

# Photokatalyse – Reif für den Schulunterricht

M. W. Tausch

Wenn der Schulunterricht ein Katalysator für die Akzeptanz und Weiterentwicklung nachhaltiger Verfahren durch die Generation unserer Schuljugend sein soll, dann gehören Photoprozesse ganz allgemein und Photokatalyse speziell in die Lehre der Naturwissenschaften, auch in den Chemieunterricht.

## 1 Katalyse und Photokatalyse – Begriffe im Wandel

Der Frage, wie sich Photokatalyse allgemein definieren lässt, wurde in dieser Zeitschrift bereits im Jahr 1989 nachgegangen [1]. Seither hat sich auf dem Gebiet der Photokatalyse in der Forschung und in der Anwendung sehr viel getan, nicht aber in der Beantwortung dieser Frage. Nach wie vor findet man weder in

der einschlägigen Literatur noch bei der Internetrecherche eine einheitliche Definition des Begriffs Photokatalyse. Wenn wir uns der heute von unumstrittenen Sichtweise Wilhelm Ostwalds anschließen, dass ein Katalysator sich an der Reaktion „vorübergehend“ beteiligt<sup>1</sup>, sich aber aus den Reaktionsprodukten wieder „in unverändertem Zustand freimacht“, dann wird sofort klar, dass man nicht sagen

kann, Photokatalyse sei eine katalytische Reaktion, bei der Licht der Katalysator sei. Licht geht schließlich nicht unverändert aus einer photokatalytischen Reaktion hervor, es wird vielmehr „verbraucht“.

Vincenzo Balzani hatte im Jahr 1983 vorgeschlagen [2], von Photokatalyse dann zu sprechen, wenn eine thermodynamisch erlaubte Reaktion ( $\Delta G < 0$ ), die wegen einer hohen Aktivierungsenergie sehr langsam verläuft, durch Lichtzufuhr

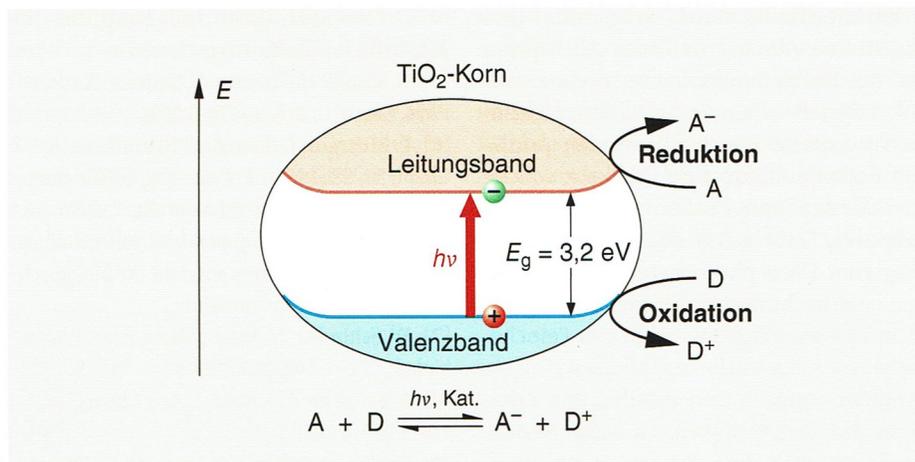


Abb. 1: Prinzipielle (idealisierte) Funktionsweise von Titandioxid als Photokatalysator [4, S. 341]

beschleunigt wird. In dieser Vorstellung macht die Anregungsenergie des Lichts die Zufuhr thermischer Aktivierungsenergie überflüssig. Bei einer durch Lichtzufuhr angetriebenen endergonischen Reaktion ( $\Delta G > 0$ ) wie der Photosynthese spricht Balzani nicht von Photokatalyse sondern von Energiespeicherung.

Nick Serpone, Ezio Pelizzetti, Horst Kisch u. a. bezeichneten im Jahr 1985 als Photokatalyse einen Prozess, bei dem in einem heterogenen System, z. B. in einer Suspension aus gelösten Stoffen und Feststoffpartikeln aus mikro- oder nanostrukturierten Halbleitern wie Titandioxid  $\text{TiO}_2$  oder Cadmiumsulfid  $\text{CdS}$  eine durch Licht angetriebene Reaktion zwischen den gelösten Edukten abläuft [3]. Dieses Konzept hat sich weitgehend durchgesetzt und kann vereinfacht durch die Skizze aus Abb. 1 veranschaulicht werden.

