



**Neue Ansätze zur Präparation und quantitativen
elektrochemischen Charakterisierung von
Katalysatorbibliotheken für die Sauerstoffentwicklung**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften und Mathematik der
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von Herrn **Daniel Kimmich**, MSc.
geboren am 18.06.1986 in Achim, Deutschland

Oldenburg, Dezember 2017

Gutachter: Prof. Dr. Gunther Wittstock

Zweitgutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Tag der Disputation: 27.02.2018

Die experimentelle Arbeit wurde im Zeitraum von März 2013 bis Juli 2017 in der Arbeitsgruppe von Prof. Wittstock am Institut für Chemie an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Universität Oldenburg ausgeführt. Die Dissertation fand im Rahmen des Promotionsstudiengangs Systemintegration erneuerbarer Energien (SEE) statt. Teile der Dissertation entstanden in Zusammenarbeit mit Dr. Dereje H. Taffa aus der Arbeitsgruppe von Prof. Wark, diese resultierte in mehreren gemeinsamen Veröffentlichungen, die im Text benutzt werden.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Methode zur systematischen Suche von Photokatalysatoren für die photolytische Wasserspaltung etabliert. Sie soll das Finden von Leitstrukturen für den effizienten Ablauf der kinetisch gehemmten Wasseroxidation beschleunigen. Hierfür kommt eine Vielzahl an Kombinationen von 3d Übergangsmetalloxid-Systemen infrage, deren Charakterisierung in Einzelmessungen zu lange dauern würde. Deshalb wurden hier kombinatorische Methoden basierend auf Materialbibliotheken entwickelt, die mit einem Materialdrucker auf einen transparenten leitfähigen Träger gedruckt werden. Hier wird ein neuer Präparationsweg für Materialbibliotheken beschrieben, der erstmals den Aufbau der Mikrospots innerhalb der Bibliothek thematisiert. Der vorgeschlagene Weg garantiert homogenere Proben. Die Bibliothek wird mit einer optischen Sonde gescreent während der generierte Photostrom aufgenommen wird. Dieser korreliert mit der Aktivität und wird kartiert. So wird eine Karte für die Photoaktivität der Bibliothek erhalten. Zum effizienten Auswerten der großen Datenmengen wurde eine automatische Datenaufbereitung entwickelt.

Mit Hilfe des entwickelten Druckprozesses konnten Materialbibliotheken des Zink-Eisensystems hergestellt werden und mit einem Screening in Abhängigkeit der Zusammensetzung für die Aktivität der Photoanode optimiert werden. Danach wurden ausgewählte Mikrospots in Arrayform vervielfacht, um sie mit Messungen im Labormaßstab zu charakterisieren.

Durch Vereinigung zweier Photoanoden auf einem Substrat konnte der vorhandene Aufbau genutzt werden, um die Aktivität dünner Schichtsysteme mit den Streueigenschaften des Materials zu korrelieren. Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Morphologie des Materials die Streuung hervorruft, was zu Mehrfachabsorption führt, was die Aktivität des streuenden Materials maßgeblich erhöht.

Abstract

In this work, a systematic methodology was established to evaluate photocatalysts towards photolytic water splitting by focusing on the search for lead structures that pave the way to accelerate the sluggish oxygen evolution reaction in an effective manner. Many 3d transition metal oxide systems are interesting candidates, whose characterizations by single measurements are too time consuming. Hence, combinatorial methods based on material libraries prepared with a material printer on transparent conductive support were developed. When libraries are screened with an optical probe, a photocurrent is generated which correlates with the reaction rate this allows to map the photoactivity of a library. Here, a new preparation procedure for material libraries is described, where for the first time the ordering and the structure of microspots in a library is a subject. The proposed preparation guarantees homogenous samples. For effective handling of the large amount of data an automatic data evaluation was developed.

By using the developed printing procedure material libraries of zinc iron system were prepared and screened towards the mixing ratio with the highest activity. Afterwards selected microspots were multiplied in arrays for characterization in lab scale.

Since the absorption effectivity of light should be as large as possible, light management plays an important role in photovoltaics. By the unification of two photoanodes on one substrate the existing system was used to correlate activity with scattering properties of thin layers. Further investigation showed that morphology of the material induces scattering which results in multiple absorption inside the layer that enhances absorption effectivity.

Danksagung

Im Besonderen möchte Herr Prof. Dr. Gunther Wittstock für den Themenvorschlag, die Betreuung der praktischen Arbeit und im späteren für die Begleitung des Schreibprozesses danken. Dies trug erheblich zum Erfolg der Arbeit bei.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Darüber hinaus möchte Herrn Prof. Kramer für die Koordination des Promotionsstudiengangs Systemintegration erneuerbarer Energien und die Möglichkeit meine Promotionsarbeit in diesem Rahmen anzufertigen, danken.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Michael Wark für die Zusammenarbeit danken. Diese resultierte in mehreren gemeinsamen Publikationen. Mein spezieller Dank gilt dahingehend Dr. Dereje H. Taffa aus der Arbeitsgruppe Wark für seinen unermüdlichen Einsatz für das Gelingen gemeinsamer Projekte. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Frau Dana Schonvogel für die ICP-MS Messungen danken.

Alles in allem möchte ich allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Wittstock für das stets gute und fördernde Arbeitsklima danken. Ich möchte Herrn Dr. habil. Carsten Dosche für den nachhaltigen Beitrag zur Entwicklung des spektroskopischen Messaufbaus danken. Herrn Gerd Gertjegerdes möchte ich für die Hilfe bei messtechnischen Fragestellungen danken. Frau Ina Schmidt und Frau Inka Plettenberg möchte ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit danken, die in einer gemeinsamen Publikation resultierte. Frau Heike Hillmer möchte ich für ihr offenes Ohr bei jeglicher Art von administrativer Frage danken.

Überdies bin ich Freunden und Familie zu Dank verpflichtet, die mich, wo sie nur konnten, auf diesem Wege immer unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Screening-Verfahren für Bibliotheken mit Zusammensetzungs- Gradienten	8
2.1	Lokale Photostrommessungen an Materialbibliotheken	9
2.2	Strukturelle Charakterisierung von Leitstrukturen in Materialbibliotheken mit Hochdurchsatzverfahren	15
3	Herstellung von Materialbibliotheken und ihre Analyse an Fest-flüssig- Grenzflächen mit optischen Rastersondentechniken	17
3.1	Überführung makroskopischer Präparationsmethoden zu Proben mit lateraler Auflösung im Mikrometerbereich	19
3.2	Präparation von Materialbibliotheken mit kommerziellen Materialdruckern	23
4	Photoelektrochemische Wasserspaltung an oxidischen Halbleitern	28
4.1	Sauerstoffevolution an Photoanoden	28
4.2	Abhängigkeit des Fermi-Niveaus vom Dotierungsgrad von Halbleitern und das elektrochemische Potential eines Elektrons in Lösung	29
4.3	Der photonische Wirkungsgrad: Ein Wechselspiel aus Lichtabsorption und anschließender Ladungstrennung	30
4.4	Methoden zur Charakterisierung der Photoelektroden/Elektrolyt- Grenzschicht und deren Dynamik	36
4.5	Photoanoden auf der Basis von Eisenoxiden und Ferriten	43

4.6	Gängige Konfigurationen von Photoelektrolyseuren	46
5	Experimenteller Teil.....	49
5.1	Übersicht der verwendeten Substanzen, Materialien und Erzeugnisse	49
5.2	Strukturierung von Oberflächen mittels Materialdrucker DMP-2831	50
5.3	Herstellung der Zwei-Elektroden-Substrate	52
5.4	Aufbau eines photoelektrochemischen Rastersondenmikroskops	53
5.5	Photostromtransienten und lichtmodulierte Cyclovoltammetrie.....	55
5.6	Instrumente für die Strukturaufklärung	56
5.7	Datenevaluation mit MIRA	58
6	Überlegungen zum Verhalten des Lichtkegels im Messaufbau	61
6.1	Kalibrierung der Lichtstärke am Lichtwellenleiterende.....	61
6.2	Eigenschaften des Lichtkegels am Lichtwellenleiterende.....	65
7	Charakterisierung elektrochemisch abgeschiedener Photoanoden.....	70
7.1	SPECM-Messungen an Photoanoden.....	71
7.2	Strukturcharakterisierung der Oxidproben	73
7.3	Aufklärung des Oxidationszustands der Eisenoxidschichten mittels XPS	77
7.4	Absorptionsverhalten an elektrochemisch abgeschiedenen Hämatit	81
7.5	Photoelektrochemisches Verhalten des Zwei-Elektroden-Substrats	83
7.6	Diskussion der Ergebnisse an Zwei-Elektroden-Substraten	91

8	Präparation und Screening von Materialbibliotheken zur kombinatorischen Optimierung von Oxidschichten	92
8.1	Beispielsysteme für das Auslesen mittels SPECM	93
8.2	Simultane Messung von Photostrom und Aktivität reduzierbarer Spezies im anliegenden Lösemittelvolumen.....	95
8.3	Herstellung gradueller Arrays durch Materialdrucken.....	98
8.4	Geometrische Überlegungen zum Druck von Materialbibliotheken.....	103
8.5	Photoelektrochemisches Screening und Datenaufbereitung	105
8.6	Strukturelle Eigenschaften ausgewählter Mikrosports	109
8.7	Verifizierung der Hitliste.....	118
8.8	Hochdurchsatzmessung zum Einfluss der externen Vorspannung auf die Reihenfolge der Hits.....	123
8.9	Spektrale Untersuchungen.....	124
8.10	Untersuchung der Ladungsträgerlebenszeiten mit SPECM	126
8.11	Diskussion	127
9	Zusammenfassung und Ausblick	130
10	Liste der im Text verwendeten Abkürzungen und Symbole:.....	134
10.1	Abkürzungen	134
10.2	Symbole.....	135
11	Literatur	138
12	Lebenslauf	152

1 Einleitung

Der Hauptenergielieferant auf der Erde für biologische Prozesse stellt die Sonne dar. In der Evolution entwickelte sich die Photosynthese, die den Aufbau von organischem Material ermöglichte. Schon lange ist es ein Wunschgedanke, die Photosynthese künstlich nachzuahmen.

Zirka 48 Jahre bevor Heinrich Hertz den photoelektrischen Effekt entdeckte und als solchen beschrieb, wurde von Alexandre Edmond Becquerel [1] im Jahr 1839 phänomenologisch bemerkt, dass das Potential zweier Metallelektroden zueinander von ihrem Beleuchtungsgrad abhängt. Für ultraviolettes Licht wurde dieser Effekt als besonders stark beschrieben. Die Polarisierung von Elektroden mittels Licht, sogenannten Photoelektroden kann genutzt werden, um chemische Reaktionen photonisch zu betreiben. Eine dieser Reaktionen ist die photolytische Wasserspaltung, für die erste Materialien um das Jahr 1970 entwickelt wurden [2]. Diese Reaktion könnte perspektivisch für die Produktion von Wasserstoff als Kraftstoff oder Speichermedium dienen. Dies wäre besonders günstig, da H_2 ein speicherbarer Treibstoff mit hoher Energiedichte ist, der sich thermisch oder zur Elektrizitäts-Rückgewinnung nutzen lässt, wobei Wasser als einziger Emittent auftritt. Wasser hat zwar eine hohe Absorptivität gegenüber Infrarot-Strahlung, seine Konzentration in der Atmosphäre wird aber durch ein Fließgleichgewicht zwischen Wasserdampf und den Ozeanen stabilisiert zu denen der anthropogene Beitrag gering ist (anders als etwa bei Spurengasen wie z.B. Kohlenstoffdioxid und Methan). Somit wird Wasser keinen Beitrag zum anthropogenen Treibhauseffekt leisten und kann einen Schlüssel zur Dekarbonisierung der Wirtschaft darstellen [3-6].

Die Wasserspaltungsreaktion weist generell hohe Überspannungen auf, wofür vor allem die Sauerstoffentwicklungsreaktion formuliert in Gl. (1) (OER, *oxygen evolution*

reaction) verantwortlich ist, wohingegen die Wasserstoffentwicklungsreaktion formuliert in Gl. (2) (HER, *hydrogen evolution reaction*) deutlich schneller abläuft [7].



Der niedrige Wirkungsgrad der Wasserspaltung wird daher von der OER diktiert, es sei denn Edelmetallkatalysatoren kommen zum Einsatz [8-10].

Bei der Photosynthese wird der Chlorophyll-Komplex durch das eingestrahelte Photon aktiviert und eine Reaktionskaskade wird in Gang gesetzt, an deren Ende die Speicherung der chemischen Energie in Form von organischem Material wie Glukose steht. Im Falle der Photokatalyse wird ein energiearmes Molekül wie Wasser in energiereiche Moleküle wie Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. Die Reaktion läuft thermodynamisch gesehen durch eine Verschiebung der elektronischen Besetzungsdichten der Halbleiterbänder des Photokatalysators ab.

Der Photokatalysator muss die folgenden Kriterien erfüllen:

- i)* Das generierte Potential muss hoch genug sein, um signifikant zur Betriebsspannung des Photoelektrolyseurs beitragen zu können [11].
- ii)* Das Material muss eine gute Absorptivität im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums aufweisen (unmittelbar verbunden mit der Bandlücke des Halbleiters), damit ein ausreichend hoher Photostrom für eine effektive HER oder OER im technischen Maßstab bereit gestellt wird [11, 12].
- iii)* Prinzipiell könnten HER und OER an verschiedenen Materialien durchgeführt werden. Dies könnte nötig werden, um die Bandkanten von Valenzband (VB) und Leitungsband (*conductance band*, CB) an die Wasserstabilitätsgrenzen anzupassen. Die OER muss die anodische Hauptreaktion sein. Nebenreaktionen

wie Rekombination oder die Bildung reaktiver Sauerstoffverbindungen sind zu verringern [13].

- iv)* HER und OER sind „outer-sphere“-Elektronentransfer-Reaktionen. Dies könnte (elektro)katalytisch aktive Oberflächenstellen nötig machen, die unter Berücksichtigung der Bandkanten im elektrochemischen Fenster der Wasserspaltung einzustellen sind [14].
- v)* Die photoaktive Spezies muss stabil gegen Photokorrosion sein [15].
- vi)* Das Material muss eine hohe Mobilität der Ladungsträger (das sind Löcher und CB-Elektronen) aufweisen, um die Ladungstrennung zu ermöglichen bevor Rekombination stattfindet. Generell ist eine hohe elektrische Leitfähigkeit nötig, damit die Ladung auf makroskopischen Elektroden abfließen kann [16].
- vii)* Die verwendeten Metalle müssen in einer großen Menge für einen kleinen Preis verfügbar sein, andernfalls sind Anlagen im Terawatt-Maßstab durch das Fehlen von Rohmaterialien ausgeschlossen [17, 18].

Zurzeit findet eine intensive Suche nach neuen Photokatalysatoren für die Wasserspaltungsreaktion statt. Der beste Photoanodenaufbau mit integrierter Photovoltaik liefert 120 mA/cm^2 bei 1190 mW/cm^2 , dies entspricht einem Wirkungsgrad von 12.4% [19]. Die Zelle basiert auf Gallium, Arsen und Indium, wobei der Photoanode eine in die Schicht integrierte Photozelle vorgeschaltet ist.

Übergangsmetalle der 3d-Nebengruppenelemente bilden Halbleitersysteme mit interessanten Eigenschaften für die photoelektrochemische Wasserspaltung. Viele Metallmischungen sind deshalb dahingehend untersucht worden [7, 20-28].

Bis heute konnte kein Material identifiziert werden, welches alle genannten Bedingungen erfüllt. Es hat sich gezeigt, dass Metallmischoxide neue vielversprechende

Spielräume eröffnen, in denen alle Bedingungen zusammenkommen können [29]. Dabei sollen durch Kombination verschiedener Metallionen in den nichtstöchiometrischen oxidischen Materialien die Eigenschaften wie Absorptivität, Leitfähigkeit und katalytische Aktivität angepasst werden. Allerdings ist die schiere Zahl der Kombinationsmöglichkeiten der Elemente zu hoch, um einen hinreichend großen Zusammensetzungsbereich mit Einzelmessungen an separaten Proben zu charakterisieren [30]. Daher wurden kombinatorische Versuche an Materialbibliotheken entwickelt, die dem Aufbau des Materials in einem Photoelektrolyseur in der Art und Weise gleichen, dass das Material als dünne Schicht präpariert wird, wie es auch in der Photovoltaik nötig ist [31].

Für die Suche nach Wasserspaltungskatalysatoren, werden einzelne Materialien auf ein transparentes Substrat als Fleck (Spot) aufgebracht. Eine regelmäßige zweidimensionale Anordnung solcher Probenflecken bezeichnet man als Array. Die jeweilige Koordinate wird, um eine systematische Übersicht zu behalten, mit der Zusammensetzung des jeweiligen Spots korreliert. Somit wird eine Systematik für den Übergang von der kombinatorischen Materialsynthese zum funktionellen Screening erhalten [12, 32-34]. Eine Materialbibliothek besteht in dieser Arbeit also aus einem Array von Katalysatoren, deren Zusammensetzung systematisch variiert wird.

