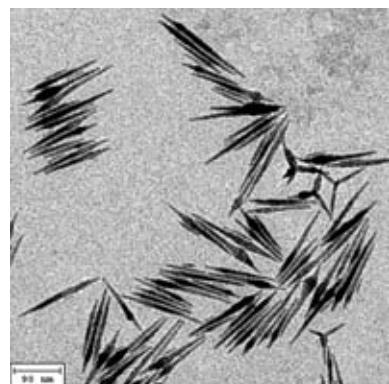


Abbildung 3.31. – TEM-Aufnahmen der Nanostäbchen nach der Synthese von Saunders et al.

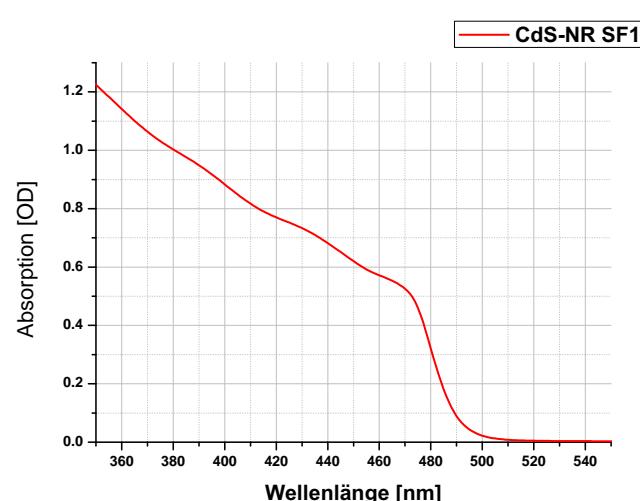
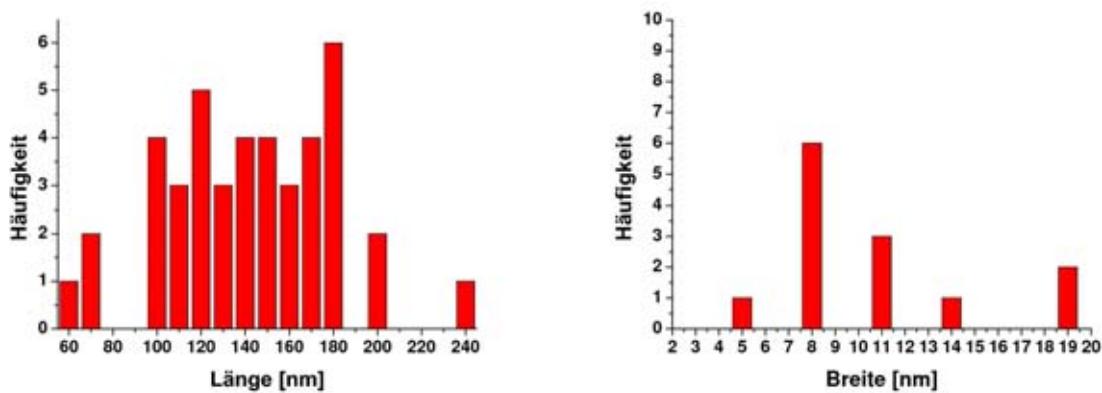


Abbildung 3.32. – Absorptionsspektrum der Nanostäbchen nach der Synthese von Saunders et al.

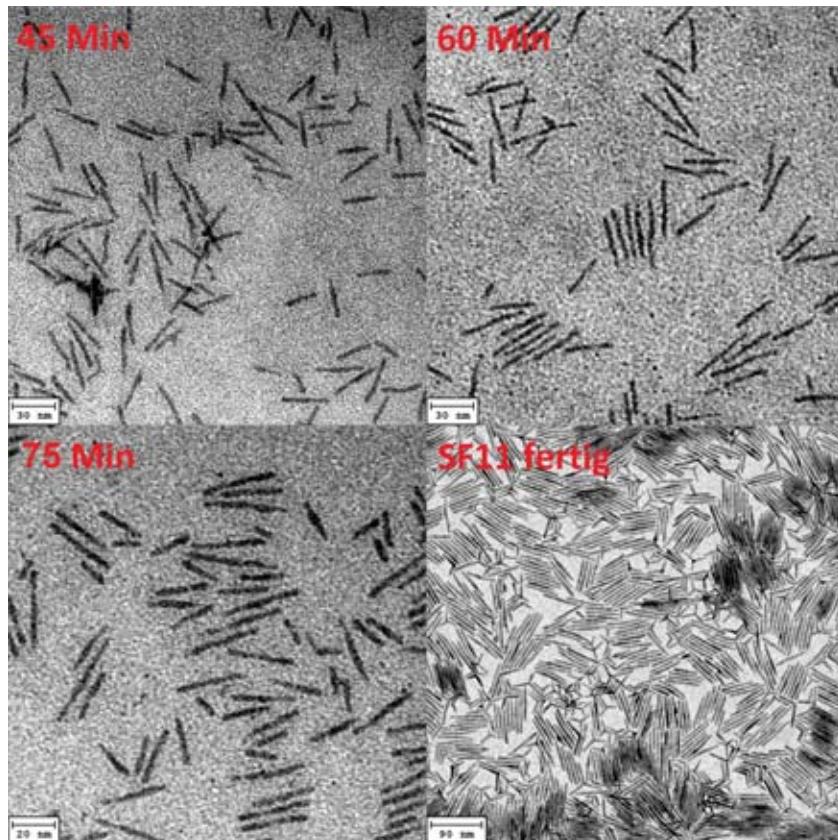
In der ursprünglichen Synthese wurde die Schwefelkonzentration bewusst niedrig gehalten. Das hatte ein diffusionslimitiertes Wachstum zur Folge, und ein anisotropes Wachstum anhand unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeiten der Gitterebenen kann sich nicht eindeutig ausbilden. Das Ergebnis sind Fischstäbchen (Abb.3.31) die kein lokales Maximum an den Bandkanten im Absorptionsspektrum zeigen, sondern lediglich eine breite Schulter (Abb.3.32). Statistisch spiegelt sich dieses Ergebnis auch in der Längen- und Breitenauszählung der Nanofische auf den TEM-Bildern wider.



**Abbildung 3.33. – Längen- und Durchmesserverhältnisse der Nanostäbchen nach der Synthese von Saunders et al.**

Längen- und Breitenstatistik belegen die starke Polydispersität der synthetisierten Proben nach diesem Rezept. Die Breite der Nanostäbchen ist jeweils an der dicksten Position ausgemessen worden.

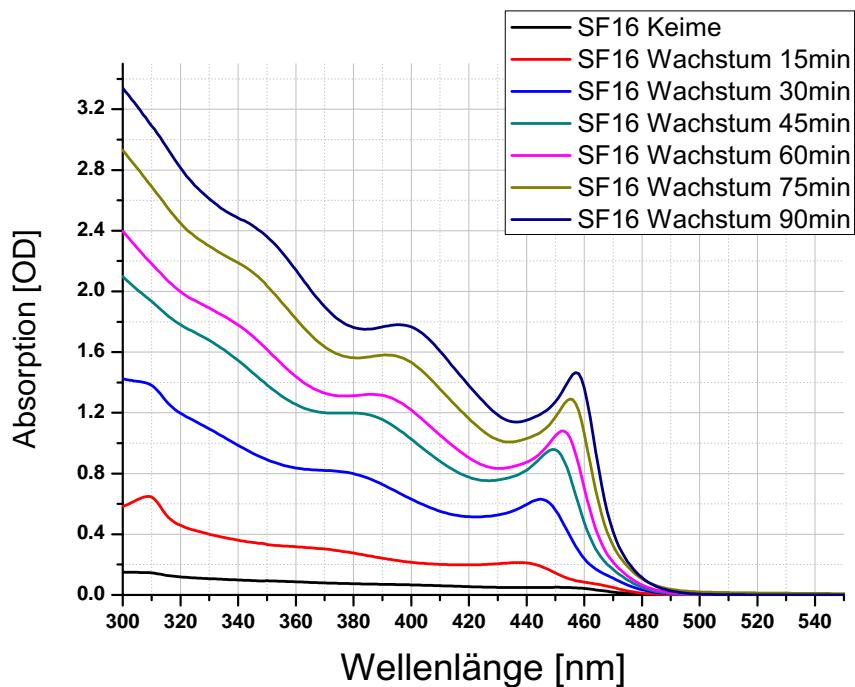
Bei hohen Konzentrationen liegt ein kinetisches Wachstum der Partikel vor und die Nanokristalle wachsen fast ausschließlich anisotrop in der Richtung der Kristallebene mit der größten Wachstumsrate. Zu jedem Zeitpunkt der Synthese findet man monodisperse Nanostäbchen in Länge und Durchmesser, deren Dicke während des Wachstums konstant bleibt, und nur die Länge homogen über das Ensemble hinweg zunimmt. Ein gewisser Anteil von Tetrapods ist bei der fertigen Synthese erkennbar. Die Nanostäbchen und Tetrapods können problemlos durch leichte Destabilisierung der Disperison durch geringe Methanolzugabe in einer Zentrifuge voneinander separiert werden.



**Abbildung 3.34. – TEM-Aufnahmen des Zeitverlaufs der einphasigen Synthese mit eimaliger Schwefelinjektion und verkürzter Synthesedauer**

Nach einer Wachstumsdauer von 90min erhält man eine monodisperse Disperions an Nanostäbchen mit vereinzelten Tetrapods. Während des Wachstums bleibt die Dicke konstant und nur die Länge nimmt zu.

Ein weitere Optimierung der Synthese wurde durch Verkürzung der Wachstumsphase erreicht. Zu Beginn der Synthese herrscht die höchste Konzentration an Präkursoren, die mit der Zeit durch das Kristallwachstum reduziert wird. Um zu geringe Konzentration und das damit verbunden diffusionslimitierte Wachstum auszuschließen, wurde die gesamte Wachstumsphase von 150min auf 90min verkürzt. Bei langen Synthesen über 90min wird beobachtet, wie sich die Dispersität der Nanostäbchen bei Zeiten größer als 90min als klares Indiz für den Wechsel des Wachstumsregimes verschlechtert.



**Abbildung 3.35. – Zeitverlauf der Absorptionsspektren der einphasigen Synthese mit einmaliger Schwefelinjektion**

Die anwachsenden Absorptionsspektren veranschaulichen die fokussierende Größenverteilung des kinetischen Wachstums bei hohen Präkursorkonzentrationen.

In vorangehenden Experimenten wurde auch versucht, die Schwefelzufuhr möglichst langsam und gleichmäßig zu gestalten, so dass die Möglichkeit eines langsamen Wachstums besteht, bei dem die Kristalle mit konstanter Geschwindigkeit wachsen. Allerdings zeigten sich wie erwartet in den Absorptionsspektren als auch auf den TEM-Bilder keine wesentlichen Unterschiede zu den vorherigen Synthesen. Damit lässt sich ein ungleichmäßiges Wachstum aufgrund ungleichmäßiger Schwefelzufuhr ausschließen, und bestätigt das diffusionslimitierte Wachstumsregime. Da diese Untersuchungen noch in der zweiphasigen Saunders-Synthese stattfanden, wurde nach Misserfolg der Optimierungen während der Stäbchenwachstumsphase das Augenmerk auf die Keimphase gelenkt.

TEM-Aufnahmen lieferten schnell die Erkenntnis, dass während der Keimphase bereits polydisperse Nanostäbchen wachsen. Dadurch ist offensichtlich, dass eine zu hohe Menge an Schwefelpräkursor in der Keimphase injiziert wird, um ein isotropes Wachstum von sphärischen Partikeln mit thermodynamisch betrachtet minimaler Energie zu erzielen. Aus diesen Erfahrungen folgt der logische Schritt, die Schwefelkonzentration durch einmalige Injektion des gesamten Schwefelpräkursors zu erhöhen, um die Bedingungen für ein rein kinetisches Wachstumsregime zu schaffen.

### 3.5.2. Optimierung des Wassertransfers der Cadmiumsulfidnanostäbchen

Der Wassertransfer in Kapitel 1.1.3 ist mit diversen Nachteilen verbunden, wie unter anderem einer geringen Transferrate von teilweise nur 30% oder auch dem Abbruch des Transfers, da sich die Proben im Waschvorgang nicht mehr ausfällen oder nach dem Abzentrifugieren nicht mehr lösen ließen. Außerdem ist jeder Transfer mit einer langen Schüttelphase des Scheidetrichters und sehr langen Separationsphasen der Emulsion verbunden. Hierfür wurden im Laufe der Arbeit neue Transferverfahren und präventive Methoden entwickelt, um die Transferrate und Erfolgsquote zu erhöhen. Statt der Verwendung eines Scheidetrichters können alternativ entweder die Nanostäbchen im organischen Medium ausgefällt, mit der Zentrifuge abgelagert werden und nach Abschütten des Zentrifugats eine sehr hochkonzentrierte Cysteinlösung bei  $pH9-pH12$  auf das Sediment pipettiert werden. Die hohe Konzentration deprotonierter, hydrophiler Liganden auf die nahezu trockenliegenden Nanostäbchen erzwingt den Ligandenwechsel. Alternativ zu dieser Methode kann das Zweiphasenprinzip des Scheidetrichters in einem Glasbecher auf einer beheizbaren Rührplatte durchgeführt werden. Hierdurch kann unter permanentem Rühren und erhöhter Temperatur von ca.  $80^{\circ}C$  der Transfer ohne persönliche Anwesenheit des Experimentators innerhalb von 2 Stunden selbständig ablaufen. Die erhöhte Temperatur beschleunigt allgemein die Austauschrate der Liganden an der Oberfläche und somit auch die Rate mit der neuen Koordinationsstellen an der Oberfläche für hydrophile Liganden frei werden. Welches dieser zwei Methoden im Einzelnen geeigneter ist, hängt von der Stammlösung ab. Der Unterschied der Methoden hält sich auch meistens in Grenzen.