Durch Absorption eines Lichtquants  $h\nu$  geeigneter Energie wird im Titandioxid-Korn (Anatas-Modifikation) ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt. Das angeregte Elektron aus dem energetisch höher gelegenen Leitungsband kann an ein Akzeptor-Teilchen A aus der Lösung übertragen werden, das dabei reduziert wird. Gleichzeitig kann das positive „Loch“ aus dem energetisch tief liegenden Valenzband ein Elektron von einem Donor-Teilchen D aus der Lösung einfangen, wobei D oxidiert wird. Nach diesen Elementarvorgängen ist das Titandioxid-Korn in der gleichen Situation wie vor der elektronischen Anregung, also quasi unverändert und kann erneut in eine Prozessfolge wie die beschriebene eingehen. Aus Sicht des Titandioxid-Korns, also des Photokatalysators, handelt es sich dabei um einen Katalysezyklus. Das chemische Resultat jedes solchen Katalysezyklus ist die in Abbildung 1 formulierte Redoxreaktion, bei der ein A-Teilchen re-

duziert und ein D-Teilchen oxidiert wird. Diese thermodynamisch nicht erlaubte Reaktion ( $\Delta G > 0$ ) wird durch Nutzung von Lichtenergie angetrieben, wobei ein Teil dieser Lichtenergie in chemische Energie umgewandelt und in den Produkten gespeichert wird.

Die Einschränkung der Photokatalyse auf heterogene Systeme wie in dem oben beschriebenen Fall ist zu streng und wird nicht von allen Autoren eingehalten. Vielmehr wird auch dann von Photokatalyse gesprochen, wenn bei einer durch Licht angetriebenen Redoxreaktion die Reaktanten und der Photokatalysator in der gleichen Phase vorliegen. Das ist beispielsweise bei der durch Stickstoffdioxid katalysierten Bildung von Photosmog (Ozon und andere Photooxidantien) in der erdnahen Troposphäre der Fall, oder auch bei photochemischen Reaktionen mit Elektronentransfer in homogenen flüssigen Systemen.

Man unterscheidet in der Regel zwischen Photokatalyse und Photosensibilisation. Sowohl das Photokatalysator-Teilchen als auch das Photosensibilisator-Teilchen werden im ersten Schritt durch Absorption eines Lichtquants elektronisch angeregt. Während anschließend zwischen dem Photokatalysator-Teilchen und einem Edukt-Teilchen der photochemischen Reaktion ein Elektronentransfer erfolgt, findet zwischen dem angeregten Photosensibilisator-Teilchen und dem Edukt-Teilchen der photochemischen Reaktion ein Energietransfer statt.

Es ist kein Wunder, dass „Photokatalyse“ ähnlich wie der Mutterbegriff „Katalyse“ und andere grundlegende Begriffe in der Chemie einem Wandel unterliegt, der durch den Fortschritt wissenschaftlicher Erkenntnisse bedingt wird (vgl. auch Beitrag von Ferdi Schüth in diesem Heft).

Wer Chemie unterrichtet, kennt neben „Katalyse“ noch zahlreiche Begriffe, die im Laufe des Lehrgangs vom Anfangsunterricht bis zum Abitur noch viel dramatischer verändert werden. Das geschieht aus guten didaktischen Gründen, auch wenn es gelegentlich zu „hausgemachten Fehlvorstellungen“ führen kann, denn diese können als Chancen für „echte Quantensprünge“ im tieferen Verständnis von chemischen Sachverhalten genutzt werden. Bedingung dafür ist, dass die Lehrperson über exzellente fachliche Kompetenz, pädagogisches Geschick und methodische Flexibilität verfügt.

## 2 Photokatalyse in Schulversuchen

Photokatalyse ist für die Lehre ein junges, aber sehr ergiebiges Gebiet, das im großen Kontext „Katalyse und Nachhaltigkeit“ eine wichtige Facette darstellt. Wenn sich fachdidaktische Forschung an unseren Universitäten der Mutterdisziplin Chemie verpflichtet fühlt, dann stellt sie sich auch der Aufgabe, **innovative Inhalte** für die Lehre bzw. den Unterricht

- fachwissenschaftlich zu erschließen,
- didaktisch zu strukturieren,
- konzeptionell zu vernetzen und
- medial aufzubereiten.

