



BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL

Didaktik der Chemie

# Titandioxid in Forschung und Anwendung für den Chemieunterricht

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde





# Titandioxid in Forschung und Anwendung für den Chemieunterricht – FACTiO<sub>2</sub>

## Inhaltsverzeichnis

<b>Einführung</b>	1
<b>Vorbereitung von Materialien und Chemikalien</b>	
- Bedienung eines Digitalmultimeters	3
- Informationen zu benötigten Materialien	4
- Herstellung der Titandioxid-Suspension	6
- Herstellung der Titandioxid-Photoelektroden	7
- Ansetzen der EDTA-Lösungen	9
- Ansetzen der Farbstofflösungen	10
- Leitfaden: Wie plane ich einen Versuche?	12
<b>Einführungsmaterialien</b>	
- Arbeitsblatt: Titandioxid mit Lösungen	14
- Arbeitsblatt: Absorption und Reflexion	19
- Arbeitsblatt: Halbleiter mit Lösungen	20
- Arbeitsblatt: Bändermodell mit Lösungen	25
- Arbeitsblatt: Die Größe macht's	30
<b>1. Absorption von UV-Licht</b>	
- Informationsmaterial: Photogalvanische Zellen	34
- Informationsmaterial: Photosensibilisierte Zellen	38
- Versuchsdurchführung: Photogalvanische Kompaktzelle mit Hilfekarten und Lösungen	43
- Animation: Die photogalvanische Zelle	54
- Versuchsdurchführung: Photosensibilisierte Kompaktzelle mit Hilfekarten und Lösungen	62
- Arbeitsblatt: Die Photosensibilisierung	68
- Arbeitsblatt: Farbstoffe als Photosensibilisatoren	75
- Versuchsdurchführung: Absorption von UV-Licht durch Titandioxid und Umwandlung in Wärmestrahlung und Lösungen	81
<b>2. Photokatalytische Eigenschaften</b>	
- Versuchsdurchführung: UV-Licht auf der sensibilisierten Photoelektrode und Lösungen	102
- Versuchsdurchführung: Photokatalyse von organischen Farbstoffen und Lösungen	109
- Informationsmaterial: Photokatalyse	118
<b>3. Reflexion von sichtbarem Licht</b>	
- Versuchsdurchführung: Titandioxid als Weißpigment und Lösungen	122
- Versuchsdurchführung: Nachweis von Titan-Kationen und Lösungen	128
- Versuchsdurchführung: Deck- und Aufhellvermögen und Lösungen	134
- Versuchsdurchführung: Herstellung einer Deckweißfarbe und Lösungen	142

# Titandioxid in Forschung und Anwendung für den Chemieunterricht

## – FACTiO<sub>2</sub>

Das didaktische Modul „Titandioxid in Forschung und Anwendung für den Chemieunterricht – FACTiO<sub>2</sub>“ nimmt die drei wichtigsten Stoffeigenschaften Titandioxids in Forschung und Anwendung in den Fokus. Dementsprechend ist das Konzept in drei Bausteine unterteilt, in denen mithilfe von Experimenten, Medien und Materialien jeweils eine Eigenschaft von Titandioxid erarbeitet wird. Wie bei einem Werkzeug-Koffer können Lehrkräfte einzelne Experimente oder Bausteine auswählen und sie unabhängig voneinander in die obligatorischen Themen des Chemieunterrichts integrieren.

### Lehrplanbezüge

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



BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL

# Informationen zu Materialien und Chemikalien

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde

## Bedienung eines Digitalmultimeters



Abb. 1: Drei Beispiele für schulübliche Digitalmultimeter

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

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



# Informationen zu benötigten Materialien

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

## 1. Glasküvetten

Materialien:

- Glasküvette
- TicTac-Dose

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

## 2. Leitfähiges Glas

Materialien:

- Leitfähiges Glas, FTO-Glas

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

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

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



### Ermitteln der leitfähigen Seite:

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

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

## 3. Gegenelektroden

Materialien:

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

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

## 4. Lichtquellen

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

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



# Herstellung der Titandioxid-Suspension

Sicherheitshinweise:



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

Zeitlicher Umfang: 10 Min.

## Chemikalien:

- Titandioxid, Aeroxide P25 von Evonik,  $\text{TiO}_2$  (s)
- Salpetersäure auf pH 3-4 gebracht,  $\text{HNO}_3$  (aq)  1

## Materialien:

- Mörser und Pistill
- Luftdichtes Gefäß wie Schraubdeckelglas

## Durchführung:

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

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



# Herstellung der Titandioxid-Photoelektroden

Sicherheitshinweise:



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

## Chemikalien:

- Titandioxid-Suspension

## Materialien:

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

## Durchführung:

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



Abb.1



Abb.2

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

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



### Das Sintern:

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

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

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



# Ansetzen der EDTA-Lösungen

Sicherheitshinweise:



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

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

Chemikalien:

- Dinatriumdihydrogendiethylendiamintetraacetat Dinatriumsalz,  
Arbeitsbezeichnung: EDTA



2 4

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



1

Materialien:

- Messkolben mit Stopfen
- Rührplatte
- Rührfisch

Hinweise zur Durchführung:

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

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

Hinweise zur Durchführung:

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

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



# Ansetzen der Farbstofflösungen

Sicherheitshinweise:



## 1. Himbeersaft-Lösung:

### Chemikalien:

- Tiefgefrorene Himbeeren
- Dest. Wasser, H<sub>2</sub>O (l)

### Materialien:

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

### Durchführung:

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

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

## 2. Crocin-Lösung:

### Chemikalien:

- Crocin, Farbstoff des Safrans (muss im Kühlschrank aufbewahrt werden)
- Dest. Wasser, H<sub>2</sub>O (l)

### Materialien:

- Luftdichtes Gefäß, z.B. Schraubdeckelglas

### Durchführung:

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



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

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

### 3. Spinat-Lösung:

#### Chemikalien:

- Tiefkühl-Blattspinat
- Aceton,  $C_3H_6O$  (l)  

#### Materialien:

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

#### Durchführung:

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

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

### 4. Spirulina-Lösung:

#### Chemikalien:

- Spirulina-Tablette
- Aceton,  $C_3H_6O$  (l)  

#### Materialien:

- Luftdichtes Gefäß, z. B. Schraubdeckelglas
- Heizplatte

#### Durchführung:

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

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



## Leitfaden: Wie plane ich einen Versuch?

### 1.) Fragestellung

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

### 2.) Hypothesenbildung

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

### 3.) Vorüberlegungen zur Vorbereitung

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

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

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

### 4.) Recherche zur Versuchsdurchführung

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

### 5.) Vorbereitung der Versuchsdurchführung

Zur weiteren Vorbereitung fertigen Sie folgende Materialien an:

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



BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL

# Einführungs- materialien

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde



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

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



Abb. 1 Nanoskaliges Titandioxid-Pulver, P25

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

### Farbpartikel vs. Nanopartikel

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

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

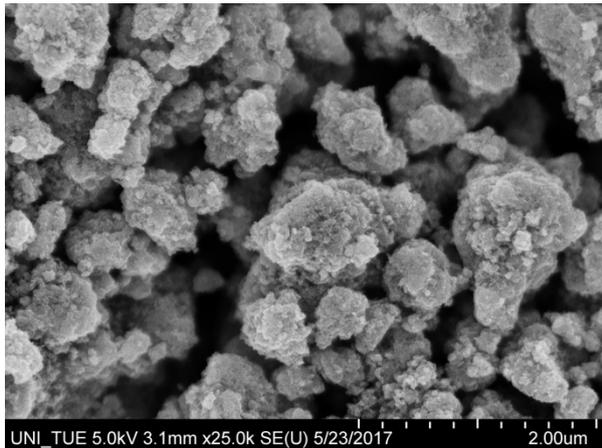


Abb. 2 REM-Aufnahme von Agglomeraten einer Titandioxid-Photoelektrode (P25)

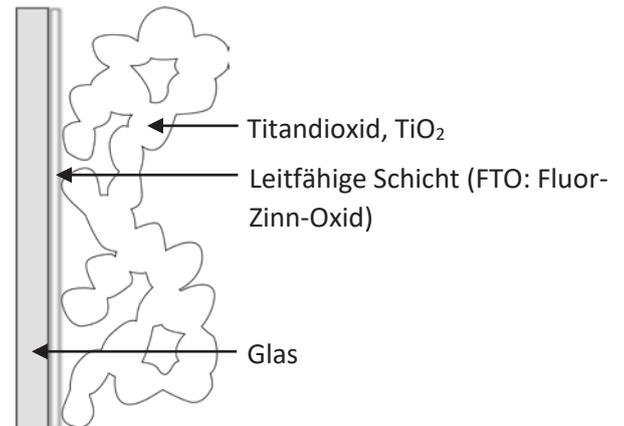


Abb. 3 Schematische Darstellung eines Querschnitts einer Titandioxid-Photoelektrode

### Titandioxid vs. Silicium

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

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

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

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



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

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



Abb. 1 Nanoskaliges Titandioxid-Pulver, P25

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

### Farbpartikel vs. Nanopartikel

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

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

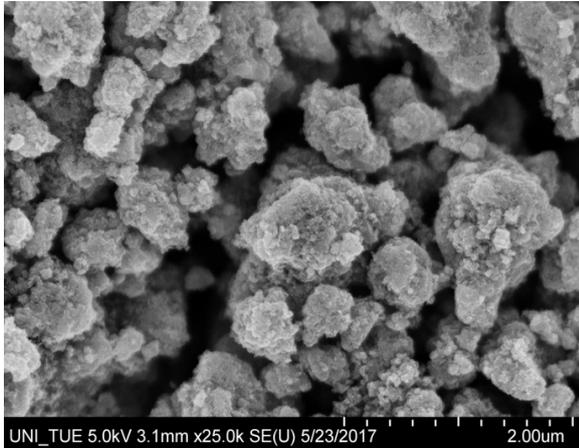


Abb. 2 REM-Aufnahme von Agglomeraten einer Titandioxid-Photoelektrode (P25)

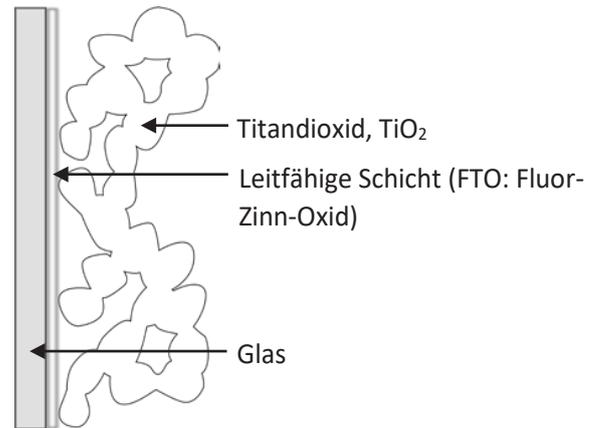


Abb. 3 Schematische Darstellung eines Querschnitts einer Titandioxid-Photoelektrode

### Titandioxid vs. Silicium

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

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

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



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

### Hinweise für Lehrkräfte

Mögliche ergänzende Aufgaben zu dem Informationsmaterial könnten folgendermaßen aussehen:

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

## Absorption und Reflexion

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

### Absorption von Lichtenergie?

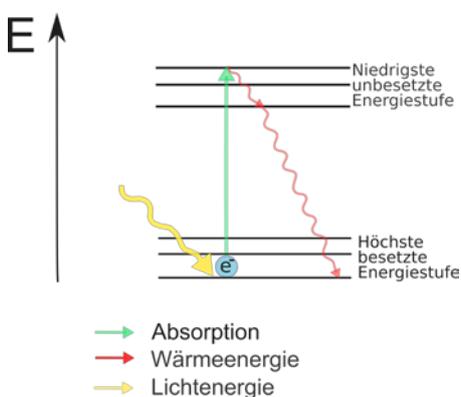


Abb.1

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

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

### Reflexion von Lichtenergie?

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

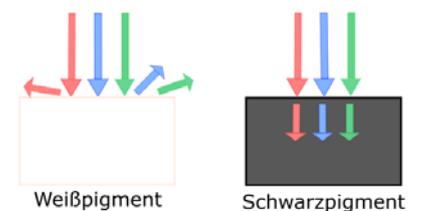


Abb.2



## Halbleiter

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

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

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

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

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

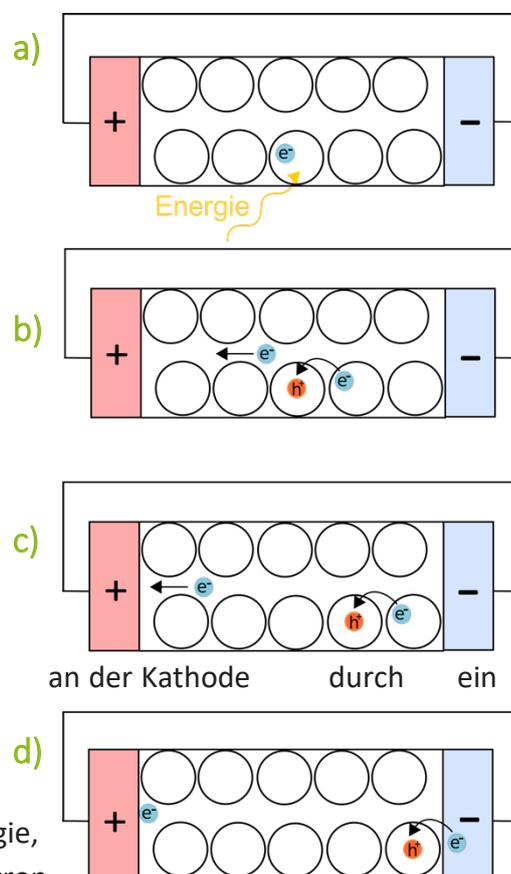


Abb. 1



### Aufgaben:

1. Beschriften Sie die Bildbestandteile a) bis d) mit geeigneten Bildbeschreibungen.
  
2. Vergleichen Sie die Vorgänge der Stromleitung in Halbleitern mit den Vorgängen in Metallen und Salzlösungen.



### Zusatzaufgabe:

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



## Halbleiter

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

[http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/flashlist/fetch\\_animation.htm?pNum=18&locLang=false&isSubProgramOf=false&height=600&width=800](http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/flashlist/fetch_animation.htm?pNum=18&locLang=false&isSubProgramOf=false&height=600&width=800)

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

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

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

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

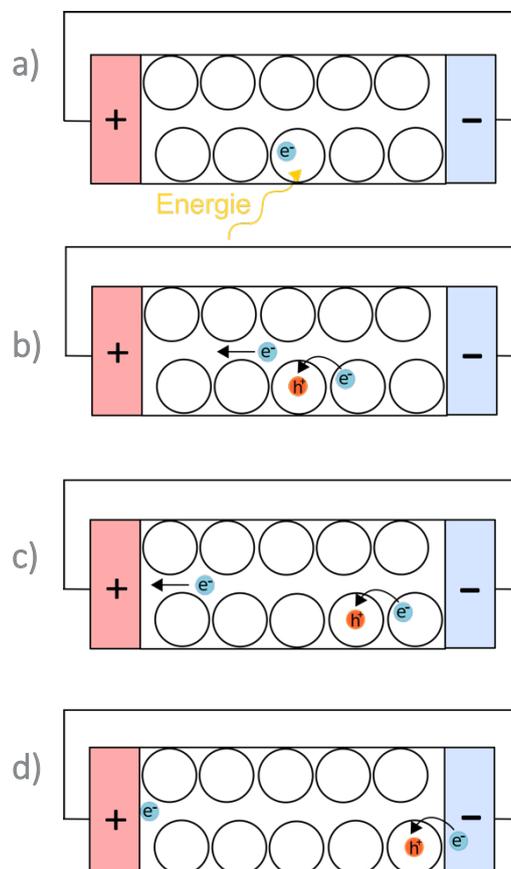


Abb. 1



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

### Aufgaben:

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

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

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

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

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



### Zusatzaufgabe:

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

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

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



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

## Bändermodell

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

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

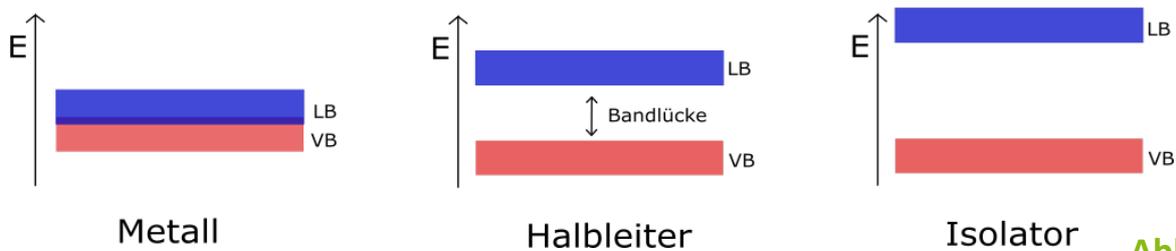


Abb.1

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

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

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



### Aufgaben:

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

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

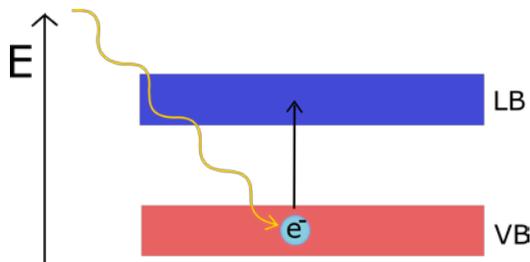


Abb.2

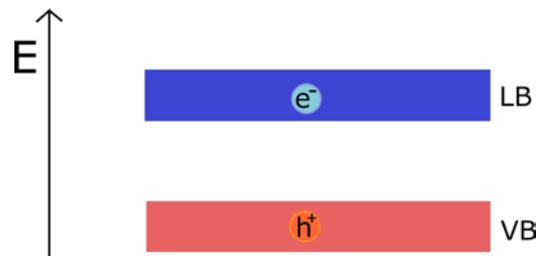


Abb.3



### Zusatzaufgabe:

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

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

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

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

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

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



## Bändermodell

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

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

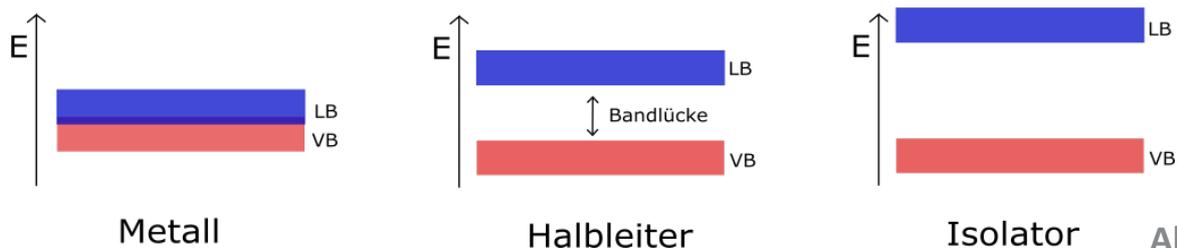


Abb.1

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

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

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



### Aufgaben:

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

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

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

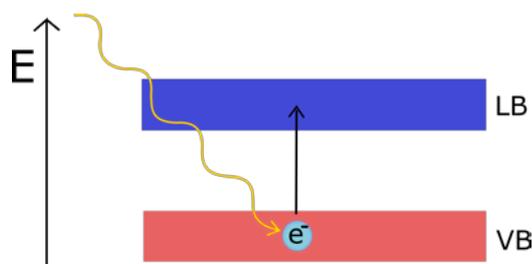


Abb.2

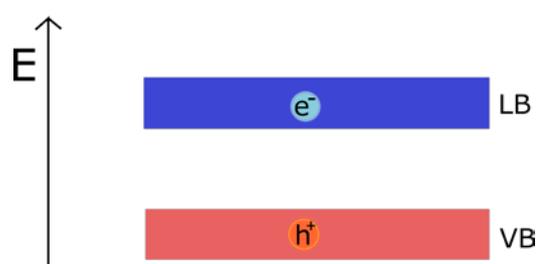


Abb.3

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



### Zusatzaufgabe:

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

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

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

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

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



$\lambda$  = Wellenlänge = wird gesucht

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

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

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

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

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



## Die Größe macht's

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

### Was bedeutet Nano?

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

### Zusammenhang Stoffeigenschaften und Partikelgröße

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

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



Abb.1



BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL

Baustein 1

# Absorption von UV-Licht

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde



# Baustein 1 – Absorption von UV-Licht

Lernschritte der Schüler\*innen:

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

Mit dem ersten Modul „Absorption von UV-Licht“ kann die Eigenschaft Titandioxid, die Absorption von UV-Licht, mit Fokus auf die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie erschlossen werden. Insgesamt sind 4 Schulstunden vorgesehen.