Neben diesen zwei generellen Transferabwandlungen gibt es auch noch weitere Verfahrensweisen, die den Transfer erheblich verbessern und beschleunigen:

Die Regulierung des  $pH$ -Werts zur Kontrolle des Protonierungsgrades der Liganden befähigt den Experimentator den Phasenübergang durch Erhöhung des  $pH$ -Werts zu forcieren, und bei Senkung des  $pH$ -Werts das Ausfällen in der Waschphase zu verstärken. Nur deprotonierte Thiolgruppen können an der Nanokristalloberfläche koordinieren. Demnach maximiert ein sehr hoher  $pH$ -Wert die Konzentration bindungsfähiger Liganden. Bei leicht sauerem  $pH$ -Wert wird die Säuregruppe des Liganden protoniert und reduziert die effektive Oberflächenladung der Nanostäbchen in wässriger Lösung. Dies führt zur Destabilisation der Dispersion.

Eine präventive Massnahme gegen stockenden Phasenwechsel der Nanostäbchen bietet vorheriges Waschen der organischen Stammlösung. Mit dem Ausfällen und Redispergieren in Toluol werden die ungebundenen Liganden in Lösung herausgefiltert und gebundene Liganden lösen sich von der Oberfläche um das Gleichgewicht von koordinierten und freien

Liganden in Lösung wieder herzustellen. Die Oberflächendichte gebundener Liganden und die Stabilisation der organischen Dispersion nimmt ab und erleichtert dadurch wieder den Transfer. Auch eine Verdünnung der organischen Nanostäbchendispersion verursacht den selben Effekt.

Wie bereits bei den alternativen Transferverfahren erwähnt, fördert das Erhitzen der zwei Phasen den Transfer. Diese Methode funktioniert auch im Scheidetrichter und kann am einfachsten durch Einsatz eines Heißluftföhns umgesetzt werden. Die beschleunigten An- und Abdockraten der Phosphorgruppen der hydrophoben Liganden an der Kristalloberfläche erhöhen die Ligandentransferrate.

Wie auch oben beschrieben, wirkt sich ein erhöhter *pH*-Wert positiv auf die Transferrate aus. In Experimenten wurde dieser sogar erfolgreich und ohne Nebeneffekte oder Beschädigungen der Nanokristalle bis auf *pH*14 titriert. Die einzige Gefahr besteht darin, dass das Ausfällen im Waschvorgang erschwert werden kann, wenn der *pH*-Wert durch Verdünnung oder vorsichtigem Einsatz von Salzsäureverdünnungen nicht zuvor wieder reduziert wird.

# 4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte zum ersten Mal photokatalytische Wasserstoffproduktion mit kolloidalen Halbleiternanopartikeln in wässriger Lösung unter UV-Beleuchtung und Zugabe von Lochfängern demonstriert werden. Es wurde Wasser mit kolloidalen platindekorierten Cadmiumsulfidnanostäbchen zu Wasserstoff reduziert. Die Oxidation des Wassers zu Sauerstoff wurde durch Zugabe eines Reduktionsmittels (Lochfänger) substituiert. Die Proben entwickelten Quanteneffizienzen bis zu 3,9% bei Verwendung von Natriumsulfit als Lochfänger. Die Platindekoration wurde durch eine photochemische Depositionsmethode erzielt, die pro Nanostäbchen exakt ein Platinanopartikel mit einer Ausbeute von 90% und einem Durchmesser von  $4 - 5\text{ nm}$  ergab. Anhand dieser Methode und verkürzter Depositionsdauern konnten auch ausschließlich Subnanometer große Platincluster auf der Oberfläche realisiert werden, die trotz der geringeren Menge an deponiertem Platin auf den Nanostäbchen die gleiche Quanteneffizienz erbrachten.

Um einen Einblick in die Ladungsträgerdynamik der Photoladungen während der Wasserstoffproduktion zu erhalten, wurde erstmals das photokatalytische Nanopartikelsystem mit transienter Absorptionsspektroskopie untersucht. Die Ladungsträgerpopulationen an den Leitungs- und Valenzbandkanten der Nanostäbchen wurden auf der Pikosekundenskala bis zu einer Nanosekunde lang gemessen. Es stellt sich heraus, dass der Elektronentransfer von der Leitungsbandkante zum Platin mit zunehmender Platinmenge beschleunigt wird. Allerdings verlangsamt sich bei Zugabe des Lochfängers zur photokatalytischen Aktivierung des Systems der Ladungstransfer zum Platin um eine Größenordnung. Das würde man normalerweise nicht erwarten, da man bei Wasserstoffproduktion von einem beschleunigten Elektronentransfer zum Katalysator gegenüber einem inaktiven System ausgehen würde. Der reduzierte Transfer des Elektrons zum Platin resultiert aus der komplexen Wechselwirkung von Elektron und Loch, das zur Lokalisation des Elektrons an der Oberfläche oder zur Delokalisation in Volumenzuständen führt. Wird kein Lochfänger hinzugegeben, besteht das Loch weiter in einem Oberflächenfallenzustand und lokalisiert die Wellenfunktion des Elektrons durch Coulomb-Wechselwirkung auch an der Oberfläche. Da die Platincluster aufgrund ihrer photochemischen Deposition auch in der Nähe der Oberflächenfehlstellen wachsen, resultiert ein größerer Überlapp von Elektronenwellenfunktion und Platincluster. Daraus folgt in Abwesenheit des Lochfängers, ohne Wasserstoffproduktion ein schneller Elektronentransfer zum Platin. Im Gegensatz dazu wird bei Zugabe des Lochfängers das Loch sehr schnell und effizient entfernt, wodurch das Elektron im Volumen delokalisiert und den gerichteten Überlapp mit einem Cluster verliert. Der Elektronentransfer zum Platin verlangsamt sich somit unter Wasserstoffproduktion.

Zusätzlich wurde der Einfluss des Reduktionspotentials des Lochfängers auf die Quanteneffizienz untersucht und festgestellt, dass mit stärkerer Reduktionskraft auch die Effi-

zienz der Wasserstoffproduktion steigt. Bei den Untersuchungen wurden die bekanntesten Lochfänger der Literatur mit üblichen Konzentrationen verwendet. Die Reduktionskraft der Lochfänger variierte bis zu  $1,2V$ , wobei Sulfit als stärkstes Reduktionsmittel von Triethanolamin, Ethylendiamintetraacetat und Methanol als schwächstes Reduktionsmittel gefolgt wird. Die Quanteneffizienz variierte in diesem Potentialintervall um mehr als eine Größenordnung. Methanol produziert sogar überhaupt keine detektierbaren Mengen an Wasserstoff. Neben der Quanteneffizienz nahm auch die Photostabilität von Cadmiumsulfid mit dem Reduktionspotential der Lochfänger ab. Diese Effekte wurden alle auf eine beschleunigte Ladungstrennung des Exzitons durch effizientere Oxidation des Lochfängers durch das Photoloch zurückgeführt.

In fortlaufender Optimierung der Probenpräparation wurde eine neue Depositionsmethode entwickelt, mit der auf Monolagenfilmen aus Cadmiumsulfidnanostäbchen im Ultrahochvakuum Platincluster mit definierter Anzahl von Clustern pro Nanostäbchen und kontrollierter Anzahl von Platinatomen pro Cluster deponiert wurden. In den ersten Probenserien wurden Cluster in der Größe von  $8 - 68 \frac{\text{Atome}}{\text{Cluster}}$  und  $0 - 60 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$  deponiert. Die platindekorierten Nanostäbchenfilme entwickeln in wässriger Lösung mit Lochfänger versetzt unter UV-Beleuchtung photokatalytische Aktivität. Anhand der gewählten Probenserien wurde die Bedeckungsabhängigkeit der Quanteneffizienz für großenselektierte und unselektierte Clusterdekoration verglichen. Abhängig von Selektion und Clustergröße zeigen die Filme für geringe Dekoration eine monotone Anstiegsphase bis zum Erreichen einer Sättigungsphase zwischen  $20 - 30 \frac{\text{Cluster}}{\text{Nanostaebchen}}$ . Platincluster unterschiedlicher Größe zeigen keinen eindeutigen Trend, sondern lediglich ein lokales Maximum bei  $46 \frac{\text{Atome}}{\text{Cluster}}$ . Dieses Resultat ist ein erstes Indiz auf nicht skalierbare Größeneffekte der Katalysatoren in kolloidalen Nanopartikelsystemen. Ein sehr wichtiger Aspekt des UHV-Depositionsverfahrens ist die große Vielfältigkeit. Prinzipiell kann die Methode auf alle Halbleiternanopartikel angewendet werden, die als Monolagenfilm auf ein ITO-Substrat abgelagert werden können. Als Katalysator können grundsätzlich alle reinen Metalle und sogar auch Metalloxide mit geringen großenselektiven Einschränkungen eingesetzt werden. Die Vermessung der Platinserien repräsentiert lediglich den „Proof-of-Principle“ und demonstriert mögliche Nachweise, wie beispielsweise die minimale Oberflächendichte an Clustern, bei der die maximale Quanteneffizienz erreicht wird.

Alle Stammlösungen der Cadmiumsulfidnanostäbchen, die in den unterschiedlichen Experimenten verwendet wurden, sind alle nach dem gleichen Syntheserezept hergestellt. Ausgangsbasis ist eine Zweiphasensynthese nach Saunders et al., die aus Keim- und aus Stäbchenwachstumsphasen besteht. Da allerdings nach exaktem Rezept von Saunders die Nanostäbchen sehr polydispers ausfielen und vorwiegend Nanofische hervorbrachte, wurde die Synthese durch Reduktion auf lediglich eine einphasige Rezeptur optimiert, die ausschließ-

---

lich monodisperse Nanostäbchen produziert. Die Synthese wird im organischen Medium durchgeführt, wodurch ein Transfer in Wasser durch Ligandenwechsel erforderlich ist. Hier wurde auch die Transferrate von ursprünglich 30 – 50% auf über 80% gesteigert und die Dauer des Transfers von teilweise bis zu einem Tag auf etwa eine Stunde reduziert.

Die Untersuchung der Cadmiumsulfidnanostäbchen mit Platin als Katalysator war ein sehr aufschlussreiches Fallbeispiel für eine der ersten photokatalytischen, kolloidalen Nanopartikelsysteme. Im Laufe der letzten dreieinhalb Jahre wurden alle Komponenten des Systems untersucht, Optimierungen durchgeführt und damit ein tiefgreifendes theoretisches und praktisches Verständnis erworben. Viele dieser Untersuchungen, wie beispielsweise der Einfluss einer Großzahl verschiedener Liganden oder der exakten Morphologie der Nano-kristalle auf die Quanteneffizienz und Ladungsträgerdynamik sind in dieser Arbeit nicht enthalten. Die maximale Quanteneffizienz von 4 – 5% bei UV-Bestrahlung wurde jedoch mit dem Platinkatalysator nicht überschritten. Betrachtet man die Absorption des solaren Spektrums der Cadmiumsulfidnanostäbchen, stellt man fest, dass die maximal mögliche Energieumwandlung des Sonnenspektrums in Treibstoff bei 8 – 9% erreicht ist. Das setzt allerdings eine Quanteneffizienz von 100% voraus. Demnach findet reines Cadmiumsulfid nur als Modellsystem zum Studium der photokatalytischen Grundprinzipien der Nanopartikelsysteme Anwendung. Photokatalytische Nanopartikelsysteme befinden sich zwar noch in der Grundlagenforschung, tatsächlich steht bei diesem Thema die Anwendung zur Lösung des Energieproblems im Vordergrund. Dieser Aspekt sollte bei neuen Forschungsprojekten nicht außer Acht gelassen werden. Um daher im nächsten Schritt anwendungsbezogener zu forschen, muss ein Halbleitermaterial verwendet werden, das von Natur aus dem Solarspektrum durch rotverschobene Bandkanten besser angepasst ist. Für effektiven Wissenstransfer könnte man auf ähnliches Material wie Cadmiumselenid zurückgreifen, das zwar theoretisch über Bandkanten mit passender energetischer Lage für die Redoxreaktionen der Wasserspaltung verfügt. Praktisch sind allerdings keine reinen Cadmiumselenid basierten Systeme bekannt, in denen mit reinen Cadmiumselenid als Absorber photokatalytisch Wasserstoff produziert wurde. Auch dieser Ansatz wurde während dieser Arbeit verfolgt und bereits erste vielversprechende Ergebnisse erzielt.

Zuletzt sollte man das Augenmerk auf den Katalysator und vor allem auch auf das Interface des Katalysators zum Halbleitermaterial richten. Platin birgt grundsätzlich einen Kostennachteil. Des Weiteren lässt sich die geringe Quantenausbeute von maximal 4% vermutlich auf den Interfacecharakter zurückführen. Bei Platin ähnelt dieser scheinbar einem ohmschen Kontakt ohne Ladungstrennungsfunktion durch einen rein selektiven Ladungstransfer lediglich positiver oder negativer Ladungen. Auch hierzu wurden bereits in dieser Arbeit neue, billige Katalysatoren ausprobiert, die Quanteneffizienzen bis zu 60% zeigen.