Dem Experiment als multifunktionales didaktisches Instrument bei der Vermittlung von Chemie kommt dabei eine zentrale Rolle zu und daher wird die Erforschung und Optimierung experimenteller Zugänge zu neuen (aber auch „alten“) Konzepten eine permanente Herausforderung an die chemische Fachdidaktik bleiben.

Die folgenden Versuche einschließlich einiger Arbeitsblätter sind Bestandteile anderer Zeitschriftenartikel [4] und Unterrichtsreihen im Lehrwerk [5]. Sie werden hier mit neuen Varianten, Zusatzinformationen und Bildmaterial ergänzt, um ihre Eignung als unterrichtstaugliche Modellversuche für heterogene und homogene Photokatalyse zu dokumentieren. Die detaillierten fachlichen Erklärungen zu diesen Versuchen sowie Vorschläge für ihre didaktische Auswertung und curriculare Einbindung in verschiedene Unterrichtsreihen sind der genannten Literatur zu entnehmen.

**Hinweis:** Der Photokatalysator Titandioxid (Anatas) und die Chemikalien für den Photo-Blue-Bottle Versuch können von Schulen über die homepage der Wuppertaler Chemiedidaktik in kleinen Mengen bezogen werden ([www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de](http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de) > Chemikalien für Partnerschulen).

**V1 Photokatalytische Reduktion von Methylenblau:** In ein dünnwandiges Reagenzglas mit doppelt durchbohrtem Stopfen werden ca. 10 mL Methylenblau-Lösung,  $c = 2 \cdot 10^{-5}$  mol/L, und 30 mg Titandioxid (Anatas) gegeben. Die Suspension wird unter Einleitung von Stickstoff mit einer 200-Watt-Halogenlampe (noch besser mit einer 200-Watt-Ultravitalux-Lampe) bestrahlt. Zur Kühlung wird ein wassergefüllten PE-Beutel verwendet [4, 5]. Nach wenigen Minuten ist eine vollständige Entfärbung der Reaktionsmischung zu beobachten. Die Lampe wird ausgeschaltet und anschließend Sauerstoff oder Luft in die Suspension eingeleitet. Dabei tritt wieder eine Blaufärbung ein.

**V2 Photokatalytische Oxidation von Methylenblau:** Mit einem neuen Gemisch aus Methylenblau-Lösung und Titandioxid (Anatas) wird wie in Versuch V1 verfahren, jedoch unter Einleitung von Sauerstoff oder Luft statt Stickstoff während der Bestrahlung. Die Entfärbung dauert jetzt wesentlich länger und kann weder durch Einleiten von Sauerstoff noch durch Einleiten von Wasserstoff oder einem anderen reduzierenden Gas rückgängig gemacht werden.

Bei der Bestrahlung von Methylenblau in Gegenwart von Titandioxid unter Stickstoff erfolgt in V1 relativ rasch eine Reduktion von Methylenblau zu farblosem Leukomethylenblau (Abb. 2b). Gleichzeitig werden Hydroxy-Gruppen von der Oberfläche der Titandioxid-Körner zu Peroxid- oder Hydroperoxid-Gruppen oxidiert. Sie können nach dem Abfiltrieren des Titandioxids überzeugend mit Kaliumiodid/Stärke-Lösung nachgewiesen werden (Abb. 3). Durch längeres Stehenlassen erstreckt aber durch Einleiten von Sauerstoff wird das Leukomethylenblau zu Methylenblau zurück oxidiert. Wird die Bestrahlung wie in V2 unter Sauerstoffbe-gasung durchgeführt, erfolgt eine oxidative Zerstörung des Chromophors in den Methylenblau-Molekülen.

Weitere Versuche zur heterogenen Photokatalyse mit Titandioxid, beispielsweise die photokatalytische Oxidation von Organochlorverbindungen in verschmutzten Abwässern mit Luft erfordern einen Tauchlampenreaktor [6] oder einen parabolischen Solarreaktor [5] und dauern i. d. R. länger als eine Unterrichtsstunde. Sie eignen sich aber für Seminararbeiten, Projektwochen oder Arbeitsgemeinschaften weil damit innovative und nachhaltige Verfahren in der Chemie und in der Umwelttechnik für den Erwerb

und den Ausbau fachwissenschaftlicher und experimentell-praktischer Kompetenzen genutzt werden können.