Es gibt eine ganze Reihe von photochemischen Screening-Methoden, die für die Analyse von Materialbibliotheken von Wasserspaltungskatalysatoren in Frage kommen, diese werden in Abschnitt 2.1 besprochen. Die photoelektrochemische Rastersondenmikroskopie (*scanning photoelectrochemical microscopy*, SPECM) ist eine Screening-Methode. Im Vergleich zu anderen Techniken ist SPECM relativ robust und lässt sich aufgrund seiner ähnlichen Anforderungen, wie sie bei der elektrochemischen Rastersondenmikroskopie (*scanning electrochemical microscope*, SECM) benötigt

werden, preiswert in ein bereits bestehendes SECM-Labor mit integrieren. Daher kommt in dieser Arbeit SPECM zur funktionellen Charakterisierung von Materialbibliotheken zum Einsatz.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten Materialbibliotheken zu erhalten, dabei muss die Methode zum zu untersuchenden System passen aber auch Anforderungen der Auslesemethode erfüllen, dies wird in Abschnitt 3.1 gegeneinander abgewogen. Tintenstrahldrucken (*ink jet printing*, IJP) kann genutzt werden, um unterschiedliche Strukturen wie Arrays oder Linien auf Oberflächen aufzutragen [35]. Materialbibliotheken werden erhalten, indem verschiedene Komponenten eine nach der anderen gedruckt werden [12, 14]. Es gibt Druckersysteme basierend auf einem (x,y,z) -Schrittmotor, der den Piezokopf auf einer bestimmten Koordinate positioniert und dann eine definierte Anzahl an Tropfen abfeuert [12, 36]. Kombinatorische Experimente mit kleinen Mengen jeder Zusammensetzung werfen die grundsätzliche Frage auf, wie sich ein Material, das in Mikroexperimenten als vielversprechend identifiziert wurde, unter größeren Maßstäben verhält. Der hier genutzte Materialdrucker wurde primär entwickelt, um leitfähige Schaltkreise basierend auf Silbertinten zu drucken. Dies ermöglicht effizientes Drucken größerer Flächen. In der Folge kann der hier verwendete Materialdrucker eine kleine Bibliothek im Wesentlichen mit gleicher Geschwindigkeit Drucken wie ein großes Array gleicher Spots, deshalb wurde der erste Schritt einer Maßstabsvergrößerung, durchgeführt. Damit wurden Laborelektroden erzeugt, die sich für eine Analyse mit Standardmethoden wie Photostrommessungen mit Vorder- und Rückseiten-Beleuchtung oder gar eine quantitative Bestimmung des erzeugten Sauerstoffs eignen.

Ein bekanntes Hindernis stellt die Hydrophilisierung der Oberfläche unter anderem durch die Tinte selbst dar, in deren Folge sich die Spots vor dem Kalzinieren

vermischen. Deshalb wird hier versucht mit hydrophoben Gittern die Vermischung zu unterbinden. Es gibt unterschiedliche Ansätze, Oberflächen dementsprechend zu strukturieren [37, 38]. In dieser Arbeit werden gekreuzte Linien aus Paraffin gedruckt, um das Vermischen durch das Aufsaugen des Fluor-dotierten Zinnoxids (*fluorine doped tin oxid*, FTO) zu verhindern. Zur Evaluierung der Mikrospots kann Raman-Spektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) in einem Modus für kleine Proben direkt zur Analyse benutzt werden.

Zusammengelaufene Spots können zu nicht separierbaren Signalen führen, dies kann im Übrigen auch durch einen zu großen Lichtkegel geschehen. Weitere Probleme treten auf, wenn die Zusammensetzung nicht der bestimmende Faktor ist. So können Morphologie, Kristallinität, Schichtbildung und ein Wechselspiel verschiedener Phasen einen großen Einfluss auf die Photoaktivität besitzen. Die Beladung, Dicke und Größe der Spots müssen für das gewählte Ausleseverfahren passen und ausreichend sein, um sie strukturell hinreichend charakterisieren zu können.

In dieser Arbeit sollte ein SPECM etabliert werden, um Materialsysteme bezüglich der photoelektrochemischen Aktivität zu untersuchen. Passend dazu wurde eine Prozedur für einen Materialdrucker zur Präparation von Materialbibliotheken entwickelt (Abschnitt 8.3). Diese Prozedur wurde weiterhin so angepasst, dass auch eine Überprüfung des Screenings im Labormaßstab möglich ist. Außerdem sollte zeitgleich strukturell, spektroskopisch und morphologisch charakterisiert werden, damit die Photoaktivität mit den Materialeigenschaften in Verbindung gebracht werden kann (Abschnitt 8.6).

Die Arbeit gibt einen Überblick über die Grundlagen der Ausleseverfahren im speziellen das hier verwendete SPECM (Kapitel 2). Im Anschluss werden

Herstellungsmöglichkeiten der Materialbibliotheken besprochen (Kapitel 3). Dabei wird diskutiert, welche Anforderungen Herstellung und Auswertung aneinander stellen. Die photoelektrochemische Wasserspaltung an oxidischen Halbleitern wird in Kapitel 4 besprochen. In Kapitel 5 sind die experimentellen Details angeführt, gefolgt von einem Abschnitt, in der die Charakteristika der Lichtquelle besprochen werden (Kapitel 6). In Kapitel 7 wird eine neuartige Elektrodenkonfiguration zur simultanen Ermittlung von Photoaktivität und Streuung vorgestellt. Abschließend wird eine Prozedur zum funktionellen Screening mit SPECM modellhaft am Zink-Eisen-System vorgestellt (Kapitel 8).

2 Screening-Verfahren für Bibliotheken mit Zusammensetzungs-Gradienten

Seit den 50er Jahren wird aus verschiedensten Gründen daran gearbeitet, Licht in Materialien einzukoppeln, um sie als Lichtwellenleiter zum Transport des Lichts zu nutzen. Anfang der 90er Jahre nutzen Smyrl und Mitarbeiter den entstehenden Lichtkegel am Ende eines positionierbaren Lichtwellenleiters, um Oberflächen photoelektrochemisch abzurastern. Die Methode wird als SPECM bezeichnet [39]. Die größte Anwendung findet SPECM beim Auslesen von Materialbibliotheken.

Daneben gibt es eine ganze Reihe an Screening-Methoden, die sich stark in ihrem Informationsgehalt, ihrer Auslesegeschwindigkeit und den nötigen Aufwendungen zur Durchführung und Beschaffung unterscheiden [12, 33]. Es gilt abzuwägen, wie viel Investment nötig ist, um die entscheidenden Informationen durch das Screening zu ermitteln. Vor dem Herstellungsschritt der Materialbibliotheken sollte bekannt sein, welche Auslesemethode gewählt wird, da ein Anpassen der Materialbibliothek an die Auslesemethode möglich ist (z.B. in Bezug auf die Spotgröße), während die Auslesemethode relativ stringent in ihren Rahmenbedingungen gebunden ist. Bereits einfache Aufbauten reichen aus, um Materialien nach dem Antwortsignal(strom) zu sortieren und das aktivste Material als Treffer zu identifizieren. Dieser kann in einem zweiten Schritt mit Standardmethoden in größerem Maßstab verifiziert werden. Es gibt aber auch den gegenläufigen Trend, bei dem bereits im Screening-Schritt mit einigem Aufwand so viele Informationen wie möglich aus der Bibliothek bestimmt werden sollen, um direkt aufskalierbare Informationen zu erhalten [31, 40].

Screening verwendet wird. Dies kann zu Abweichungen führen, da nur in einem bestimmten Wellenlängenbereich angeregt wird.

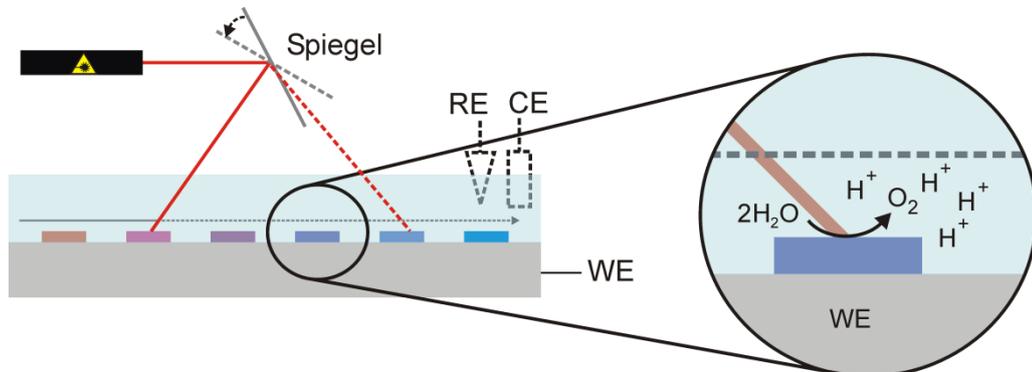


Abb. 2: Schematischer Aufbau eines Laser-Scanners zum Auslesen einer Materialbibliothek. Als RE und CE wurden Schleifen aus Platin verwendet, diese umrahmten die Bibliothek [32, 44].

Eine neue Methode beruht auf Gegenelektroden-Arrays bei denen über einen Multipotentiostaten der Strom der CE gemessen wird, um so die Sauerstoffkonzentration über dem Mikrosport abzuschätzen (Abb. 3).

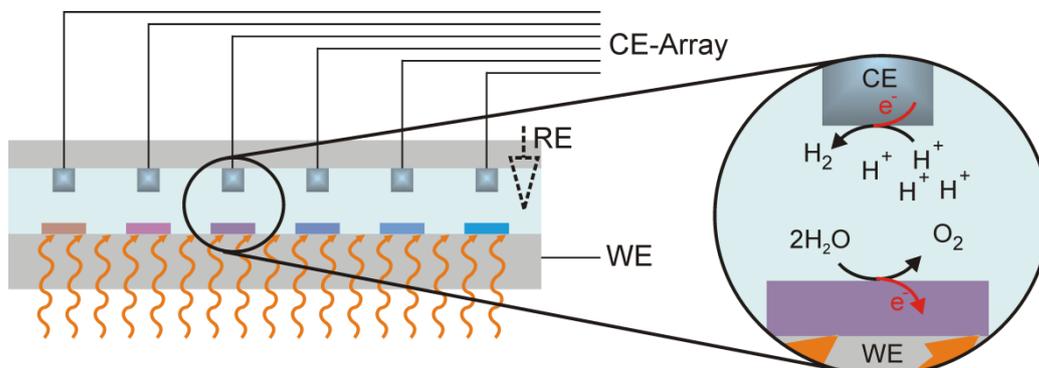


Abb. 3: Gegenelektroden-Array (CE) zum parallelen Auslesen der Materialbibliothek (WE) unter Rückseitenbeleuchtung [45]. Hierbei wird der Strom der CE gemessen, da diese parallel ansteuerbar sind.

Eine weitere oft verwendete Technik ist die rasternde Tropfenzelle (*scanning droplet cell*, SDC) (Abb. 4) [33, 46, 47]. Diese wird für die Messung mit einem (x,y,z) -Positioniersystem passgenau auf das zu untersuchende Material abgesetzt. Dann kann der Substratstrom gemessen werden, dieser korreliert mit der Aktivität, da die entsprechende Stelle in der SDC ausgeleuchtet wird. Ein Vorteil ist, dass nur die entsprechende Stelle mit Elektrolyt benetzt wird und der Hintergrundstrom dadurch

gering wird. Die SDC verfügt über ein Pumpensystem, damit kann im Elektrolyt die Konzentration der entwickelten Produktgase bestimmt werden. Gerade die zusätzlichen Aufbauten wie Massenspektrometer können die Anlage sehr kostenintensiv werden lassen. Die SDC rastert die Oberfläche in Matrixform ab, eine laterale Auflösung ist nicht gegeben, dies macht die Unterscheidung von Inhomogenitäten innerhalb der betrachteten Probe schwierig.

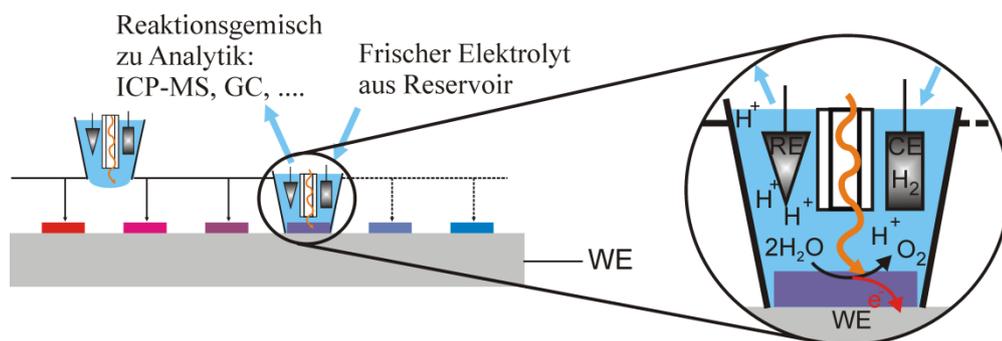


Abb. 4: Schematischer Aufbau einer SDC, hier wird eine Tropfenzelle mit Elektrolyt, CE, RE und Lichtquelle zum Scannen benutzt. Der Elektrolyt befindet sich im Fluss, das Reaktionsgemisch kann weiter charakterisiert werden [48].

Ebenfalls kann SECM zum Auslesen von Materialbibliotheken eingesetzt werden [12, 49]. Wenn photoelektrochemische Messungen mit SECM durchgeführt werden, benötigen diese eine rückseitige Beleuchtung des Substrats. Für die Bestimmung von Ladungsträger-Lebenszeiten (Abschnitt 4.3) wurde der Feedback(FB)-Modus verwendet (Abb. 5A). Der FB-Modus ist gebräuchlich, um Kinetiken zu analysieren, da er die elektrochemische Verfügbarkeit eines Systems mit Hilfe eines Mediators abfragt. Für Untersuchungen der OER ist dieser jedoch nur bedingt tauglich (Abschnitt 4.3). Eine andere Möglichkeit ist der Proben-Generations/Sondendetektions-Modus (*sample-generation-tip/collection-mode*, SG/TC-Modus, Abb. 5B). Dieser lässt eine Konzentrationsbestimmung eines Produkts wie Sauerstoff durch die OER zu, was ein Nachweis für Sauerstoff ist, denn Photoströme zeigen nur die Aktivität des beleuchteten

Areals an. Um Sauerstoff-Nachweise anzutreten, wird deshalb in der Regel auf SG/TC-Experimente zurückgegriffen.

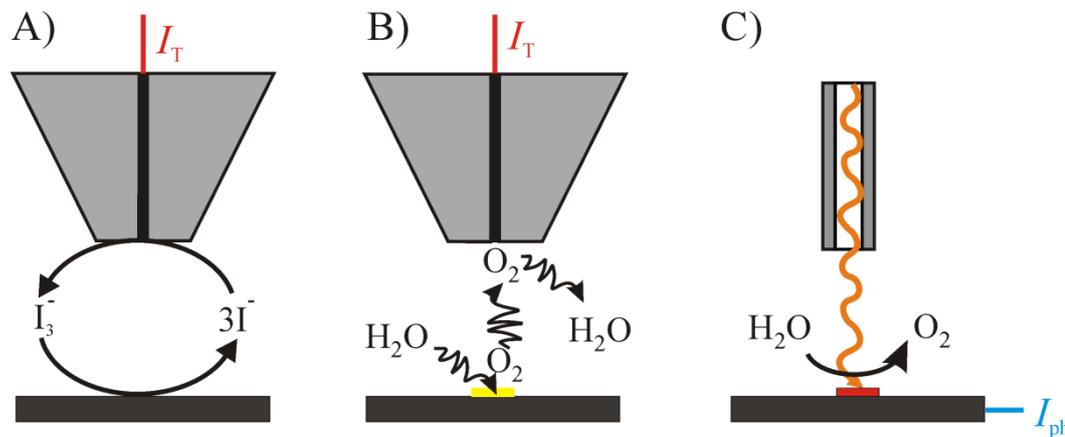


Abb. 5: Prinzipielles Schema des A) FB-Modus, B) SG/TC-Modus von SECM und C) SPECM mit dem Mikroelektrodenstrom I_T und dem Photostrom I_{ph} [50, 51].

SPECM wird in der Literatur nicht immer klar von SECM abgegrenzt (Abb. 5C) [12, 39]. Im Gegensatz zur Nutzung des SECMs im SG/TC-Modus, müssen bei SPECM keine gelösten Komponenten von der Photoelektrode zu einem mikroskopischen Detektor diffundieren (vergleiche Abb. 5A und B) [52-54]. Dies erlaubt eine deutlich schnellere Auslesen im Vergleich zu SECM, das auf etwa 10 $\mu\text{m/s}$ bis 50 $\mu\text{m/s}$ Translationsgeschwindigkeit begrenzt ist (Abschnitt 8.10). Weiterhin zeigt SG/TC-SECM mit einem Mikroelektrodenradius von 25 μm eine erhebliche Abhängigkeit des Antwortsignals für Arbeitsabstandsänderungen zwischen 100 μm bis 250 μm . SPECM ist bei diesen Arbeitsabständen dagegen deutlich robuster gegenüber Abstandsvariationen, die bei größeren Proben schwer vermeidbar sind [55].

Im Vergleich zu diesen Techniken bietet SPECM als Rastersondentechnik mit lateraler Auflösung insbesondere den Vorteil, dass es sehr schnell ist, da keine Überschneidung der Positionen oder das Absenken eines Tropfens einer Tropfenzelle ausgeführt werden muss. Zusammengefasst machen diese Vorteile SPECM zu einer passenden Technik für die Erforschung lokaler Eigenschaften lateral ausgedehnter Proben.

SPECM nimmt den Photostrom einer makroskopischen Elektrode als Funktion der horizontalen (x, y) -Koordinaten einer mikroskopischen Lichtquelle auf [56-58]. Wenn die Lichtquelle sich über dem Photokatalysator befindet, wird die Wasserspaltung dort initiiert, wo Licht auf die Photokatalysatoren trifft (Abb. 6A). Der Photostrom hängt von der Photoaktivität ab, da die bei der Wasserspaltung freiwerdenden Elektronen in das Substrat gelangen.