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

# Photogalvanische Zellen

## Absorption von ultravioletter Strahlung

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

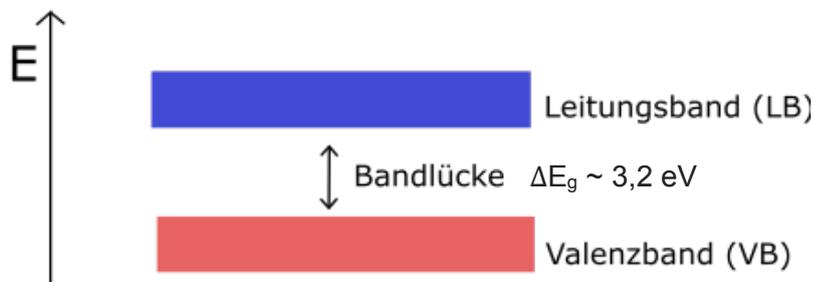


Abb.1: Das Bändermodell und die Bandlücke

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

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

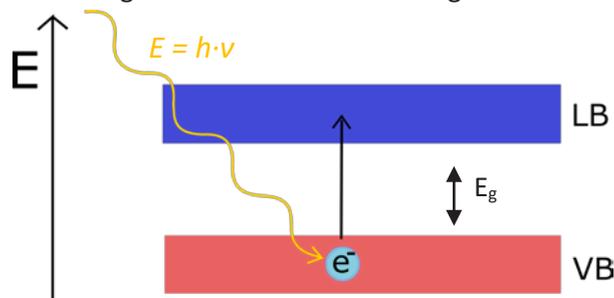


Abb.2: Die Absorption von UV-Licht führt zum Anheben von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband

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

### Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren und die Ladungsseparation

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

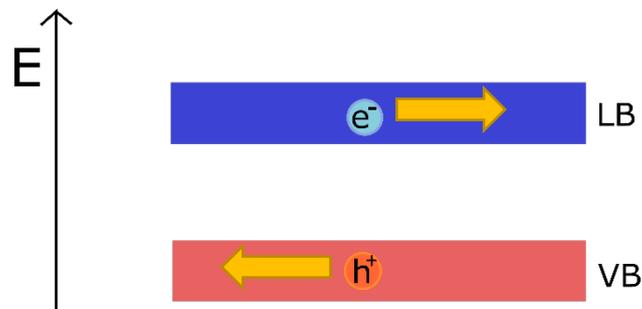


Abb.3: Die Ladungsseparation ist der zweite zentrale Schritt zur Erzeugung von Photostrom

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

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

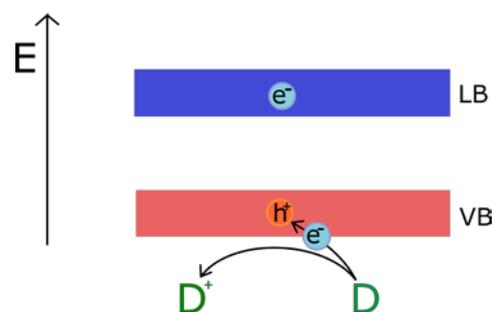


Abb.4: Das Elektronendefizit ( $h^+$ ) wird durch die Oxidation eines Donators (**D**) ausgeglichen

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

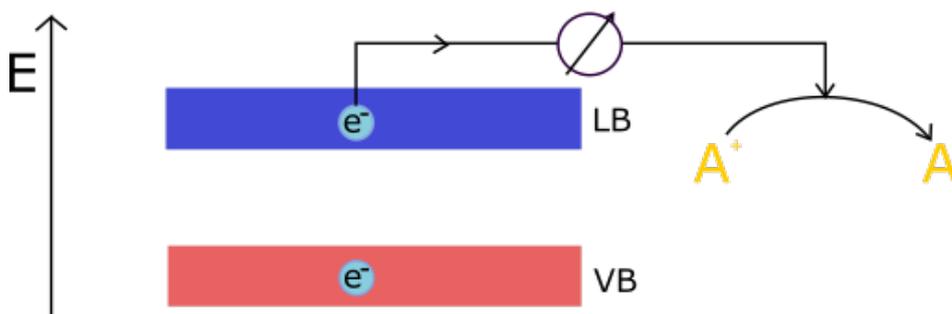


Abb.5: Abfließen des Elektrons ( $e^-$ ) aus dem Leitungsband in den äußeren Stromkreis und Reduktion eines Akzeptors ( $A$ ) an der Gegenelektrode

Zusammenfassung der einzelnen Schritte

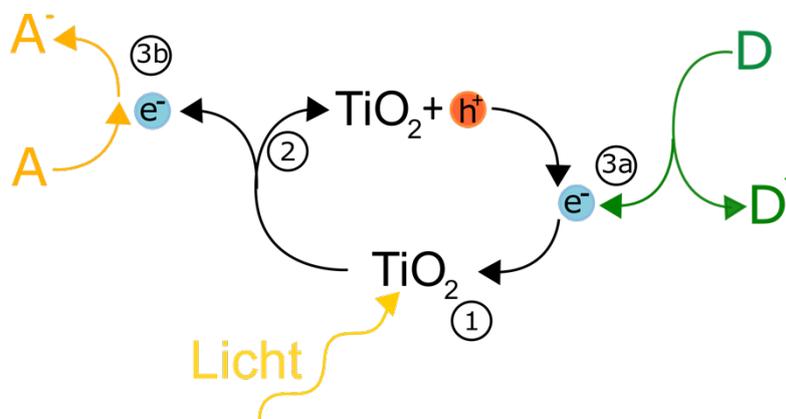


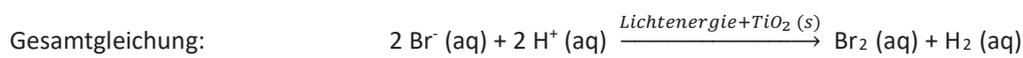
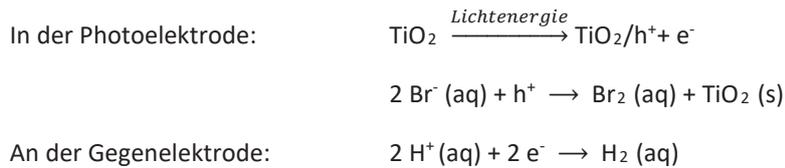
Abb.6: Schema zu den Prozessen in der photogalvanischen Zelle

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

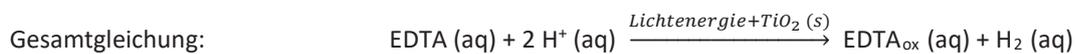
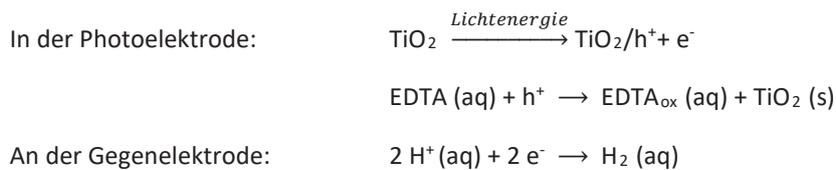


## Reaktionsgleichungen in den photogalvanischen Zellen

### In der 2-Topfzelle



### In der 1-Topfzelle/Kompaktzelle:



# Photosensibilisierte Zellen

## Photosensibilisatoren

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

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

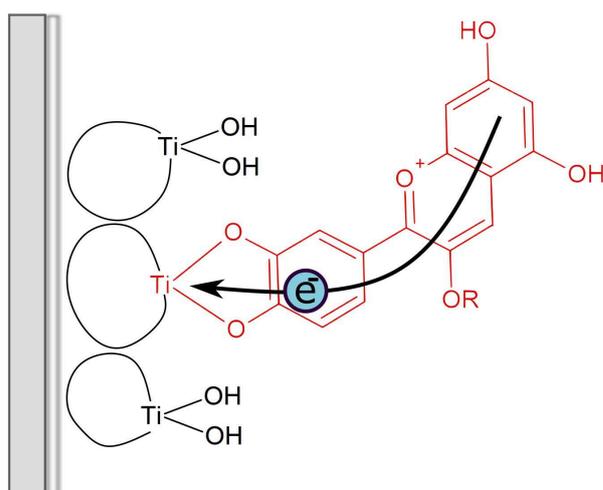


Abb.1: Anthocyan-Molekül, das an ein Titandioxidpartikel gebunden ist.

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

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

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

### Prozesse der Photosensibilisierung

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

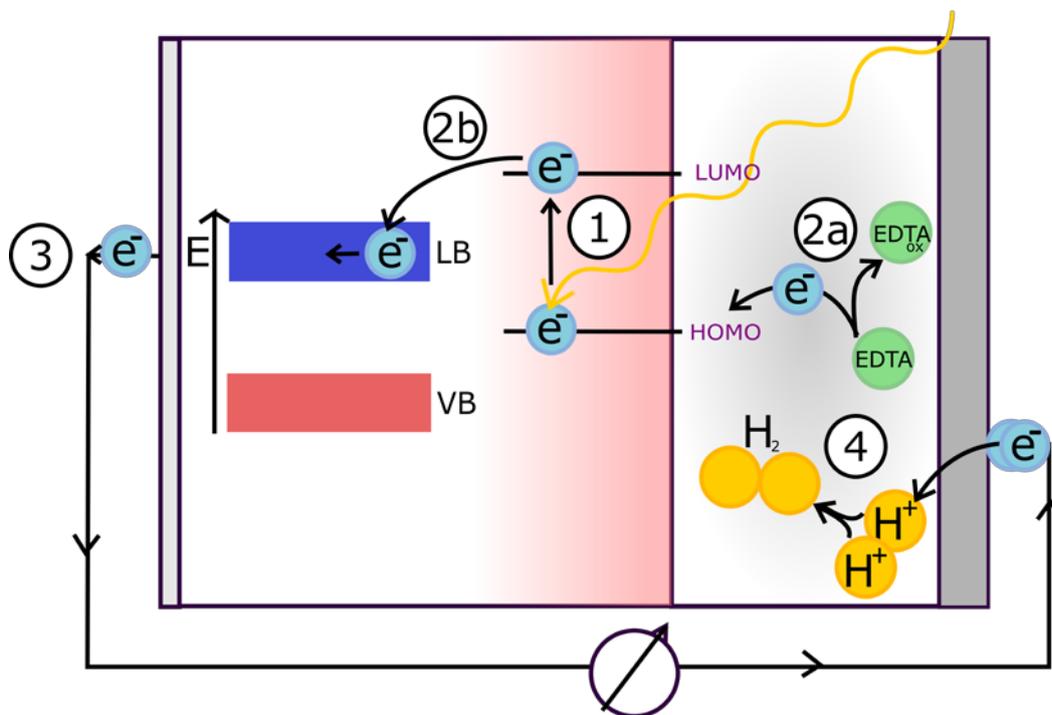


Abb.2: Schematische Darstellung der Prozesse in und an einer photosensibilisierten Kompaktzelle

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



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

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

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

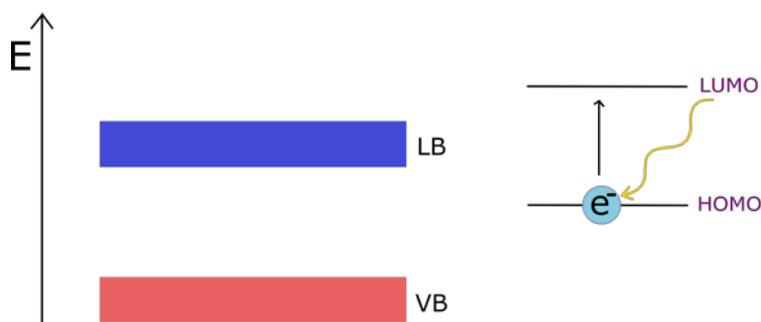


Abb.3: Absorption der eintreffenden Lichtenergie durch das Farbstoffmolekül

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

### 2. Ladungsseparation: Ausgleich des Elektronendefizits und Elektronentransfer

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

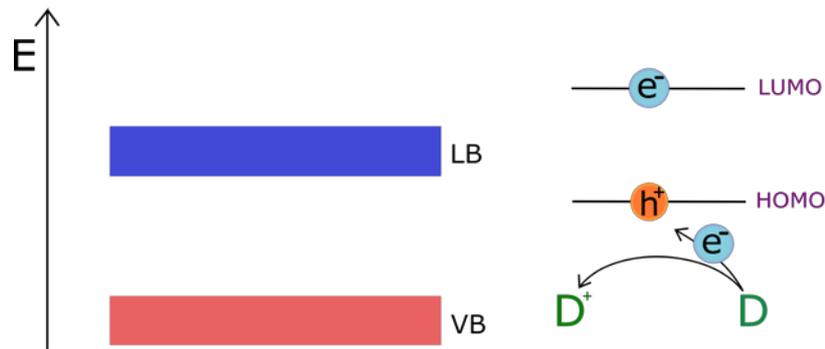


Abb.4: Ausgleich des Elektronendefizits ( $h^+$ ) durch die Oxidation eines Donators (D)

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

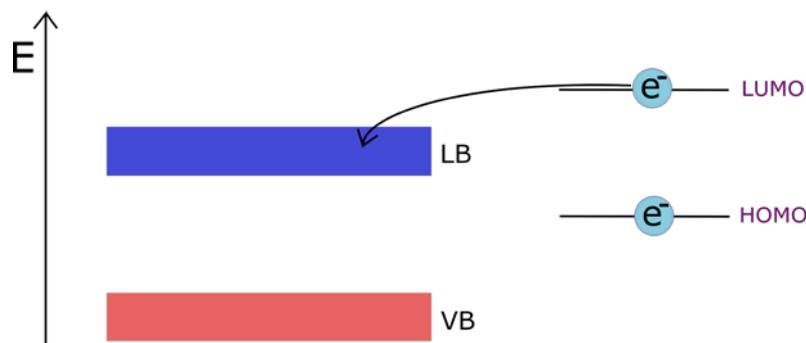


Abb.5: Ladungstransfer des angeregten Elektrons ( $e^-$ ) aus dem LUMO des Farbstoffmoleküls in das Leitungsband des Titandioxids

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



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

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

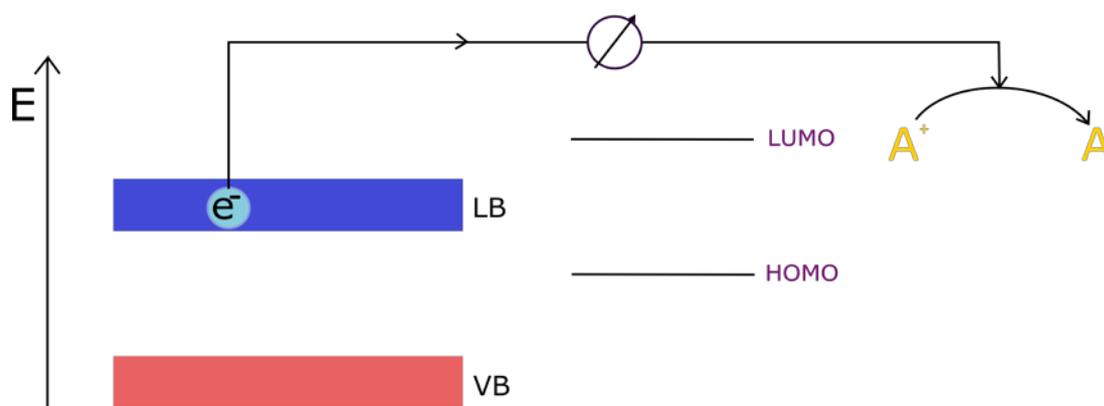
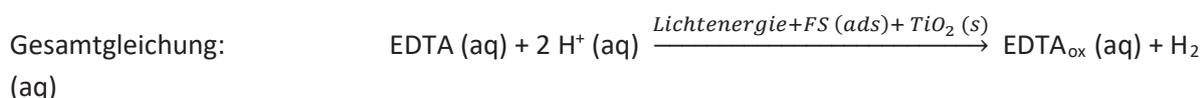
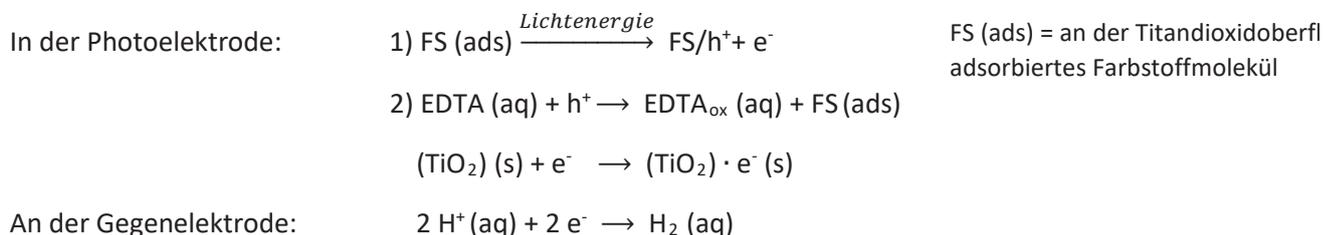