### V3 Photo-Blue-Bottle im Reagenzglas:

**a) Stammlösungen:** Die Lösungen I bis III werden hergestellt. Das Lösemittel ist jeweils Wasser. **I:** 2,8 g EDTA-Dinatriumsalz (Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz) **Xn**, in 100 mL Lösung ( $c = 7,5 \cdot 10^{-2}$  mol/L); **II:** 386 mg Methylviologen (1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumdichlorid) **T+**, **N**, in 10 mL Lösung ( $c = 1,5 \cdot 10^{-1}$  mol/L); **III:** 15,5 mg Proflavin-hemisulfat (Diaminacridin-hemisulfat) **Xi**, in 100 mL Lösung ( $c = 3 \cdot 10^{-4}$  mol/L). Diese Lösungen sind im Dunkeln über mehrere Monate haltbar. (Hinweis: Die Methylviologen-Lösung darf nur von der Lehrkraft hergestellt werden. Nach dem Hantieren mit Methylviologen sind die Geräte und die Hände gründlich mit Wasser zu spülen. Mit der PBB-Lösung im verschlossenen Rggl. in Teil b des Versuchs können auch Schüler experimentieren.)

**b) Photo-Blue-Bottle Lösung:** Aus den drei Stammlösungen (Teil a) wird zunächst die PBB-Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt: 35 mL I + 10 mL II + 50 mL III + 380 mL dest. Wasser. Diese Lösung ist im Dunkeln mehrere Wochen haltbar.

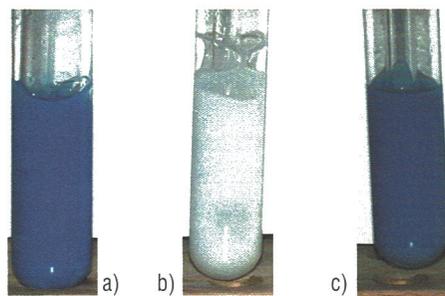


Abb. 2: Methylenblau-Lösung in V1 vor der Bestrahlung (a), nach der Bestrahlung unter Stickstoff (b) und nach dem Einleiten von Sauerstoff (c)

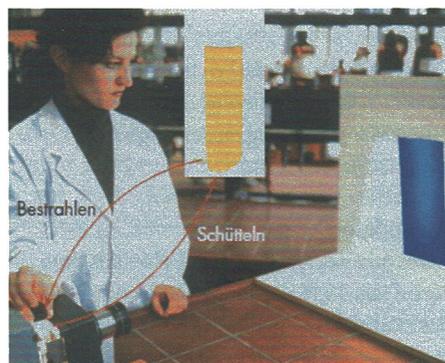


Abb. 4: Das Photo-Blue-Bottle Experiment in der Reagenzglas-Version

**c) Reaktionszyklen im Reagenzglas:** Ein halbvoll mit PBB-Lösung gefülltes und verschlossenes Reagenzglas wird ca. 50 s lang in den Strahlengang eines Diaprojektors mit einer 200-Watt-Halogenlampe (oder ca. 2 min ins Sonnenlicht) gehalten. Dabei färbt sich die Lösung blau (Abb. 4). Nach dem Entfernen des Reagenzglas aus dem Licht bleibt die Lösung blau. Beim Schütteln der Lösung erfolgt eine Rückfärbung von Blau nach Gelb (Abb. 4). Die Zyklen (Bestrahlung/Blaufärbung – Schütteln/Gelbfärbung) können mehr als 20-mal wiederholt werden.

### V4 Photo-Blue-Bottle mit Potenzialmessung:

Es wird eine elektrochemische Messvorrichtung aus zwei Schnappdeckelgläsern mit doppelt durchbohrten Plastikdeckeln gebaut. Durch die größere, zentrale Bohrung wird jeweils eine Platinelektrode eingeführt, durch die kleineren Bohrungen werden die beiden Halbzellen über ein mit PBB-Lösung getränktes Filterpapier als Salzbrücke verbunden (Abb. 5, Ausschnitt oben links). Eine Halbzelle wird mit Karton abgedunkelt und mit dem Pluspol eines digitalen Voltmeters verbunden, die andere wird mit einer 200-Watt-Halogenlampe (oder mit Sonnenlicht) bestrahlt und mit dem Minus-