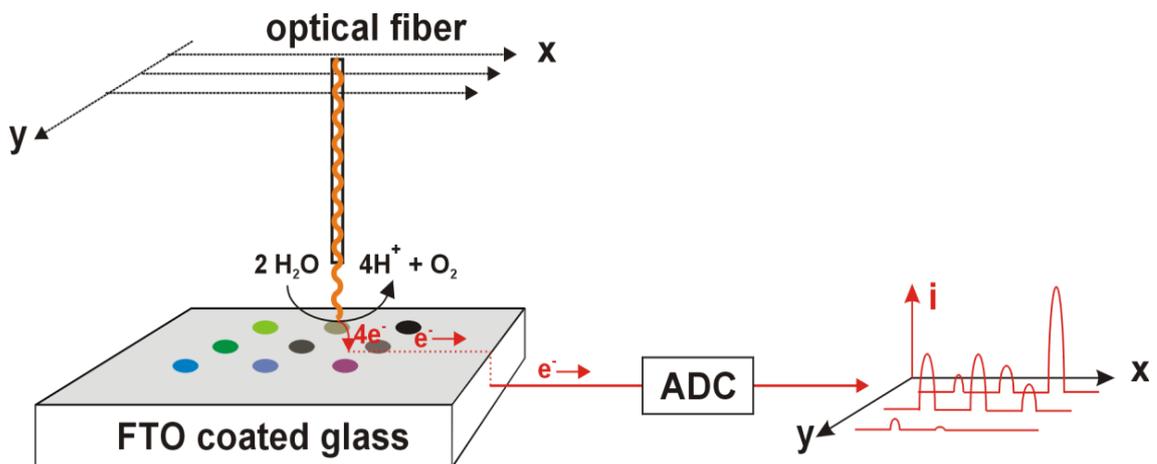


Abb. 6: SPECM-Messung an einer Photoanode mit anschließender Datenauftragung

Somit werden photoelektrochemische Karten erhalten, die den Photostrom zur entsprechenden Koordinate der Lichtquelle zeigen. Eine solche Karte ist in Abb. 7A zu sehen, die die Aktivitäten der Arrays in Abb. 7B zeigen. In diesem Fall markieren die roten Punkte Stellen höherer Aktivität. Aufgrund des hohen Hintergrunds und schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses erscheint der Hintergrund in dieser Skala grün, dies entspricht eigentlich Aktivitäten mittlerer Stärke (Abb. 7A). Reines Zinkoxid zeigt keine Signale (Abb. 7A-VI), da die Bandlücke für eine Anregung mit sichtbarem Licht zu groß ist (Abschnitt 4.3). In diesem Fall werden durch die bloße Anwesenheit eines Mikrosports keine zusätzlichen Photoströme induziert. Die Intensität der Signale korreliert mit der Beladung der Zn/W-Arrays (Abb. 7A-I-V). Die Signale der wenig beladenen Arrays weisen einen schlechten Kontrast auf, da sich ihre Signale kaum vom Hintergrundsignal abheben.

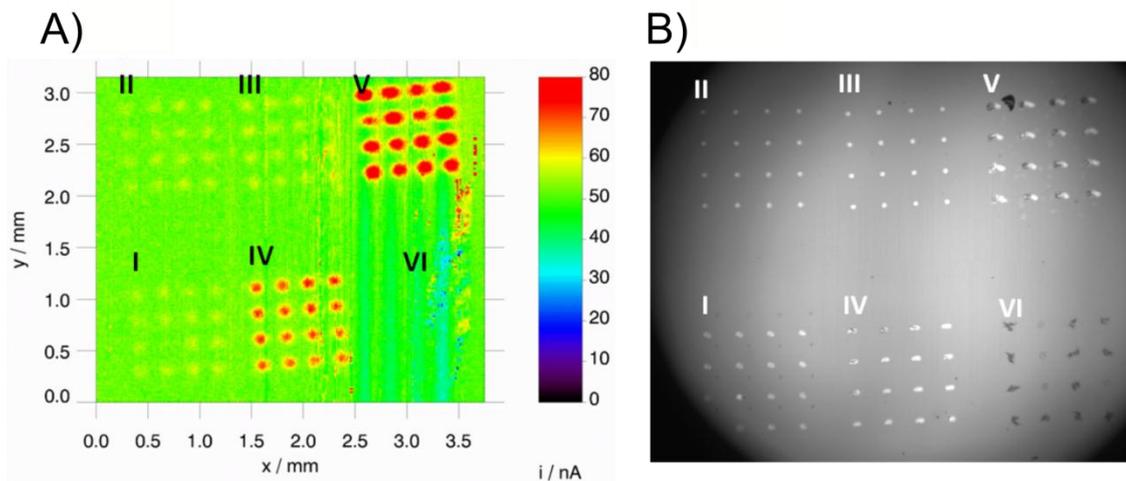


Abb. 7: A) SPECM-Aufnahme der Strukturen aus B); 0.1 M Na₂SO₄ und $E_s = 0.7$ V vs. Ag/AgCl und B) Nahaufnahme (Kamera des Druckers) von sechs 4x4 Arrays mit einer Katalysatorzusammensetzung von Zn/W = 9,1at%/90,9at%. Ziffern: I-V: Faktor der Beladung. Array VI: Reines Zinkoxid.

Tabelle 1 zeigt welche Systeme mit welcher Methode untersucht wurden.

Tabelle 1: Auflistung der photoelektrochemischen Screening-Methoden ausgehend vom untersuchten System zu dem zudosiert wurde und n (M) > 3 ternäre und höhere Mischungen.

System	Methode				
	SPECM/SECM	SDC	Pipettier-roboter	CE-Array	Laser-scanning
Fe ₂ O ₃	[56, 59]	[31, 33, 60]		[45]	[24]
WO ₃	[61, 62]	[46, 63]	[64]		
TiO ₂		[65]			
ZnO	[66]		[42, 67]		
Bi ₂ O ₃	[57, 58, 68-70]				[28]
n (M) > 3	[12, 71, 72]	[23, 60, 73, 74]		[45, 73, 75-77]	[32, 44]
Zn,Cd,Se - S	[78-81]				

2.2 Strukturelle Charakterisierung von Leitstrukturen in Materialbibliotheken mit Hochdurchsatzverfahren

Eine direkte strukturelle Charakterisierung der Materialien mit der höchsten Photostromdichte erhöht die Sicherheit über den gesamten Prozess und stellt sicher, dass die Qualität zwischen den Bibliotheken gleich bleibt. Zusätzlich lassen sich erste Rückschlüsse ziehen, welche Strukturen für gesteigerte Aktivität verantwortlich sind. Die verwendeten Methoden sollten zerstörungsfrei arbeiten, um die Arbeit von Tagen, die in der Produktionskette von Mikrosports im Array-Format liegen, zu erhalten. Die größte Herausforderung liegt aber darin, die geringe Menge, in der Regel Nanomol bzw. die mikrometergroßen Strukturen zu erfassen. Das Screening führt, insbesondere bei Einsatz mehrerer Methoden, zu sehr großen Datenmengen, die detailliert ausgewertet werden müssen. Ohne den Einsatz automatisierbarer Auswerterroutinen wird dies schnell zum langsamsten Teilschritt des Screenings. Um die Evaluation der Daten noch effektiver zu gestalten, werden neuerdings Auswertelgorithmen verwendet, die sich mittels künstlicher Intelligenz soweit selbst verfeinern, dass der Nutzer voraussichtlich nur noch kritische Stellen selbst bearbeiten muss [82, 83].

Aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit der Proben ist die Rasterelektronenmikroskopie (*scanning electron microscopy*, SEM) auf Mikrosports gut anwendbar. Die Methode liefert Aufschluss über die Morphologie, die Einfluss auf die Aktivität der photoelektrochemischen Wasserspaltung ausübt [84].

Nicht zerstörungsfrei arbeitet in diesem Zusammenhang die Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM), da aus der Probe Lamellen herauspräpariert werden müssen. TEM könnte Aufschluss über die Kristallstruktur geben. Bei der Arbeitsweise im Hochdurchsatzbetrieb würde jedoch die Präparation zum Flaschenhals werden, da es

keine gute Lösung für ein lokalisiertes Abkratzen der Mikrosports von der Unterlage gibt.

Die Standardmethode zur Bestimmung der Kristallstruktur ist die Röntgen-diffraktometrie (*X-ray diffraction*, XRD). Mit den Reflexen aus der Röntgenbeugung können die Gitterebenenabstände ermittelt werden. Für reine Phasen und ausreichend Material in Pulverform stellt XRD ein sicheres Verfahren zur Identifizierung der Phase dar. Für dünne Schichten muss unter streifendem Einfallswinkel gearbeitet werden, um den Wirkungsquerschnitt entlang der dünnen Schicht zu erhöhen. Dies führt zu einem elliptischen Röntgenkegel, der geometrisch nicht mehr zu den symmetrischen Mikrosports passt. In den letzten Jahren wurde intensiv daran gearbeitet, durch Fokussierung der Röntgenstrahlung auf kleine Bereiche lokalisierte Messungen durchzuführen. Es gibt einige Arbeiten, in denen Materialbibliotheken speziell für XRD-Hochdurchsatzmessung angefertigt wurden. Dies gestaltet sich bei durchmischten Phasen, bei denen die zu untersuchende Phase im Unterschuss vorliegt nach wie vor schwierig, da die Anzahl der auszuwertenden Diffraktogramme zu groß ist. Deshalb versucht man neuerdings, mittels künstlicher Intelligenz eine Vorauswahl zu treffen, damit dieses Problem algorithmisch gelöst werden kann [85].

Mit Raman-Spektroskopie ist es möglich, einzelne Kristallite ab einer Größe von 1 μm zu charakterisieren. Dies prädestiniert Raman-Spektroskopie für Messungen kleiner Analytmengen wie sie in Mikrosports vorkommen. Dabei bleibt zu berücksichtigen, dass der Anteil der Analytmenge innerhalb des Fokus relativ hoch sein muss. Dabei ist es interessant, dass Raman-Spektroskopie neben Gitterschwingungen auch Partikeleigenschaften abbildet. Beispiele sind Phonon- und Magnonschwingungen. Auch für Raman-Spektroskopie ist ein Mapping möglich, welches bereits zur Analyse von Materialbibliotheken genutzt wurde [86].

3 Herstellung von Materialbibliotheken und ihre Analyse an Fest-flüssig-Grenzflächen mit optischen Rastersondentechniken

Der natürliche Ansatz zum Auffinden neuartiger Materialien in der Chemie ist die Funktionalität einer komplexen Struktur *gezielt* zu verändern, um eine gewünschte Eigenschaft zu erhalten, z.B. durch Dotierung. Die hier behandelten Hochdurchsatzverfahren (*high throughput experimentation*, HTE) weichen von diesem Schema ab, da a priori ein willkürlicher Parameterraum abgerastert wird. In den Beispielen dieser Arbeit handelt es sich dabei um das Mischungsverhältnis verschiedener Metallkationen in einem komplexen Oxid. Das Auffinden der Zielstruktur findet also durch Eingrenzung statt. Dabei können Hochdurchsatzverfahren bereits einige Erfolge vorweisen. So wurde der 1909 entdeckte Katalysator für die Ammoniaksynthese durch systematisches Testen gefunden. Zu jener Zeit wurde die Suche nach dem Katalysator in mühseligen Einzelmessungen durchgeführt, was heutzutage einen nicht mehr zu rechtfertigenden Personalaufwand bedeuten würde. Erst in den 1970er Jahren wurde in der Gruppe von Prof. Hanak gezielt an Hochdurchsatzmethoden gearbeitet. Es konnten Materialbibliotheken mit Hilfe von Gradienten hergestellt werden [87]. Durch das Wegbewegen von der Einzelmessung hin zur multiplen, automatisierten Messung und der damit einhergehenden Beschleunigung des Arbeitsablaufs zeigt sich, dass bei analoger Evaluation der Messdaten, dies schnell zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Prozesskette wird. Dies hatte zur Folge, dass spätestens nach Einführung der ersten PCs, die Datenverwaltung einen eigenen zu optimierenden Teilschritt in der Prozesskette bei Hochdurchsatzverfahren darstellt.

Seither wurden viele Systeme auf verschiedenste Eigenschaften hin getestet. Ein herausstechendes Beispiel liefert wohl die Supraleiterforschung, bei der eine Verbindung aus 5 verschiedenen Metallen eine sehr hohe Curie-Temperatur T_{Curie}

aufweist, es handelt sich dabei um $\text{Hg}_{12}\text{Tl}_3\text{Ba}_{30}\text{Ca}_{30}\text{Cu}_{45}\text{O}_{125}$ [18]. Die Mischung vieler Elemente kann also unerwartet starke Abweichungen von der Norm zeigen.

Aufgrund der vielen zu parametrisierenden Stoffeigenschaften, die die photolytische Wasserspaltung an einen entsprechenden Katalysator stellt, erscheint es sinnvoll Hochdurchsatzverfahren aus den Materialwissenschaften für eine deutlich beschleunigte Suche nach entsprechenden Zielstrukturen anzuwenden.

Trotz der Beschleunigung durch HTS-Ansätze ist es nicht sinnvoll, willkürlich das gesamte Periodensystem zu kombinieren, da die Anzahl an Kombinationen immer noch zu hoch wäre. So können einige Einschränkungen gemacht werden:

- Ressourcenverfügbarkeit, Sicherheit im Abbaubereich, Verwertbarkeit des Rohstoffs und in der Folge wirtschaftlich nutzbar

Wenn teure bzw. wenig verfügbare Elemente ausgeschlossen werden, bleiben 36 Elemente übrig, die sinnvoll zum Einsatz kommen können [18]. Verbindungen aus diesen Elementen müssen folgenden Kriterien genügen:

- Hohe Absorptivität, hoher Photostrom und deshalb effektive Wasserstoffentwicklung
- Effiziente Ladungstrennung und -leitung durch den Raum
- Hohe Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich des Ladungstransfers an der Oberfläche
- Stabilität gegen Photokorrosion und Auflösung durch den Elektrolyten

Trotz der Einschränkungen können HTS-Ansätze helfen in annehmbarer Messzeit systematische Trends der verwendeten Metalle der genannten Kriterien zu erkennen und dann zu optimieren.

3.1 Überführung makroskopischer Präparationsmethoden zu Proben mit lateraler Auflösung im Mikrometerbereich

Der Übergang von Einzelpräparationen zu Materialbibliotheken erfordert Automatisierungstechnik, da das Aufbringen von Lösungen mit handbedienten Pipetten so aufwendig wäre, dass es keinen Vorteil gegenüber individueller Charakterisierung einzelner Proben böte. Pipettierroboter haben Einzug in viele Labors gehalten, nicht zuletzt wegen der rasanten Entwicklungen in der Biotechnologie. Die Errungenschaften der Biotechnologie wären ohne intensive Laborautomatisierung nicht möglich gewesen, wie z.B. die Sequenzierung des menschlichen Genoms zeigt. In modifizierter Form lassen sich Pipettierroboter auch für die Herstellung von Materialbibliotheken nutzen [40, 88, 89].

Es kann in erster Linie zwischen Methoden unterschieden werden, die das Material aus kondensierter Phase oder Gasphase erhalten. Bei der Präparation ist es wichtig, dass eine homogene dünne Schicht entsteht, bei der die Zusammensetzung eindeutig mit einer Position korreliert (Abb. 8).



Abb. 8: Zwei gängige Arten von Gradienten, A) kontinuierlich und B) diskret in Form von (Mikro)-Spots.

Es gibt physikalische Aufdampfmethoden (*physical vapor deposition*, PVD), bei denen im Hochvakuum verschiedene hochreine Metalle verdampft werden [90]. Dies vermeidet Probleme mit Lösemittelstabilitäten bei der Präparation. Es können verschiedene Energiequellen zur Abscheidung eingesetzt werden z.B.: Wärme durch Ohmsche Widerstände, ein Elektronenstrahl [91, 92], Laserablation, kathodische Entladung [87, 93] oder Plasma. So ist es möglich, mittels Sputtern Material-

bibliotheken herzustellen [93, 94], diese benötigen aber Hochvakuumtechnik, spezielle Ausrüstung und jahrelange Erfahrung, um die Gradienten korrekt aus den verschiedenen Targets, zu sputtern. Zusätzlich ist es nicht klar, wie ein derart kostenintensiver Aufbau großtechnisch realisiert werden kann. Diese Materialbibliotheken, die sich über einen Siliziumwafer ($\varnothing \approx 0.5 \text{ m}$) erstrecken, werden via Vorderseitenbeleuchtung in Matrixform diskontinuierlich mit einer SDC abgerastert [31]. Das untersuchte Fragment oder der Mikrosplot wiederum sollte in sich wieder homogen sein. Abscheidungen aus der Gasphase produzieren in der Regel Gradienten verschiedener Metalle, die in bestimmter Geometrie zueinander aufgedampft oder gesputtert werden, hier werden kontinuierliche Gradienten erhalten (Abb. 8A).

Bei chemischen Aufdampfmethoden (*chemical vapor deposition*, CVD) werden Präkursoren in die Gasphase gebracht, diese reagieren chemisch mit der zu bedampfenden Oberfläche [95]. Die Methode lässt sich sowohl unter Atmosphärendruck als auch im Hochvakuum einsetzen. Beide Methoden produzieren hochreine Schichten, welche bezüglich ihrer Schichtdicken gut variiert werden können. Des Weiteren lässt sich die Stöchiometrie gut einstellen. Die benötigte Ausrüstung ist jedoch relativ teuer, vor allem wenn Hochvakuumtechnik benötigt wird. Die Aufbauten schränken auch die Skalierbarkeit der Probengröße ein, was unter anderem auch einen Nachteil bei der Verifizierung der Leitstrukturen darstellt [96]. Mit Hilfe von Masken lassen sich Materialbibliotheken sehr effizient und in hoher Stückzahl produzieren [33, 97, 98].

Bei der Herstellung von dünnen Filmen aus der flüssigen Phase werden Metallsalze in Lösungsmitteln aufgelöst, um dann auf die Oberfläche eines transparenten leitenden Oxides (*transparent conductive oxide*, TCO) aufgebracht zu werden.

Abscheidungen aus Lösungen bieten den Vorteil, dass sich die Metallsalze relativ leicht in Lösung bringen lassen und deshalb leicht erhältlich und folglich preiswert sind. Eine Möglichkeit zum Aufbringen besteht darin, die Metallsalze elektrochemisch auf dem leitenden TCO als Materialbibliothek abzuscheiden. Dann werden Mikrosspots erhalten (Abb. 8B) [43, 67]. Die Stöchiometrie wird über die Konzentration der entsprechenden Salze kontrolliert, um Flecken mit fein abgestuften Gehalten zu erzeugen. Hierin liegt die Schwierigkeit der Methodik, da die spezifischen Salze verschiedene Halbzellenpotentiale und Diffusionskoeffizienten aufweisen. Deshalb versucht man, die Verfahren zu verfeinern. So wurden Temperaturvariationen versucht sowie die gängigen Methoden der Elektrochemie zur Abscheidung eingesetzt (Amperometrie, Potentiometrie, Voltammetrie und gepulste Voltammetrie).