Abb.6: Abfließen des Elektrons (e<sup>-</sup>) aus dem Leitungsband in den äußeren Stromkreis und Reduktion eines Akzeptors (A) an der Gegenelektrode

### Reaktionsgleichungen für die photosensibilisierte Kompaktzelle





# 1

## Photogalvanische Kompaktzelle

Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

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

### Materialien:

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

### Aufbau:

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

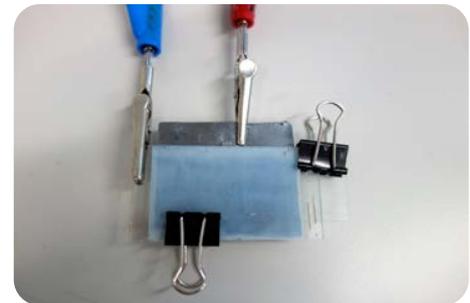


Abb. 1

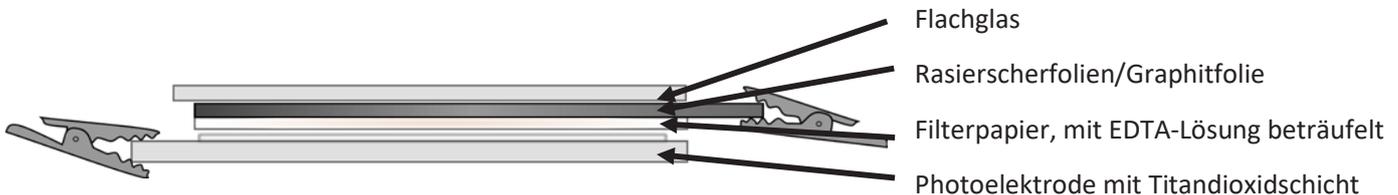


Abb. 2



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

## 2. Beobachtung:

Rotes Licht

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

Blaues Licht

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

Weißes Licht

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

## 2. Durchführung:

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

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

## 2. Beobachtung:

a)

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

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

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

## 3. Durchführung:

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

## 3. Beobachtung:

Beschreiben Sie ihre Beobachtungen nach dem Anschließen des Motors.

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



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

### Intensität der Sonnenstrahlung

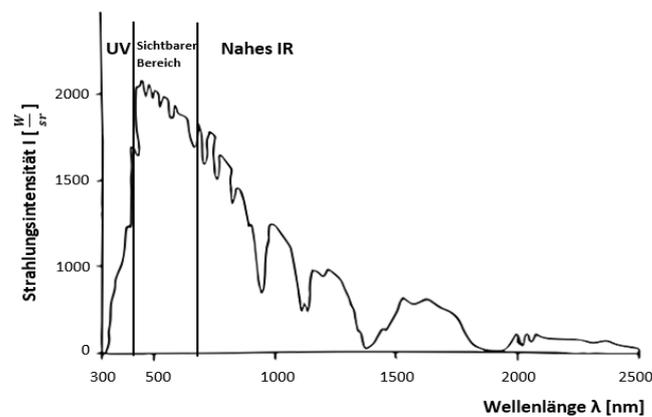


Abb. 4



Zusatzaufgabe:

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



# 1

## Photogalvanische Kompaktzelle

Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

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

### Materialien:

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

### Aufbau:

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

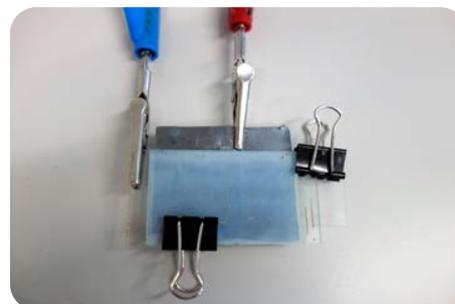


Abb. 1

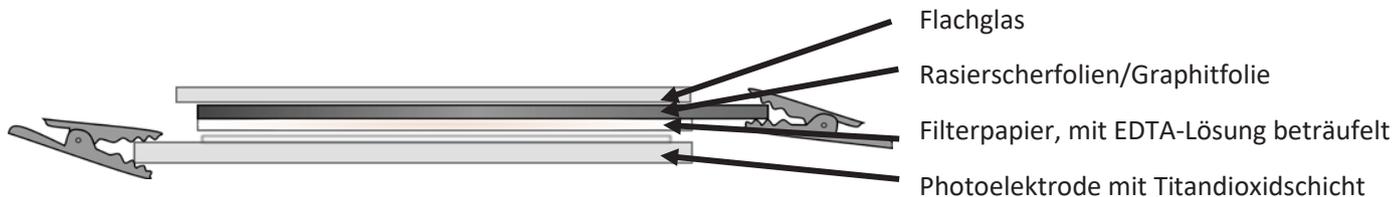


Abb. 2



### 1. Durchführung:

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

### 2. Beobachtung:

Rotes Licht

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

Blaues Licht

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

Weißes Licht

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

### 2. Durchführung:

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

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

### 2. Beobachtung:

a)

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

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

zeit (t) in s	30	60	90	120	150	180	210	240
	( )	( )	( )	( )	( )	( )	( )	( )
spannung (U) in mV								

### 3. Durchführung:

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

### 3. Beobachtung:

Beschreiben Sie ihre Beobachtungen nach dem Anschließen des Motors.

---



---

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



Hinweise für die Lehrkraft:

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

Notizen zur Durchführung des Versuchs

Hinweise für Lehrkräfte:

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

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

Beobachtung:

Hinweise für Lehrkräfte:

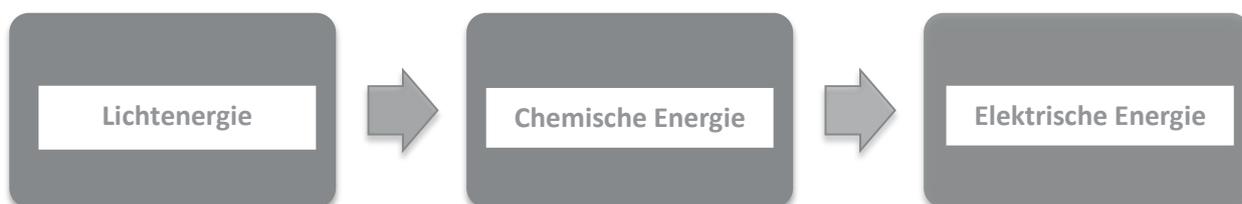
Im Aufbau der Kompaktzelle können Spannungen im Bereich von 600mV und 1000mV sowie Stromstärken im Bereich von 0,4mA bis 1,2mA gemessen werden.

Auswertung:

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

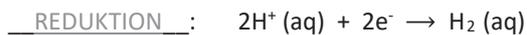


1. Ergänzen Sie die Graphik mit den Energieformen, die in der Kompaktzelle ineinander umgewandelt werden.





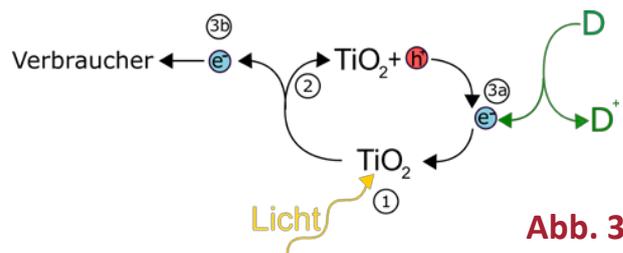
2. In der Kompaktzelle finden Oxidationen und Reduktionen statt. Das EDTA-Molekülion dient in der Zelle als **Opferdonor**, das heißt, es wird durch Abgabe eines Elektrons ans System irreversibel oxidiert. Stellen Sie die Gesamtgleichung der Zelle auf und ergänzen Sie die fehlenden Begriffe. Erklären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



In der Zelle findet eine Redoxreaktion statt. Die Oxidation läuft an der Titandioxid-Photoelektrode ab, wobei EDTA-Teilchen oxidiert werden. Die Reduktion der Protonen zu Wasserstoffgas findet an der Platinelektrode statt.



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



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

Das Titandioxid ist wie Silicium ein Halbleiter. Bei allen Solarzellen sind zwei Schritte in der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie entscheidend:

1. Die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren
2. Die Separation der Ladungen

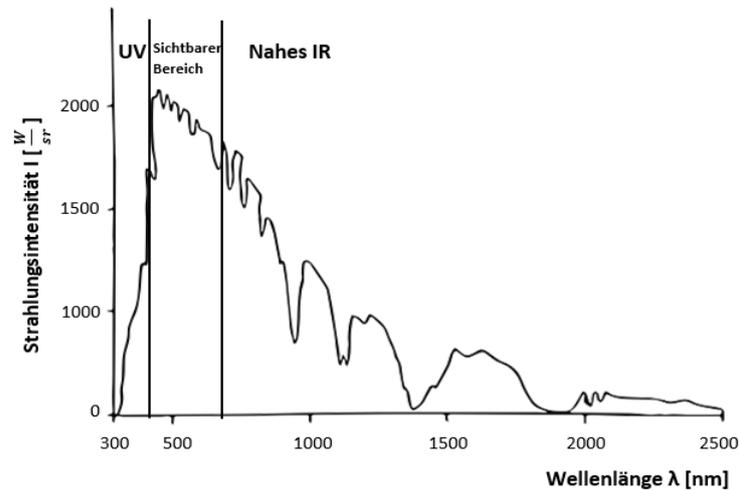
Durch die Energie des UV-Lichts werden Elektronen angeregt und driften vom Atomrumpf weg (Schritt 1). Zurück bleibt der positive Atomrumpf, an dem ein Elektronendefizit vorliegt, ein sogenanntes Loch ( $\text{h}^+$ ). Das heißt durch das UV-Licht sind Elektron-Loch-Paare entstanden (Schritt 2). Mit der Abgabe jeweils eines Elektrons durch einen Elektronendonator werden die Löcher gestopft (Schritt 3a) und das Elektron des Elektron-Loch-Paars kann in den äußeren Stromkreis (Schritt 3b) abfließen.

Für eine ausführliche Lösung mit Bändermodell siehe Informationstext für die photogalvanische Zelle.



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

## Intensität der Sonnenstrahlung



In Abb. 4 ist die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung gegen die Strahlungsintensität der Sonneneinstrahlung auf die Erde aufgetragen. Die höchste Strahlungsintensität liegt **Abb. 4** im Bereich des sichtbaren Lichts und im nahen Infrarotbereich. Dagegen ist die Strahlungsintensität im Bereich der UV-Strahlung nur halb so hoch wie im sichtbaren Licht. Nur die Energie der UV-Strahlung reicht energetisch aus, um die Bandlücke des Halbleiters Titandioxid zu überwinden. Solarzellen aus Silicium dagegen können den ganzen Bereich des sichtbaren Lichts nutzen. Aus diesem Grund wird die photogalvanische Kompaktzelle aus Titandioxid nicht mit den Solarzellen aus Silicium konkurrieren können.



### Zusatzaufgabe:

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

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

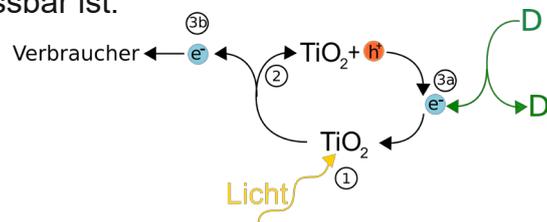
### 1. Welche Energieformen werden ineinander umgewandelt?

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

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

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

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



Schema der ablaufenden Prozesse in der Kompaktzelle

### 4. Hinweis zur Interpretation der Abbildung

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

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

**KomZ-1**

**KomZ-3**

**KomZ-4**



## Animation: Die photogalvanische Zelle

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

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

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

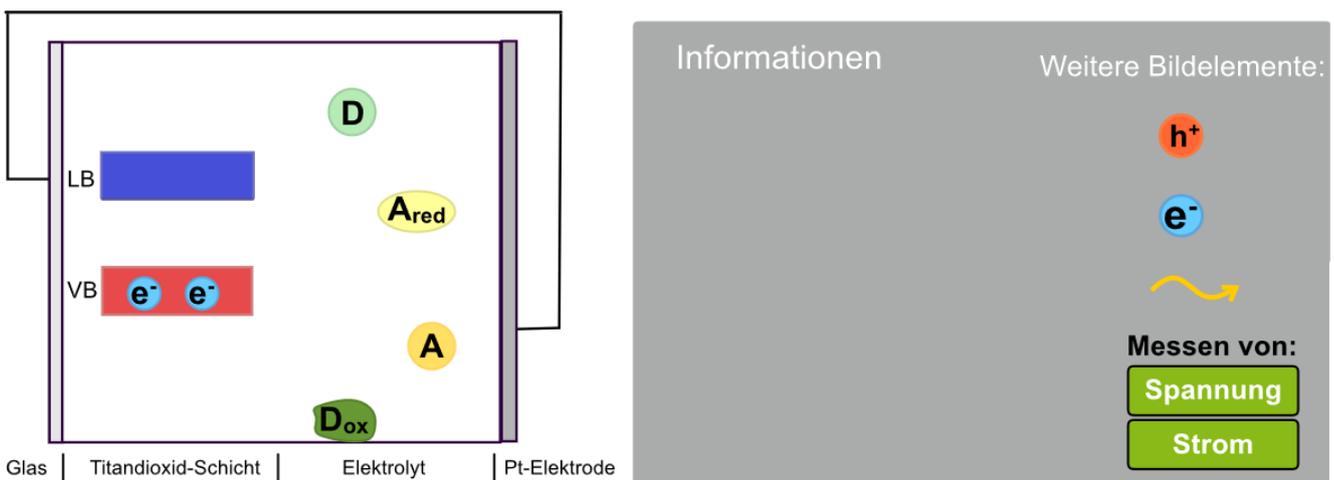


Abb. 1

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



Beginnen Sie die Spannungsmessung!



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



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

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

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



### **Zusatzaufgabe**



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

## Animation: Die photogalvanische Zelle

Erkunden Sie die Bestandteile der Animation „Die photogalvanische 2-Topf- und 1-Topfzelle“. Öffnen Sie die vorliegende .html-Datei mit dem Browser (Windows Edge, Safari etc.); die Anhänge zu der Datei müssen dabei vorliegen. Über das Menü können Sie auf die verschiedenen Abschnitte der Animation zugreifen.

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

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

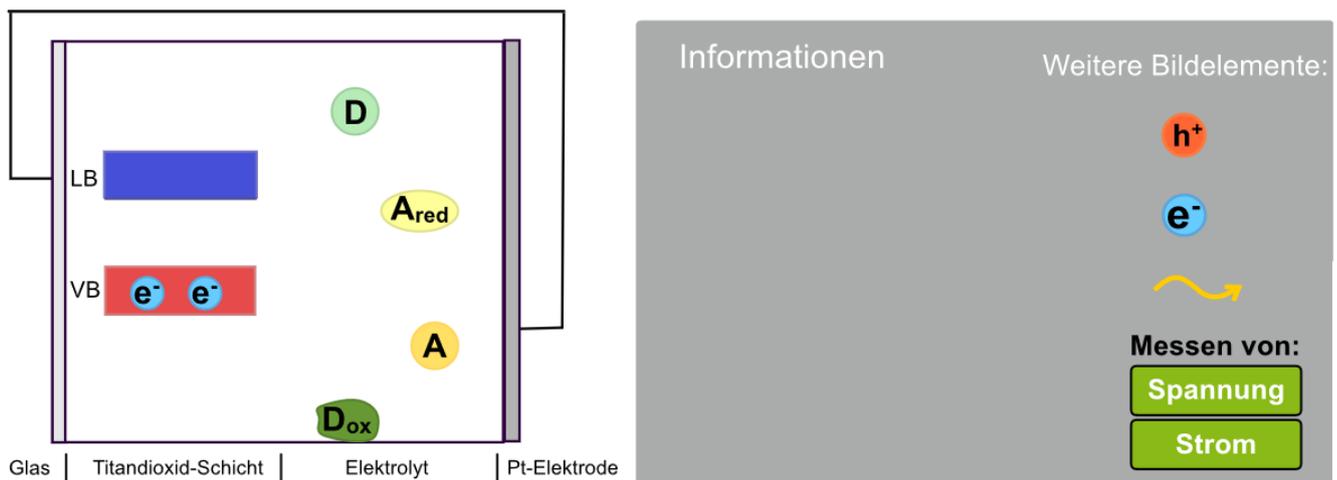


Abb. 1

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

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

$D_{ox}$  = oxidiertes Elektronendonator-Teilchen, in der 2-TZ: Brom-Moleküle,  $Br_2$  (aq), in der 1-TZ: oxidierte Form der EDTA-Molekülonen,  $EDTA_{ox}$

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

$A_{red}$  = reduziertes Elektronenakzeptor-Teilchen, in beiden Zellen: Wasserstoff-Moleküle,  $H_2$  (aq)



Beginnen Sie die Spannungsmessung!