Abb. 3: Mit Kaliumiodid/Stärke-Lösung versetztes frisches Titandioxid (1) und Titandioxid nach der Bestrahlung in V1

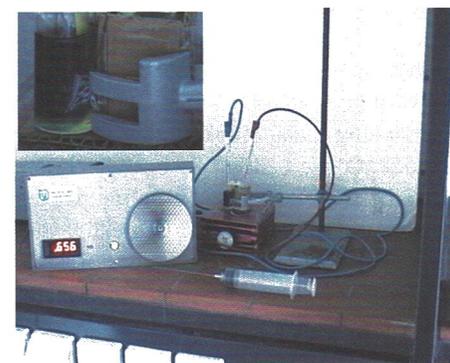


Abb. 5: Das Photo-Blue-Bottle Experiment mit Potenzialmessung

pol des Messgeräts verbunden. Gleichzeitig mit der Blaufärbung in der bestrahlten Halbzelle baut sich eine Spannung auf, die über ein Relais genutzt werden kann, um auch einen Elektromotor in Gang zu setzen (Abb. 5). Selbst nach dem Ausschalten des Lichts bleibt die Lösung blau, die Spannung fällt nicht und der Motor läuft sich weiter. Wird nun mithilfe einer Plastikspritze langsam Luft oder Sauerstoff in die Halbzelle mit der blauen Lösung eingeführt, färbt sich die Lösung von Blau nach Gelb, die Spannung bricht zusammen und der Motor schaltet sich aus. Die Zyklen (Bestrahlung/Blaufärbung/Spannungsaufbau – Luftzufuhr/Gelbfärbung/Spannungszusammenbruch) können mehr als 20-mal wiederholt werden.

Der Photo-Blue-Bottle Versuch in den hier genannten und weiteren Varianten umfasst ein breites Spektrum an chemischen Begriffen und Zusammenhängen aus den Inhaltsfeldern Redoxreaktionen, Galvanische Zellen, Stoffkreisläufe, Energetik, Aromaten, Farbigkeit und Photokatalyse. Teilmengen davon können ausgewählt werden, um in kontextorientierten Lernsequenzen, die in ihrer inneren Struktur dem forschend-entwickelnden Unterricht prinzipiell gleich sind [7], im Chemieunterricht, in fachdidaktischen Seminaren an der Uni und in der Lehrerfortbildung experimentell und konzeptionell erschlossen und vertieft zu werden [5, 4c]. So können die stofflichen und energetischen Grundvorgänge bei der prominentesten photokatalytischen Reaktion auf unserem Planeten, der Photosynthese, fachwissenschaftlich konsistent und didaktisch prägnant vermittelt werden.

### 3 Ausblick: Photokatalytische Wasserspaltung im Schulversuch?

Die Spaltung von Wasser mit Licht, die Wasserphotolyse, ist ein Forschungsschwerpunkt vieler Arbeitsgruppen mit der Option, Wasserstoff, den umweltfreundlichsten unter allen Energieträgern, mithilfe von Sonnenlicht zu gewinnen.



Prinzipiell ist das möglich, denn mithilfe dieses  $\Delta G^\circ$ -Werts lässt sich ausrechnen, dass die freie Reaktionsenthalpie bei der Zersetzung eines Wasser-Moleküls der Energie eines Lichtquants von 2,45 eV, also eines Lichtquants mit der Wellenlänge  $\lambda = 504 \text{ nm}$  aus dem sichtbaren Bereich entspricht. Dabei könnte auch Titandioxid nützlich sein, allerdings nur, wenn es für Strahlung größerer Wellen-

längen sensibilisiert wird, denn die Bandlücke von 3,2 eV (vgl. Abb. 1) kann nur mit Lichtquanten aus dem violetten oder ultravioletten Bereich überwunden werden (vgl. dazu Beitrag von Horst Kisch in diesem Heft). Wissenschaftlern aus den Max-Planck-Instituten in Mülheim an der Ruhr ist es gelungen, an einem anderen anorganischen Halbleiter, an Titandisilicid  $\text{TiSi}_2$ , Wasser mit Solarlicht photokatalytisch gespalten werden. Der Wasserstoff entweicht bei Bestrahlung und Raumtemperatur, der Sauerstoff bleibt am Katalysator adsorbiert und muss im Dunkeln bei  $100^\circ\text{C}$  ausgetrieben werden [8]. Praktisch muss man also abwechselnd durch Bestrahlen den Wasserstoff generieren und durch Erhitzen den Katalysator regenerieren indem der Sauerstoff von seiner Oberfläche desorbiert wird.