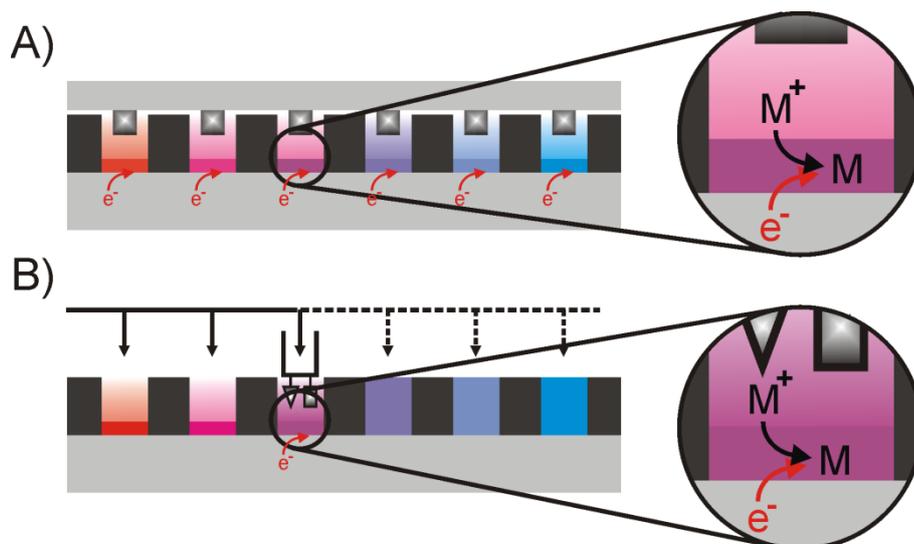


Abb. 9: Elektrochemisches Verfahren zur Abscheidung (hier kathodische Abscheidung) von Materialbibliotheken. Es werden Lösungen verschiedener Zusammensetzung in einen PTFE-Block pipettiert und auf einer FTO-Platte vorgelegt. A) paralleles Abscheiden mit einem CE-Array; B) sequentielles Abscheiden mit einer CE-Sonde und zusätzlich einer RE im Vergleich zu Variante A). Es wird schematisch der Gradient aus Abb. 8B erhalten. Die Zusammensetzung der Mikrosspots kann bei Variante B variieren [42, 43, 67].

Um eine Bibliothek zu erhalten, wird ein PTFE-Block mit zylinderförmigen Auslassungen auf dem TCO montiert. Das TCO wird elektrisch kontaktiert und stellt die Arbeitselektrode dar. Die Auslassungen sind die Zellgefäße in denen eine Lösung mit einem passenden Mischungsverhältnis der Präkursoren eingefüllt wird. Multielektrodenarrays kommen zum Einsatz, um Materialbibliotheken effizient zu generieren (Abb. 9A) und danach auszulesen (Abschnitt 2.1). Dabei wird jede Zusammensetzung in der Bibliothek an dem Elektrodenarray abgeschieden, in den vorliegenden Fällen 100 Elektroden/Proben pro Bibliothek [99]. Bei dieser parallelen Abscheidung wird einen Gegenelektroden-Array von oben auf den PTFE-Block passend zu den Auslassungen montiert. Nun können simultan alle Fragmente der Materialbibliothek elektrochemisch abgeschieden werden. Es werden keine beweglichen Teile benötigt weiterhin ist diese Vorgehensweise sehr schnell, da im Prinzip nur ein Programm gefahren wird, dies heißt im Umkehrschluss, dass das Abscheidungsprogramm für die Inkremente der Materialbibliothek nicht variiert werden kann.

Bei der sequentiellen Variante werden Gegenelektrode und zusätzlich eine Referenzelektrode an einen (x,y,z) -Positioniersystem angeschlossen (Abb. 9B). Der Elektrodenkopf fährt nacheinander die einzelnen Auslassungen im PTFE-Block ab. Dann findet die potentialkontrollierte elektrochemische Abscheidung statt. Darüber hinaus kann neben der Zusammensetzung auch das Abscheideprogramm variiert werden [67, 99].

Die für die elektrochemische Synthese verwendeten Mikropipettierroboter können auch verwendet werden, um die Materialbibliotheken einfach aus der flüssigen Phase auf das Substrat zu drucken. So können Sol-Gel-Präkursoren gedruckt werden, um Metalloxidbibliotheken zu präparieren [26, 100]. In ähnlicher Weise können die

Tropfen auch direkt auf das Substrat gedruckt werden, wofür Picodispenser zum Einsatz kommen können [14, 36]. Auch die Zweckentfremdung von Tintenstrahldruckern wurde probiert [67]. So können definierte Volumina an Metallsalzlösung an kontrollierbaren Koordinaten auf dem Substrat gedruckt werden [101, 102]. Wegen dieser Erfolge aber der komplizierten Handhabung zum präzisen Druck einzelner Tropfen mit gewöhnlichen Tintenstrahldruckern wurden in der Folge einige kommerziell erhältliche Materialdrucker eingeführt. Ein solcher kam in dieser Arbeit für die Herstellung der Materialbibliotheken zum Einsatz [14, 32]. Als erstes wurden Methanolbrennstoffzellen-Katalysatoren untersucht [103], bald danach haben etliche Arbeitsgruppen die Drucker auch zur kombinatorischen Suche von Photokatalysatoren für die photoelektrochemische Wasserspaltung eingesetzt [12, 28, 32, 44, 56-58, 61, 62, 69, 71].

3.2 Präparation von Materialbibliotheken mit kommerziellen Materialdruckern

Der Übergang von Tintenstrahldruckern für den Druck von Textdokumenten zu kommerziellen Materialdruckern erleichtert die Durchführung des Druckvorgangs deutlich. Es befinden sich zwei Modelle auf dem Markt, die häufiger zur Herstellung von Materialbibliotheken und im Speziellen auch für die photoelektrochemische Wasserspaltung benutzt werden. Die Firma CH-Instruments hat eine Piezodüse mit einem gängigen (x,y,z) -Positioniersystem kombiniert. Die Koordinate kann adressiert werden und über ein selbst einzustellendes Tropfenabfeuerprogramm, kann die gewünschte Zahl an Tropfen an jede Position gedruckt werden. Das System bietet dem Nutzer einige Freiheiten, scheint aber in der Handhabung nicht trivial zu sein, besonders in Bezug auf die Einstellung der Tropfenbildung. So stammen die meisten Veröffent-

lichungen zu Materialbibliotheken für photoelektrochemische Wasserspaltungskatalysatoren aus der Umgebung, die den CH-Drucker entwickelte.

Fujifilm Dimatix bietet einen Materialdrucker für den Druck von Schaltkreisen an, der über eine Software mit Benutzer-Interface angesteuert wird (Dimatix-Material-Printer-2831, DMP-2831). Die Software enthält bereits drei vorprogrammierte Wellenformen für die Piezos zum Abfeuern von Tinten unterschiedlicher Viskosität und Oberflächenspannung. Der Druckablauf unterscheidet sich dabei deutlich von dem des CH-Druckers. Dem Drucker wird das zu druckende Muster vorgegeben, dieses wird über eine monochrome Bitmap-Datei digitalisiert. Nun fährt der Drucker jeden Punkt der Oberfläche ab und feuert an den zu bedruckenden Punkten einen Tropfen ab. Die Graduierung kann entweder über das Drucken mehrerer Schichten erfolgen, bei denen schrittweise die Größe des Arrays angepasst wird oder durch Drucken vieler Tropfen auf einen Punkt. Dabei ist zu beachten, dass ein guter Mikrospotabstand zwischen 200 - 300 μm liegt, damit später aufgrund der für den Messaufbau charakteristischen Lichtkegelgröße eine Separation der Signale möglich ist. Der größte einstellbare Tropfenabstand beträgt 254 μm . Dieser wird für das Schichtweise-Drucken gewählt. Wenn die gewünschte Anzahl von Tropfen auf einen Punkt gedruckt wird, muss der Tropfenabstand kleiner als die Tropfenausdehnung sein, damit diese zu einem gemeinsamen Tropfen fusionieren. Weiterhin muss die Summe der Tropfenabstände insgesamt kleiner als der Abstand zum nächsten Mikrospot sein. Daher ist es notwendig, den Rasterabstand sinnvoll zu wählen, um viele Spots mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zu drucken. Dann ist es möglich, mehrere Präkursoren-Tröpfchen in einem Spots zu deponieren und gleichzeitig die Dauer des Druckvorgangs zu begrenzen (Abschnitt 8.3). Am genutzten Gerät stehen nur diskrete Tropfenabstände zur Verfügung, als praktikabel erwiesen haben sich 5 μm , 10 μm und 20 μm . Dabei ist zu

beachten, dass die Druckzeit sich mit der Auflösung mindestens verdoppelt und somit nicht zu klein gewählt werden sollte. Sowohl dichtes Drucken der Tröpfchen nebeneinander als auch schichtweises Drucken sind praktikabel. Beim schichtweisen Drucken muss jeder Auftrag separat eingestellt und gestartet werden, was bei Gradienten zu sehr vielen Druckaufträgen führen kann, die der Zahl der Zusammensetzungsinckremente entspricht (hier 100). Deshalb kann bereits ein Bedienfehler zum Verlust der bis dahin aufgebauten Bibliothek führen. Das dichte Drucken der Tropfen nebeneinander beinhaltet nur einen Arbeitsschritt und ist weniger fehleranfällig.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten eine Materialbibliothek anzuordnen. Möchte man eine übersichtliche Bibliothek erhalten, die intuitiv gehandhabt werden kann, sollten auf jeden Fall die Gradienten so gewählt werden, dass die Bibliothek in jede Richtung proportional zum Mischungsverhältnis angeordnet ist. Werden ternäre Mischungen über den gesamten Mischungsbereich untersucht, sollte die Bibliothek in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet werden. Es ist aber auch möglich, von einem zu untersuchenden Materialsystem auszugehen (Abb. 10A, dargestellt durch blaue Tinte) und zu diesem Fremdatome [Abb. 10B mit Fremdatom 1 (rote Tinte) und C mit Fremdatom 2 (grüne Tinte)] bis zu einem bestimmten prozentualen Anteil zu dosieren. Dann bietet die quadratische Geometrie der Bibliotheken eine höhere Effizienz bei Herstellung und anschließender Analyse. Hier werden die Fremdatome in x - und y -Richtung jeweils um ein Inkrement (Abb. 10 schematisch 10% Schritte, in Realität kleiner) erhöht. Auf diese Weise entstehen Bibliotheken wie diejenige in Abb. 10, bei der ein Hauptelement von 100-60 % und zwei Fremdatome jeweils von 0-20% dosiert werden.

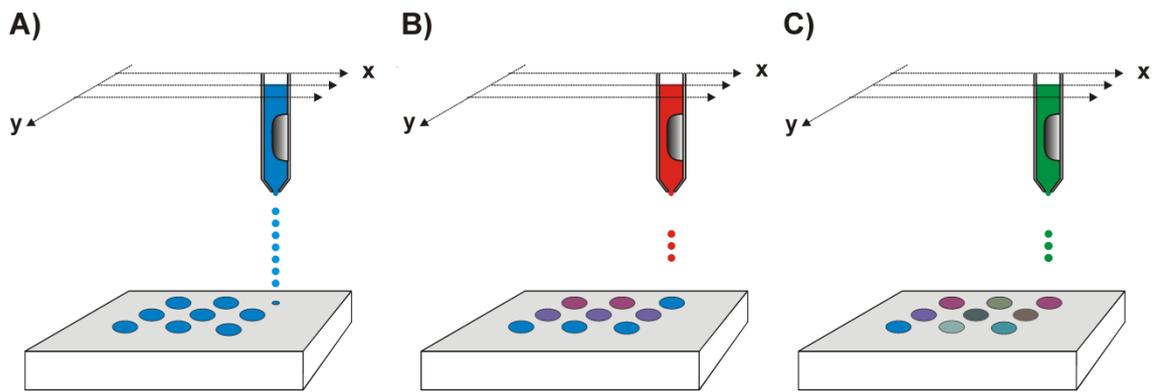
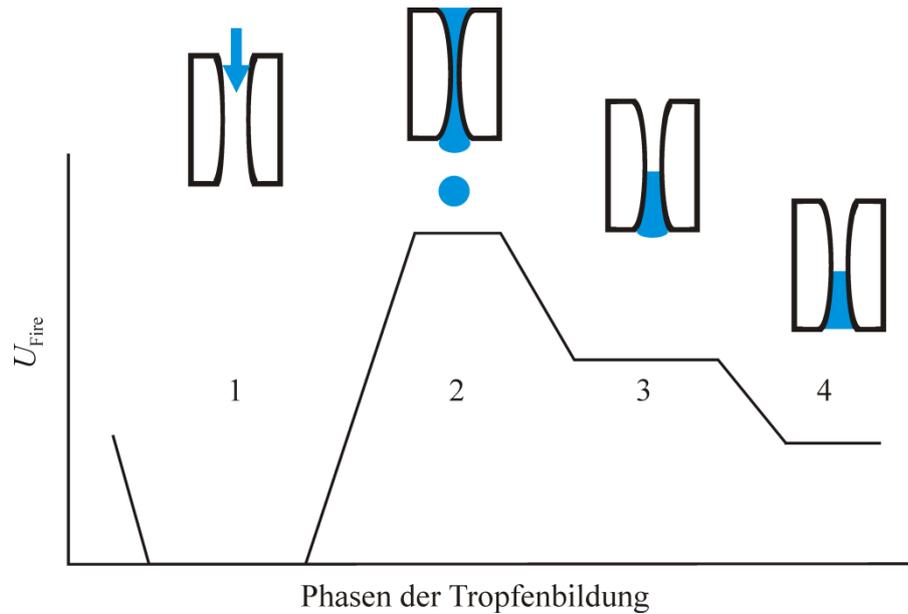


Abb. 10: Mögliche Vorgehensweise bei der Herstellung einer ternären Materialbibliothek mittels IJP. A) Druck des Materialsystems, B) Einbringen der ersten Komponente und C) Einbringen der zweiten Komponente vertikal zur Graduierung der ersten in B).

Die Tropfen werden dabei bei Bedarf gedruckt (*drop-on-demand*, DOD, Abschnitt 8.3) was einige Vorteile gegenüber kontinuierlicher Tropfenproduktion mit Rückfluss bietet (*continous ink jet flow*, CIJ) [104, 105]. Beim DOD kommt ein piezoelektrisch gesteuerter Druckkopf zum Einsatz. Es wird eine Anregungsspannung (*Waveform*) einprogrammiert, die ausgeführt wird, wenn ein Tropfen abgefeuert werden soll (Abb. 11). Die *Waveform* definiert den Takt des Piezos, der an die zu druckende Flüssigkeit anzupassen ist. So benötigen Flüssigkeiten höherer Viskosität mehr Zeit zum Nachfließen in die Abschusszone. Es können ganz eigene *Waveform*-Programme geschrieben werden. In dieser Arbeit wurden die von Dimatix mitgelieferten Programme gewählt [35, 106-108].



Phasen der Tropfenbildung

Abb. 11: Die dargestellte Waveform untergliedert sich in 4 Stufen: 1) keine Spannung an den Piezo angelegt. Der Piezo ist entspannt der Düsen-Innenraum füllt sich, 2) maximale Spannung, die sog. Abfeuerverspannung U_{Fire} ist angelegt. Durch den Impuls wird die am Ende der Düse befindliche Tinte ausgeworfen, 3) und 4) langsames Entspannen des Piezos, um Vibrationen am Piezo und im angrenzenden Flüssigkeit zu unterdrücken [104].

4 Photoelektrochemische Wasserspaltung an oxidischen Halbleitern

In der Atmosphäre ist eine ganze Reihe von Gasen vorhanden. Wasserstoff zählt nicht dazu. Dies kann zum Einen damit begründet werden, dass das Schwerefeld der Erde nicht ausreicht, um das leichte Wasserstoffmolekül in der Atmosphäre zu halten [109]. Zum Anderen ist die Emission von Wasserstoff von der Erdoberfläche in die Atmosphäre äußerst gering. Ein Hauptbeitrag könnte aus der photolytischen Wasserspaltung durch solares Licht in den Ozeanen stammen. Betrachtet man die Differenz thermodynamischen Energieniveaus der Edukte und Produkte in den Gln. (1) und (2), würde Licht bis zu einer Wellenlänge von 1000 nm ausreichen, um die photolytische Umsetzung ablaufen zu lassen [110]. Tatsächlich ist die Wasserspaltung aber kinetisch gehemmt (Abschnitt 4.3).

4.1 Sauerstoffevolution an Photoanoden

Für die Formulierung der Wasseroxidations- und Wasserreduktionsteilreaktion der Wasserspaltung werden jeweils $2 \times 2 e^-$ auf der Kathodenseite und $4 e^-$ auf der Anodenseite zum Ausgleichen der Stöchiometrie benötigt. Dies zeigt einen mehrstufigen Reaktionsprozess an. Im Falle der Wasserspaltung sind die Zwischenprodukte radikalischer Natur, dies führt zu außerordentlich hohen Energiebarrieren, die es im Reaktionspfad zu überwinden gilt [29]. Des Weiteren ist zu beachten, dass die Konzentration radikalischer Spezies gering ist und deshalb ein Zusammentreffen mit erfolgreichem Reaktionsabschluss unwahrscheinlich ist. Zum Anpassen des Reaktionspfades und zum Fixieren der radikalischen Spezies wird also ein Photokatalysator benötigt. Allgemein sollte nach der Ladungstrennung ein H_2O -Molekül mit einem freien Adsorptionsplatz (*) unter Abgabe eines Protons H^+ und eines e^- zu einer an der Oberfläche gebundenen Hydroxylspezies OH^* reagieren [Gl. (3)]. In

dem nächsten Schritt spaltet das OH^* ein H^+ und ein e^- ab [Gl. (4)]. Das gebundene Sauerstoffatom O^* bildet mit einem weiteren H_2O -Molekül unter Abspaltung von H^+ und e^- eine gebundene Peroxospezies HOO^* [Gl. (5)]. Diese bildet schließlich unter Abspaltung eines weiteren e^- und H^+ molekularen Sauerstoff O_2 nach Gl. (6) [110, 111]. Dies entspricht aufsummiert den Gln. (1) und (2).