Es bleibt also spannend!

# A. Anhang

## A.1. Einfluss von Elektronenplasma und Elektronenstahl auf die Clusterdekoration

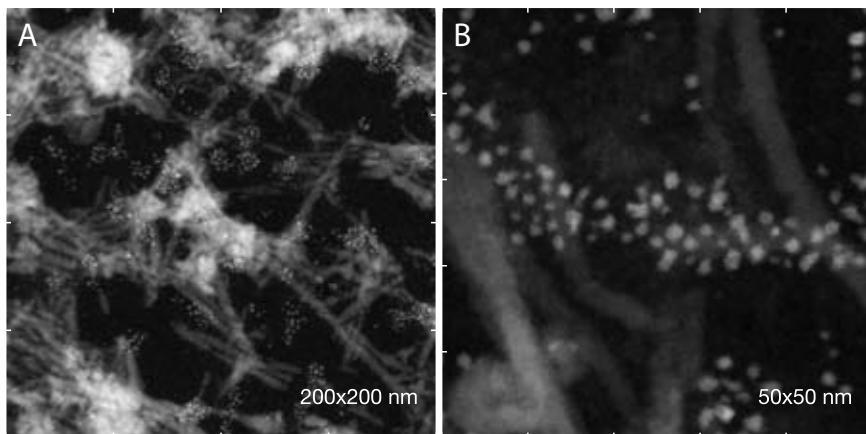


Abbildung A.1. – Koaleszenz und bänderartige Gruppenbildung durch überdosierte Plasmareinigung

Das TEM-Netzchen mit Nanostäbchenfilm und Pt<sub>46</sub>-Cluster erweist sich als äußerst empfindlich gegenüber Plasmareinigung. **A** zeigt massive Anhäufungen von Platincluster, die bei größerer Auflösung in **B** bänderartige Strukturen aufweisen und offensichtliche Koaleszenz stattgefunden hat.

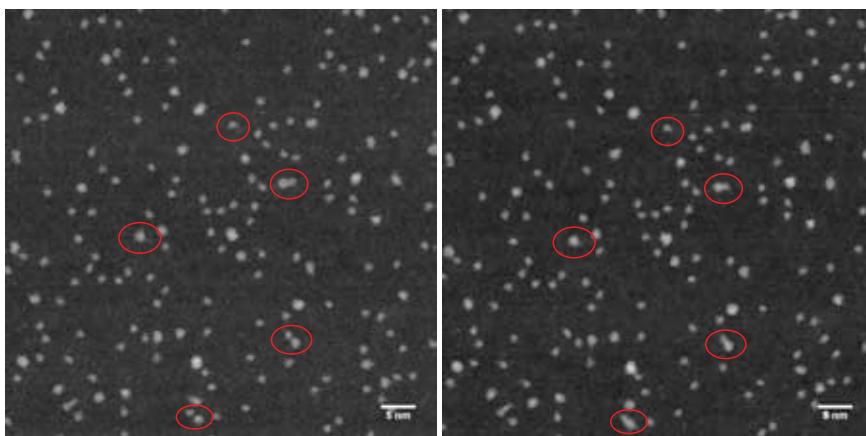
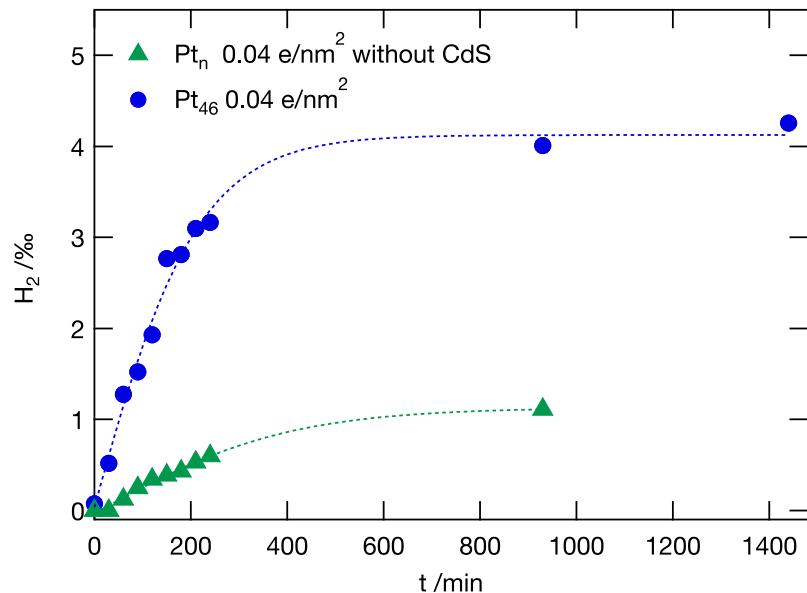


Abbildung A.2. – Direkte Beobachtung von Koaleszenz durch den Einfluss des STEM-Elektronenstahl

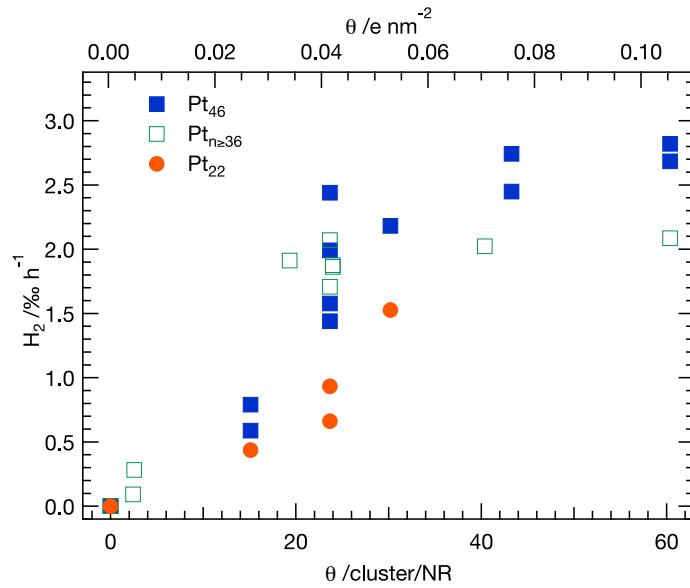
Zwei sequenziell aufgenommene HAADF-STEM-Aufnahmen wurden ohne Zeitverzögerung nacheinander aufgenommen. *Links* sind rot eingekreist nahe zusammenliegende oder gerade agglomanierte Cluster hervorgehoben, die in der wiederholten Aufnahme im direkten Anschluss *rechts* agglomeriert sind oder eine Deformation zu energetisch günstigeren, sphärischen Isomeren erfahren haben. Anhand der Aufnahme kann gleichzeitig die Clusterdrift, als auch die Agglomeration während der Elektronenstrahleinwirkung nachgewiesen werden.

## A.2. Rohdaten photokatalytischer Messungen und Bedeckungskalibrationen



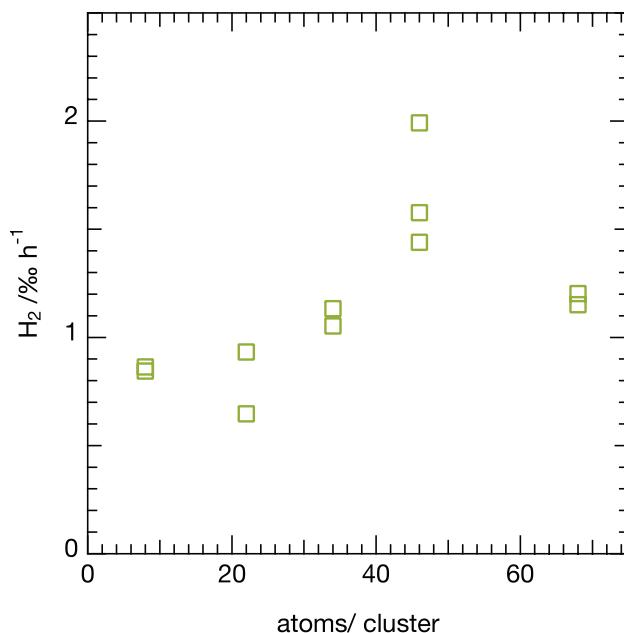
**Abbildung A.3. – Langzeitmessung der Wasserstoffproduktion**

Die Messungen der produzierten Wasserstoffmenge über 24h zeigt eine Stagnation der Wasserstoffmenge. Dies kann durch Verschattungseffekte oder Oberflächenblockaden durch Löchfängeroxidationsprodukte oder „Bleaching“ des Halbleitermaterials hervorgerufen werden. Die Nanostrukturen und Platincluster signalisieren keine wesentlichen Veränderung im TEM.



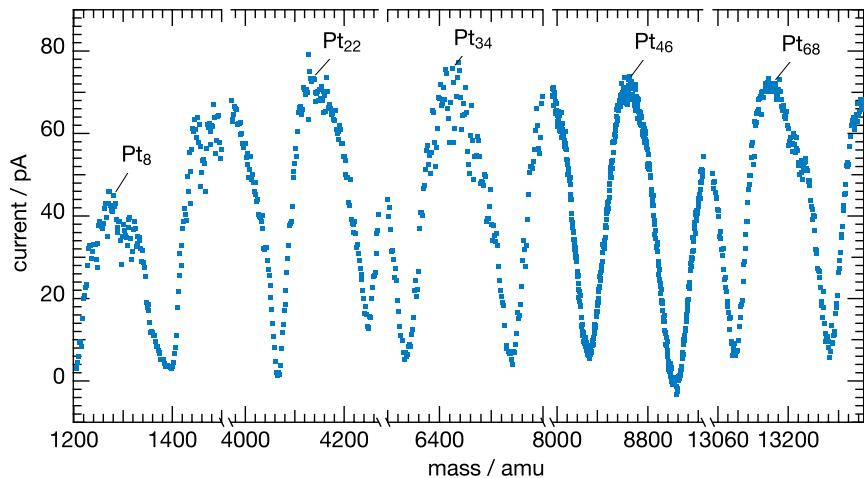
**Abbildung A.4. – Rohdaten der Wasserstoffproduktivität aller Oberflächen-dichteserien**

Die Messungen jeder einzelnen Probe der grösenselektierten  $Pt_{46}$ -,  $Pt_{22}$ -Serie (*blau, orange*) und der unselektierten  $Pt_{n \geq 36}$ -Serie (*grün*) sind im Diagramm dargestellt. Alle Proben zeigen eine klare Reproduzierbarkeit und liegen alle im Trend.



**Abbildung A.5. – Rohdaten der Wasserstoffproduktivität in Abhängigkeit der Clustergröße**

Die Messpunkte zeigen eine hohe Reproduzierbarkeit der Probenaktivität und folglich auch der Probenpräparation. Das lokale Maximum bei  $Pt_{46}$  ist für alle Proben erfüllt.



**Abbildung A.6. – Massenscan für die Größenserie Pt<sub>8</sub>, Pt<sub>22</sub>, Pt<sub>34</sub>, Pt<sub>46</sub> und Pt<sub>68</sub>**  
Bei allen Größen zeigt der Clusterstrom atomar aufgelöste Clustergrößenseparation. Der Basislinienoffset ist wieder auf die natürlichen Isotope von Platin zurückzuführen.

### A.3. Quellcode des *Mathematica*-Datenfitskripts für die DGLSe der Ladungsträgerdynamik

Die Programmierung des Datenfittings der DGLSe für die Ladungsträgerdynamik in den photokatalytisch aktiven und inaktiven Nanostäbchensystemen erfolgte mit *Mathematica 6.0*. Für jede Probe, *CdS*, *Pt10*, *Pt20* und *Pt120* wurden drei DGLSe für die Messung der Probe ohne Zugabe, mit Lochfänger und mit Elektronenfänger programmiert (Abb. A.8, A.9, A.10, A.11). Diese wurden anschließend numerisch gelöst, wobei die Rekombinations-, Relaxations- und Transferraten als freie Parameter definiert wurden, um hinterher mit visueller Animation die Fittingprozesse kontrollieren und steuern zu können (Abb. A.12). Mit dieser Methode konnten auch Literaturwerte von Lebenszeiten integriert und gegebenenfalls für das vorliegende System optimiert werden.

```

Clear[t,
Pt0, Pt10, Pt20, Pt120,
nds010pu, nds010hs, nds010mv,
ne0pu, nh0pu, nhTrap0pu, s0pu,
ne0hs, nh0hs, nhTrap0hs, s0hs,
ne0mv, nh0mv, nhTrap0mv, s0mv,
nds0110pu, nds0110hs, nds0110mv,
ne10pu, nh10pu, nhTrap10pu, s10pu,
ne10hs, nh10hs, nhTrap10hs, s10hs,
ne10mv, nh10mv, nhTrap10mv, s10mv,
nds0120pu, nds0120hs, nds0120mv,
ne20pu, nh20pu, nhTrap20pu, s20pu,
ne20hs, nh20hs, nhTrap20hs, s20hs,
ne20mv, nh20mv, nhTrap20mv, s20mv,
nds01120pu, nds01120hs, nds01120mv,
ne120pu, nh120pu, nhTrap120pu, s120pu,
ne120hs, nh120hs, nhTrap120hs, s120hs,
ne120mv, nh120mv, nhTrap120mv, s120mv,
teTrapVol, teTrapVolhs, teMV, tePt10, tePt20, tePt120, tePt10hs, tePt20hs, tePt120hs,
tehRec,
thTrap0, thTrapPt, thOx, thSc, thSc0, thPt10, thPt20, thPt120,
a0, sol1, test]
(* Datenimport *)
Pt0 =
Import["V:\\\\data\\\\Maximilian.Berr\\\\MB\\\\DrMathematica\\\\Exp42fitting\\\\Exp42_Pt0_101018.dat"];
Pt10 =
Import["V:\\\\data\\\\Maximilian.Berr\\\\MB\\\\DrMathematica\\\\Exp42fitting\\\\EXP42_Pt10_101018.dat"];
Pt20 =
Import["V:\\\\data\\\\Maximilian.Berr\\\\MB\\\\DrMathematica\\\\Exp42fitting\\\\EXP42_Pt20_101018.dat"];
Pt120 =
Import[
  "V:\\\\data\\\\Maximilian.Berr\\\\MB\\\\DrMathematica\\\\Exp42fitting\\\\EXP42_Pt120_101018.dat"];
(* erste Zeile/Datenbeschreibung löschen *)
Pt0 = Delete[Pt0, 1];
Pt10 = Delete[Pt10, 1];
Pt20 = Delete[Pt20, 1];
Pt120 = Delete[Pt120, 1];

t=.;