Ähnlich in zwei Schritten kann die Wasserphotolyse auch nach [1] mit dem Katalysatorsystem Kupfer(I)-chlorid/Titandioxid in einem UV-Tauchlampenreaktor durchgeführt werden. In einer Stunde lassen sich zwar ca. hundert Milliliter Wasserstoff durch Bestrahlung verdünnter Salzsäure mit Kupfer(I)-chlorid erzeugen. Das dabei verbrauchte Kupfer(I)-chlorid muss unter Zugabe von Titandioxid durch weitere Bestrahlung regeneriert werden. In der theoretischen Gesamtbilanz ergibt sich die photokatalytische Wasserspaltung, aber in der Praxis erhält man den Sauerstoff nicht gasförmig, er bleibt am Titandioxid adsorbiert oder peroxidisch gebunden. Im Unterricht kann der erste Versuchteil, die Wasserstoffentwicklung, gezeigt werden, über die folgenden Schritte müsste informiert werden, um dann die bei der katalytischen Wasserphotolyse auftretenden Probleme zu erarbeiten und sie ggf. mit aktuellen Forschungsergebnissen, z. B. aus [8] zu vergleichen.

Nach einfacheren und kostengünstigeren Möglichkeiten der Wasserphotolyse in Schulversuchen wird derzeit geforscht. ■

#### Dank

Dem Fonds der chemischen Industrie FCI danke ich für die Förderung der curricularen Innovationsforschung an der Bergischen Universität Wuppertal.

#### Anmerkung

<sup>1</sup> Jöns Jakob Berzelius, der das Wort Katalysator im Jahr 1835 einführte, war der Auffassung, dass Katalysatoren „eine verborgene Kraft“ besitzen und ihre „bloße Gegenwart chemische Tätigkeiten hervorruft, die ohne sie nicht stattfinden.“

#### Literatur

- [1] M. Tausch, D. Wöhrle, *Photokatalyse*, PdN (Chemie), 38, 37, (1989)
- [2] V. Balzani, *Photochemie: Eine neue Dimension in der Chemie – Die Chemikalie Licht*, Umschau, 83 564 (1983)
- [3] E. Pelizzetti, N. Serpone, *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, NATO ASI Series C: Mathematical and Physical
- [4] a) M. Seesing, M. W. Tausch, *Redoxreaktionen an Nano-Titandioxid*, PdN-ChiS, 54 (3), 16 (2005); b) M. W. Tausch, S. Korn, *Der Kohlenstoff-Kreislauf bei der Photosynthese und Atmung als Modellexperiment – Gekoppelte Reaktionszyklen*, PdN-ChiS, 49 (7), 29 (2000); c) M. W. Tausch, S. Korn, *A Laboratory Simulation for Coupled Cycles of Photosynthesis and Respiration*, *Journal of Chemical Education*, 78 (9), 1238 (2001)
- [5] M. W. Tausch, M. von Wachtendonk, C. Bohrmann-Linde, P. Krollmann, W. Schmitz, J. Wambach, *CHEMIE 2000+, Sek. II*, 490 Seiten, C. C. Buchner, Bamberg 2007
- [6] C. Mundt, V. Kehlenbeck, M. W. Tausch, *Vollständige Mineralisierung von Perchlorethylen PER*, PdN (Chemie), 40, 28, (1991)
- [7] D. Di Fuccia, B. Ralle, *Forschend-entwickelnd und kontextorientiert – Eine Beziehungsanalyse des forschend-entwickelnden Unterrichtsverfahrens und Chemie im Kontext in fünf Denkstufen*, MNU 63, 296 (2010)
- [8] P. Ritterskamp, A. Kuklya, M.-A. Wüstkamp, K. Kerpen, C. Weidenthaler, M. Demuth, *A Titanium Disilicide Derived Semiconducting Catalyst for Water Splitting under Solar Radiation – Reversible Storage of Oxygen and Hydrogen*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (41), 7770 (2007)

#### Anschrift des Verfassers

Prof. Dr. Michael W. Tausch, Bergische Universität Wuppertal, FB C – L13.01/04, Gaußstr. 20, 42119-Wuppertal, E-Mail: mtausch@uni-wuppertal.de