4.2 Abhängigkeit des Fermi-Niveaus vom Dotierungsgrad von Halbleitern und das elektrochemische Potential eines Elektrons in Lösung

Das Fermi-Niveau (E_F) ist die Energie bei der ein entsprechender Zustand mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% besetzt ist. Für Halbleiter liegt E_F zwischen Valenzbandunterkante E_{VB} und Leitungsbandoberkante E_{CB} , es hängt dabei von vielen Faktoren ab. In erster Linie ist E_F im Halbleiter selbst von der Dotierung abhängig. Halbleiter können mit positiven und negativen Ladungsträgern dotiert werden, je nachdem wird der Halbleiter dann als p- oder n-dotiert bezeichnet. Für einen intrinsischen Halbleiter liegt E_F genau mittig zwischen E_{VB} und E_{CB} , für n-dotierte Halbleiter dichter am E_{CB} und p-dotierte Halbleiter dichter beim E_{VB} . Elektronen gehorchen im Halbleiter in erster Näherung der Boltzmann-Verteilung. Daraus ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit des Besetzungszustands (n_i) vom E_{CB} am Beispiel eines n-dotierten Halbleiters [Gl. (7)], mit Dotierungsdichte (N_C), E_{CB} , der Boltzmann-

Konstante (k) und absoluter Temperatur (T). Das bedeutet, dass das CB bei 0 K nicht besetzt ist.

$$n_i = N_C \cdot \exp\left[-\frac{E_F - E_{CB}}{kT}\right] \quad (7)$$

Es gibt einige Halbleiter die zu Selbstdotierung neigen, so weist Hämatit nach dem Ausheizen einen stöchiometrischen Sauerstoffunterschuss auf. Dies führt dazu, dass es von Natur aus ein n-Halbleiter ist und das E_F in Richtung CB verschoben ist.

Das Elektrodenpotential E eines Elektrons wird durch die Nernst-Gleichung (8) vorgegeben, wobei c_{ox} und c_{red} die Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies des Redoxpaares darstellen.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad (8)$$

Werden Halbleiter in Kontakt mit einem Redoxelektrolyten gebracht, findet ein Ladungstransfer an der Fest-flüssig-Grenzfläche statt. In der flüssigen Phase bildet sich eine elektrochemischen Doppelschicht (*Helmholtz layer*, HL) aus und im Halbleiter eine Raumladungszone (RLZ) [13, 112]. Dies führt dazu, dass die energetische Lage im einfachsten Fall eine Funktion des Fermi-Niveaus (intrinsisch) und elektrochemischen Potentials der Lösung ist. Die Größe von HL und RLZ sind materialspezifisch.

4.3 Der photonische Wirkungsgrad: Ein Wechselspiel aus Lichtabsorption und anschließender Ladungstrennung

Der photoaktive Katalysator kann in einen Photoelektrolyseur eingebracht werden. Dabei sind unterschiedliche Konfigurationen für den Aufbau denkbar (Abschnitt 4.6) [13, 113, 114]. In Abb. 12 ist ein Schema mit einer Photoanode dargestellt, der ohne zusätzliche Vorspannung betrieben wird. Dabei wird in der photoaktiven Spezies durch

ein Photon $h\nu$ passender Energie ein e^- aus dem VB in das CB befördert und hinterlässt ein Elektron-Lochpaar. Damit die Löcher in Richtung Oberfläche getrieben werden, sollte für die Photoanode ein n-dotierter Halbleiter genutzt werden (Abb. 16) [7]. Von diesem Zustand aus findet eine räumliche Ladungstrennung statt, das freigewordene Elektron generiert auf der Kathodenseite Wasserstoff, das zurückbleibende Loch kann durch Reaktion mit einem Wassermolekül oder Abreaktion von OH-Gruppen zu Sauerstoff wieder aufgefüllt werden [7]. Es können eine ganze Reihe anderer Prozesse stattfinden, die zu einer verringerten Leistung führen: Rekombination des Elektronen-Lochpaares (*recombination*, RC) unter Freiwerden thermischer Energie, Bildung von Peroxiden statt Sauerstoff oder Photokorrosion des Halbleiters [15].

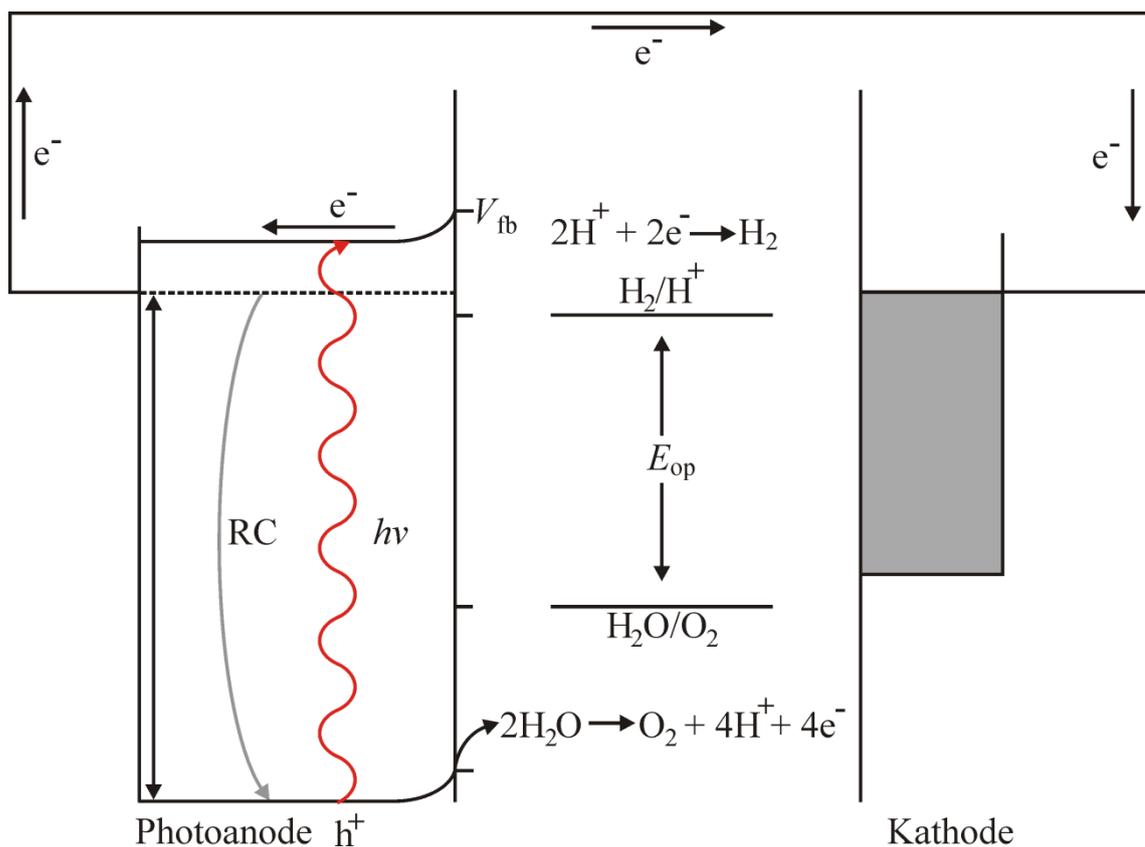


Abb. 12: Mechanistischer Ablauf der Wasserspaltung in einem Photoelektrolyseurs mit Photoanode untergliedert nach den Energieniveaus der photoelektrochemischen Teilschritte [13, 29].

Die elektrochemische Doppelschicht ist zwischen Photoanode/Elektrolyt polarisiert. Die Polarität lässt sich mit der Lage des isoelektrischen Punkts oder Nullladungspunkt

(*point of zero charge*, PZC) und dem pH-Wert abschätzen. Zusätzlich wird E_F durch Anregung von Elektronen von VB und CB verschoben, sodass der PZC vom Beleuchtungsgrad abhängt [115, 116]. In Abb. 13 sind einige Halbleitersysteme zusammen mit den Stabilitätsgrenzen von Wasser aufgetragen. Die Energieniveaus von Fe_2O_3 und WO_3 liegen etwas zu tief, um die H_2 -Entwicklung zu ermöglichen. Die Materialien sind im Sauren ohnehin wenig stabil und werden daher oft im alkalischen verwendet. Titanoxid TiO_2 , Zinkoxid ZnO , Zinkferrit ZnFe_2O_4 passen gut. Aber lediglich die Bandlücke E_g von ZnFe_2O_4 scheint klein genug zu sein, dass genug Licht absorbiert werden kann. SnO_2 wird als leitfähige Unterlage verwendet und sollte wegen der hohen E_g von der photochemischen Reaktion unbeteiligt bleiben, da die Energie des Lichts nicht zum Anregen eines Photons vom VB ins CB ausreicht. Anzumerken ist, dass die Klassifizierung nach Metalloxiden nicht ganz eindeutig ist, da die Energieniveaus auch von der Form (Morphologie, Kristallinität, (Selbst)-dotierungsgrad usw.) des Metalloxids abhängen. Eine Auftragung nach Energieniveaus gibt aber einen guten Eindruck von welchen energetischen Größenordnungen für die Lage der Bandkanten auszugehen ist, da die Bandkanten der Materialien durch die kollektiven Eigenschaften von HOMO und LUMO des Metalloxids gebildet werden und somit eine Eigenschaft des Metalloxids selbst sind [117]. Die Unsicherheit wurde versucht mit der Höhe der Kästchen in Abb. 13 darzustellen. Idealerweise wird angenommen, dass die Halbleiter/Elektrolyt-Grenzschicht Nernstsches-Verhalten gegenüber dem pH-Wert zeigt [115, 118]. Es gibt auch Systeme, in denen sich die Bänder dem pH-Wert nicht anpassen [13, 119].

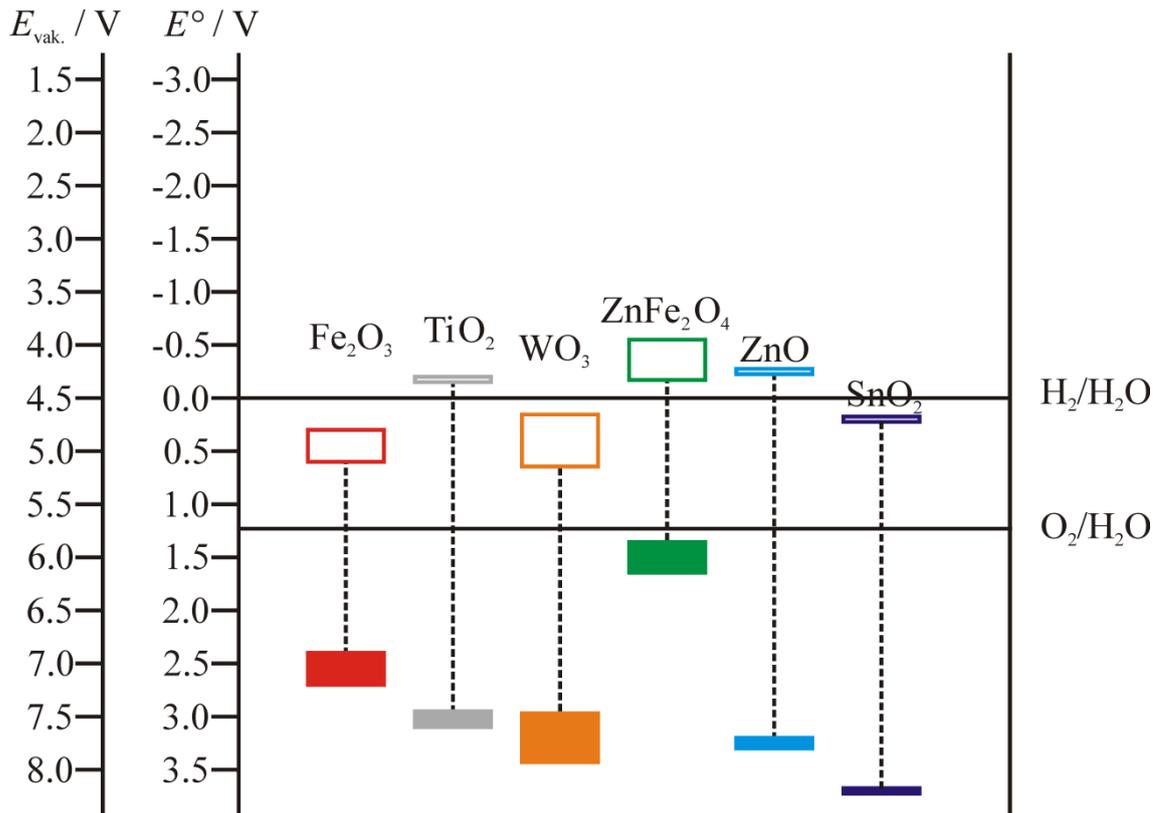


Abb. 13: Die Bandpositionen mit VB ausgefüllter Kästen und CB leerer Kästen, der Halbleiter in Kontakt mit einem flüssigem Elektrolyten bei pH 0 relativ zu E° und dem Vakuumlevel. Zum Vergleich HER und OER in gestrichelter Linie eingezeichnet, angelehnt an: Fe₂O₃, TiO₂, WO₃ [120]; ZnFe₂O₄ [121, 122]; SnO₂ [123]. Die Umrechnung von Vakuumlevel E_{vak} zum Standardpotential E° wird wie folgt angenommen: $E_{\text{vak}} = E^\circ - 4.5 \text{ V}$ [13].

Damit Wasserspaltung stattfinden kann, muss das Photopotential höher als das Betriebspotential E_{op} des Photokatalyseurs sein. Die Betriebsspannung ergibt sich aus dem Standardpotential E° für die Wasserspaltung plus den Überspannungen an Kathode η_c und Anode η_a zuzüglich des Spannungsabfalls in der Lösung η_Ω und zusätzlicher Spannungsverluste im System η_{sys} . Die Betriebsspannung lässt sich als Summe der Verluste plus E° der Wasserspaltung zusammenfassen [Gl. (9)].

$$E_{\text{op}} = E^\circ + \eta_a + \eta_c + \eta_\Omega + \eta_{\text{sys}} \quad (9)$$

In der Photovoltaik wird zur Beschreibung der maximal abführbaren Leistung P_{max} eine Stromspannungskurve verwendet [Gl. (10)].

$$P_{\max} = j_{\text{ph}}^{\text{m}} \cdot U_{\text{ph}}^{\text{m}} \quad (10)$$

Das Verhältnis dieser maximalen Leistung zum Produkt aus Kurzschlußstrom und Ruhezellspannung bei gleicher Beleuchtung nennt man Füllfaktor ff [Gl. (11)] [124].

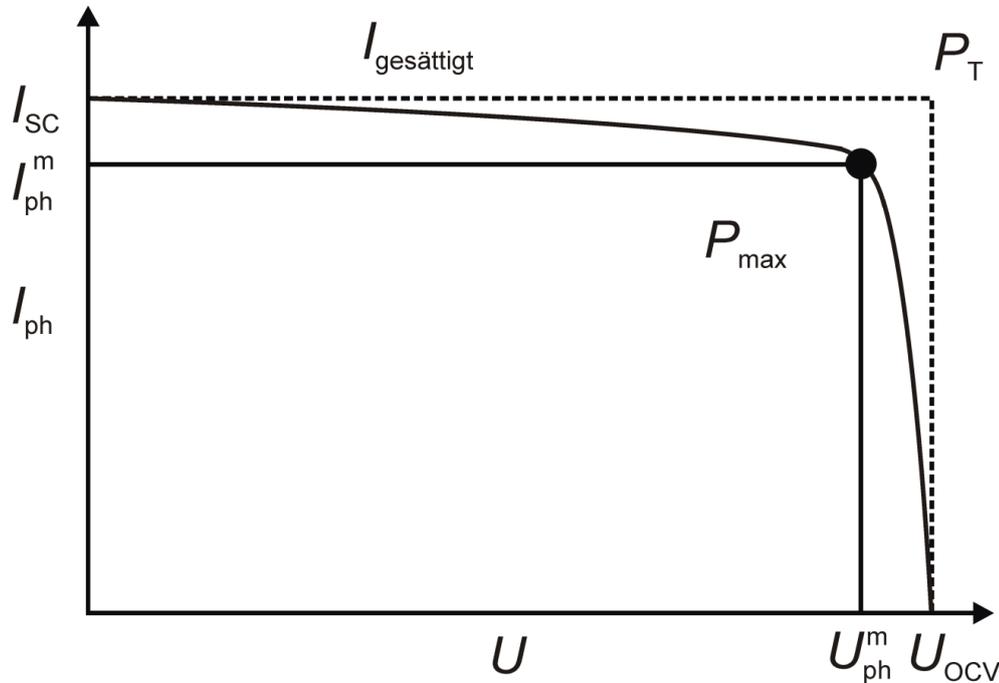


Abb. 14: Schematische Stromspannungskurve geschlossene Linie eingegrenzt durch, $I_{\text{gesättigt}}$ und das OCV deren Schnittpunkt die theoretisch abführbare Leistung ergibt P_T und P_{\max} der Punkt an dem das Integral von I_{ph} und U maximal ist.

$$ff = \frac{P_{\max}}{P_T} = \frac{j_{\text{ph}}^{\text{m}} \cdot U_{\text{ph}}^{\text{m}}}{j_{\text{SC}} \cdot U_{\text{OCV}}} \quad (11)$$

Daneben ist auch der photonische Wirkungsgrad θ des Systems zu beachten. Hierfür wird die Quantenausbeute definiert, wobei diese aus dem Verhältnis von eingestrahlteten Photonen N_{ph} zu generierten Elektronen gebildet wird. Dafür wird der Photostrom durch die Elementarladung e geteilt [Gl. (12)].

$$\theta = \frac{\Delta j_{\text{ph}}}{N_{\text{ph}} \cdot e} \quad (12)$$

P_{\max} hängt dabei von vielen Faktoren ab. Bei der Rekombination der Ladungsträger wird die absorbierte Energie wieder abgegeben. Es gibt verschiedene Modelle, die einzelne Rekombinationswege zu beschreiben versuchen. Grundsätzlich hängt die Rekombinationsrate von der Ladungsträgerkonzentration und der Bandlücke E_g der Energieniveaus ab. Direkte Halbleiter können unter Abgabe von $h\nu$ von Band-zu-Band rekombinieren. Dies ist möglich, wenn bei der Anregung des Elektrons keine Phasenverschiebung des Wellenvektors stattfindet. Direkte Rekombination ist ein sehr schneller Prozess, der zur Lichterzeugung in LEDs genutzt wird. Photoelektrochemische Umsetzung von Wasser findet dann aber nicht statt.