```

Abbildung A.7. – Anfangssequenz, Datenimport und Datenformatierung

```
(* Definition der DGL-systeme *)

(* Pt0 *)
ndsol0pu[a0_?NumberQ, tehRec_?NumberQ, teTrapVol_?NumberQ, thTrap0_?NumberQ,
th0x_?NumberQ] :=
Module[{ne0pu, nh0pu, nhTrap0pu, s0pu, t}, First[s0pu /. NDSolve[{
s0pu[t] = (ne0pu[t] + nh0pu[t]),
ne0pu'[t] = - $\frac{ne0pu[t] * (nh0pu[t] + nhTrap0pu[t])}{tehRec} - \frac{ne0pu[t]}{teTrapVol}$ ,
nh0pu'[t] = - $\frac{ne0pu[t] * nh0pu[t]}{tehRec} - \frac{nh0pu[t]}{thTrap0}$ ,
nhTrap0pu'[t] =  $\frac{nh0pu[t]}{thTrap0} - \frac{ne0pu[t] * nhTrap0pu[t]}{tehRec} - \frac{nhTrap0pu[t]}{th0x}$ ,
ne0pu[0] = 1 - a0, nh0pu[0] = a0, nhTrap0pu[0] = (1 - 2 * a0)}],
{ne0pu, nh0pu, nhTrap0pu, s0pu}, {t, 0, 1000}]}}];

ndsol0hs[a0_?NumberQ, tehRec_?NumberQ, teTrapVolhs_?NumberQ, thTrap0_?NumberQ,
th0x_?NumberQ, thSc_?NumberQ] :=
Module[{ne0hs, nh0hs, nhTrap0hs, s0hs, t}, First[s0hs /. NDSolve[{
s0hs[t] = (ne0hs[t] + nh0hs[t]),
ne0hs'[t] = - $\frac{ne0hs[t] * (nh0hs[t] + nhTrap0hs[t])}{tehRec} - \frac{ne0hs[t]}{teTrapVolhs}$ ,
nh0hs'[t] = - $\frac{ne0hs[t] * nh0hs[t]}{tehRec} - \frac{nh0hs[t]}{thTrap0}$ ,
nhTrap0hs'[t] =  $\frac{nh0hs[t]}{thTrap0} - \frac{ne0hs[t] * nhTrap0hs[t]}{tehRec} - \frac{nhTrap0hs[t]}{thSc}$ ,
ne0hs[0] = 1 - a0, nh0hs[0] = a0, nhTrap0hs[0] = (1 - 2 * a0)}],
{ne0hs, nh0hs, nhTrap0hs, s0hs}, {t, 0, 1000}]}}];

ndsol0mv[a0_?NumberQ, tehRec_?NumberQ, teTrapVol_?NumberQ, teMVO_?NumberQ,
thTrap0_?NumberQ, th0x_?NumberQ] :=
Module[{ne0mv, nh0mv, nhTrap0mv, s0mv, t}, First[s0mv /. NDSolve[{
s0mv[t] = (ne0mv[t] + nh0mv[t]),
ne0mv'[t] = - $\frac{ne0mv[t] * (nh0mv[t] + nhTrap0mv[t])}{tehRec} - \frac{ne0mv[t]}{teTrapVol} - \frac{ne0mv[t]}{teMVO}$ ,
nh0mv'[t] = - $\frac{ne0mv[t] * nh0mv[t]}{tehRec} - \frac{nh0mv[t]}{thTrap0}$ ,
nhTrap0mv'[t] =  $\frac{nh0mv[t]}{thTrap0} - \frac{ne0mv[t] * nhTrap0mv[t]}{tehRec} - \frac{nhTrap0mv[t]}{th0x}$ ,
ne0mv[0] = 1 - a0, nh0mv[0] = a0, nhTrap0mv[0] = (1 - 2 * a0)}],
{ne0mv, nh0mv, nhTrap0mv, s0mv}, {t, 0, 1000}]}}];
```

Abbildung A.8. – Definition und numerische Lösung der DGLSe der CdS-Messungen ohne Zugaben und mit Loch- und Elektronenfänger

```
(* Pt10 *)
nds110pu[a0_?NumberQ, tehRec_?NumberQ, teTrapVol_?NumberQ, tePt10_?NumberQ,
thTrapPt_?NumberQ, thOx_?NumberQ] :=
nds110pu[a0, tehRec, teTrapVol, tePt10, thTrapPt, thOx] =
Module[{ne10pu, nh10pu, nhTrap10pu, s10pu, t}, First[s10pu /. NDSolve[{
s10pu[t] = (ne10pu[t] + nh10pu[t]),
ne10pu'[t] = -  $\frac{ne10pu[t] * (nh10pu[t] + nhTrap10pu[t])}{tehRec} - \frac{ne10pu[t]}{teTrapVol} - \frac{ne10pu[t]}{tePt10}$ ,
nh10pu'[t] = -  $\frac{ne10pu[t] * nh10pu[t]}{tehRec} - \frac{nh10pu[t]}{thTrapPt}$ ,
nhTrap10pu'[t] =  $\frac{nh10pu[t]}{thTrapPt} - \frac{ne10pu[t] * nhTrap10pu[t]}{tehRec} - \frac{nhTrap10pu[t]}{thOx}$ ,
ne10pu[0] = 0.95 - a0, nh10pu[0] = a0, nhTrap10pu[0] = (0.95 - 2 * a0)}],
{ne10pu, nh10pu, nhTrap10pu, s10pu}, {t, 0, 1000}]]];

nds110hs[a0_?NumberQ, tehRec_?NumberQ, teTrapVolhs_?NumberQ, tePt10_?NumberQ,
tePt10hs_?NumberQ, thTrapPt_?NumberQ, thOx_?NumberQ, thSc_?NumberQ] :=
nds110hs[a0, tehRec, teTrapVolhs, tePt10, tePt10hs, thTrapPt, thOx, thSc] =
Module[{ne10hs, nh10hs, nhTrap10hs, s10hs, t}, First[s10hs /. NDSolve[{
s10hs[t] = (ne10hs[t] + nh10hs[t]),
ne10hs'[t] = -  $\frac{ne10hs[t] * (nh10hs[t] + nhTrap10hs[t])}{tehRec} - \frac{ne10hs[t]}{teTrapVolhs} - \frac{ne10hs[t]}{tePt10hs}$ ,
nh10hs'[t] = -  $\frac{ne10hs[t] * nh10hs[t]}{tehRec} - \frac{nh10hs[t]}{thTrapPt}$ ,
nhTrap10hs'[t] =  $\frac{nh10hs[t]}{thTrapPt} - \frac{ne10hs[t] * nhTrap10hs[t]}{tehRec} - \frac{nhTrap10hs[t]}{thSc}$ ,
ne10hs[0] = 0.95 - a0, nh10hs[0] = a0, nhTrap10hs[0] = (0.95 - 2 * a0)}],
{ne10hs, nh10hs, nhTrap10hs, s10hs}, {t, 0, 1000}]]];

nds110mv[a0_?NumberQ, tehRec_?NumberQ, teTrapVol_?NumberQ, teMV10_?NumberQ,
tePt10_?NumberQ, thTrapPt_?NumberQ, thOx_?NumberQ] :=
nds110mv[a0, tehRec, teTrapVol, teMV10, tePt10, thTrapPt, thOx] =
Module[{ne10mv, nh10mv, nhTrap10mv, s10mv, t}, First[s10mv /. NDSolve[{
s10mv[t] = (ne10mv[t] + nh10mv[t]),
ne10mv'[t] = -  $\frac{ne10mv[t] * (nh10mv[t] + nhTrap10mv[t])}{tehRec} - \frac{ne10mv[t]}{teTrapVol} -$ 
 $\frac{ne10mv[t]}{tePt10} - \frac{ne10mv[t]}{teMV10}$ ,
nh10mv'[t] = -  $\frac{ne10mv[t] * nh10mv[t]}{tehRec} - \frac{nh10mv[t]}{thTrapPt}$ ,
nhTrap10mv'[t] =  $\frac{nh10mv[t]}{thTrapPt} - \frac{ne10mv[t] * nhTrap10mv[t]}{tehRec} - \frac{nhTrap10mv[t]}{thOx}$ ,
ne10mv[0] = 0.95 - a0, nh10mv[0] = a0, nhTrap10mv[0] = (0.95 - 2 * a0)}],
{ne10mv, nh10mv, nhTrap10mv, s10mv}, {t, 0, 1000}]]];
```

Abbildung A.9. – Definition und numerische Lösung der DGLSe der *Pt10*-Messungen ohne Zugaben und mit Loch- und Elektronenfänger

```
(* Pt20 *)
nds120pu[a0_?NumberQ, tehRec_?NumberQ, teTrapVol_?NumberQ, tePt20_?NumberQ,
thTrapPt_?NumberQ, thOx_?NumberQ] :=
(nds120pu[a0, tehRec, teTrapVol, tePt20, thTrapPt, thOx] =
Module[{ne20pu, nh20pu, nhTrap20pu, s20pu, t}, First[s20pu /. NDSolve[{
s20pu[t] = (ne20pu[t] + nh20pu[t]),
ne20pu'[t] = - $\frac{ne20pu[t] * (nh20pu[t] + nhTrap20pu[t])}{tehRec}$  -  $\frac{ne20pu[t]}{teTrapVol}$  -  $\frac{ne20pu[t]}{tePt20}$ ,
nh20pu'[t] = - $\frac{ne20pu[t] * nh20pu[t]}{tehRec}$  -  $\frac{nh20pu[t]}{thTrapPt}$ ,
nhTrap20pu'[t] =  $\frac{nh20pu[t]}{thTrapPt}$  -  $\frac{ne20pu[t] * nhTrap20pu[t]}{tehRec}$  -  $\frac{nhTrap20pu[t]}{thOx}$ ,
ne20pu[0] = 0.95 - a0, nh20pu[0] = a0, nhTrap20pu[0] = (0.95 - 2 * a0)}],
{ne20pu, nh20pu, nhTrap20pu, s20pu}, {t, 0, 1000}]]);

nds120hs[a0_?NumberQ, tehRec_?NumberQ, teTrapVolhs_?NumberQ, tePt20_?NumberQ,
tePt20hs_?NumberQ, thTrapPt_?NumberQ, thOx_?NumberQ, thSc_?NumberQ] :=
(nds120hs[a0, tehRec, teTrapVolhs, tePt20, tePt20hs, thTrapPt, thOx, thSc] =
Module[{ne20hs, nh20hs, nhTrap20hs, s20hs, t}, First[s20hs /. NDSolve[{
s20hs[t] = (ne20hs[t] + nh20hs[t]),
ne20hs'[t] = - $\frac{ne20hs[t] * (nh20hs[t] + nhTrap20hs[t])}{tehRec}$  -  $\frac{ne20hs[t]}{teTrapVolhs}$  -  $\frac{ne20hs[t]}{tePt20hs}$ ,
nh20hs'[t] = - $\frac{ne20hs[t] * nh20hs[t]}{tehRec}$  -  $\frac{nh20hs[t]}{thTrapPt}$ ,
nhTrap20hs'[t] =  $\frac{nh20hs[t]}{thTrapPt}$  -  $\frac{ne20hs[t] * nhTrap20hs[t]}{tehRec}$  -  $\frac{nhTrap20hs[t]}{thSc}$ ,
ne20hs[0] = 0.95 - a0, nh20hs[0] = a0, nhTrap20hs[0] = (0.95 - 2 * a0)}],
{ne20hs, nh20hs, nhTrap20hs, s20hs}, {t, 0, 1000}]]);

nds120mv[a0_?NumberQ, tehRec_?NumberQ, teTrapVol_?NumberQ, teMV20_?NumberQ,
tePt20_?NumberQ, thTrapPt_?NumberQ, thOx_?NumberQ] :=
(nds120mv[a0, tehRec, teTrapVol, teMV20, tePt20, thTrapPt, thOx] =
Module[{ne20mv, nh20mv, nhTrap20mv, s20mv, t}, First[s20mv /. NDSolve[{
s20mv[t] = (ne20mv[t] + nh20mv[t]),
ne20mv'[t] = - $\frac{ne20mv[t] * (nh20mv[t] + nhTrap20mv[t])}{tehRec}$  -  $\frac{ne20mv[t]}{teTrapVol}$  -
 $\frac{ne20mv[t]}{tePt20}$  -  $\frac{ne20mv[t]}{teMV20}$ ,
nh20mv'[t] = - $\frac{ne20mv[t] * nh20mv[t]}{tehRec}$  -  $\frac{nh20mv[t]}{thTrapPt}$ ,
nhTrap20mv'[t] =  $\frac{nh20mv[t]}{thTrapPt}$  -  $\frac{ne20mv[t] * nhTrap20mv[t]}{tehRec}$  -  $\frac{nhTrap20mv[t]}{thOx}$ ,
ne20mv[0] = 0.95 - a0, nh20mv[0] = a0, nhTrap20mv[0] = (0.95 - 2 * a0)}],
{ne20mv, nh20mv, nhTrap20mv, s20mv}, {t, 0, 1000}]]);
```