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

1. Bildung von Elektron-Loch-Paaren

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

2. Separierung der Ladungen

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



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

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

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

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

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



### Zusatzaufgabe



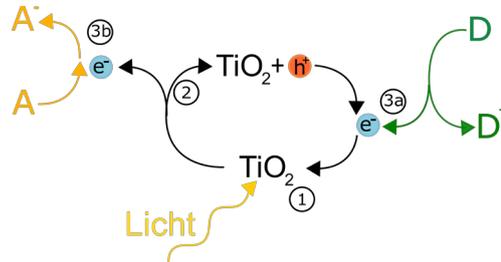
- 6) Diskutieren Sie die Vor- und Nachteile einer Darstellung, wie sie in der Animation umgesetzt ist.

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

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

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

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



Stoffumsatz in der photogalvanischen Zelle

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

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

**Animation-3**

**Animation-4**



# 2

## Photosensibilisierte Kompaktzelle

### Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

- Photoelektrode mit Titandioxid,  $\text{TiO}_2$  (s)
- Gegenelektrode: 2 Rasierscherfolien oder Graphitfolie
- Dinatriumdihydrogendiethylendiamintetraacetat-Lösung, Arbeitsbezeichnung: EDTA-Lösung, EDTA (aq),

$c = 0,5 \text{ mol/L}$  neutralisiert  2

- Himbeersaft
- Crocin-Lösung (Farbstoff des Safrans), 100mg Crocin auf 40mL dest. Wasser

### Materialien:

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

### Aufbau:

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

### Beobachtung:

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



### Durchführung:

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

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

### Beobachtung:

a) Weißes Licht

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

Rotes Licht

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

Blaues Licht

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

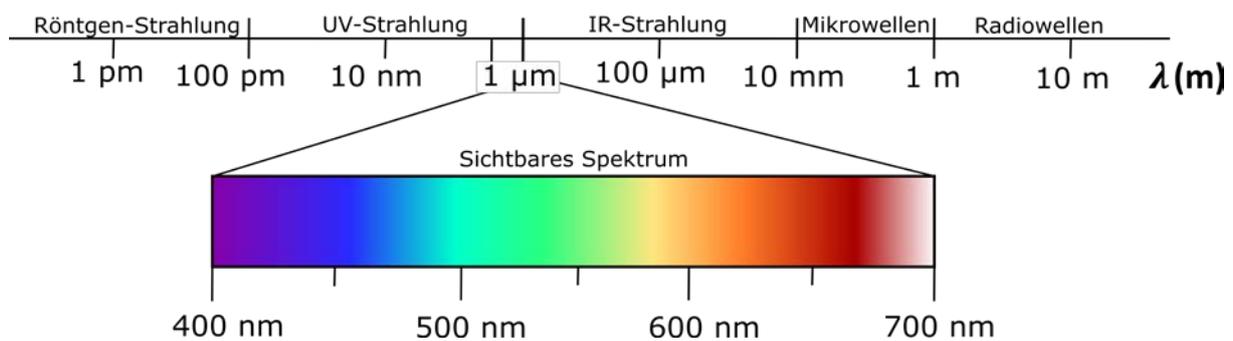
b) Notieren Sie Ihre Messergebnisse der Intervallbestrahlung wie in Station 1 in eine Tabelle.

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



### Auswertung:

1. Vergleichen Sie Ihre Messergebnisse mit den gemessenen Spannungen der unsensibilisierten Kompaktzelle.
2. Begründen Sie mit Hilfe des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung, dass Sie mit den verschiedenen Lichtfarben unterschiedliche Messergebnisse erzielt haben.



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



# 2

## Photosensibilisierte Kompaktzelle

Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

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

### Materialien:

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

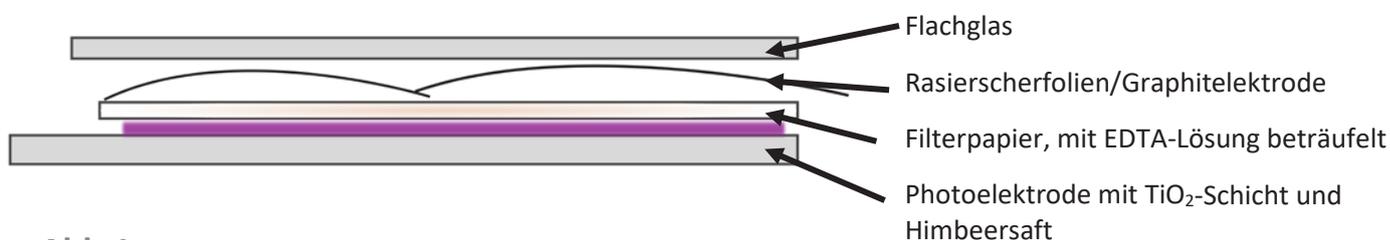


Abb.1

### Aufbau:

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



### Beobachtung:

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

Die Photoelektrode ist durch das Einlegen in die Photosensibilisator-Lösung gefärbt. Dass sich die Farbigkeit der Photoelektrode durch das Abspülen mit Wasser nicht verändert, zeigt, dass der Farbstoff fest auf der Titandioxid-Schicht verankert ist.

### Durchführung:

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

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

### Beobachtung:

a) Weißes Licht

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

Rotes Licht

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

Blaues Licht

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

b) Notieren Sie Ihre Messergebnisse wie in Station 1 in einer Tabelle.

### Beobachtung:

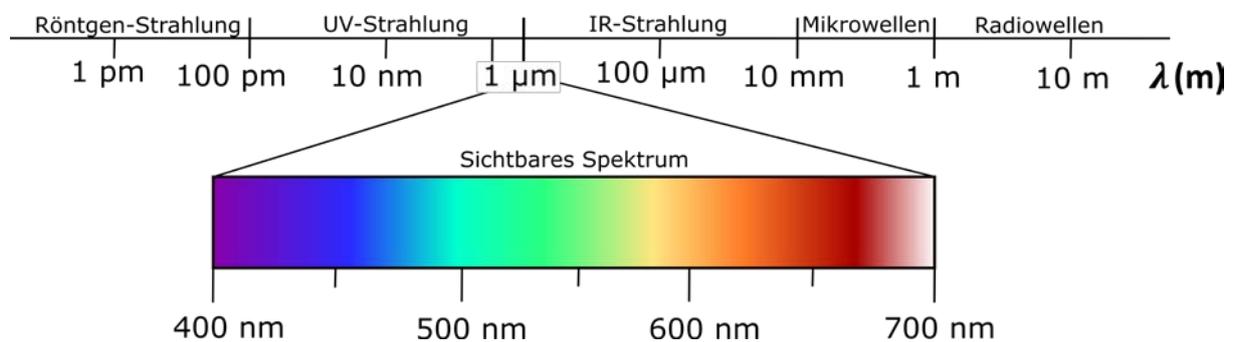
Im Aufbau der Kompaktzelle können je nach Farbstoff mit blauem Licht Spannungen im Bereich von 100mV bis 400mV gemessen werden. Wie auch bei der photogalvanischen Zelle kann durch die Intervallbestrahlung gezeigt werden, dass die Photoelektrode photoaktiv ist.

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



### Auswertung:

1. Vergleichen Sie Ihre Messergebnisse mit den gemessenen Spannungen der unsensibilisierten Kompaktzelle.
2. Begründen Sie mit Hilfe des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung, dass Sie mit den verschiedenen Lichtfarben unterschiedliche Messergebnisse erzielt haben.



Das elektromagnetische Spektrum gibt Aufschluss darüber, welche Wellenlängenbereiche die verschiedenen Strahlungsarten umfassen. Dabei gilt, je niedriger die Wellenlänge, desto höher ist die Energie der Strahlung. Bei Einstrahlung von sichtbarem Licht wird somit nur der Farbstoff angeregt und nicht das Titandioxid. Daher ist entscheidend, dass die Energie des eingestrahlt Lichts größer ist als der energetische Abstand zwischen HBE und NUE des Farbstoff-Moleküls. Dementsprechend ist das blaue Licht, da am nächsten zur UV-Strahlung, das energiereichste Licht aus dem sichtbaren Spektrum. Dennoch muss für die Absorption von sichtbarem Licht die Energiedifferenz zwischen HBE und NUE niedriger als die Bandlücke  $\Delta E_{\text{g Titandioxid}} = 3,2 \text{ eV}$  sein. Nur dann wird ausschließlich der Farbstoff angeregt.

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

Dieser Zellaufbau kann deswegen als „photosensibilisiert“ bezeichnet werden, weil durch die Farbstoffmoleküle die Titandioxidschicht für sichtbares Licht sensibilisiert, also empfänglich wurde. Die Farbstoffmoleküle, die sichtbar auf der Titandioxidoberfläche kovalent gebunden sind, dienen als „Antennen“ für das sichtbare Licht. Durch die Bestrahlung mit farbigem Licht reicht aufgrund der niedrigeren Differenz zwischen HBE und NUE die Energie aus, um Elektronen vom HBE ins NUE anzuheben. Die angeregten Elektronen können dann in das Leitungsband des Titandioxids transferiert werden.

## Die Photosensibilisierung

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

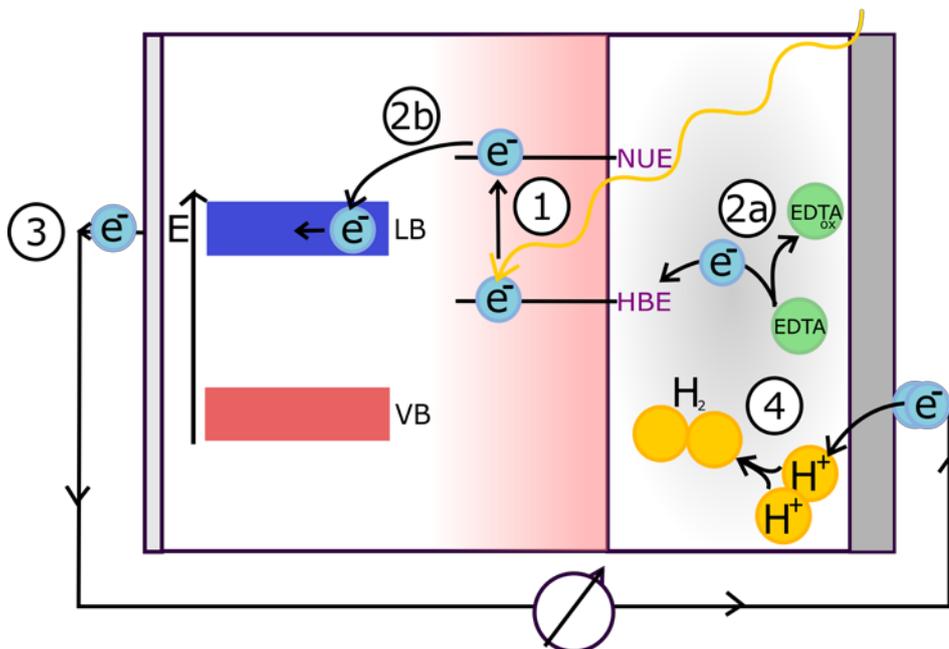


Abb.1

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



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



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



**Zusatzaufgabe:**

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





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

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



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

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

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



Die Prozesse werden durch die Absorption von Lichtenergie bestimmter Wellenlängen ausgelöst.	In der photosensibilisierten Zelle kann vom Farbstoff das sichtbare Lichtspektrum absorbiert werden. So reicht deutlich energieärmeres Licht aus, um die Prozesse anzuregen.
--	--



### Zusatzaufgabe:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Animation-3**

**Animation-4**

**Animation-Z**

## Farbstoffe als Photosensibilisatoren

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

### Die Photosensibilisatoren

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

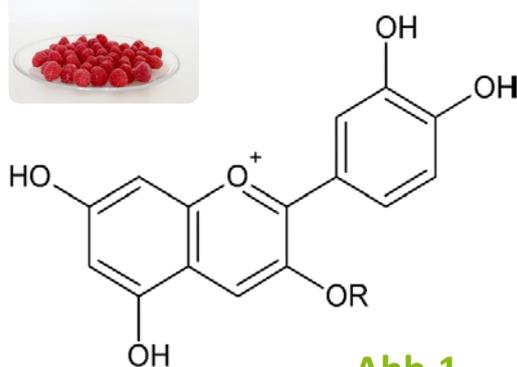


Abb.1

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

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

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

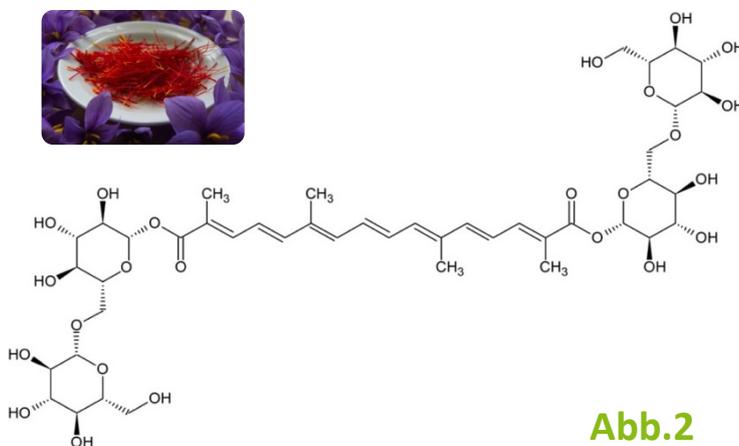


Abb.2

### Bindung an die Titandioxid-Oberfläche

Die benachbarten Hydroxy-Gruppen beider Moleküle sind entscheidend, um zur Titandioxid-Oberfläche auszubilden. Die Oberfläche von Titandioxid ist aus Herstellungsgründen mit Hydroxygruppen belegt. In Abb.3 wird die Verknüpfung zwischen dem Titandioxid und den Farbstoffen auf struktureller Ebene gezeigt. Über die benachbarten Hydroxy-Gruppen werden in einer **Kondensationsreaktion** die Farbstoff-Moleküle an die Titandioxid-Oberfläche gebunden. Bei der Kondensationsreaktion werden **Wasser-Moleküle** abgespalten und zwischen Farbstoff-Molekül und Titandioxid **Sauerstoffbrücken** ausgebildet. Dadurch sind die Lichtantennen fest „installiert“ und es kann ein Elektronentransfer vom Sensibilisator auf das Titandioxid erfolgen. Als eine mögliche Alternative eignen sich Carboxy-Gruppen, die ebenso in einer Kondensationsreaktion Esterbrücken zur Titandioxid-Oberfläche ausbilden.

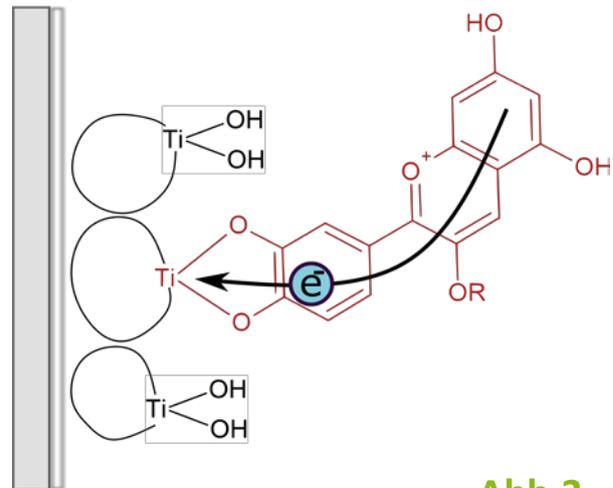


Abb.3

### Auswertungsfragen

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

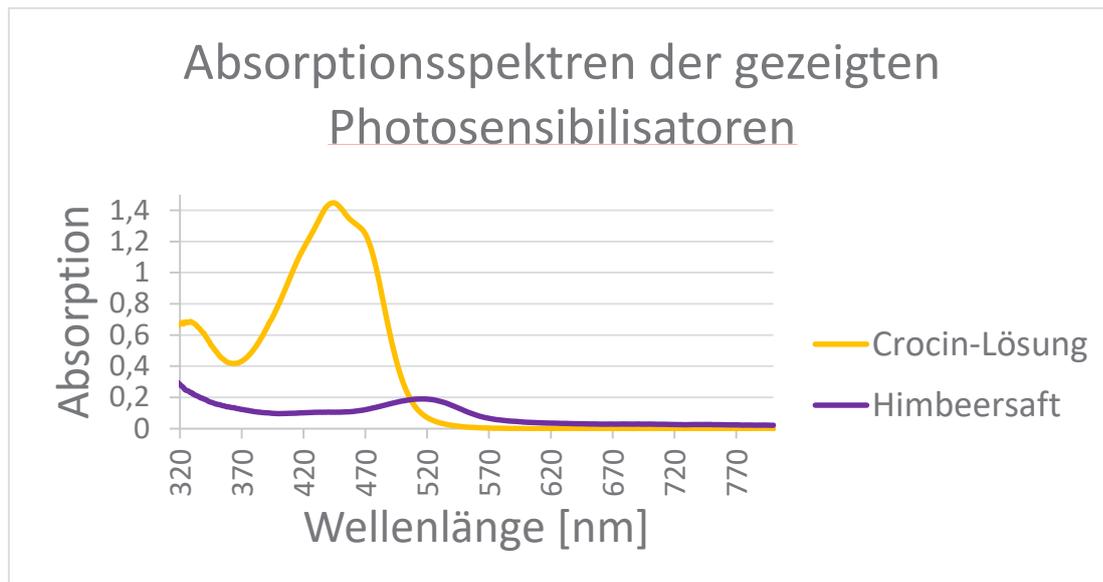


Abb.4



Zusatzaufgabe:

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

## Farbstoffe als Photosensibilisatoren

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

### Die Photosensibilisatoren

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

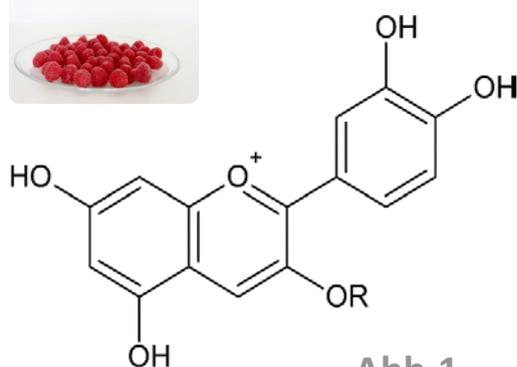


Abb.1

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

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

Im Safran ist das **Crocin** einer der farbgebenden Farbstoffe. Anhand der Strukturformel von Crocin (Abb.2) lässt sich erkennen, dass es eigentlich ein Carotinderivat ist, die Crocetin säure. Dieses ist eigentlich wasserunlöslich. Die über Ester an das Derivat gebundenen Zuckerreste sorgen durch ihre polaren Gruppen für die nötige Wasserlöslichkeit. Wie

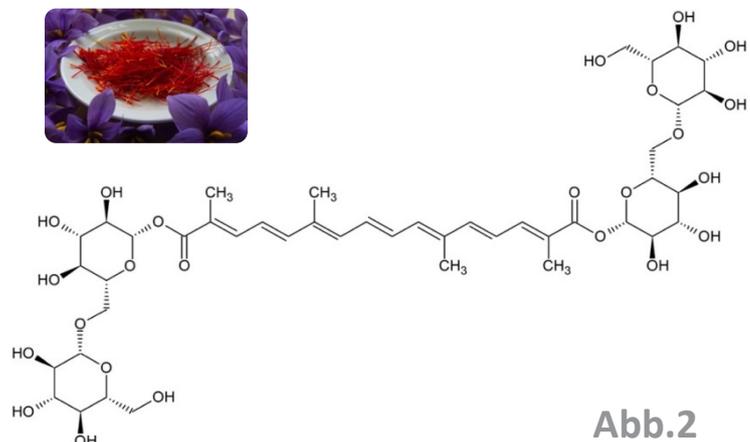


Abb.2

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

### Bindung an die Titandioxid-Oberfläche

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

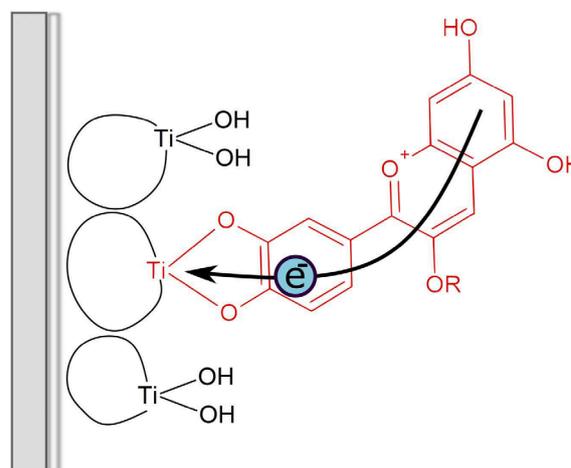


Abb.3

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

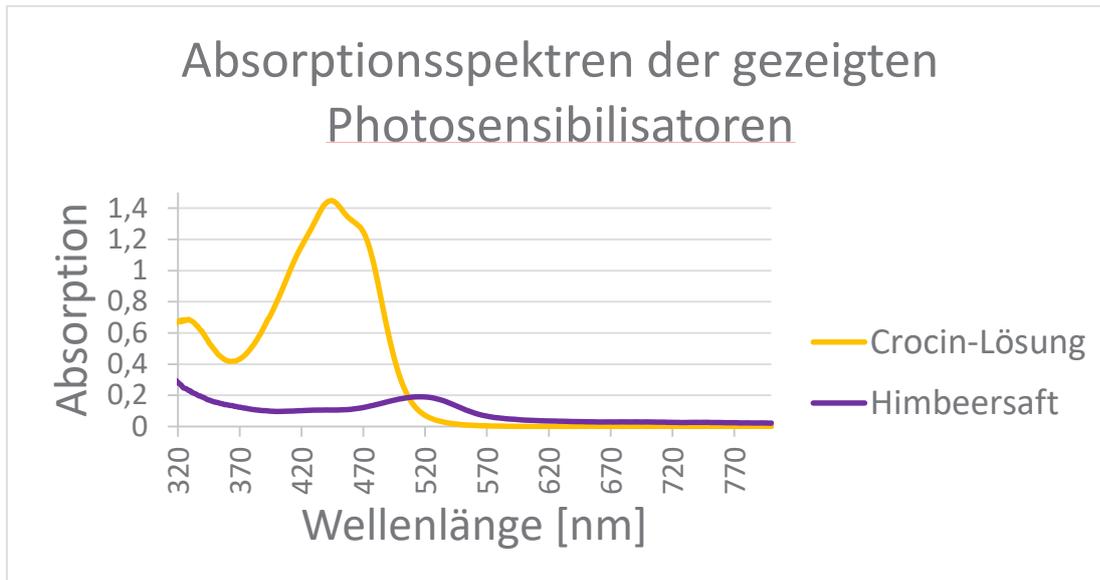
### Auswertungsfragen

- 1) Erläutern Sie die Eigenschaft Wasserlöslichkeit mit der Struktur der beiden Farbstoff-Moleküle (Cyanidin und Crocin).

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

- 2) In Abb.4 sehen Sie die Absorptionsspektren von Himbeersaft und Crocin-Lösung. Erläutern Sie, in welchen Bereichen des sichtbaren Lichts die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie am erfolgreichsten sein sollten.

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

**Abb.4**

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



#### Zusatzaufgabe:

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

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

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

# 3

## Absorption von UV-Licht durch Titandioxid

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

Sicherheitshinweise:



#### Chemikalien:

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

#### Materialien:

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

#### Aufbau:

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



Abb.1

#### Durchführung:

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



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

**Beobachtung:**

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

	Titandioxid	Zinksulfid	Zinkoxid	Bariumsulfat
Beobachtung				

**Auswertung:**

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



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

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

Tab.1

## Versuch 2: Lichtschutzfaktor (LSF)

Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

- Gesichtsschmierung ohne Lichtschutzfaktor
- Sonnenschutzprodukte mit verschiedenen Lichtschutzfaktoren

### Materialien:

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

### Durchführung:

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



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

### Beobachtung:

Notieren Sie Ihre Beobachtung zu dem Versuch.

### Auswertung:

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

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



Abb.2

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

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

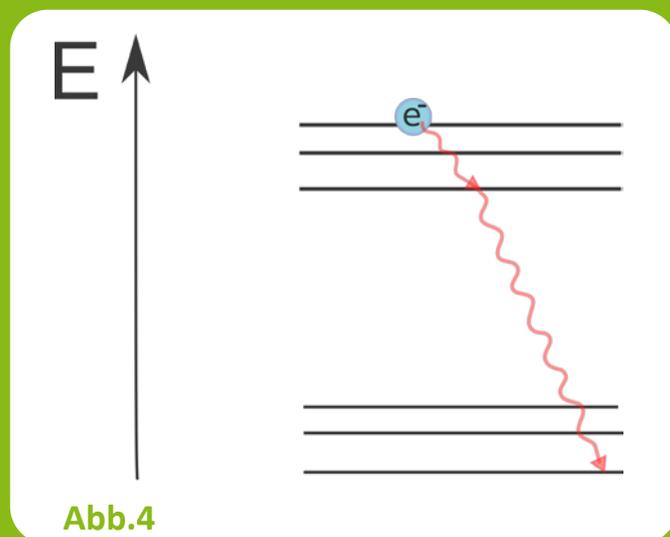
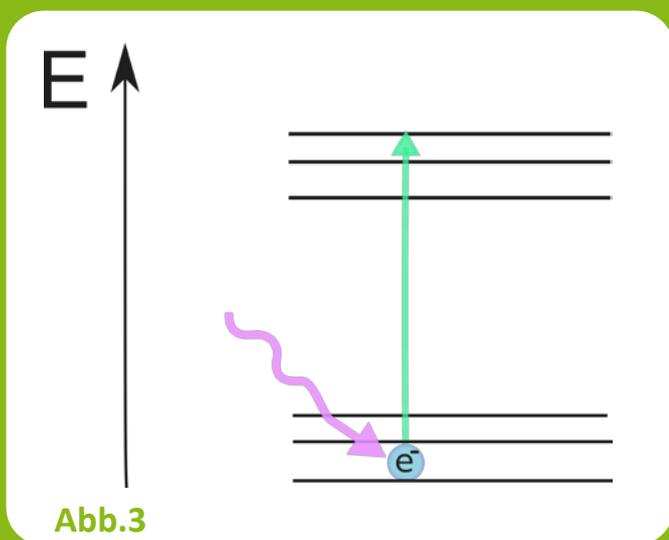
Im ersten Schritt wird die Energie des eintreffenden UV-Lichts durch den UV-Absorber absorbiert. Das sich in der HBE befindliche Elektron wird angeregt und in die NUE angehoben. Es befindet sich im angeregten Zustand. Die Abgabe der



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

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

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





# 3

## Absorption von UV-Licht durch Titandioxid

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

Sicherheitshinweise:



#### Chemikalien:

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

#### Materialien:

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

#### Aufbau:

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



Abb.1

#### Durchführung:

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



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

Beobachtung:

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

	Titandioxid	Zinksulfid	Zinkoxid	Bariumsulfat
Beobachtung				

Auswertung:

1. Beschreiben Sie anhand Ihrer Beobachtung, warum Zinkoxid- und Titandioxid-Pigmente als UV-Blocker in Sonnenschutzprodukten eingesetzt werden.

Es kann beobachtet werden, dass nur bei Zinkoxid und Titandioxid bei Bestrahlung mit UV-Licht keine Verfärbung der UV-Perlen zu erkennen ist. Bei den anderen Weißpigmenten tritt wiederum nach wenigen Sekunden eine deutliche Färbung ein. Aus diesem Grund scheinen sich Zinkoxid und Titandioxid-Pigmente als UV-Blocker zu eignen, da sie das eingestrahlte UV-Licht absorbiert haben.

2. Erklären Sie anhand eines Modells, dass Titandioxid nur UV-Licht (200-400 nm), nicht aber farbiges Licht absorbiert.

Mit dem Bändermodell kann erläutert werden, warum Titandioxid nur UV-Licht absorbiert. Bei Titandioxid handelt es sich um einen Halbleiter, bei dem, nach dem Bändermodell, zwischen Valenzband und Leitungsband eine Bandlücke  $E_g$  vorliegt. Erst durch die Absorption einer bestimmten Energiemenge können Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Die Ultraviolettstrahlung (200-400 nm) besitzt die notwendige Energie, damit Elektronen die Bandlücke  $E_g$  überwinden können. Die Bandlücke



von Titandioxid in der Anatas-Modifikation beträgt  $\Delta E_g = 3,23$  eV. Das bedeutet, dass Licht der Wellenlänge von unter 385 nm von Titandioxid absorbiert wird.

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

Zinkoxid besitzt eine größere Bandlücke als Titandioxid, sodass mit 3,3 eV eine Lichtenergie mit einer Wellenlänge von unter 375 nm nur vom Zinkoxid absorbiert werden kann. Zinksulfid ist auch ein Halbleiter. Jedoch ist seine Bandlücke mit 3,54 eV so hoch, dass die von der Taschenlampe ausgestrahlte Energie nicht ausreicht, um vom Zinksulfid absorbiert zu werden. Das Bariumsulfat wiederum ist ein Isolator mit einer Bandlücke von 5 eV. Somit findet bei Zinksulfid und Bariumsulfat eine Verfärbung der UV-Perlen statt, weil die Strahlung ungehindert durch die Folie dringt.

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

Tab.1

## Versuch 2: Lichtschutzfaktor (LSF)

Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

- Gesichtsschmierung ohne Lichtschutzfaktor
- Sonnenschutzprodukte mit verschiedenen Lichtschutzfaktoren

### Materialien:

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

### Durchführung:

1. Das Papier wird großflächig mit einem gelben Textmarker bemalt.
2. Auf je ein Stück PE-Folie (ca. 2 x 3 cm) wird eine kleine Menge normale Gesichtsschmierung verrieben und dann die überschüssige Creme mit einem Taschentuch abgewischt.
3. Dieser Vorgang wird mit weiteren PE-Folien Stücken und Sonnencremes verschiedener Lichtschutzfaktoren wiederholt.



4. Anschließend werden die PE-Folien nebeneinander auf das mit Textmarker bemalte Papier gelegt und mit einer UV-Taschenlampe bestrahlt.

### Beobachtung:

Notieren Sie Ihre Beobachtung zu dem Versuch.

### Auswertung:

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

Die gelbe Farbe des Textmarkers fluoresziert bei Bestrahlung mit der UV-Taschenlampe gelbgrünlich. Bei der Folie mit Sonnencreme mit LSF 30 ist die Fluoreszenz aber nur abgeschwächt wahrzunehmen. Bei der Sonnencreme mit LSF 50 hingegen ist die Fluoreszenz unter der Folie nur noch sehr schwach beobachtbar und die Folie hebt sich als dunkler Schatten vom Hintergrund ab. Mit diesem Versuch gelingt die Beobachtung, dass mit höheren Lichtschutzfaktoren der Sonnenschutzprodukte auch die UV-Absorption steigt. Wird das UV-Licht wie in diesem Fall durch die in der Creme enthaltenen UV-Filter absorbiert, ist keine Anregung und darauffolgende Fluoreszenz der darunter befindlichen Farbe möglich und die Folie erscheint dunkel. Das zeigt wiederum, dass mit höherem Lichtschutzfaktor mehr UV-Licht durch die Creme absorbiert wird, was durch die stärkere Abdunklung der eingecremten Stelle erkennbar ist.

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



Abb.2

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

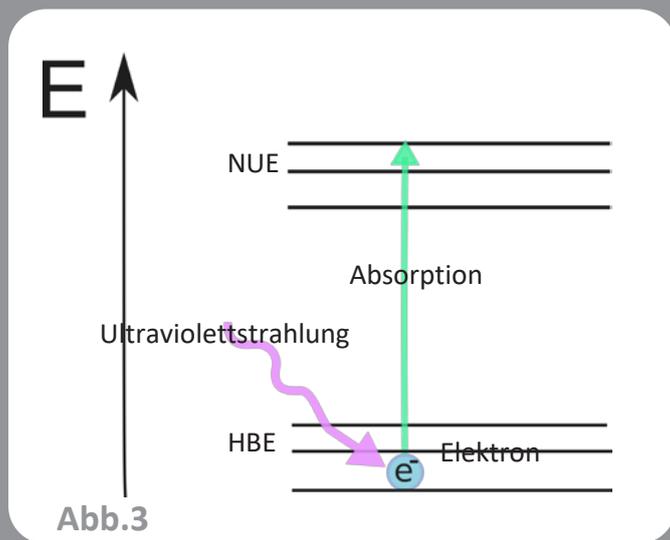
Abb. 3 und 4 zeigen, wie in organischen Molekülen die Umwandlung von UV-Strahlung in Wärmestrahlung erfolgt.



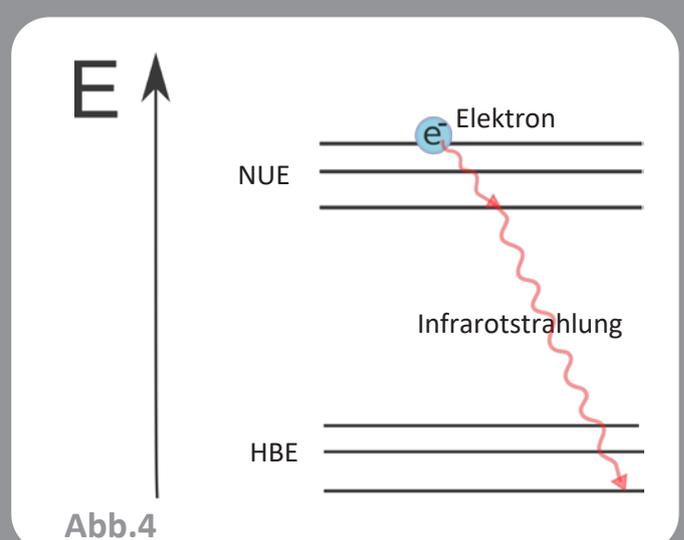
Im ersten Schritt wird die Energie des eintreffenden UV-Lichts durch den UV-Absorber absorbiert. Das sich in der HBE befindliche Elektron wird angeregt und in die NUE angehoben. Es befindet sich im angeregten Zustand. Die Abgabe der absorbierten Energie erfolgt bei der Rückkehr in den Grundzustand. Beim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

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

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



Absorption von UV-Licht und Anregung eines Elektrons/Übergang in den angeregten Zustand



Rückkehr in den Grundzustand unter der Emission von IR-Strahlung

# 3

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

Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

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

### Materialien:

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

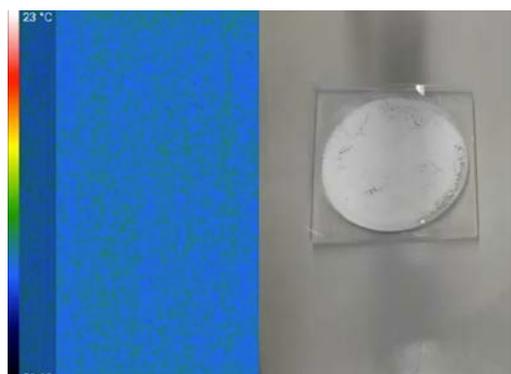


Abb.1

### Aufbau:

1. Geben Sie mit einem Spatel eine gleichmäßige Schicht Titandioxid-Pulver auf das Uhrglas.
2. Geben Sie auch mit einem Spatel auf ein zweites Uhrglas eine gleichmäßige Schicht Sonnencreme.
3. Schließen Sie nun die *Seek Thermal* Wärmebildkamera an ihr mobiles Endgerät an und öffnen Sie die App *Seek Thermal*.

4. Befestigen Sie das mobile Endgerät im Stativ so, dass mit der Wärmebildkamera das Uhrglas im Bild ist. Wählen Sie als Filter Spectra und warten Sie bis sich ein blaues Bild eingestellt hat. Falls sich kein blaues Bild einstellen sollte, richten Sie die Kamera zur Synchronisierung auf die Oberfläche des kalten Wassers, das in einer Schüssel neben dem Uhrglas platziert werden kann.