Bei indirekten Halbleitern verschiebt sich die Phase des Wellenvektors somit ist Band-zu-Band Rekombination verboten. Die Rekombination findet an Defektstellen innerhalb des Kristallgitters unter Abgabe thermischer Energie statt, die sogenannte SRH-Rekombination benannt nach ihren Entdeckern *Shoukley, Read* und *Hall* [125]. Dieser Prozess läuft deutlich langsamer ab, sodass Ladungstrennung stattfinden kann. Für photochemische Prozesse kommen daher nur indirekte Halbleiter in Frage, da nur hier die Ladungsträger so stabil sind, dass sie mit den Reaktanden reagieren und nicht unter Ladungsträgerzerfall rekombinieren. Ein ganzer Forschungsbereich zielt gerade darauf ab, die Defektstellen so zu verändern, dass bei der SRH-Rekombination die Rekombinationszeiten so lang wie möglich sind. Diese sind um viele Größenordnungen kleiner (ns) als die Lebenszeiten (ms besser s) der Ladungsträger [16, 126-129].

$$N(t) = N(0) \cdot e^{-\lambda t} \quad (13)$$

Die Rekombination gehorcht in erster Näherung einem Zeitgesetz erster Ordnung, das durch eine Exponentialfunktion mit negativem Exponenten beschrieben wird [Gl. (13)]. Dabei beschreibt N_0 die Besetzung der Niveaus zum Zeitpunkt null, an dem die Beleuchtung ausgestellt wird. $N(t)$ beschreibt dann die Abnahme der Ladungstrennung

bis der nun vorhandene Überschuss an Leitungsbandelektronen e^- aus dem CB mit den h^+ Vakanzen des VBs rekombiniert haben und sich der neue Gleichgewichtszustand im unbeleuchteten Zustand eingestellt hat.

Oftmals werden in der Literatur Richtwerte für die Lebenszeiten der Ladungsträger von 0.1 s bis 10 s angegeben, ab deren Größe vorwiegend Wasserspaltung stattfindet [127].

4.4 Methoden zur Charakterisierung der Photoelektroden/Elektrolyt-Grenzschicht und deren Dynamik

Bei SPECM werden Photoströme bei konstantem Potential mit dem Ort korreliert. Die Photoströme beschreiben die Summe aller Prozesse der Reaktion. In dieser Arbeit wurden mit lichtmodulierter Cyclovoltammetrie (*chopped light voltametry*, CLV), die Abklingzeiten bei verschiedenen Vorspannungen gemessen. Wenn bei einer bestimmten Vorspannung gemessen wird, sind integrale Photostromtransienten besser geeignet (Abschnitt 8.7). Die Abklingzeit ist bei photoelektrochemische Prozessen proportional zur Lebenszeit der Ladungsträger. Dabei wird der gesamte Prozess in Summe betrachtet, untergliedert sich dieser in Teilschritte, lassen sich diese aus der Summe nicht unterscheiden.

Hierfür kann auch Impedanzspektroskopie verwendet werden, da die Prozesse unterschiedliche Zeitkonstanten besitzen und diese deshalb in frequenzabhängigen Spektren unterscheidbar werden. Dabei wird auf eine konstante Vorspannung eine Wechsellspannung kleiner Amplitude aufgeprägt, deren Antwortsignal gemessen wird. Mit sogenannten Ersatzschaltbildern kann man mit elektronischen Bauteilen (hier: Kondensatoren und Widerstände) (photo)elektrochemischen Zellen nachbilden. Ein gängiges Ersatzschaltbild für elektrochemische Zellen, ist die Randles-Zelle, diese

beschreibt die Grenzschicht einer Metallelektrode/Elektrolyt. Dabei wird HL zu einem Kondensator und der Ladungstransfer zu einem Widerstand (Abb. 15).

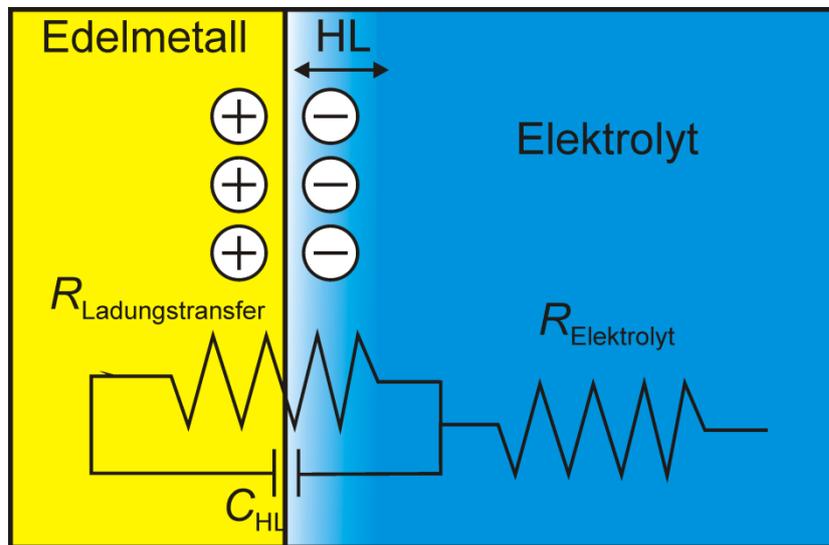


Abb. 15: Ersatzschaltbild für eine Edelmetallelektrode in Kontakt mit einem Elektrolyten (Randles-Zelle) [130].

Ausgehend von der Randles-Zelle können Erweiterungen vorgenommen werden. So muss die RLZ als zusätzlicher Kondensator beschrieben werden. Dies hängt damit zusammen, dass Halbleiterelektroden nicht ideal polarisierbare Metallelektroden darstellen. Des Weiteren sollte der Widerstand des Halbleiters berücksichtigt werden. Zusätzlich verändert sich der Ladungstransfer-Widerstand in Abhängigkeit von der Beleuchtung. Dies kann zusätzliche Anpassungen nötig machen.

Bei der Messung bringt die aufgeprägte Spannung, die Halbleiter/Elektrolyt-Grenzschicht aus dem Gleichgewichtszustand und regt die Reaktion von Elektronen zwischen VB und CB an, die HL wird aus dem Gleichgewicht gebracht mit der Folge einer alternierenden Grenzflächenkonzentration. Dies führt zu einem gedämpften Antwortsignal, dessen Phasenverschiebung gemessen wird. Darüber hinaus wird die aufgeprägte Schwingung durch Widerstände im System, (das unterliegende FTO, die Elektrolytleitfähigkeit und dem Ladungstransfer an der Grenzschicht) abgeschwächt.

Zur Auswertung der impedanz-spektroskopischen Messungen an Hämatit-Photoelektroden kann das Ersatzschaltbild in Abb. 16B verwendet werden. Dabei wird meist angenommen, dass es sich um ein durchgehendes Schichtsystem handelt. Impedanzspektroskopie ist eine integrale Methode und setzt voraus, dass C_{RLZ} deutlich größer ist als C_{HL} . Dies ist der Fall für geschlossene Schichten. In der Regel werden starke Basen wie NaOH als Elektrolyt verwendet, $R_{\text{Elektrolyt}}$ fällt deshalb oft weg.

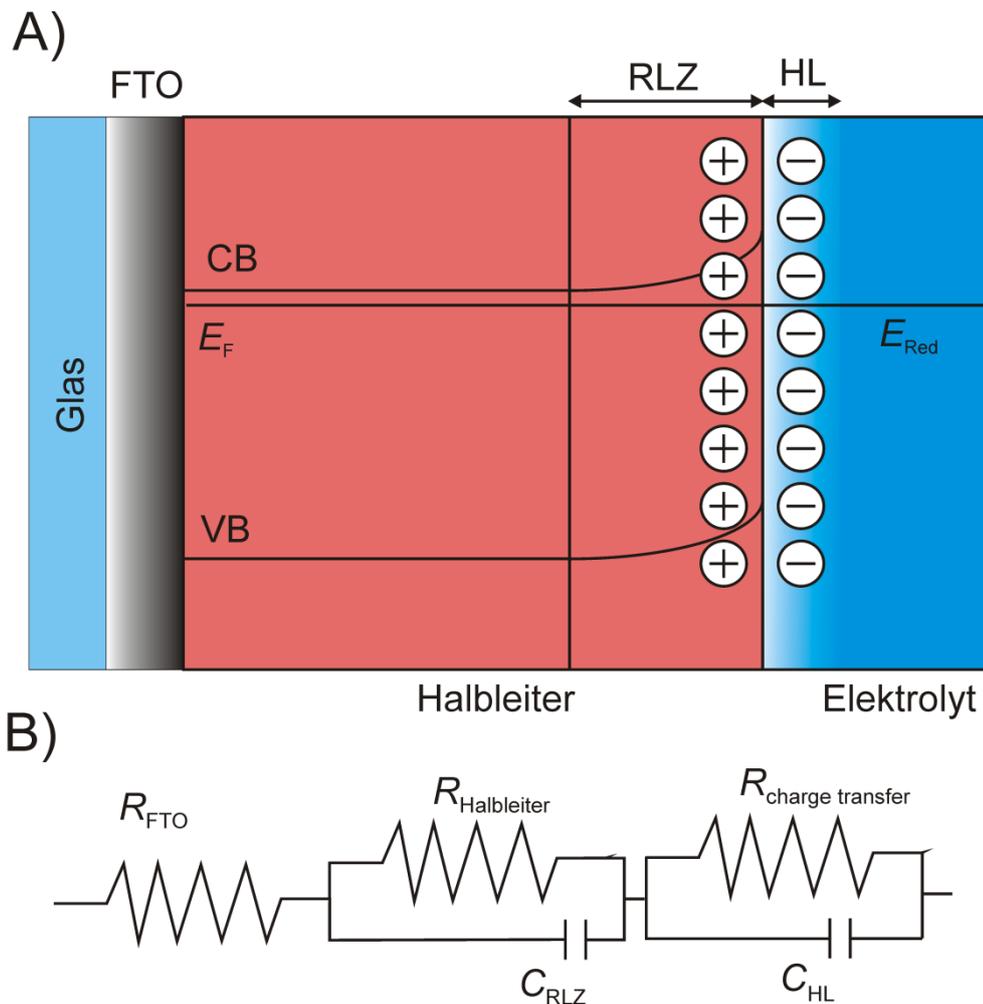


Abb. 16: A) Schematischer Aufbau einer n-dotierten Hämatitschicht auf einem FTO-Träger, es werden der energetische Verlauf von E_{CB} und E_{VB} im Halbleiter bis zur Grenzschicht Halbleiter/Elektrolyt beim Nullladungspunkt (bei Hämatit pH=8.6) ohne Beleuchtung veranschaulicht. B) Ein mögliches Ersatzschaltbild, um die Grenzschichten und Vorgänge mit elektronischen Bauteilen (Widerstände und Kondensatoren) zu beschreiben, dieses Modell kann für die Impedanzspektroskopie herangezogen werden [131].

Bei Auftragung der Quadratwurzel der Kapazität der RLZ gegen das Potential [Mott-Schottky-Analyse siehe Gl. (14)], erhalten aus den Impedanz-Messungen, ergibt der Nulldurchgang einer solchen Auftragung das Flachbandpotential V_{fb} .

$$\frac{1}{C_{RLZ}^2} = \frac{2}{N_D e_0 e_s} \cdot \left[\left(V - V_{fb} - \frac{kT}{e_0} \right) \right] \quad (14)$$

Bei photoelektrochemischer Impedanzspektroskopie (PEIS) zeigt sich, dass die Impedanz vom Beleuchtungsgrad abhängt [132]. Dies ist nicht verwunderlich, da der Besetzungsgrad des CBs proportional zur Beleuchtungsstärke ist, die Rekombination aber mit einer negativen Exponentialfunktion zunimmt. Mit Hilfe von PEIS-Messungen können Informationen über die Ladungstrennung und die mittleren Lebenszeiten der Ladungsträger gewonnen werden [131]. Diese treten in der Regel bei Frequenzen von $0.1-100 \text{ s}^{-1}$ auf und bilden einen zusätzlichen Halbkreis im Impedanz-Spektrum, diese Rekombinations-Impedanz muss zusätzlich in das Ersatzschaltbild integriert werden [133-135]. Daneben gibt es auch die Intensitäts-modulierte-Photonenspektroskopie (IMPS) [132, 136], diese hat den Vorteil dass die Prozesse abhängig von Beleuchtung betrachtet werden, dies macht Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einfacher zugänglich. Deshalb kommt IMPS öfter zur Bestimmung der Kinetiken an Photoanoden zum Einsatz [137-141]. Zu beachten ist, dass Informationen über die Kapazität der RLZ allerdings nur mit EIS zugänglich sind.

Es ist zu bemerken, dass die untersuchten Materialien in Array-Form vorliegen und deshalb C_{RLZ} deutlich verringert gegenüber C_{HL} ist (Abschnitt 8.7) und somit bei EIS der kapazitive Beitrag des HLs stört. So soll eine neue Methode vorgestellt werden, die es erlaubt Ladungsträger-Lebenszeiten zu bestimmen und zwar adressiert, sodass Materialbibliotheken dahingehend gescreent werden können, was im Folgenden demonstriert wird.

In einem Vorversuch wurde die Licht/Schattengrenze einer ansonsten homogenen farbstoffsensibilisierten Solarzelle (DSC, dye sensitized solar cell) untersucht, hierbei lassen sich die Farbstoffmolekül-Kationen D^+ nach Gl. (15) mit I^- reduzieren.

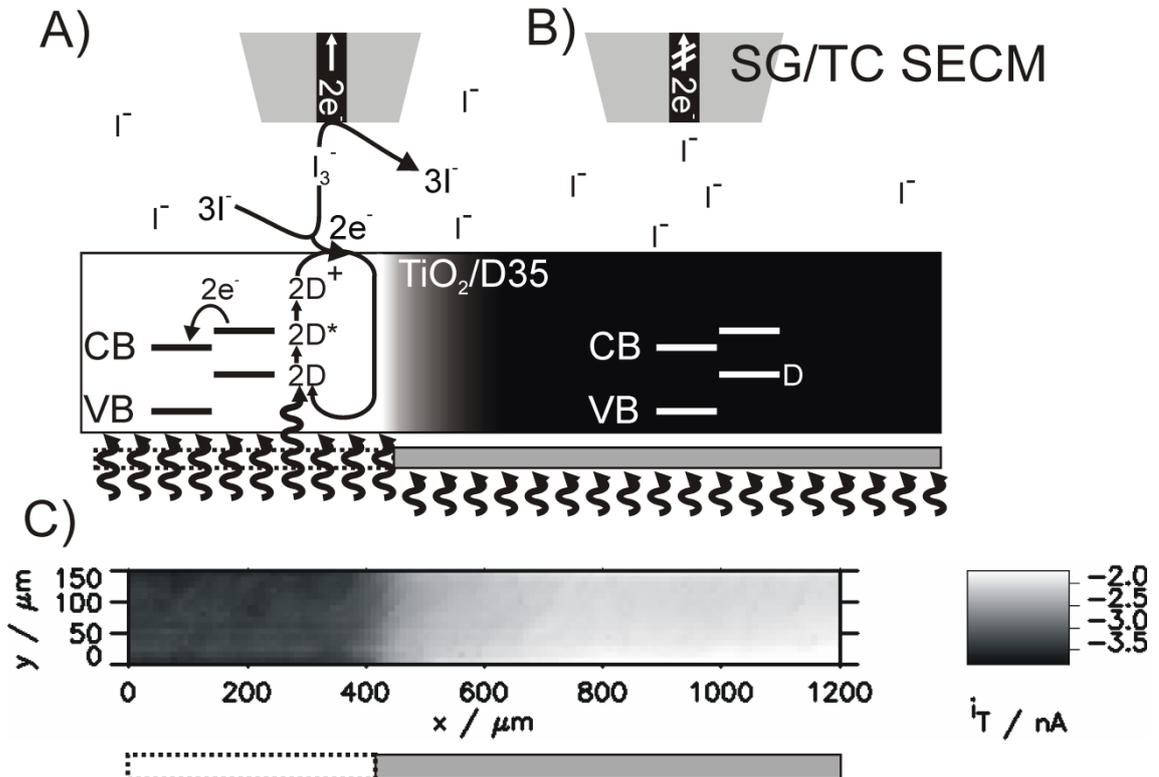


Abb. 17: Schema der I_3^- -Erzeugung im SECM-SG/TC-Modus an beleuchteten und unbeleuchteten Stellen der gleichmäßig D35-sensibilisierten TiO_2 -Elektrode. B) SF-SECM-SG/TC-Aufnahme für den Übergangsbereich zwischen beleuchteten und unbeleuchteten Bereichen, Probendicke 6 μm ; $E_T = 0.7 V$ (Pt-Quasireferenzelektrode); $v_T = 15 \mu m/s$, $\Delta x = 10 \mu m$; 2 mM I^- in 0.1 M $TBAPF_6$ in Butyronitril, Gesamtmesszeit 82 min; Pt ME mit $r_T = 2.5 \mu m$; $d = 500-700 nm$ [142]; kein Kurzschluss zwischen Photoanode und Elektrolyt, SPI-Motor. Entnommen aus der eigenen Publikation [143].

Die Bestimmung von Lebensdauer der Ladungsträger basiert auf einem SECM mit rückgekoppelter Abstandsregelung, die es ermöglicht die mittlere Lebenszeit der Ladungsträger in Halbleitersystemen durch ihre lokale Titration zu bestimmen [143]. In diesem Fall kann die Rekombinationsrate der Farbstoffkationen D^+ bestimmt werden. Dies wird durch definiertes Ausschalten der Beleuchtung erreicht.