Abbildung A.10. – Definition und numerische Lösung der DGLSe der *Pt20*-Messungen ohne Zugaben und mit Loch- und Elektronenfänger

### A.3. Quellcode des *Mathematic*-Datenfitskripts für die DGLSe der Ladungsträgerdynamik

---

```
(* Pt120 *)
ndsol120pu[a0_?NumberQ, tehRec_?NumberQ, teTrapVol_?NumberQ, tePt120_?NumberQ,
thTrapPt_?NumberQ, thOx_?NumberQ] :=
ndsol120pu[a0, tehRec, teTrapVol, tePt120, thTrapPt, thOx] =
Module[{ne120pu, nh120pu, nhTrap120pu, s120pu, t}, First[s120pu /. NDSolve[{
s120pu[t] == (ne120pu[t] + nh120pu[t]),
ne120pu'[t] == -((ne120pu[t] * (nh120pu[t] + nhTrap120pu[t])) - ne120pu[t])/(tehRec) - ((ne120pu[t])/(teTrapVol)),
nh120pu'[t] == -((ne120pu[t] * nh120pu[t]) - nh120pu[t])/(tehRec) - ((thTrapPt)/(thTrapPt)),
nhTrap120pu'[t] == ((nh120pu[t]) - (ne120pu[t] * nhTrap120pu[t]))/(tehRec) - ((nhTrap120pu[t])/(thOx)),
ne120pu[0] == 0.95 - a0, nh120pu[0] == a0, nhTrap120pu[0] == (0.95 - 2*a0)}],
{ne120pu, nh120pu, nhTrap120pu, s120pu}, {t, 0, 1000}]]];

ndsol120hs[a0_?NumberQ, tehRec_?NumberQ, teTrapVolhs_?NumberQ, tePt120_?NumberQ,
tePt120hs_?NumberQ, thTrapPt_?NumberQ, thOx_?NumberQ, thSc_?NumberQ] :=
ndsol120hs[a0, tehRec, teTrapVolhs, tePt120, tePt120hs, thTrapPt, thOx, thSc] =
Module[{ne120hs, nh120hs, nhTrap120hs, s120hs, t}, First[s120hs /. NDSolve[{
s120hs[t] == (ne120hs[t] + nh120hs[t]),
ne120hs'[t] == -((ne120hs[t] * (nh120hs[t] + nhTrap120hs[t])) - ne120hs[t])/(tehRec) - ((ne120hs[t])/(teTrapVolhs)),
nh120hs'[t] == -((ne120hs[t] * nh120hs[t]) - nh120hs[t])/(tehRec) - ((thTrapPt)/(thTrapPt)),
nhTrap120hs'[t] == ((nh120hs[t]) - (ne120hs[t] * nhTrap120hs[t]))/(tehRec) - ((nhTrap120hs[t])/(thSc)),
ne120hs[0] == 0.95 - a0, nh120hs[0] == a0, nhTrap120hs[0] == (0.95 - 2*a0)}],
{ne120hs, nh120hs, nhTrap120hs, s120hs}, {t, 0, 1000}]]];

ndsol120mv[a0_?NumberQ, tehRec_?NumberQ, teTrapVol_?NumberQ, teMv120_?NumberQ,
tePt120_?NumberQ, thTrapPt_?NumberQ, thOx_?NumberQ] :=
ndsol120mv[a0, tehRec, teTrapVol, teMv120, tePt120, thTrapPt, thOx] =
Module[{ne120mv, nh120mv, nhTrap120mv, s120mv, t}, First[s120mv /. NDSolve[{
s120mv[t] == (ne120mv[t] + nh120mv[t]),
ne120mv'[t] == -((ne120mv[t] * (nh120mv[t] + nhTrap120mv[t])) - ne120mv[t])/(tehRec) - ((ne120mv[t])/(teTrapVol)),
ne120mv[t] - (ne120mv[t])/(tePt120),
nh120mv'[t] == -((ne120mv[t] * nh120mv[t]) - nh120mv[t])/(tehRec) - ((thTrapPt)/(thTrapPt)),
nhTrap120mv'[t] == ((nh120mv[t]) - (ne120mv[t] * nhTrap120mv[t]))/(tehRec) - ((nhTrap120mv[t])/(thOx)),
ne120mv[0] == 0.95 - a0, nh120mv[0] == a0, nhTrap120mv[0] == (0.95 - 2*a0)}],
{ne120mv, nh120mv, nhTrap120mv, s120mv}, {t, 0, 1000}]]];
```

Abbildung A.11. – Definition und numerische Lösung der DGLSe der *Pt120*-Messungen ohne Zugaben und mit Loch- und Elektronenfänger

```

Animate[Row[{"a0=", 0.5*a0/(1-a0) " teTrapVol=", teTrapVol " teTrapVolhs=",
  teTrapVolhs " thTrap0=", thTrap0 " thTrapPt=", thTrapPt " tehRec=",
  tehRec " thOx=", thOx " thSc=", thSc " teMVO=", teMVO " teMV10=", teMV10 " teMV20=",
  teMV20 " teMV120=", teMV120 " tePt10=", tePt10 " tePt20=", tePt20 " tePt120=",
  tePt120 " tePt10hs=", tePt10hs " tePt20hs=", tePt20hs " tePt120hs=" "},
  (* Pt0 *) Show[
  Plot[Evaluate[ndsol0pu[a0, tehRec, teTrapVol, thTrap0, thOx][t]], {t, 0, 1000},
    PlotRange -> {All, {-0.1, 1}}, PlotStyle -> Red],
  Plot[Evaluate[ndsol0hs[a0, tehRec, teTrapVolhs, thTrap0, thOx, thSc][t]],
    {t, 0, 1000}, PlotRange -> {All, {-0.1, 1}}, PlotStyle -> Black],
  Plot[Evaluate[ndsol0mv[a0, tehRec, teTrapVol, teMVO, thTrap0, thOx][t]],
    {t, 0, 1000}, PlotRange -> {All, {-0.1, 1}}, PlotStyle -> Gray],
  ListPlot[Pt0[[All, {1, 2}]], PlotStyle -> Red],
  ListPlot[Pt0[[All, {1, 3}]], PlotStyle -> Black],
  ListPlot[Pt0[[All, {1, 4}]], PlotStyle -> Gray]],
  (* Pt10 *) Show[
  Plot[Evaluate[ndsol10pu[a0, tehRec, teTrapVol, tePt10, thTrapPt, thOx][t]],
    {t, 0, 1000}, PlotRange -> {All, {-0.1, 1}}, PlotStyle -> Magenta],
  Plot[Evaluate[ndsol10hs[a0, tehRec, teTrapVolhs, tePt10, tePt10hs, thTrapPt, thOx, thSc][
    t]], {t, 0, 1000}, PlotRange -> {All, {-0.1, 1}}, PlotStyle -> Black],
  Plot[Evaluate[ndsol10mv[a0, tehRec, teTrapVol, teMV10, tePt10, thTrapPt, thOx][t]],
    {t, 0, 1000}, PlotRange -> {All, {-0.1, 1}}, PlotStyle -> Gray],
  ListPlot[Pt10[[All, {1, 2}]], PlotStyle -> Magenta],
  ListPlot[Pt10[[All, {1, 3}]], PlotStyle -> Black],
  ListPlot[Pt10[[All, {1, 4}]], PlotStyle -> Gray]],
  (* Pt20 *) Show[
  Plot[Evaluate[ndsol20pu[a0, tehRec, teTrapVol, tePt20, thTrapPt, thOx][t]],
    {t, 0, 1000}, PlotRange -> {All, {-0.1, 1}}, PlotStyle -> Green],
  Plot[Evaluate[ndsol20hs[a0, tehRec, teTrapVolhs, tePt20, tePt20hs, thTrapPt, thOx, thSc][
    t]], {t, 0, 1000}, PlotRange -> {All, {-0.1, 1}}, PlotStyle -> Black],
  Plot[Evaluate[ndsol20mv[a0, tehRec, teTrapVol, teMV20, tePt20, thTrapPt, thOx][t]],
    {t, 0, 1000}, PlotRange -> {All, {-0.1, 1}}, PlotStyle -> Gray],
  ListPlot[Pt20[[All, {1, 2}]], PlotStyle -> Green],
  ListPlot[Pt20[[All, {1, 3}]], PlotStyle -> Black],
  ListPlot[Pt20[[All, {1, 4}]], PlotStyle -> Gray]],
  (* Pt120 *) Show[
  Plot[Evaluate[ndsol120pu[a0, tehRec, teTrapVol, tePt120, thTrapPt, thOx][t]],
    {t, 0, 1000}, PlotRange -> {All, {-0.1, 1}}, PlotStyle -> Blue],
  Plot[
    Evaluate[ndsol120hs[a0, tehRec, teTrapVolhs, tePt120, tePt120hs, thTrapPt, thOx, thSc][
      t]], {t, 0, 1000}, PlotRange -> {All, {-0.1, 1}}, PlotStyle -> Black],
  Plot[Evaluate[ndsol120mv[a0, tehRec, teTrapVol, teMV120, tePt120, thTrapPt, thOx][t]],
    {t, 0, 1000}, PlotRange -> {All, {-0.1, 1}}, PlotStyle -> Gray],
  ListPlot[Pt120[[All, {1, 2}]], PlotStyle -> Blue],
  ListPlot[Pt120[[All, {1, 3}]], PlotStyle -> Black],
  ListPlot[Pt120[[All, {1, 4}]], PlotStyle -> Gray]]}],
{a0, 0, 0.5}, {teTrapVol, 500, 10000}, {teTrapVolhs, 500, 10000}, {thTrap0, 1, 500},
{thTrapPt, 1, 500}, {tehRec, 500, 10000}, {thOx, 1, 8000}, {thSc, 1, 8000},
{teMVO, 1, 500}, {teMV10, 1, 500}, {teMV20, 1, 500}, {teMV120, 1, 500}, {tePt10, 1, 2000},
{tePt20, 1, 2000}, {tePt120, 1, 2000}, {tePt10hs, 1, 8000}, {tePt20hs, 1, 8000},
{tePt120hs, 1, 4000}, AnimationRunning -> False, ControlPlacement -> Top,
DisplayAllSteps -> True,
AppearanceElements -> {"HideControlsButton", "SnapshotButton", "ResetButton",
"UpdateButton", "InitialsettingButton", All}]]]

```

Abbildung A.12. – Graphische Darstellung aller Daten und Fitgraphen

# Literaturverzeichnis

- [1] ROSLING, H.: Gapminder. 2005. – Forschungsbericht. – Verfügbar auf <http://www.gapminder.org>; besucht Oktober 2012.
- [2] GLOBAL, BP: bp Crude oil prices 1861-2011. 2012. – Forschungsbericht. – Verfügbar auf <http://www.bp.com/extendedsectiongenericarticle.do?categoryId=9041229&contentId=7075080>; besucht Oktober 2012.
- [3] BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ: Daten und Fakten zu nachwachsenden Rohstoffen. 2007. – Bericht. – Verfügbar auf [http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf\\_303fg\\_dafa\\_071107.pdf](http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_303fg_dafa_071107.pdf); besucht Oktober 2012.
- [4] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND TECHNOLOGIE: Strompreis in Deutschland. 2012. – Bericht. – Verfügbar auf [http://infografik.ea-nrw.de/graph/graph\\_PFD001.jpeg](http://infografik.ea-nrw.de/graph/graph_PFD001.jpeg); besucht Oktober 2012.
- [5] FRAUENHOFER-INSTITUT F. SOLARE ENERGIESYSTEME ISE: Studie Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien. 2012. – Studie. – Verfügbar auf <http://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/veroeffentlichungen-pdf-dateien/studien-und-konzeptpapiere/studie-stromgestehungskosten-erneuerbare-energien.pdf>; besucht Oktober 2012.
- [6] FABREGAT-SANTIAGO, Francisco ; MORA-SERÓ, Ivan ; GARCIA-BELMONTE, Germà ; BISQUERT, Juan: Cyclic Voltammetry Studies of Nanoporous Semiconductors. Capacitive and Reactive Properties of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes in Aqueous Electrolyte. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), Januar, Nr. 3, 758–768. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0265182>. – DOI 10.1021/jp0265182. – ISSN 1520–6106
- [7] ZÄCH, M. ; HÄGLUND, C. ; CHAKAROV, D. ; KASEMO, B.: Nanoscience and nanotechnology for advanced energy systems. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 10 (2006), Juni, Nr. 3–4, 132–143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2007.04.004>. – DOI 10.1016/j.cossms.2007.04.004. – ISSN 1359–0286
- [8] SABATÉ, J. ; CERVERA-MARCH, S. ; SIMARRO, R. ; GIMÉNEZ, J.: A comparative study of semiconductor photocatalysts for hydrogen production by visible light using different sacrificial substrates in aqueous media. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 15 (1990), Nr. 2, 115–124. [http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199\(90\)90033-U](http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199(90)90033-U). – DOI 10.1016/0360–3199(90)90033–U. – ISSN 0360–3199