### Durchführung:

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



### Beobachtung:

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

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

### Auswertung:

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





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



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

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



Abb.2

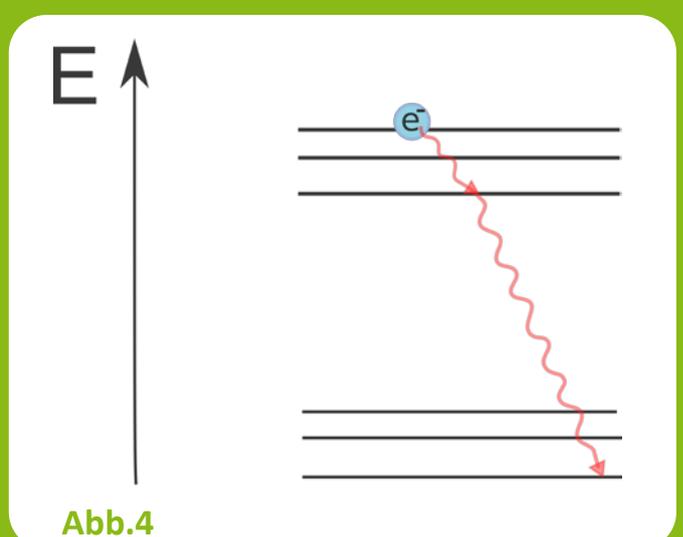
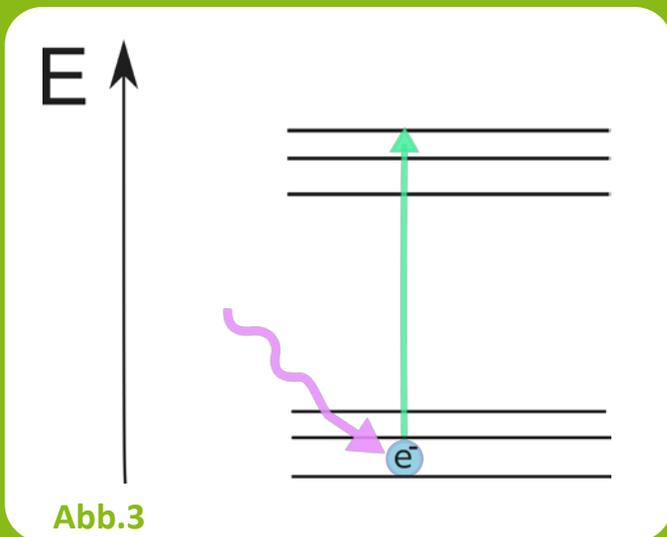


Neben den anorganischen UV-Absorbern wie Titandioxid oder Zinkoxid beinhaltet eine Sonnencreme meistens auch organische UV-Filter in Sonnencremes eingesetzt. Abb. 3 und 4 zeigen, wie in organischen Molekülen die Umwandlung von UV-Strahlung in Wärmestrahlung erfolgt.

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

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

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





# 3

## Absorption von UV-Licht durch Titandioxid Sichtbarmachen mit der Wärmebildkamera

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

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

Materialien:

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

Aufbau:

1. Geben Sie mit einem Spatel eine gleichmäßige Schicht Titandioxid-Pulver auf das Uhrglas.
2. Geben Sie auch mit einem Spatel auf ein zweites Uhrglas eine gleichmäßige Schicht Sonnencreme.
3. Schließen Sie nun die *Seek Thermal* Wärmebildkamera an ihr mobiles Endgerät an und öffnen Sie die App *Seek Thermal*.

4. Befestigen Sie das mobile Endgerät im Stativ so, dass mit der Wärmebildkamera das Uhrglas im Bild ist. Wählen Sie als Filter Spectra und warten Sie bis sich ein blaues Bild eingestellt hat. Falls sich kein blaues Bild einstellen sollte, richten Sie die Kamera zur Synchronisierung auf die Oberfläche des kalten Wassers, das in einer Schüssel neben dem Uhrglas platziert werden kann.

Durchführung:

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

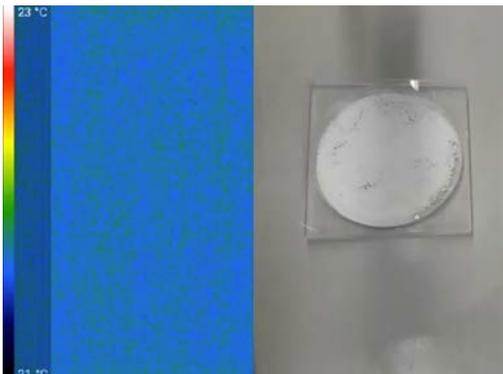


Abb.1



Beobachtung:

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

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

Auswertung:

1. Beschreiben Sie, welche Art von Licht von Titandioxid absorbiert wird.

Titandioxid absorbiert nur Licht aus dem Bereich der ultravioletten Strahlung. Nur die Energie der UV-Strahlung ist ausreichend, um die Bildung von Elektron-Loch-Paaren im Halbleiter zu injizieren.

2. Begründen Sie den Einsatz von Titandioxid als Zusatzstoff in Sonnencreme.

Dadurch, dass Titandioxid dazu in der Lage ist, UV-Strahlung zu absorbieren, kann es als UV-Blocker in Sonnencremes eingesetzt werden. Die Energie der UV-Strahlung wird durch den Zusatzstoff bereits auf der Haut absorbiert, kann somit nicht in die Zellen eindringen und dort zu langfristigen Schädigungen führen.



3. Erklären Sie anhand eines Modells, dass Titandioxid nur UV-Licht, nicht aber farbiges Licht absorbiert.

Das Bändermodell ermöglicht es zu erklären, warum der Halbleiter Titandioxid nur UV-Licht absorbiert. Zwischen Valenzband und Leitungsband eines Halbleiters besteht eine Bandlücke ( $E_g$ ). Damit Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben werden können, muss die eintreffende Energie höher als die der Bandlücke sein:  $E > E_g$ . Da die Bandlücke von Titandioxid 3,2eV beträgt, muss das Licht eine Wellenlänge von unter 385nm haben, damit die Energie für die Überwindung der Bandlücke ausreicht.



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

Mit der Wärmebildkamera kann die für das menschliche Auge unsichtbare IR-Strahlung in einer Thermografie sichtbar gemacht werden. Die Temperaturen auf Flächenoberflächen wird somit sichtbar gemacht. In diesem Fall bei Bestrahlung des Titandioxids mit UV-Licht eine Wärmeentwicklung beobachtbar. Das Titandioxid-Pulver wird zunächst in der Thermografie zunächst in der Farbe der Umgebung dargestellt: Es hat Raumtemperatur. Wird das Pulver mit UV-Licht bestrahlt, lässt sich im auftreffenden Lichtkegel eine deutliche Wärmeentwicklung beobachten. Der Anstieg der Temperatur zeigt die Energieumwandlung, die im Halbleiter Titandioxid stattfindet: Das UV-Licht wird in IR-Strahlung umgewandelt, die wiederum von der Wärmebildkamera beobachtet werden kann.



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

Das menschliche Auge ist in der Lage, mit seinen Rezeptoren in der Netzhaut (Stäbchen und Zapfen) das Licht des sichtbaren Lichtspektrums zu verarbeiten. Das heißt ein Wellenlängenbereich von 400 bis 750nm ist wahrnehmbar. Infrarotstrahlung (Wärmestrahlung) ist für uns unsichtbar. Der Bereich der Infrarotstrahlung liegt bei über 750nm.

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

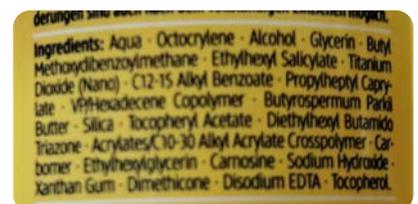


Abb.2



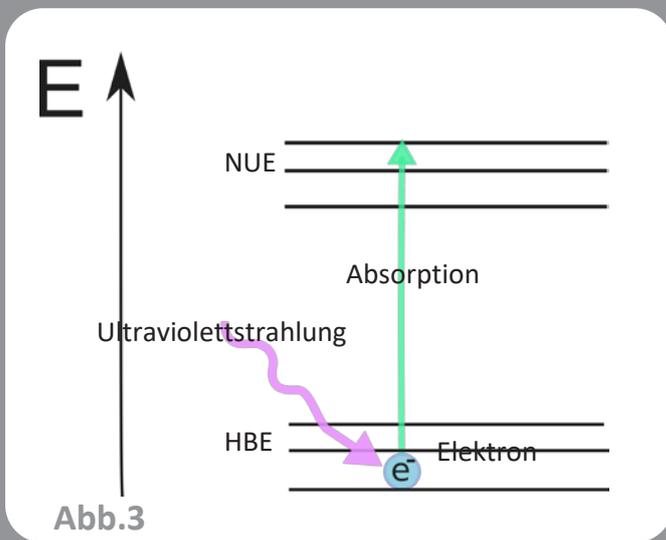
Neben den anorganischen UV-Absorbern wie Titandioxid oder Zinkoxid beinhaltet eine Sonnencreme meistens auch organische UV-Filter in Sonnencremes eingesetzt.

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

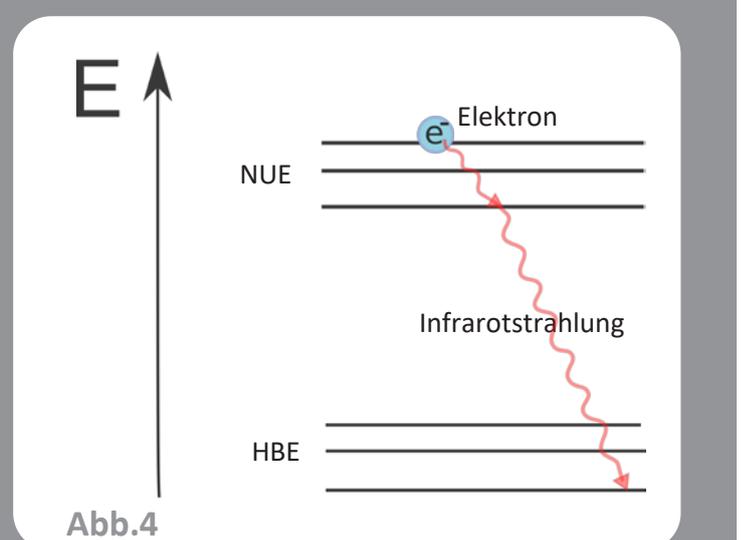
Im ersten Schritt wird die Energie des eintreffenden UV-Lichts durch den UV-Absorber absorbiert. Das sich in der HBE befindliche Elektron wird angeregt und in die NUE angehoben. Es befindet sich im angeregten Zustand. Die Abgabe der absorbierten Energie erfolgt bei der Rückkehr in den Grundzustand. Beim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

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

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



Absorption von UV-Licht und Anregung eines Elektrons/Übergang in den angeregten Zustand



Rückkehr in den Grundzustand unter der Emission von IR-Strahlung



BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL

Baustein 2

**Die**

**photokatalytischen**

**Eigenschaften**

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde



# Baustein 2 – Die photokatalytischen Eigenschaften

Lernschritte der Schüler\*innen:

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

Der zweite Baustein „Die photokatalytischen Eigenschaften“ thematisiert durch ausgewählte Versuche die photokatalytischen Eigenschaften Titandioxids im Anwendungsgebiet der Wasserreinigung. Für dieses Modul sind 4 Schulstunden vorgesehen.



Modul	Inhalte	Inhaltl. Herausforderungen	Versuche und Materialien	Ablauf
1. Die photokatalytischen Eigenschaften	1.1. Photokatalysator 1.1.1. Wasserreinigung	<ul style="list-style-type: none"><li>Halbleiter als Vorwissen</li><li>Entstehung von Radikalen an der Oberfläche</li><li>Oxidative Zersetzung von Farbstoffen</li></ul>	Hintergrundinfo: Titandioxid <ul style="list-style-type: none"><li>Fakultativ: AB Halbleiter/Bändermodell</li></ul> Hintergrundinfo: Absorption, Reflexion  1. UV-Licht auf der photosensibilisierten Photoelektrode <ul style="list-style-type: none"><li>AB: Versuchsanleitung</li></ul> 2. Photokatalyse von organischen Farbstoffen <ul style="list-style-type: none"><li>AB: Versuchsanleitung</li></ul> AB: Photokatalyse	1. Probleme in der Anwendung „Kreidung“ → Bekannt von sensibilisierter Zelle → Bekannt von Ausbleichen von Materialien Hintergrundinfo: Titandioxid Hintergrundinfo: Absorption, Reflexion  2. Versuch: UV-Licht auf der photosensibilisierten Photoelektrode  3. Wie ist es mit Farbstoffen in wässriger Lösung?  4. Versuch: Photokatalyse von organischen Farbstoffen  5. Anwendungsfeld Wasserreinigung Hintergrundinfo: Photokatalyse



# 1

## UV-Licht auf der sensibilisierten Photoelektrode

Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

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

### Materialien:

- 2 UV-Taschenlampen
- 2 Taschenlampen mit weißem Licht

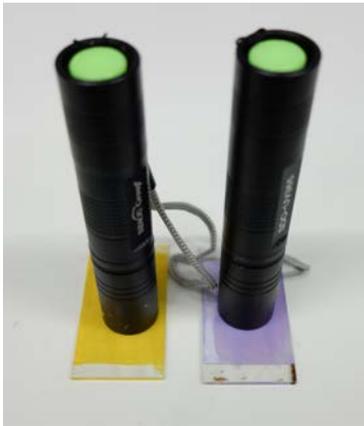


Abb. 1

### Durchführung:

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

### Beobachtung:

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

### Alternative zu den Photoelektroden:

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

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



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

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



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



Abb. 2



#### Zusatzaufgabe

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



# 1 UV-Licht auf der sensibilisierten Photoelektrode

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

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

Materialien:

- 2 UV-Taschenlampen
- 2 Taschenlampen mit weißem Licht

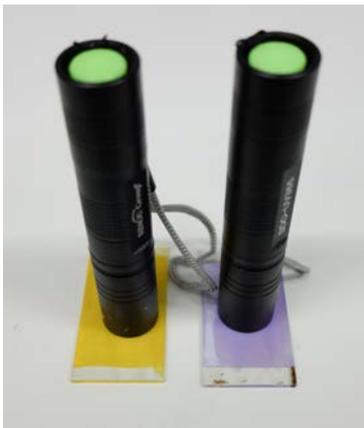


Abb. 1

Durchführung:

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

Beobachtung:

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

Alternative zu den Photoelektroden:

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

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



Auswertung:

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

Bei Titandioxid handelt es sich um einen Halbleiter, in dem durch Zufuhr von Energie Elektron-Loch-Paare entstehen können. Diese Elektron-Loch-Paare können sich frei durch den Kristall bewegen und so an der Oberfläche des Halbleiters gelangen. Da es sich um positive (Löcher) und negative Ladungen (Elektronen) handelt, können möglicherweise Redoxprozesse mit umgebenden Teilchen stattfinden.

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

Informationen zur Photokatalyse finden Sie im Arbeitsblatt „Photokatalyse“

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

Dem Hydroperoxid-Radikal liegt ein Luftsauerstoff-Molekül zugrunde. Dieses entsteht, wenn die Elektronen an der Oberfläche des Titandioxids von einem Sauerstoff-Molekül aufgenommen werden. Ein Sauerstoffatom wird durch das überschüssige Elektron reduziert und das ganze Molekül liegt nun als Radikal vor.

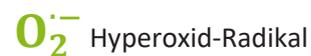


Abb. 2

Die Hydroxyl-Radikale entstehen durch die im Wasser befindlichen Hydroxid-Ionen. Die Ionen geben je ein Elektron an die Löcher ab und werden dabei selbst oxidiert. Es liegt nur ein ungebundenes Elektron am Ion vor, sodass das Hydroxyl-Radikal entsteht.





### Zusatzaufgabe

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

Die Aufgabe dient als Hinführung zum nächsten Versuch.

### **II/3. Irreversible Zersetzung**

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

### **I/3. Hinweis zur Ermittlung der Ausgangsmoleküle**

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

### **I/4. Planung eines weiteren Experiments zur Photokatalyse**

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

**Photokat. II/3**

**Photokat. I/3**

**Photokat. I/4**



# 2 Photokatalyse von organischen Farbstoffen

Sicherheitshinweise:



## Chemikalien:

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

## Materialien:

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

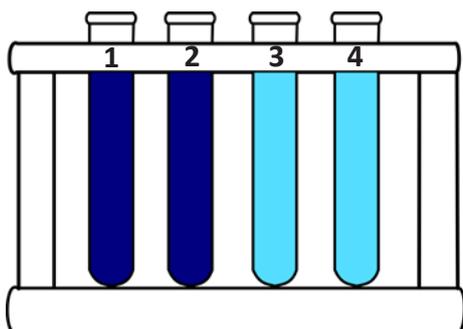


Abb. 1

## Vorbereitung der Proben:

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

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

## Durchführung:

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



**Beobachtung:**

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

Zeichnen Sie den Reagenzglasständer vor und nach der Versuchsdurchführung.

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



### Auswertung:

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

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

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

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

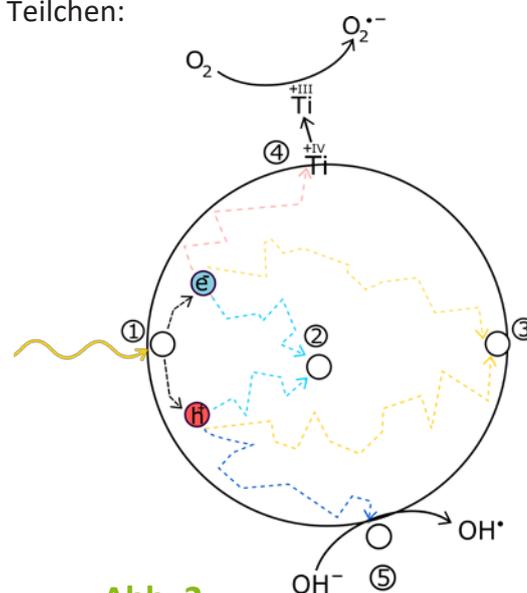


Abb. 2





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

Zusatzaufgabe:



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



# 2 Photokatalyse von organischen Farbstoffen

Sicherheitshinweise:



Chemikalien:

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

Materialien:

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

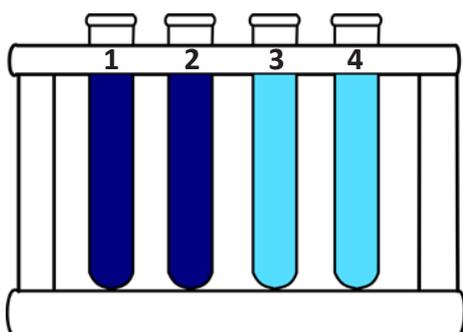


Abb. 1

## Vorbereitung der Proben:

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

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

Durchführung:

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



Beobachtung:

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

Zeichnen Sie den Reagenzglasständer vor und nach der Versuchsdurchführung.