In diesem Fall wird also der Analyt an der Probe bei Beleuchtung generiert und im SG/TC-Modus an der Sonde detektiert [144]. Durch konstante Generierung des I_3^- -Ions und dessen Diffusion wird die Licht/Schatten-Grenze in Abb. 17 unscharf. Bei Nutzung des Ansatzes von wechselnder Beleuchtung würde die Diffusion von I_3^- begrenzt werden, was der Grund für die Unschärfe in Abb. 17 ist. Der topographische Scan (Abb. 18, Kurve 2) einer Mikroelektrode mit Scherkraftabstandsregulation (SF, *shear force*) dient zur Kompensation der Probenverkipfung und ermöglicht sehr geringe Arbeitsabstände, dies beschleunigt die Einstellung des Diffusionsfeldes an der ME. Die Messungen wurde unter Beleuchtung begonnen und zeigt zunächst einen stationären ME-Strom von $i_T = -0.2$ nA. Im Lösemittelvolumen beträgt $i_{T,\infty} = -0.3$ nA, was einer endlichen Kinetik entspricht. Bei $x = 220$ μm wurde die Beleuchtung abgestellt, während die Sonde ihre Bewegung fortsetzte. Es wäre zu erwarten, dass der Sondenstrom i_T schlagartig auf einen Wert entsprechend einer elektrochemisch inerten Oberfläche (gehinderte Diffusion) $i_{T,\text{ins}}$ abfällt. Die Zeitkonstante wäre näherungsweise d^2/D für die Mediator Diffusion zwischen ME und Probe (D -Diffusionskoeffizient). Es wird eine starke Verringerung von i_T beobachtet, da eine Rekombination der D^+ mit Leitungsbandelektronen die verfügbaren D^+ verringert. Trotzdem ist die laterale Ausdehnung des Übergangs viel breiter, als für Feedback (FB)-Experimente für ME mit vergleichbarer Größe in konstantem Abstand bei 500-700 nm Arbeitsabstand auf Proben mit klarer Abgrenzung zwischen Leiter und Isolator zu erwarten wäre [145]. Der Übergang ist auch breiter als für die Diffusion des Mediators mit $D = 5 \cdot 10^{-6}$ cm^2s^{-1} im 10 μm dicken TiO_2 -Film zu erwarten wäre (0.2 s). Die Konzentrationsabnahme von D^+ im Film kann nur von der Rekombination zwischen e^- des CBs aus TiO_2 und D^+ herrühren. Durch das Fortfahren der ME wird zu jedem Zeitpunkt ein neuer Ort titriert,

so kann zu jedem Zeitpunkt die $[D^+]$ bestimmt werden. Die Abnahme des FB kann mit einer Exponentialfunktion nach Gl. (16) beschrieben werden.

$$i_T = i_T^{\text{ins}} + (i_{T,0} - i_T^{\text{ins}}) \cdot \exp\left(\frac{-(x - x_0)}{x_{\text{decay}}}\right) \quad (16)$$

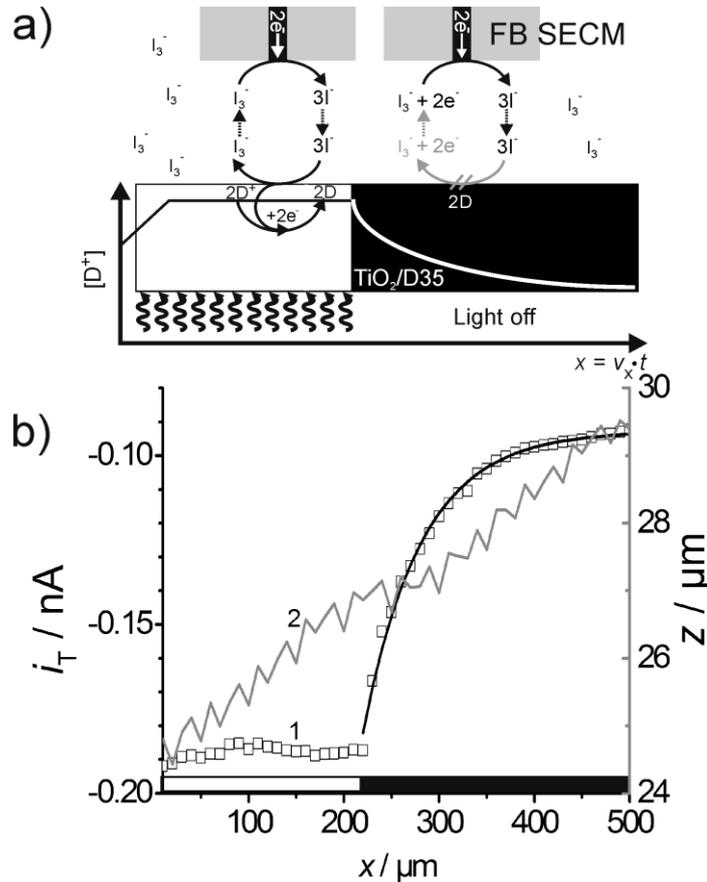


Abb. 18: a) Schema des FB-Mechanismus in Abhängigkeit von der Beleuchtung. b) SF-SECM FB-Linienscan über einer sensibilisierten TiO₂-Elektrode unter Beleuchtung (weißer Balken) und nach Abstellen der Lichtquelle (schwarzer Balken); Kurve 1 – (linke Ordinate), Messwerte (□) und Anpassung nach exponentieller Zersetzung (–); Kurve 2 – rechte Ordinate Topographie, Probendicke 6 μm; $E_T = -0.7$ V (Pt-QRE); Vorschubgeschwindigkeit $v_T = 8.2$ μm s⁻¹; $\Delta x = 10$ μm; $d = 500-700$ nm [142]; 0.1 mM I₃⁻ in 0.1 M TBAPF₆ in Butyronitril; Pt ME $r_T = 5.25$ μm; SPI Motor. Entnommen aus der eigenen Publikation [143].

In der Gl. (16) beschreibt $i_{T\text{ins}} = -0.0927$ nA den konstanten Strom auf der porösen Elektrode bei gehinderter Diffusion (negativer FB Strom) bei dem Arbeitsabstand d , $i_T = -0.182$ nA beschreibt den FB-Strom bei d , wenn die Probe beleuchtet ist (bis

$x = 220 \mu\text{m}$) und $x_{\text{decay}} = 61.5 \mu\text{m}$ ist die Entfernung, die die ME bei $v_t = 8.7 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ zurücklegen muss, bevor die Konzentration des oxidierten Farbstoffs D^+ bis auf $1/e$ im Verhältnis zum stationären Wert unter Beleuchtung abgenommen hat. Die charakteristische Zerfallszeit $\tau_{\text{Zerfall}} = 7.5 \text{ s}$ wurde aus dem Verhältnis der Strecke bis zum vollständigen Zerfall von x_{decay} und der Vorschubgeschwindigkeit v_T erhalten. Dieser Wert liegt in derselben Größenordnung wie in [146] für TiO_2 mit unterschiedlichen Mediatoren und Farbstoffen bestimmt wurde. Der Zerfall der Ladungsträger ließ sich gut mit einer Reaktion 1. Ordnung beschreiben.

Mittels lichtmodulierter SECM-Messungen lassen sich die Lebensdauern von Ladungsträgern in sensibilisierten Halbleitern bestimmen. Dieses Konzept könnte, um den richtigen Mediator erweitert, genutzt werden, um die Ladungsträger an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzschicht zu titrieren und über den Konzentrationsverlauf nach Beendigung der Beleuchtung die Ladungsträgerlebenszeiten zu bestimmen. Die laterale Auflösung ermöglicht eine Bestimmung an vielen verschiedenen Stellen des Substrats.

4.5 Photoanoden auf der Basis von Eisenoxiden und Ferriten

Hämatit weist eine verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung aus Sauerstoffatomen auf, bei denen $2/3$ der oktaedrischen Zwischenräume mit Eisenatomen besetzt sind. Jedes Eisenatom ist also mit 6 Sauerstoffatomen koordiniert und die Sauerstoffatome haben 4 Eisenatome in ihrer Nachbarschaft. Relativ reines Hämatit hat generell einen Sauerstoffunterschuss, dies macht Hämatit zu einem n-dotierten Halbleiter. In Folge des Sauerstoffunterschusses liegen die in Nachbarschaft zur Sauerstoffvakanz liegenden Eisenatome in der Oxidationsstufe $2+$ statt $3+$ vor. Die elektrische Leitfähigkeit von Hämatit liegt in diesen Fehlstellen begründet, da durch diese Elektronen innerhalb des Kristallgitters weitergeleitet werden können [147]. Mit einer Bandlücke von 2.2 eV ist

Hämatit ein sehr interessanter Halbleiter für die Gewinnung von Wasserstoff mit Hilfe solarer Energie. Darüber hinaus ist es thermodynamisch und unter Beleuchtung stabil gegen Photokorrosion. Es ist praktisch unbegrenzt verfügbar und deshalb preiswert, was technische Anwendungen im Terawattbereich möglich erscheinen lässt.

Verbindungen basierend auf Eisenoxiden wurden als vielversprechendes Material für die photoelektrochemische Wasserspaltung vorgeschlagen [95], da sie die meisten der rigiden Bedingungen erfüllen, die an einen Halbleiter für eine photoelektrochemische Anlage gestellt werden: Chemische Stabilität (in alkalischen Elektrolyten), gute Absorptionskoeffizienten im sichtbaren Spektrum des Lichts, passendes E_{VB} zur Wasseroxidation und geringe Produktionskosten [148, 149].

Aufgrund dieser vielversprechenden Eigenschaften wurden in letzter Zeit erhebliche Fortschritte bei der Leistung der Photoanoden erzielt und zwar durch Nanostrukturierung, Dotierung, Co-Katalysatoren und oxidische Passivierungsschichten [150-153], dem mechanistischen Verständnis der Wasseroxidation [132, 154] und dem Ladungstransport [126, 129]. Derzeit liefern die besten Hämatitphotoanoden lediglich Photostromdichten von etwa 4.5 mA cm^{-2} bei 1.23 V vs. RHE bei 100 mW unter optimalen Bedingungen [120, 155, 156]. Dies bleibt deutlich hinter theoretischen Vorhersagen zurück [157]. Gründe für eine limitierte Leistung sind dabei die kurzen Diffusionslängen der Löcher im VB, die große Schichtdicke wegen geringer Absorptivität und ungünstige Nivellierung der Halbleiterbänder [128, 158]. Des Weiteren läuft die Wasseroxidation an Hämatitoberflächen äußerst träge ab. Ansätze zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit versuchen gezielt strukturelle Veränderungen mit neuen Präparationswegen zu erhalten [148]. Obwohl Synthesen aus der Gasphase in der Regel hoch kristalline und gut definierte Hämatitschichten mit besserer Leistung ergeben [148, 151], benötigen solche Synthesewege

Hochvakuumtechnik, welche äußerst teuer ist und sich zudem schwer im großtechnischen Maßstab zur Anwendung bringen lässt.

Es wurden große Anstrengungen unternommen, Hämatit so zu variieren, dass die Eigenschaften für die Wasserspaltung angepasst werden. Es scheint aber so, dass es ohne zusätzliche Fremdatome unmöglich ist, die Bedingungen für die photoelektrochemische Wasserspaltung zu erfüllen. Hämatit kann durch Zuführen von bivalenten Ionen so modifiziert werden, dass es eine höhere Aktivität für die photolytische Wasserspaltung aufweist. Diese Ferritelektroden zeigen sowohl n- als auch p-dotiertes Verhalten und können interessanteweise je nach angelegter Vorspannung als Photokathode und Photoanode eingesetzt werden [121, 159]. Darüber hinaus kann ZnFe_2O_4 gebildet werden [160]. Reines Zinkferrit hat vermutlich eine etwas kleinere Bandlücke als Hämatit (1.9-2.0 eV, siehe Abb. 13). Es liegt in der Spinellstruktur vor und weist eine deutlich erhöhte elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu Hämatit auf. Dieser Trend trifft in ähnlicher Weise auch für Spinelle anderer bivalenter Metallkationen wie z.B. Mg, Ca, Zn, Cu zu [147, 161, 162].

Bei einer systematischen Herangehensweise fällt auf, dass die Charakterisierung der einzelnen möglichen Verbindungen binärer Mischungen bei 1%-Schritten für vier Metalle ohne Berücksichtigung der Reihenfolge 300 Inkremente umfasst. Bei ternären Gemischen wären es jeweils 3×5050 Kombinationen und für das eine quaternäre Gemisch gibt es keine sinnvolle zweidimensionale Darstellung. Mathematisch gesehen lässt sich die Anzahl als die Inkremente im Volumen eines Tetraeders beschreiben. Bei 100 Inkrementen sind es $171 \cdot 700$ Kombinationen. Diese Probenanzahl übersteigt jegliche Kapazitäten und würde jeden akzeptablen Zeitrahmen überschreiten. Es wurde nur ein quaternäres Gemisch betrachtet. Betrachtet man alle sinnvollen Elemente ergeben sich dazu 220.000 quaternäre Möglichkeiten, sodass bei einem Screening aller möglichen

quaternären Mischungen mit 1%-Inkrementen, 38·117·400·000 Einzelmessungen notwendig sind [22]. Selbst bei Hochdurchsatzmessungen müssen dann Vorversuche mit eingeschränkter inkrementeller Auflösung vorgenommen werden.

4.6 Gängige Konfigurationen von Photoelektrolyseuren

Der Fokus der Arbeit liegt auf Photoanodenmaterialien zur Wasseroxidation an der Photoanode. Im Idealfall kann ein Photoanodenmaterial diese Reaktion katalysieren. Daraus könnte ein monolythischer Photoelektrolyseur konstruiert werden (Abb. 19A). Das Pendant dazu wäre ein Photokathodenmaterial (Abb. 19B). Der wesentliche Unterschied ist, dass der Photokatalysator nun p-dotiert sein muss. Die meisten monolytische Photoelektrolyseure würden ohne zusätzliche Vorspannung die Reaktion nicht antreiben. Natürlich könnten die Aufbauten (Abb. 19A und B) mit Vorspannung betrieben werden. Es ist auch möglich zwei Photoelektroden in Reihe zu schalten mit dem Ziel die Absorptivität des gesamten Systems zu erhöhen (Abb. 19C). Hier wird eine Photoanode hoher Bandlücke mit einer Photokathode geringer Bandlücke kombiniert. Dies hat den Effekt, dass die Photoanode das eingestrahlte Licht bis zu seiner Absorptionskante absorbiert. Das energieärmere Licht kann transmittieren und wird an der Photokathode absorbiert. Zu beachten ist, dass hier doppelt so viele Photonen für den Reaktionsablauf benötigt werden und das CB der Photoanode energetisch ungefähr zum VB der Photokathode passen muss. Der Reaktionsablauf gestaltet sich derart, dass ein Elektron vom VB ins CB der Photoanode angeregt wird. Dieses steht nun im VB der Photokathode zur Verfügung liegt energetisch aber unter der HER-Stabilitätsgrenze, erst durch Absorption des zweiten energieärmeren Photons und erneuter Anregung des Elektrons vom VB der Photokathode ins CB liegt es energetisch über der Stabilitätsgrenze von Wasser und generiert nun Wasserstoff. Ein

anderer Ansatz, ist einen zusätzlichen p-n-Übergang in das Schichtsystem der Photoanode (für Photokathoden auch möglich) zu integrieren, der die mögliche Vorspannung erhöht (Abb. 19D). Der Aufbau mit der bisher höchsten Leistung arbeitet nach diesem Muster [19]. Es kann auch extern ein Photovoltaik-Anlage in Reihe zugeschaltet werden, wobei dies schon zwei Aufbauten darstellt und es nicht klar ist, ob es wirtschaftlicher ist parallel zu arbeiten und die PV normal im Sonnenlicht aufzustellen (Nachteil zweifacher Flächenverbrauch). Normale Elektrolyseure in Kombination mit einer PV sind in ihrem Wirkungsgrad so vermutlich nicht zu überbieten. Es sei denn der Photokatalysator ist trotz der optischen Strahlengänge immer noch preiswerter, da der Katalysator im Photoelektrolyseur günstiger als der im Elektrolyseur ist. Ein stark limitierender Punkt ist gerade bei dünnen Schichten eine geringe Absorptivität des Materials. Deshalb werden Maßnahmen ergriffen, die die Absorption künstlich zu erhöhen. Seit längerem wird auf Materialien zurückgegriffen, die durch Streuung den Lichtweg innerhalb der aktiven Schicht verlängern. Diese Maßnahmen fasst man unter dem Begriff Lichtmanagement zusammen, die den photonischen Wirkungsgrad deutlich erhöhen können [163, 164].

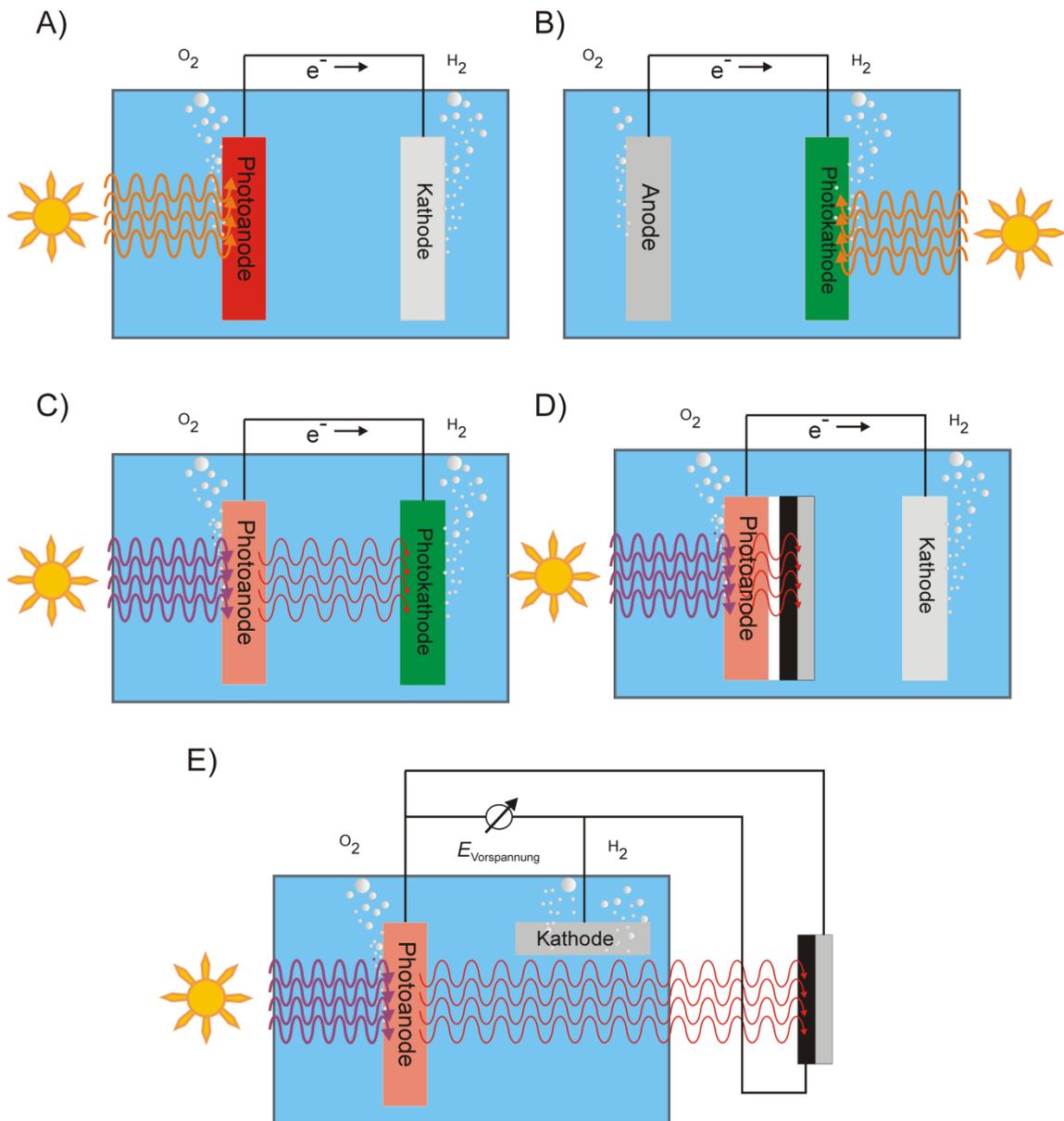


Abb. 19: Verschiedene mögliche Konstruktionen von Photoelektrolyseuren; A) Photoanode, B) Photokathode, C) Photoanode in Reihe geschaltet mit passender Photokathode, D) Photoanode mit integriertem p-n-Übergang und E) p-n-Übergang wird extern in Form einer handelsüblichen PV-Anlage zur Verfügung gestellt [13].