- [9] MATSUMURA, Michio ; SAHO, Yukinari ; TSUBOMURA, Hiroshi: Photocatalytic hydrogen production from solutions of sulfite using platinized cadmium sulfide powder. In: *The Journal of Physical Chemistry* 87 (1983), Nr. 20, 3807–3808. <http://dx.doi.org/10.1021/j100243a005>. – DOI 10.1021/j100243a005
- [10] BAO, Ningzhong ; SHEN, Liming ; TAKATA, Tsuyoshi ; DOMEN, Kazunari: Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light. In: *Chemistry of Materials* 20 (2008), Januar, Nr. 1, 110–117. <http://dx.doi.org/10.1021/cm7029344>. – DOI 10.1021/cm7029344. – ISSN 0897-4756
- [11] GRAETZEL, M.: Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight. In: *Chemistry Letters* 34 (2005), Nr. 1, S. 8–13
- [12] HARBOUR, John R. ; WOLKOW, Robert ; HAIR, Michael L.: Effect of platinization on the photoproperties of cadmium sulfide pigments in dispersion. Determination by hydrogen evolution, oxygen uptake, and electron spin resonance spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry* 85 (1981), Dezember, Nr. 26, 4026–4029. <http://dx.doi.org/10.1021/j150626a014>. – DOI 10.1021/j150626a014. – ISSN 0022-3654
- [13] TANG, Junwang ; DURRANT, James R. ; KLUK, David R.: Mechanism of Photocatalytic Water Splitting in TiO<sub>2</sub>. Reaction of Water with Photoholes, Importance of Charge Carrier Dynamics, and Evidence for Four-Hole Chemistry. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Oktober, Nr. 42, 13885–13891. <http://dx.doi.org/10.1021/ja8034637>. – DOI 10.1021/ja8034637
- [14] NOSAKA, Y. ; YAMAGUCHI, K. ; KUWABARA, A. ; MIYAMA, H. ; BABA, R. ; FUJISHIMA, A.: Colloidal CdS–Pt photocatalyst stabilized by pendant viologen polymer for photoinduced electron transfer and hydrogen evolution. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 64 (1992), April, Nr. 3, 375–382. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(92\)85011-I](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(92)85011-I). – DOI 10.1016/1010-6030(92)85011-I. – ISSN 1010-6030
- [15] KALYANASUNDARAM, Kuppuswamy ; BORGARELLO, Enrico ; GRÁUTZEL, Michael: Visible Light Induced Water Cleavage in CdS Dispersions Loaded with Pt and RuO<sub>2</sub>, Hole Scavenging by RuO<sub>2</sub>. In: *Helvetica Chimica Acta* 64 (1981), Februar, Nr. 1, 362–366. <http://dx.doi.org/10.1002/hlca.19810640137>. – DOI 10.1002/hlca.19810640137. – ISSN 0018-019X

- [16] TALAPIN, Dmitri V. ; ROGACH, Andrey L. ; KORNOWSKI, Andreas ; HAASE, Markus ; WELLER, Horst: Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture. In: *Nano Lett.* 1 (2001), Nr. 4, 207–211. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0155126>. – DOI 10.1021/nl0155126. – ISSN 1530–6984
- [17] JANET, C. M. ; VISWANATH, R. P.: Large scale synthesis of CdS nanorods and its utilization in photo-catalytic H<sub>2</sub> production. In: *Nanotechnology* 17 (2006), Nr. 20, S. 5271. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/17/20/038>. – DOI 10.1088/0957-4484/17/20/038
- [18] SHIEH, Felice ; SAUNDERS, Aaron E. ; KORGEL, Brian A.: General Shape Control of Colloidal CdS, CdSe, CdTe Quantum Rods and Quantum Rod Heterostructures. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), Nr. 18, 8538–8542. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0509008>. – DOI 10.1021/jp0509008. – ISSN 1520–6106
- [19] BAI, Y. J. ; LIU, Z. G. ; XU, X. G. ; CUI, D. L. ; HAO, X. P. ; FENG, X. ; WANG, Q. L.: Preparation of InN nanocrystals by solvo-thermal method. In: *Journal of crystal growth* 241 (2002), Nr. 1-2, S. 189–192
- [20] MELLO DONEGÁ, Celso de ; HICKEY, Stephen G. ; WUISTER, Sander F. ; VANMAEKELBERGH, Daniel ; MEIJERINK, Andries: Single-Step Synthesis to Control the Photoluminescence Quantum Yield and Size Dispersion of CdSe Nanocrystals. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2002), Nr. 2, 489–496. <http://dx.doi.org/10.1021/jp027160c>. – DOI 10.1021/jp027160c. – ISSN 1520–6106
- [21] ROGACH, A. L. ; KATSIKAS, L. ; KORNOWSKI, A. ; SU, Dangsheng ; EYCHMÜLLER, A. ; WELLER, H.: Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 100 (1996), Nr. 11, 1772–1778. <http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19961001104>. – DOI 10.1002/bbpc.19961001104. – ISSN 0005–9021
- [22] ROGACH, Andrey: *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*. Springer, 2008. – ISBN 9783211752357
- [23] LUO, Shudong ; ZHOU, Weiya ; ZHANG, Zengxing ; LIU, Lifeng ; DOU, Xinyuan ; WANG, Jianxiong ; ZHAO, Xiaowei ; LIU, Dongfang ; GAO, Yan ; SONG, Li ; XIANG, Yanjuan ; ZHOU, Jianjun ; XIE, Sishen: Synthesis of Long Indium Nitride Nanowires with Uniform Diameters in Large Quantities. In: *Small* 1 (2005), Nr. 10, 1004–1009. <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200500053>. – DOI 10.1002/smll.200500053

- [24] MEKIS, Ivo ; TALAPIN, Dmitri V. ; KORNOWSKI, Andreas ; HAASE, Markus ; WELLER, Horst: One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdSe/CdS CoreShell Nanocrystals via Organometallic and “Greener” Chemical Approaches†. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), Nr. 30, 7454–7462. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0278364>. – DOI 10.1021/jp0278364. – ISSN 1520–6106
- [25] DÖLLEFELD, Herwig ; HOPPE, Kathrin ; KOLNY, Joanna ; SCHILLING, Kristian ; WELLER, Horst ; EYCHMÜLLER, Alexander: Investigations on the stability of thiol stabilized semiconductor nanoparticles. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002), September, Nr. 19, 4747–4753. <http://dx.doi.org/10.1039/B202101C>. – DOI 10.1039/B202101C. – ISSN 1463–9084
- [26] YIN, Yadong ; ALIVISATOS, A. P.: Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface. In: *Nature* 437 (2004), September, Nr. 7059, 664–670. <http://dx.doi.org/10.1038/nature04165>. – DOI 10.1038/nature04165. – ISSN 0028–0836
- [27] ALGAR, W. R. ; KRULL, Ulrich J.: Luminescence and Stability of Aqueous Thioalkyl Acid Capped CdSe/ZnS Quantum Dots Correlated to Ligand Ionization. In: *ChemPhysChem* 8 (2007), März, Nr. 4, 561–568. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200600686>. – DOI 10.1002/cphc.200600686. – ISSN 1439–7641
- [28] DUKOVIC, Gordana ; MERKLE, Maxwell G. ; NELSON, James H. ; HUGHES, Steven M. ; ALIVISATOS, A. P.: Photodeposition of Pt on Colloidal CdS and CdSe/CdS Semiconductor Nanostructures. In: *Advanced Materials* 20 (2008), November, Nr. 22, 4306–4311. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200800384>. – DOI 10.1002/adma.200800384. – ISSN 1521–4095
- [29] COSTI, Ronny ; SAUNDERS, Aaron E. ; ELMALEM, Einat ; SALANT, Asaf ; BANIN, Uri: Visible Light-Induced Charge Retention and Photocatalysis with Hybrid CdSeAu Nanodumbbells. In: *Nano Letters* 8 (2008), Februar, Nr. 2, 637–641. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0730514>. – DOI 10.1021/nl0730514
- [30] SAUNDERS, Aaron E. ; POPOV, Inna ; BANIN, Uri: Synthesis of Hybrid CdSAu Colloidal Nanostructures†. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), Dezember, Nr. 50, 25421–25429. <http://dx.doi.org/10.1021/jp065594s>. – DOI 10.1021/jp065594s. – ISSN 1520–6106
- [31] MENAGEN, G. ; MOCATTA, D. ; SALANT, A. ; POPOV, I. ; DORFS, D. ; BANIN, U.: Selective Gold Growth on CdSe Seeded CdS Nanorods. In: *Chemistry of Materials* 20 (2008), Nr. 22, S. 6900–6902

- [32] PENG, Paul ; SADTLER, Bryce ; ALIVISATOS, A. P. ; SAYKALLY, Richard J.: Exciton Dynamics in Cd<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub>S Nanorods with Tunable Composition Probed by Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), April, Nr. 13, 5879–5885. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9116722>. – DOI 10.1021/jp9116722
- [33] KLIMOV, Victor I.: Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), Juli, Nr. 26, 6112–6123. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9944132>. – DOI 10.1021/jp9944132. – ISSN 1520–6106
- [34] ZHANG, Jin Z.: Interfacial Charge Carrier Dynamics of Colloidal Semiconductor Nanoparticles. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), August, Nr. 31, 7239–7253. <http://dx.doi.org/10.1021/jp000594s>. – DOI 10.1021/jp000594s. – ISSN 1520–6106
- [35] SHKROB, Ilya A. ; SAUER, Myran C.: Hole Scavenging and Photo-Stimulated Recombination of Electron-Hole Pairs in Aqueous TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), August, Nr. 33, 12497–12511. <http://dx.doi.org/10.1021/jp047736t>. – DOI 10.1021/jp047736t. – ISSN 1520–6106
- [36] MOHAMED, Mona B. ; BURDA, Clemens ; EL-SAYED, Mostafa A.: Shape Dependent Ultrafast Relaxation Dynamics of CdSe Nanocrystals: Nanorods vs Nanodots. In: *Nano Letters* 1 (2001), November, Nr. 11, 589–593. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0155835>. – DOI 10.1021/nl0155835
- [37] PENG, P. ; MILLIRON, D. J. ; HUGHES, S. M. ; JOHNSON, J. C. ; ALIVISATOS, A. P. ; SAYKALLY, R. J.: Femtosecond spectroscopy of carrier relaxation dynamics in type II CdSe/CdTe tetrapod heteronanostructures. In: *Nano Letters* 5 (2005), Nr. 12, S. 2651. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0511667>. – DOI 10.1021/nl0511667
- [38] SAUNDERS, Aaron E. ; GHEZELBASH, Ali ; SOOD, Preeti ; KORGEL, Brian A.: Synthesis of High Aspect Ratio Quantum-Size CdS Nanorods and Their Surface-Dependent Photoluminescence. In: *Langmuir* 24 (2008), August, Nr. 16, 9043–9049. <http://dx.doi.org/10.1021/la800964s>. – DOI 10.1021/la800964s. – ISSN 0743–7463, 1520–5827
- [39] COMMONS, Wikimedia: *Cadmiumsulfid*. Website, 2008. – Verfügbar auf <http://de.wikipedia.org/wiki/Cadmiumsulfid> besucht Oktober 2012.