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



Auswertung:

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

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

Bei Bestrahlung mit UV-Licht entstehen im Titandioxid Elektron-Loch-Paare. Diese Ladungen können unabhängig voneinander durch den Kristall wandern und so zur Oberfläche des Kristalls gelangen. Dort reduzieren die Elektronen in der Umgebung befindliche Teilchen, wohingegen Löcher diese oxidieren. Es entstehen Radikale wie das Hydroxyd- oder Hydroperoxyl-Radikal, die hochreaktiv sind und wiederum andere Umgebungsmoleküle radikalisch angreifen.

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

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

Schritt 1 – Bildung von Elektron-Loch-Paaren

Durch die Bestrahlung mit UV-Licht bilden sich im Titandioxid-Korn durch Absorption von Lichtenergie Elektron-Loch-Paare.

Schritt 2 + 3 – Rekombination

Da die Ladungen sich unabhängig voneinander durch den Kristall bewegen können, können sie

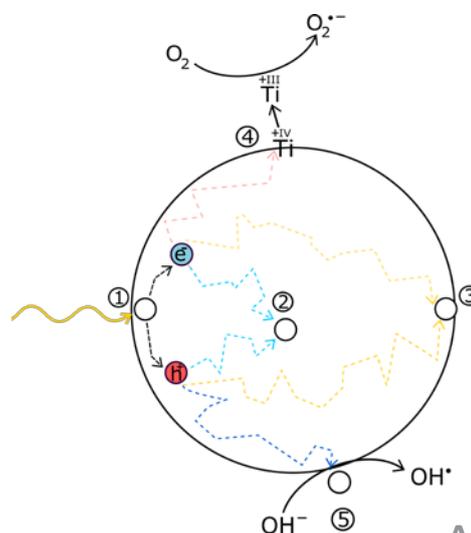


Abb. 2



sich an verschiedenen Stellen im Titandioxid-Korn wieder ausgleichen (rekombinieren).

#### Schritt 4 – Oxidation

Gelangt ein Loch an die Oberfläche des Titandioxid-Korns, kann es durch einen umgebenden Elektronendonator „gestopft“ werden. Durch die Abgabe von Elektronen wird das Teilchen oxidiert wie in der Abbildung Hydroxid-Ionen zu Hydroxyl-Radikalen.

#### Schritt 5 – Reduktion

Gelangt wiederum ein Elektron an die Oberfläche des Titandioxid-Korns, kann es umliegende Teilchen reduzieren. In diesem Fall agiert ein Sauerstoff-Molekül als Elektronenakzeptor und wird zu einem Hydroperoxid-Radikal reduziert.



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

Die Schülerinnen und Schüler sollten an dieser Stelle ihre Antwort in einem Fließtext verfassen. An dieser Stelle sollen die Vor- und Nachteile zur besseren Übersichtlichkeit in einer Tabelle dargestellt werden.

#### **Vorteile**

#### **Nachteile**

Titandioxid ist kostengünstig, ein Massenprodukt und kein Gefahrstoff.	Titandioxid muss als Nanopartikel eingesetzt werden, sodass die Entfernung der Kleinstpartikel aufwendig ist.
Titandioxid agiert als Katalysator und liegt nach den Reaktionen wieder regeneriert vor, sodass er immer wieder eingesetzt werden kann.	Nicht das sichtbare Licht reicht für die Photokatalyse aus, sondern es muss immer mit UV-Licht bestrahlt werden. Für eine hohe Intensität ist eine künstliche Lichtquelle und somit Stromverbrauch notwendig.
Ohne hohen energetischen Aufwand lassen sich organische Schadstoffe in ungefährliche kleine Schadstoffe zersetzen.	Die Photokatalyse findet erst einmal nicht selektiv statt, sodass alle Umgebungsmoleküle durch die Radikale angegriffen werden können und möglicherweise wichtige Moleküle oder Mikroorganismen zerstören.
Die photokatalytischen Eigenschaften führen nicht nur zu einem Abbau von Schadstoffen, sondern auch zu einer Sterilisation durch die Zerstörung durch Mikroorganismen.	
Bei der Photokatalyse mit Titandioxid entstehen keine unerwünschten chemischen Nebenprodukte und müssen auch keine weiteren Chemikalien eingesetzt werden, die dann wiederum aus dem Abwasser entfernt werden müssen.	



Zusatzaufgabe:



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

Die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid führen bei Kontakt mit UV-Licht zur Bildung von Radikalen. Entstehen diese Radikale auf der Epidermis (der äußeren Hautschicht), greifen diese ebenso die Zellstrukturen der Haut an. Das kann zu Hautreizungen oder Ausschlag bis hin zu langfristigen Schäden der Haut führen. Aus diesem Grund wird Titandioxid, wenn es in Kosmetikartikeln als Inhaltsstoff verwendet wird, mit einer anorganischen Schutzschicht (Silicium- oder Aluminiumverbindungen) versehen. Diese unterdrückt die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid.

## Photokatalyse

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



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

### Prozesse der Photokatalyse an einem Titandioxid-Partikel

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

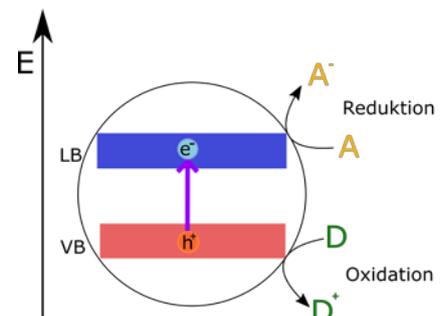


Abb.1

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

### Photokatalyse in der Anwendung

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



BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL

Baustein 3

# Reflexion von sichtbarem Licht

Diana Zeller/ Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde



# Baustein 3 – Reflexion von sichtbarem Licht

Lernschritte der Schüler\*innen:

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

Im dritten Baustein „Reflexion von sichtbarem Licht“ steht Titandioxid mit seiner Anwendung als Weißpigment im Mittelpunkt. Für dieses Modul sind insgesamt 4 Schulstunden vorgesehen, wobei der Nachweis der Titankationen 30-40 Minuten benötigt.



Modul	Inhalte	Inhaltl. Herausforderungen	Versuche und Materialien	Ablauf
<b>1. Reflexion von sichtbarem Licht</b>	1.1. Weißpigment 1.1.1. Farbe, Lacke & andere Verwendungen	<ul style="list-style-type: none"><li>• Reflexion und Absorption von Lichtenergie</li></ul>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Titandioxid – ein Weißpigment<ul style="list-style-type: none"><li>• AB: Versuchsanleitung</li></ul></li><li>2. Nachweis von Titan-Kationen<ul style="list-style-type: none"><li>• AB: Versuchsanleitung</li><li>• Hintergrundinfo: Titandioxid</li><li>• Hintergrundinfo: Absorption, Reflexion</li></ul></li><li>3. Aufhell- und Deckvermögen<ul style="list-style-type: none"><li>• AB: Versuchsanleitung</li></ul></li><li>4. Herstellung von Deckweiß<ul style="list-style-type: none"><li>• AB: Versuchsanleitung</li><li>• fakultativ: Hintergrundinfo: Die Größe macht's</li></ul></li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Was ist der Unterschied zwischen Pigmenten und Farbstoffen?</li><li>2. Versuch: Titandioxid ein Weißpigment</li><li>3. Sammeln: Welche Alltagsgegenstände enthalten Pigmente?</li><li>4. Versuch: Nachweis von Titan-Kationen</li><li>5. Hintergrundinfo: Titandioxid; Absorption, Reflexion → Überleitung zum nächsten Versuch: Was macht Titandioxid zu einem erfolgreichen Massenprodukt?</li><li>6. Versuch: Aufhell- und Deckvermögen</li><li>7. Versuch: Herstellung von Deckweiß → Erweiterung um Titandioxid als Nanopartikel</li></ol>



# 1

## Titandioxid – ein Weißpigment

Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

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

### Materialien:

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

### Durchführung

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

### Beobachtung

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

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



### Auswertung:

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



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

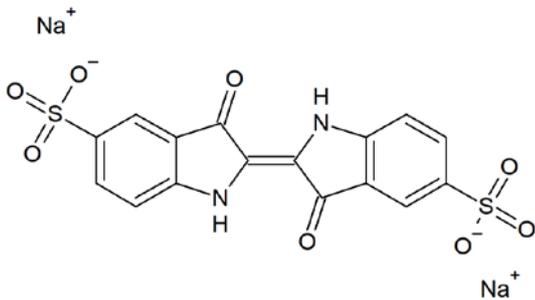


Abb.1 Indigocarmin

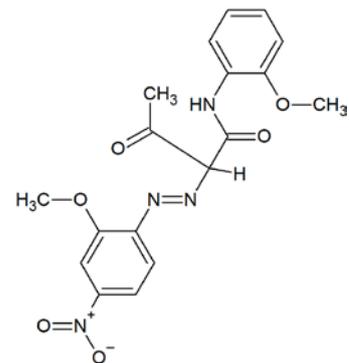


Abb.2 Brilliantgelb



# 1

## Titandioxid – ein Weißpigment

Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

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

### Materialien:

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

### Durchführung

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

### Beobachtung

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

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

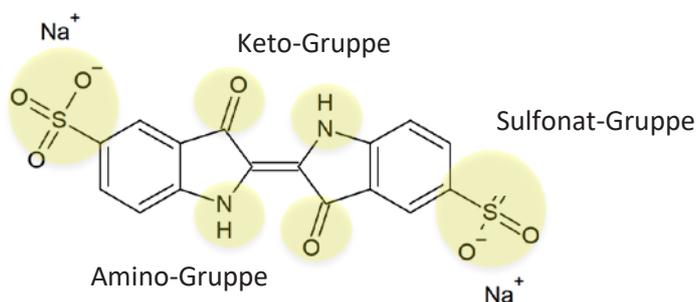
Auswertung:

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

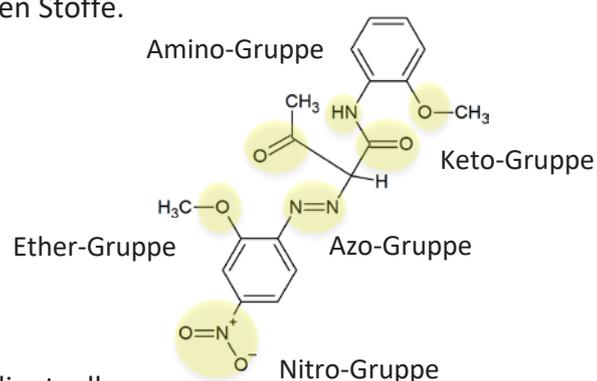
Wie im Experiment festgestellt werden konnte, sind Farbstoffe im Wasser löslich. Im Kontakt mit dem polaren Lösemittel gehen Sie sofort in Lösung über. Nach dem Schütteln liegt ein homogenes Gemisch vor. Pigmente sind Farbmittel mit einem hohen Zerteilungsgrad, die wasserunlöslich sind. Das Experiment zeigt, dass die Pigmente bei Zugabe in Wasser in der Flüssigkeit absinken, ohne in Lösung überzugehen. Auch nach dem Schütteln sinken die Teilchen wieder im Reagenzglas ab.



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



**Abb.1** Indigocarmin



**Abb.2** Brilliantgelb

Bei Indigocarmin handelt es sich aufgrund seiner Molekülstruktur um einen Farbstoff. Das Indigocarmin ist ein Dinatriumsalz, das an den Sulfo-Gruppen zwei negative Ladungen am Molekül aufweist. Durch die negativen Ladungen kann das Molekül durch polare Lösungsmittel in Lösung gebracht werden. Zu den Natrium-Ionen und dem Indigocarmin-Molekülion können sich Ionen-Dipol-Bindungen zu den Wasser-Molekülen aufgebaut werden. Bei Brilliantgelb handelt es sich wiederum um ein Pigment. Das Molekül besitzt eine Nitro-Gruppe mit positiver und eine negative Ladung, sodass die funktionelle Gruppe insgesamt neutral ist. Es können deshalb keinen Ionen-Dipol-Bindungen aufgebaut werden. Des Weiteren liegen zwar polare Gruppen (Keto-Gruppen) vor, die zu Wasser-Molekülen Wasserstoffbrücken aufbauen könnten. Sie sind allerdings sterisch gehindert und wechselwirken deshalb schwächer mit Wasser-Molekülen. Aufgrund der genannten Strukturmerkmale ist das Molekül nicht in Wasser löslich.



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

Da Pigmente unlöslich sind und auch in sich auch in unpolaren Lösungsmitteln nicht lösen lassen, muss das Pigment in ein Anwendungsmedium überführt werden beispielsweise in Bindemittel wie Öle oder Kunststoffe.

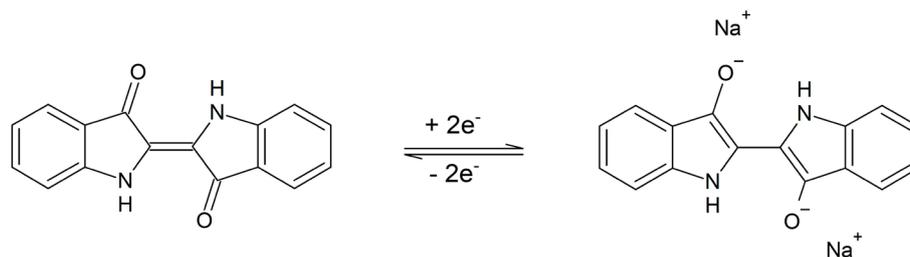
Beispiele:

- Tempera: Öl, Ei und Wasser
- Gummi Arabicum: Gummi Arabicum und Wasser
- Lack: durchsichtiger Nagellack



Zusatzaufgabe:

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



**Abb.3** Indigo und Leukoindigo

Das Indigo-Molekül ist nicht in Wasser löslich, aufgrund der vier vorliegenden funktionellen Gruppen. Bei der Keto-Gruppe und der Amino-Gruppe handelt es sich um polare funktionelle Gruppen. Das Wasserstoffatom an der Amino-Gruppe ist aufgrund der niedrigeren Elektronegativität im Vergleich zum Stickstoffatom partiell positiv geladen. Der Sauerstoff mit einer höheren Elektronegativität als das Kohlenstoffatom ist dagegen partiell negativ geladen. Aus diesem Grund können sich zwischen der Amino-Gruppe und der Keto-Gruppe intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden, die verhindern, dass intermolekulare Wasserstoffbrücken zu umgebenden Wasser-Molekülen aufgebaut werden können.



# 2

## Nachweis von Titankationen

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

### Sicherheitshinweise:



#### Chemikalien:

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

#### Materialien:

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

### Durchführung: Extraktion der mineralischen Anteile

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

### Durchführung: Nachweis für Titan-Kationen

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



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

### Beobachtung

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

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

### Auswertung:

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



2. Titandioxid ist unlöslich in Säuren und Basen, sodass ein saurer Aufschluss erfolgen muss, um das schwerlösliche Titandioxid in eine wasserlösliche Verbindung zu überführen. Der saure Aufschluss erfolgt mit dem Kaliumhydrogensulfat. Der Nachweis kann dann mit dem Wasserstoffperoxid erfolgen, wobei eine farbige Titanperoxoverbindung entsteht.

Beschreiben Sie, an welcher Stelle des Versuchs die beiden Schritte, der saure Aufschluss und der Nachweis erfolgen und abgeschlossen sind.

3. In einigen Alltagsprodukten ist Titandioxid aufgrund seiner Stoffeigenschaften als Inhaltsstoff zu finden. Recherchieren Sie Alltagsprodukte, in denen Titandioxid-Partikel enthalten sind und welche Stoffeigenschaften für den jeweiligen Einsatz genutzt werden.



## 2 Nachweis von Titankationen

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

Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

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

### Materialien:

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

### Durchführung: Extraktion der mineralischen Anteile

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

### Durchführung: Nachweis für Titan-Kationen

1. Setzen Sie erst eine Blindprobe an: Geben Sie zu 0,1g Titandioxid 1 g Kaliumhydrogensulfat in einem Porzellantiegel.
2. Erhitzen Sie im Abzug solange, bis eine klare Schmelze entsteht und Gas aufsteigt.



3. Geben Sie nach dem Erkalten der Schmelze 2mL verdünnte Schwefelsäure-Lösung hinzu und kochen Sie im Abzug das Gemisch kurz auf, bis sich der Feststoff löst.
4. Geben Sie dann einen Tropfen Wasserstoffperoxid-Lösung zu. Notieren Sie Ihre Beobachtung.
5. Wiederholen Sie anschließend Schritt 1-4 mit 0,1g Ihrer eigenen Probe.

### Beobachtung

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

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

### Auswertung:

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

In Sonnencremes sind neben den mineralischen Anteilen zahlreiche organische Inhaltsstoffe enthalten, die durch das Erhitzen zersetzt werden. Der schwarze Feststoff lässt darauf zurückschließen, dass die Organik zu Kohlenstoffresten umgesetzt wurden. Beim weiteren Erhitzen können die Kohlenstoffreste schließlich zu Kohlenstoffdioxid bei einer vollständigen Verbrennung mit Luftsauerstoff umgesetzt werden. Bei einer unvollständigen Verbrennung wiederum entstehen auch Kohlenstoffmonoxid-Gase und Kohlenstoff, der als Asche dann entnommen wird.



2. Titandioxid ist unlöslich in Säuren und Basen, sodass ein saurer Aufschluss erfolgen muss, um das schwerlösliche Titandioxid in eine wasserlösliche Verbindung zu überführen. Der saure Aufschluss erfolgt mit dem Kaliumhydrogensulfat. Der Nachweis kann dann mit dem Wasserstoffperoxid erfolgen, wobei eine farbige Titanperoxoverbindung entsteht.