- [40] YONG, Ken-Tye ; SAHOO, Yudhisthira ; SWIHART, Mark T. ; PRASAD, Paras N.: Shape Control of CdS Nanocrystals in One-Pot Synthesis. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), Februar, Nr. 6, 2447–2458. <http://dx.doi.org/10.1021/jp066392z>. – DOI 10.1021/jp066392z. – ISSN 1932–7447
- [41] BULLEN, Craig R. ; MULVANEY, Paul: Nucleation and Growth Kinetics of CdSe Nanocrystals in Octadecene. In: *Nano Letters* 4 (2004), Dezember, Nr. 12, 2303–2307. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0496724>. – DOI 10.1021/nl0496724. – ISSN 1530–6984
- [42] KLIMOV, Victor I.: *Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties*. CRC Press, 2003. – ISBN 9780824757830
- [43] PONG, Boon-Kin ; TROUT, Bernhardt L. ; LEE, Jim-Yang: Modified Ligand-Exchange for Efficient Solubilization of CdSe/ZnS Quantum Dots in Water: A Procedure Guided by Computational Studies. In: *Langmuir* 24 (2008), Mai, Nr. 10, 5270–5276. <http://dx.doi.org/10.1021/la703431j>. – DOI 10.1021/la703431j. – ISSN 0743–7463
- [44] ASHCROFT, Neil W. ; MERMIN, David N.: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2007. – ISBN 9783486582734
- [45] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2005. – ISBN 9783486577235
- [46] KLINGSHIRN, Claus F.: *Semiconductor Optics*. Springer, 2006. – ISBN 9783540383451
- [47] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: Biophysics. Springer-Verlag, 1989
- [48] GAPONENKO, S. V.: *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press, 1998. – ISBN 9780521582414
- [49] EFROS, Al. L. ; ROSEN, M.: The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals1. In: *Annual Review of Materials Science* 30 (2000), Nr. 1, 475–521. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.475>. – DOI 10.1146/annurev.matsci.30.1.475
- [50] SCHMIDT, H.M. ; WELLER, H.: Quantum size effects in semiconductor crystallites: Calculation of the energy spectrum for the confined exciton. In: *Chemical Physics Letters* 129 (1986), September, Nr. 6, 615–618. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(86\)80410-9](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(86)80410-9). – DOI 10.1016/0009-2614(86)80410-9. – ISSN 0009–2614

- [51] BRUS, L. E.: Electron–electron and electronhole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. In: *The Journal of Chemical Physics* 80 (1984), Mai, Nr. 9, 4403–4409. <http://dx.doi.org/doi:10.1063/1.447218>. – DOI doi:10.1063/1.447218. – ISSN 00219606
- [52] LI, Jingbo ; WANG: Shape Effects on Electronic States of Nanocrystals. In: *Nano Letters* 3 (2003), Oktober, Nr. 10, 1357–1363. <http://dx.doi.org/10.1021/nl034488o>. – DOI 10.1021/nl034488o. – ISSN 1530–6984
- [53] LI, Xin-Zheng ; XIA, Jian-Bai: Electronic structure and optical properties of quantum rods with wurtzite structure. In: *Physical Review B* 66 (2002), September, Nr. 11, 115316. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115316>. – DOI 10.1103/PhysRevB.66.115316
- [54] RAM-MOHAN, L. R. ; SAIGAL, S. ; DOSSA, D. ; SHERTZER, J.: The finite-element method for energy eigenvalues of quantum mechanical systems. In: *Comp. Phys. Jan/Feb* (1990), 50–59. <https://computation.llnl.gov/casc/people/dossa/CIP.ps>
- [55] PRESS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes*. Cambridge UK : Cambridge University Press, 1992
- [56] ZIENKIEWICZ, O. C. ; TAYLOR, Robert L.: *The Finite Element Method: Solid mechanics*. Elsevier, 2000. – ISBN 9780750650557
- [57] *Comsol Multiphysics; Versionen: 3.4-3.5a*. Göttingen : COMSOL Multiphysics GmbH
- [58] LAHELD, U. E. H. ; EINEVOLL, G. T.: Excitons in CdSe quantum dots. In: *Physical Review B* 55 (1997), Februar, Nr. 8, 5184–5204. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.5184>. – DOI 10.1103/PhysRevB.55.5184
- [59] TIPLER, Paul A. ; MOSCA, Gene: *Physik: für Wissenschaftler und Ingenieure*. Spektrum Akademischer Verlag, 2009. – ISBN 9783827419453
- [60] YU, W. W. ; QU, L. ; GUO, W. ; PENG, X.: Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. In: *Science* 281 (1998), S. 2013
- [61] JASIENIAK, Jacek ; SMITH, Lisa ; EMBDEN, Joel v. ; MULVANEY, Paul ; CALIFANO, Marco: Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), November, Nr. 45,

- 19468–19474. <http://dx.doi.org/10.1021/jp906827m>. – DOI 10.1021/jp906827m.  
– ISSN 1932–7447
- [62] CHEN, Xiaobo ; SHEN, Shaohua ; GUO, Liejin ; MAO, Samuel S.: Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. In: *Chemical Reviews* 110 (2010), November, Nr. 11, 6503–6570. <http://dx.doi.org/10.1021/cr1001645>. – DOI 10.1021/cr1001645.  
– ISSN 1520–6890. – PMID: 21062099
- [63] HENGLEIN, A.: Photochemistry of colloidal cadmium sulfide. 2. Effects of adsorbed methyl viologen and of colloidal platinum. In: *The Journal of Physical Chemistry* 86 (1982), Juni, Nr. 13, 2291–2293. <http://dx.doi.org/10.1021/j100210a010>. – DOI 10.1021/j100210a010
- [64] FUJISHIMA, Akira ; HONDA, Kenichi: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. In: *Nature* 238 (1972), Juli, Nr. 5358, 37–38. <http://dx.doi.org/10.1038/238037a0>. – DOI 10.1038/238037a0. – ISSN \$footerJournalISSN
- [65] BOLTON, J. R.: Solar fuels. In: *Science* 202 (1978), Nr. 4369, S. 705–711
- [66] VARIAN: *UV-VIS-NIR Varian Cary 4000, 5000, and 6000i Spectrophotometers*. Website, 2012. – Verfügbar auf <http://www.bu.edu/photonics/files/2011/02/Cary5000brochure.pdf>; besucht Oktober 2012.
- [67] GMBH, Shimadzu D.: *Gaschromatograph GC-2014 Produktinformation*. Website, 2009. – Verfügbar auf <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/GC/gc-2014.pdf>; besucht Oktober 2012.
- [68] ANALYTICS, Hellma: *Product Catalogue BestCeller 2012*. Website, 2012. – Verfügbar auf [http://www.hellma-analytics.com/downloads/256/de/dl\\_kat,2/bestceller-katalog.html](http://www.hellma-analytics.com/downloads/256/de/dl_kat,2/bestceller-katalog.html); besucht Oktober 2012.
- [69] COMMONS, Wikimedia: *Transmission electron microscopy*. Website, 2012. – Verfügbar auf [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Scheme\\_TEM\\_en.svg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Scheme_TEM_en.svg); besucht Oktober 2012.
- [70] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Laserspektroskopie: Grundlagen Und Techniken*. Springer DE, 2004. – ISBN 9783540642190
- [71] RULLIERE, Claude: *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*. Springer, 2004. – ISBN 9780387017693

- [72] DIELS, Jean-Claude P. ; DIELS, Jean-Claude ; RUDOLPH, Wolfgang: *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Academic Press, 2006. – ISBN 9780080466408
- [73] BERR, Maximilian ; VANESKI, Aleksandar ; SUSA, Andrei S. ; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, Jessica ; DOBLINGER, Markus ; JACKEL, Frank ; ROGACH, Andrey L. ; FELDMANN, Jochen: Colloidal CdS nanorods decorated with subnanometer sized Pt clusters for photocatalytic hydrogen generation. In: *Applied Physics Letters* 97 (2010), Nr. 9, 093108. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3480613>. – DOI 10.1063/1.3480613. – ISSN 00036951
- [74] VANESKI, Aleksandar ; SUSA, Andrei S. ; RODRÍGUEZFERNÁNDEZ, Jessica ; BERR, Maximilian ; JÄCKEL, Frank ; FELDMANN, Jochen ; ROGACH, Andrey L.: Hybrid Colloidal Heterostructures of Anisotropic Semiconductor Nanocrystals Decorated with Noble Metals: Synthesis and Function. In: *Advanced Functional Materials* 21 (2011), Mai, Nr. 9, 1547–1556. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201002444>. – DOI 10.1002/adfm.201002444. – ISSN 1616–3028
- [75] HEIZ, U. ; VANOLLI, F. ; TRENTO, L. ; SCHNEIDER, W.-D.: Chemical reactivity of size-selected supported clusters: An experimental setup. In: *Review of Scientific Instruments* 68 (1997), Mai, Nr. 5, S. 1986 –1994. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1148113>. – DOI 10.1063/1.1148113. – ISSN 0034–6748
- [76] KUNZ, Sebastian ; HARTL, Katrin ; NESSELBERGER, Markus ; SCHWEINBERGER, Florian F. ; KWON, GiHan ; HANZLIK, Marianne ; MAYRHOFER, Karl J. J. ; HEIZ, Ueli ; ARENZ, Matthias: Size-selected clusters as heterogeneous model catalysts under applied reaction conditions. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), August, Nr. 35, 10288–10291. <http://dx.doi.org/10.1039/C0CP00288G>. – DOI 10.1039/C0CP00288G. – ISSN 1463–9084
- [77] DIETZ, T. G. ; DUNCAN, M. A. ; POWERS, D. E. ; SMALLEY, R. E.: Laser production of supersonic metal cluster beams. In: *The Journal of Chemical Physics* 74 (1981), Juni, Nr. 11, 6511–6512. <http://dx.doi.org/doi:10.1063/1.440991>. – DOI doi:10.1063/1.440991. – ISSN 00219606
- [78] SCHWEINBERGER, Florian: Catalysis with supported size-selected Pt clusters - Comparison of fundamental applied experiments / Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Technische Universität München. – Forschungsbericht
- [79] WEBER, P.: *Research internship report, Technische Universität München*. 2012

- [80] RAMSDEN, Jeremy J. ; GRÄTZEL, Michael: Photoluminescence of small cadmium sulphide particles. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* 80 (1984), Nr. 4, 919. <http://dx.doi.org/10.1039/f19848000919>. – DOI 10.1039/f19848000919. – ISSN 0300–9589
- [81] BERR, Maximilian J.: Delayed Photoelectron Transfer in PtDecorated CdS Nanorods under Hydrogen Generation Conditions. In: *Small* 8 (2012), Nr. 2, 291–297. <http://dx.doi.org/10.1002/smll.201101317>. – DOI 10.1002/smll.201101317. – ISSN 16136810
- [82] LOGUNOV, S. ; GREEN, T. ; MARGUET, S. ; EL-SAYED, M. A.: Interfacial Carriers Dynamics of CdS Nanoparticles. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998), Juli, Nr. 28, 5652–5658. <http://dx.doi.org/10.1021/jp980387g>. – DOI 10.1021/jp980387g
- [83] HARRIS, Clifton ; KAMAT, Prashant V.: Photocatalysis with CdSe Nanoparticles in Confined Media: Mapping Charge Transfer Events in the Subpicosecond to Second Timescales. In: *ACS Nano* 0 (2009), Nr. 0. <http://dx.doi.org/10.1021/nn800848y>. – DOI 10.1021/nn800848y
- [84] MATYLITSKY, Victor V. ; DWORAK, Lars ; BREUS, Vladimir V. ; BASCHE, Thomas ; WACHTVEITL, Josef: Ultrafast Charge Separation in Multiexcited CdSe Quantum Dots Mediated by Adsorbed Electron Acceptors. In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009), Februar, Nr. 7, 2424–2425. <http://dx.doi.org/10.1021/ja808084y>. – DOI 10.1021/ja808084y
- [85] WOOD, Annabel ; GIERSIG, Michael ; MULVANEY, Paul: Fermi Level Equilibration in Quantum DotMetal Nanojunctions†. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), September, Nr. 37, 8810–8815. <http://dx.doi.org/10.1021/jp011576t>. – DOI 10.1021/jp011576t. – ISSN 1520–6106
- [86] KLIMOV, V. ; BOLIVAR, P. H. ; KURZ, H.: Ultrafast carrier dynamics in semiconductor quantum dots. In: *Physical Review B* 53 (1996), Januar, Nr. 3, 1463–1467. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1463>. – DOI 10.1103/PhysRevB.53.1463
- [87] GARRETT, Maria D. ; DUKES III, Albert D. ; MCBRIDE, James R. ; SMITH, Nathanael J. ; PENNYCOOK, Stephen J. ; ROSENTHAL, Sandra J.: Band Edge Recombination in CdSe, CdS and CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Alloy Nanocrystals Observed by Ultrafast Fluorescence Upconversion: The Effect of Surface Trap States. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), August, Nr. 33, 12736–12746. <http://dx.doi.org/10.1021/jp803708r>. – DOI 10.1021/jp803708r. – ISSN 1932–7447

- [88] COSTI, Ronny ; COHEN, Guy ; SALANT, Asaf ; RABANI, Eran ; BANIN, Uri: Electrostatic Force Microscopy Study of Single AuCdSe Hybrid Nanodumbbells: Evidence for Light-Induced Charge Separation. In: *Nano Letters* 0, Nr. 0. <http://dx.doi.org/10.1021/nl900301v>. – DOI 10.1021/nl900301v
- [89] MAUSER, C. ; DA COMO, E. ; BALDAUF, J. ; ROGACH, A. L. ; HUANG, J. ; TALAPIN, D. V. ; FELDMANN, J.: Spatio-temporal dynamics of coupled electrons and holes in nanosize CdSe-CdS semiconductor tetrapods. In: *Physical Review B* 82 (2010), August, Nr. 8, 081306. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.081306>. – DOI 10.1103/PhysRevB.82.081306
- [90] FRENZEL, Johannes ; JOSWIG, Jan-Ole ; SEIFERT, Gotthard: Optical Excitations in Cadmium Sulfide Nanoparticles. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), Juli, Nr. 29, 10761–10770. <http://dx.doi.org/10.1021/jp071125u>. – DOI 10.1021/jp071125u
- [91] WU, F. ; ZHANG, J.Z. ; KHO, R. ; MEHRA, R.K.: Radiative and nonradiative lifetimes of band edge states and deep trap states of CdS nanoparticles determined by time-correlated single photon counting. In: *Chemical Physics Letters* 330 (2000), November, Nr. 3–4, 237–242. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)01114-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01114-3). – DOI 10.1016/S0009-2614(00)01114-3. – ISSN 0009-2614
- [92] COHEN-TANNOUDJI, Claude ; DIU, Bernard ; LALOË, Franck: *Quantenmechanik*. Walter de Gruyter, 2007. – ISBN 9783110193244
- [93] MÜLLER, J. ; LUPTON, J. M. ; LAGOUDAKIS, P. G. ; SCHINDLER, F. ; KOEPPE, R. ; ROGACH, A. L. ; FELDMANN, J. ; TALAPIN, D. V. ; WELLER, H.: Wave Function Engineering in Elongated Semiconductor Nanocrystals with Heterogeneous Carrier Confinement. In: *Nano Letters* 5 (2005), Oktober, Nr. 10, 2044–2049. <http://dx.doi.org/10.1021/nl051596x>. – DOI 10.1021/nl051596x. – ISSN 1530-6984
- [94] BERR, Maximilian J. ; SCHWEINBERGER, Florian F. ; DÖBLINGER, Markus ; SANWALD, Kai E. ; WOLFF, Christian ; BREIMEIER, Johannes ; CRAMPTON, Andrew S. ; RIDGE, Claron J. ; TSCHURL, Martin ; HEIZ, Ulrich ; JÄCKEL, Frank ; FELDMANN, Jochen: Size-Selected Subnanometer Cluster Catalysts on Semiconductor Nanocrystal Films for Atomic Scale Insight into Photocatalysis. In: *Nano Letters* (2012), Oktober. <http://dx.doi.org/10.1021/nl3033069>. – DOI 10.1021/nl3033069. – ISSN 1530-6984
- [95] SANCHEZ, A. ; ABBET, S. ; HEIZ, U. ; SCHNEIDER, W.-D. ; HÄKKINEN, H. ; BARNETT, R. N. ; LANDMAN, Uzi: When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts. In: *The*