Beschreiben Sie, an welcher Stelle des Versuchs die beiden Schritte, der saure Aufschluss und der Nachweis erfolgen und abgeschlossen sind.

Der saure Aufschluss des Titandioxids erfolgt bei der Zugabe von Kaliumhydrogencarbonat und dem anschließenden starken Erhitzen des Gemischs. Es wird deshalb auch so lange erhitzt, bis die Feststoffe vollständig geschmolzen sind und ein Gas entweicht. Der eigentliche Nachweis der Titan-Kationen erfolgt dann bei Zugabe des Wasserstoffperoxids. Mit der Lösung bildet sich sofort ein gelber Stoff.

3. In einigen Alltagsprodukten ist Titandioxid aufgrund seiner Stoffeigenschaften als Inhaltsstoff zu finden. Recherchieren Sie Alltagsprodukte, in denen Titandioxid-Partikel enthalten sind und welche Stoffeigenschaften für den jeweiligen Einsatz genutzt werden.

Für die Verwendung von Titandioxid gibt es zahlreiche Beispiele im Alltag der Schüler\*innen. Als Zusatzstoff E171 wird das Weißpigment Titandioxid in Lebensmitteln gekennzeichnet: So enthalten Kaugummis oder Tabletten häufig Titandioxid als weißfärbendes Pigment in der Umhüllung. Auch wird Titandioxid als Edelschimmel von günstigen Salamis eingesetzt. In Kosmetika ist Titandioxid als Inhaltsstoff unter CI 77891 zu finden. In Sonnencremes dient Titandioxid als UV-Blocker und schützt vor UVB-Strahlung. Als Inhaltsstoff in anderen Kosmetika ist er nicht nur als UV-Blocker oder Weißpigment zu finden, sondern auch da er mit seinen photokatalytischen Eigenschaften das Produkt zusätzlich sterilisiert. Insgesamt ist aber der Einsatz von Titandioxid als Weißpigment wie Wandfarbe der häufigste.

An dieser Stelle könnten Sie den Informationstext „Titandioxid“ mit den Schüler\*innen besprechen.



# 3

## Aufhell- und Deckvermögen

Sicherheitshinweise:



### Versuch 3.1: Deckvermögen

#### Chemikalien:

- Titandioxid, Weißpigment,  $\text{TiO}_2$  (s)
- Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$  (s)
- Zinkoxid,  $\text{ZnO}$  (s)
- Zinksulfid,  $\text{ZnS}$  (s)
- Kreidestaub
- Leinöl

#### Materialien:

- Schwarzer Karton
- Fünf kleine Petrischale oder Uhrgläser
- Spatel
- Pinsel

#### Durchführung

1. Wiegen Sie von den verschiedenen weißen Pigmenten je 0,4g in eine kleine Petrischale oder Uhrglas ab.
2. Geben Sie zu jeder Probe 1mL Leinöl und verrühren Sie diese mit einem Spatel.
3. Tragen Sie mit einem Pinsel die angerührten Farben untereinander auf einem schwarzen Karton auf.

#### Beobachtung

Vergleichen Sie die verschiedenen Proben und machen Sie sich Notizen. Ihre Beobachtung kann durch Fotos ergänzt werden.



Abb. 1



## Versuch 3.2: Aufhellvermögen

### Chemikalien:

- Proben aus 3.1: Titandioxid,  $\text{TiO}_2$  (s), Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$  (s), Zinkoxid,  $\text{ZnO}$  (s), Zinksulfid,  $\text{ZnS}$  (s), Kreidestaub
- Leinöl
- Farbige Pigmente: Ultramarinblau, Eisenoxidrot, Kobaltblau etc.

### Materialien:

- Weißer Karton
- Fünf kleine Petrischalen oder Uhrgläser
- Spatel
- Pinsel

### Durchführung

1. Zu den Proben aus 3.1. werden jeweils eine Spatelspitze eines anorganischen oder organischen Pigments gegeben und mit dem Spatel verrührt.
2. Tragen Sie mit einem Pinsel die angerührten Farben untereinander auf einem weißen Karton auf.
3. Fertigen Sie mit einer Spatelspitze des verwendeten farbigen Pigments und einem Tropfen Leinöl eine Referenzprobe an. Tragen Sie diese auch auf den Karton auf.

### Beobachtung

Vergleichen Sie die verschiedenen aufgehellten Proben mit der Kontrollgruppe und machen Sie sich Notizen. Ihre Beobachtung kann durch Fotos ergänzt werden.

**Entsorgung:** Die gemischten Farben können mit Wasser und Seife abgespült werden. Die Kartonstücke können mitgenommen oder entsorgt werden.



### Auswertung:

1. Die Brechzahl eines Pigments oder auch Brechungsindex ist eine optische Materialeigenschaft. An der Grenzfläche zweier Medien unterschiedlicher Brechzahlen wird Licht gebrochen und reflektiert. Dabei nennt man das Medium mit der höheren Brechzahl das optisch dichtere. Die Brechzahlen der verwendeten Pigmente sind in der Tabelle enthalten.

Erklären Sie mithilfe der Tabelle Ihre Ergebnisse aus Versuch 3.1.

Weißpigment	Formel	Colour Index Name	Brechzahl
Titandioxid	TiO <sub>2</sub>	Pigment White 6	2,6-2,7
Zinkoxid	ZnO	Pigment White 4	2,0-2,1
Zinksulfid	ZnS	Pigment White 7	2,37
Bariumsulfat	BaSO <sub>4</sub>	Pigment White 21	1,64
Kreidestaub			1,55



2. Die Farbigkeit eines Stoffs ist in der Absorption von elektromagnetischen Lichtwellenlängen begründet. Erklären Sie, weshalb Weißpigmente vom menschlichen Auge als weiß wahrgenommen werden.



3. Erklären Sie aufgrund der Versuchsbeobachtungen, warum Titandioxid als Weißpigment unter allen Weißpigmenten den größten industriellen Markt bedient.



Zusatzaufgabe:

Informieren Sie sich, wie Titandioxid-Pigmente hergestellt werden. Begründen Sie, für welche der beiden Herstellungsverfahren Sie sich entscheiden würden, indem Sie Vor- und Nachteile diskutieren.



# 3

## Aufhell- und Deckvermögen

Sicherheitshinweise:



### Versuch 3.1: Deckvermögen

#### Chemikalien:

- Titandioxid, Weißpigment,  $\text{TiO}_2$  (s)
- Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$  (s)
- Zinkoxid,  $\text{ZnO}$  (s)
- Zinksulfid,  $\text{ZnS}$  (s)
- Kreidestaub
- Leinöl

#### Materialien:

- Schwarzer Karton
- Fünf kleine Petrischale oder Uhrgläser
- Spatel
- Pinsel

#### Durchführung

1. Wiegen Sie von den verschiedenen weißen Pigmenten je 0,4g in eine kleine Petrischale oder Uhrglas ab.
2. Geben Sie zu jeder Probe 1mL Leinöl und verrühren Sie diese mit einem Spatel.
3. Tragen Sie mit einem Pinsel die angerührten Farben untereinander auf einem schwarzen Karton auf.

#### Beobachtung

Vergleichen Sie die verschiedenen Proben und machen Sie sich Notizen. Ihre Beobachtung kann durch Fotos ergänzt werden.



Abb. 1



## Versuch 3.2: Aufhellvermögen

### Chemikalien:

- Proben aus 3.1: Titandioxid,  $\text{TiO}_2$  (s), Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$  (s), Zinkoxid,  $\text{ZnO}$  (s), Zinksulfid,  $\text{ZnS}$  (s), Kreidestaub
- Leinöl
- Farbige Pigmente: Ultramarinblau, Eisenoxidrot, Kobaltblau etc.

### Materialien:

- Weißer Karton
- Fünf kleine Petrischalen oder Uhrgläser
- Spatel
- Pinsel

### Durchführung

1. Zu den Proben aus 3.1. werden jeweils eine Spatelspitze eines anorganischen oder organischen Pigments gegeben und mit dem Spatel verrührt.
2. Tragen Sie mit einem Pinsel die angerührten Farben untereinander auf einem weißen Karton auf.
3. Fertigen Sie mit einer Spatelspitze des verwendeten Pigments und einem Tropfen Leinöl eine Referenzprobe an. Tragen Sie diese auch auf den Karton auf.

### Beobachtung

Vergleichen Sie die verschiedenen aufgehellten Proben mit der Kontrollgruppe und machen Sie sich Notizen. Ihre Beobachtung kann durch Fotos ergänzt werden.

**Entsorgung:** Die gemischten Farben können mit Wasser und Seife abgespült werden. Die Kartonstücke können mitgenommen oder entsorgt werden.



Auswertung:

1. Die Brechzahl eines Pigments oder auch Brechungsindex ist eine optische Materialeigenschaft. An der Grenzfläche zweier Medien unterschiedlicher Brechzahlen wird Licht gebrochen und reflektiert. Dabei nennt man das Medium mit der höheren Brechzahl das optisch dichtere. Die Brechzahlen der verwendeten Pigmente sind in der Tabelle enthalten.

Erklären Sie mithilfe der Tabelle Ihre Ergebnisse aus Versuch 3.1.

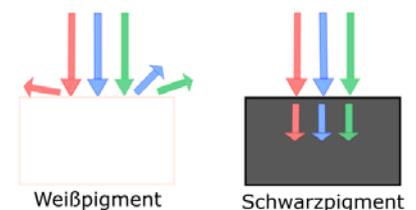
Weißpigment	Formel	Colour Index Name	Brechzahl
Titandioxid	TiO <sub>2</sub>	Pigment White 6	2,6-2,7
Zinkoxid	ZnO	Pigment White 4	2,0-2,1
Zinksulfid	ZnS	Pigment White 7	2,37
Bariumsulfat	BaSO <sub>4</sub>	Pigment White 21	1,64
Kreidestaub			1,55

Während Titandioxid die höchste Brechzahl der genannten Weißpigmente aufweist, besitzt Kreidestaub die niedrigste Brechzahl. Diese Tendenz deckt sich auch mit den Beobachtungen aus Versuch 3.1. Die angerührten Farben mit Kreidestaub oder Bariumsulfat besaßen kaum Deckkraft, sodass der schwarze Karton die Farbe in der Aufsicht grau erscheinen lässt. Bei Zinksulfid oder Titandioxid war in der Aufsicht der schwarze Karton nicht sichtbar. Die Deckkraft der beiden Weißpigmente ist somit so hoch, dass auch schwarz abgedeckt werden kann.



2. Die Farbigeit eines Stoffs ist in der Absorption von elektromagnetischen Lichtwellenlängen begründet. Erklären Sie, weshalb Weißpigmente vom menschlichen Auge als weiß wahrgenommen werden.

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





3. Erklären Sie aufgrund der Versuchsbeobachtungen, warum Titandioxid als Weißpigment unter allen Weißpigmenten den größten industriellen Markt bedient.

Nicht alle anorganischen oder organischen Pigmente besitzen eine hohe Brechzahl und haben somit die Fähigkeit, Licht zu streuen: Sie erscheinen in der Durchsicht farbig, aber in der Aufsicht sehr dunkel. Das heißt Titandioxid besitzt ein hohes Deckvermögen, sodass die Deckkraft anderer Pigmente durch die Zugabe von Titandioxid auch verstärkt werden kann. Neben der Eigenschaft einfallendes Licht stark zu streuen, reflektiert der Stoff Titandioxid sichtbares Licht beinahe vollständig. Das heißt, Titandioxid besitzt auch ein großes Aufhellvermögen. So kann es als Weißpigment anderen Pigmenten untergemischt werden, damit die Farbe aufgehellt wird. Die hohe Deckkraft sorgt dafür, dass die Farbe ihre Leuchtkraft nicht verliert.

Zusatzaufgabe:



Informieren Sie sich, wie Titandioxid-Pigmente hergestellt werden. Begründen Sie, für welche der beiden Herstellungsverfahren Sie sich entscheiden würden, indem Sie Vor- und Nachteile diskutieren.

Für die Herstellung von Titandioxid-Pigmenten gibt es zwei Herstellungsverfahren (der Sulfatprozess oder der Chloridprozess), die in der Industrie gleichberechtigt eingesetzt werden. Der Chloridprozess besitzt den Vorteil, dass das eingesetzte Chlor wieder in den Prozess zurückgeführt werden kann. Vergleicht man die Strom- und Brennstoffbilanz sowie die Schadstoffemissionen der beiden Produktionsverfahren miteinander, zeigt sich, dass das Sulfatverfahren die siebenfache Energie benötigt und auch die fünffache Menge an Schadstoffen produziert werden. Ein Nachteil des Chloridverfahrens ist allerdings, dass Titandioxid nur in der Rutil-Modifikation hergestellt werden kann und nicht in der auch für die Industrie wichtigen Anatas-Modifikation. Ein weiterer Nachteil ist die beschränkte Lebensdauer der Reaktionsöfen sich auf maximal ein Jahr. Meist werden sie bereits nach drei Monaten erneuert.

Beim Sulfatprozess wiederum fällt als Abfallprodukt Dünnsäure an. Durch das Aufschließen des Erzes müssen große Mengen Schwefelsäure eingesetzt werden, deren Rückstände in Form der Dünnsäure zusätzlich mit Schwermetallsalzen wie Chrom- oder Bleisalzen verunreinigt ist. Seit den 1990er Jahren sind die Hersteller von Titandioxidpigmenten gesetzlich dazu verpflichtet die Dünnsäure aufzubereiten, sodass sie wieder zurück in den Kreislauf und zum Aufschluss des Titandioxid-Erzes verwandt werden kann. Der Nachteil ist, dass der Sulfatprozess aus ökonomischer und ökologischer Sicht dadurch unrentabel wird. Ein Vorteil ist allerdings, dass im Sulfatprozess durch Beeinflussung der Reaktionsbedingungen die Rutil- und die Anatas-Modifikation hergestellt werden kann. So bedient der Sulfatprozess die wachsenden Anwendungsgebiete der Anatas-Titandioxidpartikel.



# 4

## Herstellung von Deckweiß

Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

- Gummi arabicum, Pulver oder bereits gebrauchsfertige Lösung
- Dest. Wasser, H<sub>2</sub>O (l)
- Titandioxid, Weißpigment (Rutil), TiO<sub>2</sub> (s)

### Materialien:

- Becherglas, 150mL
- Glasstab
- Petrischale
- Spatel
- Schwarzer Karton
- Pinsel

### Herstellung der Gummi arabicum-Lösung

Gummi arabicum kann als Lösung bereits gebrauchsfertig gekauft werden.

Für die Herstellung einer Gummi arabicum-Lösung werden 20g Gummi arabicum in 50mL destilliertem Wasser gelöst. Rühren Sie die Mischung gut durch und lassen Sie den Ansatz für mindestens 4 Stunden stehen. Es sollte eine dickflüssige, braun-klare Lösung entstanden sein.

### Durchführung

1. Vermischen Sie in einer Petrischale mit einem Spatel 5g Gummi arabicum-Lösung mit 4g Titandioxid Weißpigment. Es sollte ein pastoses und streichfähiges Gemisch entstehen.
2. Tragen Sie mit einem Pinsel die beiden selbsthergestellten weißen Farben auf einen schwarzen Karton homogen auf.
3. Beobachten Sie die Deckkraft der Farbe bei Tages- und Raumlicht.
4. Versuchen Sie mit Ihrer Deckweiß eine Bleistift- oder Kugelschreiberzeichnung zu überdecken.

### Beobachtung

**Entsorgung:** Reinigen Sie die Arbeitsgeräte direkt nach Gebrauch mit Wasser bzw. Wasser und Seife. Sie können das Deckweiß nach Gebrauch in einem Schraubgefäß verschließen und trocken lagern.



# 4

## Herstellung von Deckweiß

Sicherheitshinweise:



### Chemikalien:

- Gummi arabicum, Pulver oder bereits gebrauchsfertige Lösung
- Dest. Wasser, H<sub>2</sub>O (l)
- Titandioxid, Weißpigment (Rutil), TiO<sub>2</sub> (s)

### Materialien:

- Becherglas, 150mL
- Glasstab
- Petrischale
- Spatel
- Schwarzer Karton
- Pinsel

### Herstellung der Gummi arabicum-Lösung

Gummi arabicum kann als Lösung bereits gebrauchsfertig gekauft werden.

Für die Herstellung einer Gummi arabicum-Lösung werden 20g Gummi arabicum in 50mL destilliertem Wasser gelöst. Rühren Sie die Mischung gut durch und lassen Sie den Ansatz für mindestens 4 Stunden stehen. Es sollte eine dickflüssige, braun-klare Lösung entstanden sein.

### Durchführung

1. Vermischen Sie in einer Petrischale mit einem Spatel 5g Gummi arabicum-Lösung mit 4g Titandioxid Weißpigment. Es sollte ein pastoses und streichfähiges Gemisch entstehen.
2. Tragen Sie mit einem Pinsel die beiden selbsthergestellten weißen Farben auf einen schwarzen Karton homogen auf.
3. Beobachten Sie die Deckkraft der Farbe bei Tages- und Raumlicht.
4. Versuchen Sie mit Ihrer Deckweiß eine Bleistift- oder Kugelschreiberzeichnung zu überdecken.

Hinweise an Lehrkräfte: Wenn Sie in Ihrer Unterrichtseinheit auf die Eigenschaften von Nanomaterialien eingehen möchten, kann der Versuch dafür erweitert werden. Der erste Schritt wird mit 1,5g nanoskaligem Titandioxid (P25) wiederholt. Die beiden Deckweiß-Farben können dann in ihrer Deckkraft auf schwarzen Karton verglichen werden. Da die Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Primärpartikelgröße von unter 21nm kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts sind und kein sichtbares Licht reflektieren können, sind sie für das menschliche Auge transparent. Ergänzend kann das AB Die Größe macht's als Infomaterial dienen.

### Beobachtung

**Entsorgung:** Reinigen Sie die Arbeitsgeräte direkt nach Gebrauch mit Wasser bzw. Wasser und Seife. Sie können das Deckweiß nach Gebrauch in einem Schraubgefäß verschließen und trocken lagern.