- Journal of Physical Chemistry A* 103 (1999), Dezember, Nr. 48, 9573–9578. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9935992>. – DOI 10.1021/jp9935992. – ISSN 1089–5639
- [96] ABBET, Stéphane ; JUDAI, Ken ; KLINGER, Laurent ; HEIZ, Ueli: Synthesis of monodispersed model catalysts using softlanding cluster deposition. In: *Pure and Applied Chemistry* 74 (2002), Nr. 9, 1527–1535. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200274091527>. – DOI 10.1351/pac200274091527. – ISSN 0033–4545, 1365–3075
- [97] ABBET, Stéphane ; SANCHEZ, Antonio ; HEIZ, Ueli ; SCHNEIDER, Wolf-Dieter: Tuning the Selectivity of Acetylene Polymerization Atom by Atom. In: *Journal of Catalysis* 198 (2001), Februar, Nr. 1, 122–127. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.2000.3105>. – DOI 10.1006/jcat.2000.3105. – ISSN 0021–9517
- [98] FURCHE, Filipp ; AHLRICH, Reinhart ; WEIS, Patrick ; JACOB, Christoph ; GILB, Stefan ; BIERWEILER, Thomas ; KAPPES, Manfred M.: The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations. In: *The Journal of Chemical Physics* 117 (2002), Oktober, Nr. 15, 6982–6990. <http://dx.doi.org/doi:10.1063/1.1507582>. – DOI doi:10.1063/1.1507582. – ISSN 00219606
- [99] HARRIS, Daniel C.: *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman, 2010. – ISBN 9781429218153
- [100] WEN, Y.H. ; ZHANG, H.M. ; QIAN, P. ; ZHOU, H.T. ; ZHAO, P. ; YI, B.L. ; YANG, Y.S.: A study of the Fe(III)/Fe(II)–triethanolamine complex redox couple for redox flow battery application. In: *Electrochimica Acta* 51 (2006), Mai, Nr. 18, 3769–3775. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.040>. – DOI 10.1016/j.electacta.2005.10.040. – ISSN 0013–4686
- [101] LIDE, David R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2012. – ISBN 9781439880494
- [102] NAVARRO, R. M. ; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C. ; ALVAREZ-GALVAN, M. C. ; VALLE, F. d. ; FIERRO, J. L. G.: Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic opportunities. In: *Energy & Environmental Science* 2 (2008), Dezember, Nr. 1, 35–54. <http://dx.doi.org/10.1039/B808138G>. – DOI 10.1039/B808138G. – ISSN 1754–5706
- [103] BERR, Maximilian J. ; WAGNER, Peter ; FISCHBACH, Stefan ; VANESKI, Aleksandar ; SCHNEIDER, Julian ; SUSA, Andrei S. ; ROGACH, Andrey L. ; JÄCKEL, Frank ; FELDMANN, Jochen: Hole scavenger redox potentials determine quantum efficiency

- and stability of Pt-decorated CdS nanorods for photocatalytic hydrogen generation.  
In: *Applied Physics Letters* 100 (2012), Mai, Nr. 22, 223903–223903-3. <http://dx.doi.org/doi:10.1063/1.4723575>. – DOI doi:10.1063/1.4723575. – ISSN 00036951
- [104] FISCHBACH, Stefan: Ladungsträgerdynamik in rutheniumdekorierten Cadmiumsulfidnanostäbchen und Systemoptimierung hinsichtlich Photokatalyse / Fakultät für Physik, Lehrstuhl f. Photonik und Optoelektronik, Ludwig-Maximilians-Universität München. 2011. – Diplomarbeit



# Danksagungen

Ich möchte mich mit den nachfolgenden Worten bei all den Menschen persönlich bedanken, die mich während meiner Zeit am Lehrstuhl unterstützt haben, und zu denen ich auch in dieser Zeit eine Freundschaft aufgebaut habe. Dass dieser Abschnitt länger ausgefallen ist, als vielleicht üblich, ist lediglich ein Zeichen meiner Wertschätzung:

**Professor Jochen Feldmann**, meinem Doktorvater, möchte ich an aller erster Stelle für die bereichernden Jahre meiner wissenschaftlichen Karriere danken. Sein Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik ist eine exzellente Institution, die der Kreativität und Innovation keine Grenzen setzt. Als junger Wissenschaftler begreift man nur im Ansatz, welche wissenschaftliche Erfahrung und organisatorische Leistung die Führung dieses Lehrstuhls birgt, der einerseits auf seinen aktuellen Forschungsgebieten Wissenschaft mit internationaler Reputation betreibt, andererseits diese erstaunliche Wandelungsfähigkeit behält, um sich binnen drei Jahren immer wieder neu erfinden zu können. Als Doktorand, glaube ich, konfrontiert Jochen einen bewusst nur mit zwei Aspekten davon: Der unbeschränkten Freiheit und der Zeit auf seinem Gebiet zu tun was man will, und der Infrastruktur, in der der einzige, limitierende Faktor seiner persönlichen Zielsetzung man selbst ist. Dieser Gedanke schafft Motivation und Selbstvertrauen für risikofreudige und kreative Forschung.

Ich möchte Jochen auch vor allem für die persönlichen, wissenschaftlichen Diskussionen danken, die im Laufe meines Doktors immer zahlreicher wurden. Sein Fachgebiet übergreifendes, wissenschaftliches Verständnis, und die Gabe komplexe Zusammenhänge in kürzester Zeit auf simple Modelle zu reduzieren um sofort im Anschluss neue Versuche und Ideen vorzuschlagen, haben für mich Vorbildfunktion.

Ich habe von Jochen immerzu Unterstützung erhalten, die in vielen Fällen keineswegs selbstverständlich war. Sei es für wiederholte Reisen um die internationale Kooperation mit Hong Kong aufrecht zu erhalten, oder für umfangreiche Investitionen für neue Versuchsaufbauten, oder einfach nur für seinen Rat und seine Aufgeschlossenheit, wenn ich ihm mal wieder Versuche oder Ergebnisse mit völlig unmöglichen und abwegigen Versuchsparametern präsentierte. All dem habe ich meine bisherigen wissenschaftlichen Erfolge zu verdanken. Vielen Dank für alles!

**Professor Andrey Rogach**, meinem „Zweit-“Doktorvater, der mir das Thema der Photokatalyse mit kolloidalen Nanopartikeln stellte und mir alle Voraussetzung für meine erfolgreiche Doktorarbeit bot. Andrey hat mir von Anfang an vollstes Vertrauen geschenkt und mir absolute Freiheit gewährt. Das ging sogar soweit, dass er dem Ruf an die „City University of Hong Kong“ folgte und mich mit der Aufgabe photokatalytische Nanokraftwerke zu entwickeln, zurückließ. Mit dieser Entscheidung hat mich Andrey aber auf keinen Fall

im Stich gelassen, sondern mir im Gegenteil neue Möglichkeiten eröffnet, international mit mehreren Gruppen der City University und der Hong Kong University zu kooperieren. Dank seinen Einladungen nach Hong Kong habe ich die Welt ein Stück mehr kennengelernt und als Gastwissenschaftler in seinem Labor sehr erfolgreiche Ergebnisse erzielt.

**Doktor Frank Jäckel**, meinem direkten Betreuer für die kleinen und großen Probleme des Wissenschaftsalltags während meiner gesamten Doktorandenlaufbahn, der mich nie im Stich gelassen hat. Seine wissenschaftliche Führung, vor allem in den ersten Jahren, haben mich selbstständiges, wissenschaftliches Arbeiten gelehrt und mich entscheidend geprägt. In den wirklich unzähligen Diskussionen habe ich immer von seiner Erfahrung und Kompetenz profitiert und seine Stringenz in Argumentation und Datenanalyse hat mich vor vielen halbwissenschaftlichen Irrwegen bewahrt. Frank hat mir das Vertrauen und die Freiheit gegeben, meine eigenen Ideen zu verfolgen, auch wenn ich mal mit einem elektrischen Feld von  $10 - 50 \frac{kV}{cm}$  Wasser erst in einen labilen Zustand versetzen wollte, um es dann anschließend mit Licht zu spalten. Nujuh, kann ja nicht alles gleich funktionieren!

Auf jeden Fall haben wir immer harmonisch zusammengearbeitet, was sicher nicht mir, sondern in erster Linie seiner souveränen und ausgeglichenen Art zuzuschreiben ist. Hoffentlich kooperieren wir noch mindestens noch solange, wie ich in der Wissenschaft tätig bin. Ich wünsche Dir viel Erfolg und alles Gute in Liverpool!

**Doktor Andrei Susha**, der mir mit seinem unerschöpflichen Literaturwissen in Deutschland live und aus Hong Kong zu jeder Tageszeit über Skype zur Seite stand. Auf all die vergangenen und zukünftigen wissenschaftlichen Diskussionen, die wir in feierabendliche Runde genossen haben und genießen werden!

**Aleksander Vaneski**, vom Anfang bis zum Ende und dann noch weiter! Ich kann nur sagen, ohne ihm wäre ich nix, und ohne mich wäre er noch weniger! Wir waren immer ein super Team und sind es nach wie vor, egal ob im selben Labor in München oder Hong Kong, oder in verschiedenen Labors 8.000km entfernt. Ich denke es gibt keine bessere Kombination als einen Chemiker und einen Physiker, um Nanopartikeln die Photokatalyse zu lehren. Ich hoffe, bei uns bleibt noch lange alles beim Alten und wünsche uns beiden weiterhin viel Erfolg!

**Calin Hrelescu**, der mir die gesunde Arbeitsweise eines erfolgreichen Wissenschaftlers vorgelebt und vermittelt hat. Erstens, der Tag hat 24 Stunden, und wann man da mal ein Nickerchen macht ist relativ. Zweitens, Datenmessen ist wie Biertrinken - Nachts läuft's besser als tagsüber und eine Messung geht immer noch! Und drittens, der stete Tropfen höhlt

---

den Stein: Ein Bier... eine Messung... ein Bier... eine Messung... ein Bier...

**Silke Kirchner**, der weibliche Calin, nur ganz anders! Silke zeichnet sich durch Intelligenz und Unermüdlichkeit aus, welche sie beim Verfolgen ihrer Ziele auch die Tageszeiten vergessen lässt. Durch ihre gesunde Kompromisslosigkeit gegenüber geregelten Arbeitszeiten, Messungen, die nicht funktionieren wollen, iPhones, die noch funktionieren, und vernünftigen Entscheidungen ganz allgemein, hatten wir über die Jahre viel zu lachen. Ich bin sicher Du landest da, wo Du hin willst!

**Thomas Limmer** für die leider viel zu kurze Zeit als Office-Genosse... länger wäre besser gewesen!

**Markus Döblinger**, durch dessen virtuosen Künste am HAADF-STEM all meine Arbeiten und Publikationen erst Gestalt annehmen konnten. Tatsächlich hat Markus mir in vier von fünf Veröffentlichungen atomare Strukturen unter widrigsten Probenbedingung, mit Unmengen an organischen Verunreinigungen, immer wieder gestochen scharf aufgelöst. Und selbst als sich größenselektierte Platincluster im Elektronenplasma unerkannt gegen uns verbünden wollten, ist das seinem unermüdlichen 300kV-Elektronenstrahl nicht entgangen. Vielen Dank für all Deine Bemühungen und Messzeit!

**Florian Schweinberger**, für eine sehr erfolgreiche Kooperation und sehr angenehme Atmosphäre.

An letzter Stelle, aber eigentlich an erster Stelle danke ich den Studenten, die ich während meiner Doktorarbeit betreut habe. In Person, **Stefan Fischbach, Christian Wolff, David Volbers, Julian Schneider, Thomas Simon, Jonas Marquard, Florian Ehrat, Johannes Breimeier und Peter Wagner**.

Und meine letzten, dankenden Worte gehen an meine **Familie, Irene & Frieder Berr**, meine zwei Brüder **Toby & Teddy Berr** und meine Großeltern **Magarete & Franz Tobias**.