5 Experimenteller Teil

5.1 Übersicht der verwendeten Substanzen, Materialien und Erzeugnisse

Eine Liste aller verwendeten Chemikalien ist in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2: Liste der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

Substanz	Chemische Formel	Hersteller	Ort
Ammoniumeisen(II)-sulfathexahydrat p.a.	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	Steinheim, Deutschland
Eikosan 99 %	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Sigma-Aldrich	Steinheim, Deutschland
Eisennitratnonahydrat 99.99%	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	Steinheim, Deutschland
Fluor dotiertes Zinnoxid (FTO) 7 Ω /sq	$\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$	Sigma-Aldrich	Steinheim, Deutschland
γ -Glukoronsäure	CH_3COONa	Sigma-Aldrich	Steinheim, Deutschland
Glykol 99.50%	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Sigma-Aldrich	Steinheim, Deutschland
Glyzerin 99.50%	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	VWR	Darmstadt, Deutschland
Natriumacetat p.a.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	Sigma-Aldrich	Steinheim, Deutschland
Natriumhydroxid 99.0% NaOH	NaOH	Roth	Karlsruhe, Deutschland
Natriumsulfat p.a. anhydrous 99.0%	Na_2SO_4	Fluka	Steinheim, Deutschland
Platindraht	Pt	Goodfellow	Bad Nauheim, Deutschland
Ammoniummetawolframsäurehydrat 99.99%	$\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	Steinheim, Deutschland
Zinknitrathydrat 100.00%	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	Steinheim, Deutschland

Alle wässrigen Lösungen wurden mit deionisiertem Wasser aus einer Purelab classic UV (Elga, High Wycombe, United Kingdom) angesetzt. Als leitfähiges transparentes Substrat wurde FTO (Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland) verwendet, der elektrische Kontakt der Substratelektroden wurde durch Silberleitlack (Typnummer: 530042, Ferro GmbH, Hanau, Deutschland) zwischen einem Kupferdraht und dem FTO hergestellt. Der Kontakt wurde mit einem Zweikomponenten-Kleber fixiert z. B. (R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Waldenbuch, Germany).

5.2 Strukturierung von Oberflächen mittels Materialdrucker DMP-2831

Sowohl die Begrenzungslinien aus Eikosan als auch die Materialbibliotheken wurden mit dem Dimatix-Material-Printer-2831 (FUJIFILM Dimatix, Inc., USA) unter Benutzung der Kartuschen Dimatix-Materials-Cartridge-10-pL (FUJIFILM Dimatix, Inc., USA) aufgebracht. Es handelt sich um ein DOD (*drop on demand*) ink jet System, welches mithilfe eines Piezokopfes die Tropfen abfeuern kann. Die Präparation der Tinten richtet sich in erster Linie nach den Anforderungen des Druckers. Es ist ratsam, komplizierte Mischungen durch das Drucken der Flüssigkeiten aus verschiedenen Kartuschen direkt auf der Oberfläche anzusetzen. Eine ideale Tinte sollte eine Viskosität von 10-12 cPs ($1.0 \cdot 10^{-2}$ - $1.2 \cdot 10^{-2}$ Pa·s) und eine Oberflächenspannung zwischen 28 und 33 dynes/cm (0.028 - 0.033 N/m) besitzen. Daneben ist es möglich, durch Anpassungen des Druckprogramms, Flüssigkeiten im Bereich von 60 dynes/cm (0.06 N/m) und 2-30 cps ($0.2 \cdot 10^{-2}$ - $3.0 \cdot 10^{-2}$ Pa·s) zu drucken [165]. Die Metallsalze werden in Glykol gelöst. Eine Besonderheit stellt die Bereitstellung der Eikosankartusche dar. Hier wird das Eikosan auf 60 °C geheizt, um es zu verflüssigen. Die erhaltenen Tinten werden über einen 0.22 µm Spritzenvorsatzfilter direkt durch die Öffnung der Kartusche in diese filtriert. Dies ist notwendig, da der Durchmesser der

Düsenöffnung 21.5 μm beträgt und die maximale Partikelgröße nicht mehr als 1/100 der Düsenöffnung betragen sollte. Die Substratplatte wurde bei Raumtemperatur gehandhabt. Die jeweiligen Komponenten in den Bibliotheken wurden mit einer Düse gedruckt, um Unterschiede bei Nutzung mehrerer Düsen zu vermeiden.

Tabelle 3: Auflistung der Druckparameter für die jeweilige Tinte.

Tinten	$T_{\text{Cartridge}} / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{Fire}} / \text{V}$	waveform	$\nu_{\text{Jetting}} / \text{kHz}$
50 mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in Glykol	30	19	Dimatix1*	2
10 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ in Glykol	30	19	Dimatix1*	2
Glycerol	54	40	Dimatix1*	2
Eikosan	50	13	Dimatix3*	5

*Die ausführliche Beschreibung der Wellenform ist im Dimatix Benutzerhandbuch nachzulesen [165].

Eine geräteeigene Kamera wird gebraucht, um den Druckursprung in Bezug zum internen Positioniersystem des Druckers zu setzen. Zuvor kann es notwendig sein, eine theta-Kalibrierung vorzunehmen und zwar immer dann, wenn eine Eikosan-Schablone zu sehr verdreht ist, um eine darauffolgende Materialbibliothek passgenau hineinzudrucken. Die Tropfenbildung wurde vor jedem Druck über ein geräteeigenes Stroboskop kontrolliert, welches sich automatisch auf die Abfeuerungsfrequenz des Druckers kalibriert.

Die abgeschiedene Menge wurde durch den Druck von 10^6 Tropfen in ein PTFE-Wägeschälchen mit anschließendem Auflösen in 1 M HCl und Messung der Konzentration mittels ICP-MS (*induced coupled plasma ionisation mass spectrometry*) bestimmt. Die Bestimmung der abgeschiedenen Stoffmenge aus dem Tropfendruck berücksichtigt die Summe aller Ungenauigkeiten in der Prozesskette (Wägefehler, Verdunstung der Tinte, unterschiedliche Tropfengröße und Unterschiede der Düsen selbst).

5.3 Herstellung der Zwei-Elektroden-Substrate

Die strukturierten FTO-Platten wurden für die Arbeiten in Abschnitt 7.5 mit der folgenden Prozedur hergestellt: Die Fläche für die zwei Substrat-WE wird abgeklebt (NITTO tape, Osaka, Japan) zwischen beiden Flächen wird eine Lücke von 5 mm freigelassen. Diese Fläche wurde mit Zinkpulver und 1 M HCl behandelt, um die leitfähige FTO-Schicht durch Reduktion zu entfernen. Danach können die zwei leitfähigen FTO-Flächen separat mit Silberleitlack (Ferro GmbH) und einem Kupferdraht kontaktiert werden. Die Hämatitproben wurden nacheinander potentiostatisch aus derselben Lösung abgeschieden. Die Abscheidung wurde mit einem Potentiostat/Galvanostat AMEL 7050 ausgeführt, der mit dem Programm Version V3 für Windows (AMEL, Milano, Italy) kontrolliert wurde. Das Potential wurde im Dreielektrodenaufbau kontrolliert. Sie besteht aus der FTO-Fläche als Arbeitselektrode (*working electrode*, WE), ein Pt-Draht als Gegenelektrode (*counter electrode*, CE) und einer Referenzelektrode (RE) bestehend aus einer Ag/AgCl/KCl_{sat} (XR300 Radiometer Analytical, Villeurbanne, France) abgetrennt durch eine Salzbrücke. Die Lauge bestand aus 0.1 M CH₃COONa und 1 mM Glucuronsäure. Die Lösung wurde 10-15 min mit N₂ gespült, bevor 0.02 M (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ zugegeben wurde. Dabei wurde die Lösung auf einer Temperatur von 45 °C gehalten. Die anodische Abscheidung wurde bei 0.4 V vs. Ag/AgCl durchgeführt. Dies führt zu einer kontinuierlichen Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) mit einer fortlaufenden Abscheidung des Hydroxids [166] (hiernach als AnD bezeichnet). Während der kathodischen Abscheidung bei -1.2 V vs. Ag/AgCl erfolgt die Reduktion von Fe(II) zu Fe(0), was zu dem Niederschlag eines grauen dünnen Films auf der Elektrode führt (hiernach als CaD bezeichnet). Die Schichten wurden mit destilliertem Wasser gewaschen und unter einem N₂-Strom getrocknet. Die Ladungsmenge wurde auf 0.13 C für AnD und 0.16 C für CaD festgelegt, um die

gleiche Menge an Material zu erhalten. Dies wurde durch Auflösen einer spezifischen Fläche (1 cm²) der Schicht in konz. HCl und nachfolgender photometrischer Eisenbestimmung überprüft. Das Kalzinieren fand in einem Röhrenofen statt, der mit Mineralwolle an beiden Seiten verschlossen war, um Temperaturschwankungen zu minimieren. Die Temperaturregulierung erfolgte mit einem Thermostaten (JUMO, Fulda, Germany), der an ein Thermoelement (901250/32, JUMO) angeschlossen war. Die Proben wurden unter den umgebenden atmosphärischen Bedingungen mit einer Temperaturrampe von 2 °C/min auf 600 °C aufgeheizt und danach eine Stunde bei 600 °C gehalten.

5.4 Aufbau eines photoelektrochemischen Rastersondenmikroskops

Der SPECM-Aufbau wurde auf der Grundlage eines bereits existierenden SECMs mit einem dreiachsigen Positioniersystem (Märzhäuser, Wetzlar, Deutschland) einem Jaissle Bipotentiostaten (PG-10, IPS Elektroniklabor GmbH & Co. KG, Münster, Deutschland) und der hauseigenen Software SECMx [167] betrieben (Abb. 20C-E). Der Aufbau wurde um einen Superkontinuum-Laser erweitert. Er besteht aus einer Laserquelle (SuperK Extreme EXB4 4W, NKT Photonics GmbH, Köln, Deutschland) mit einer Repetitionsrate von 78.9 MHz, einer Pulsdauer von 10 ps und einem integriertem Pulspicker mit variablem Quotienten von 1-40. Die Lichtstärke wurde mit dem Pulspicker eingestellt, der Wellenlängenbereich wurde mit einem Varia Standard Monochromator (NKT) kontrolliert. Die NKT-Bauteile wurden über SECMx bedient, indem die Hardware-Kontrolle in SECMx implementiert wurde. SECMx erlaubt es, eine untere und eine obere Grenze des Wellenlängenbereichs festzulegen. Das Breitband-Laserlicht aus dem Monochromator wurde über ein strahlverbreiterndes Linsensystem ($f_1 = 20$ mm, $f_2 = 50$ mm, Abb. 20I), einem dichroitischen Spiegel (DMLP

605 R, Thorlabs GmbH, Dachau/München, Deutschland), der nur Wellenlängen kürzer als 605 nm reflektiert, in ein Objektiv mit einer numerischen Apertur von 0.45 und 20-facher Vergrößerung geleitet (Nikon, Japan, Abb. 20F-H), um es in die Glasfaser einzukoppeln (Abb 20A). Der Lichtwellenleiter FG105UCA (Thorlabs GmbH) besteht aus einem Silikakern mit einem Durchmesser von 105 μm , einer FTO-Verkleidung und einem Mantel aus Acrylat. Der Brennpunkt wurde mit einem manuellem (x,y,z)-Positioniertisch in den Glaskern positioniert, um eine optimale Einkopplung zu erhalten. Das Spektrum des Lichts am Faserende ist in Abb. 25 dargestellt. Der Lichtwellenleiter wurde für die SPECM-Messungen in eine Glaskapillare eingeklebt (innerer Durchmesser = 500 μm , äußerer Durchmesser = 1 mm, Hilgenberg GmbH, Malsfeld, Deutschland). Die Lichtintensität, sowie die spektrale Verteilung wurde mit Hilfe einer aus Silizium bestehenden Photodiode (SPD19-C, Roithner Lasertechnik; Wien, Österreich) kontrolliert. Diese wurde mit Hilfe der folgenden LEDs kalibriert: LDC470-Blue, LDC530-Green und LDC627-Red (Methrom, Schiedam, Niederlande). Die LEDs wurden über einen Autolab PG128N Potentiostaten (Methrom, Schiedam, Niederlande) über einen LED-Treiber (Methrom, Schiedam, Niederlande) mit einer eigens dafür geschriebenen Routine in der Software Nova 18 kalibriert wurden. Die elektrochemische Zelle wurde mit einer reversiblen Wasserstoffelektrode als Referenzelektrode und einem Platindraht als Gegenelektrode vervollständigt. Zum Einstellen des Arbeitsabstandes wird die Glaskapillare an einem außerhalb des Messbereichs liegenden Teil der Probe angenähert, bis mechanischer Kontakt besteht. Dann wird die Sonde bis auf eine Höhe von 200 μm zurückgezogen.

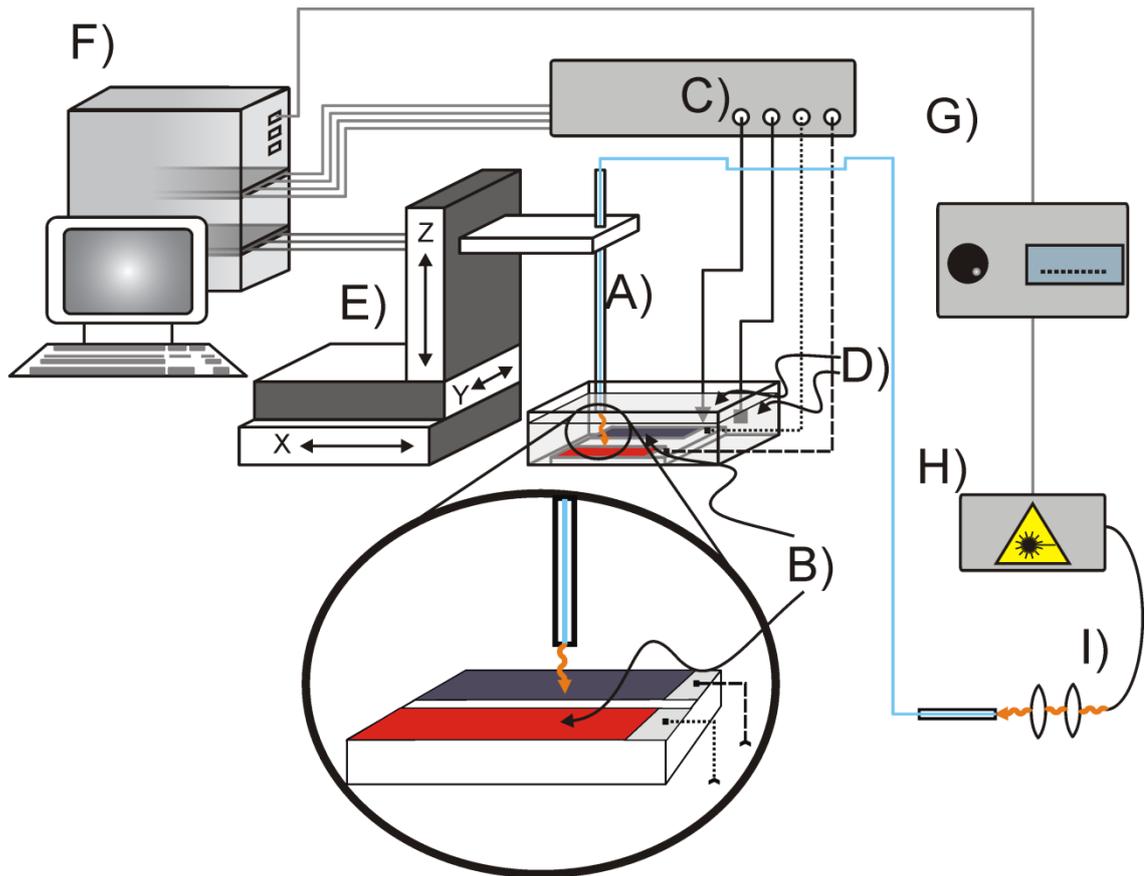


Abb. 20: SPECM-Aufbau; A) optische Sonde, B) Substratielektrode, C) Bipotentiostat, D) Referenz- und Gegenelektrode, E) Positioniersystem, F) Computer zur Ansteuerung, G) Laseransteuerung, H) Superkontinuumlaser, I) Linsensystem zur Einkopplung des Laserstrahls in den Lichtwellenleiter. Entnommen aus der eigenen Publikation [168].

5.5 Photostromtransienten und lichtmodulierte Cyclovoltammetrie

Lichtmodulierte Cyclovoltammetrie (*chopped light voltammetry*, CLV) und die Photostromtransienten wurden mit einem Zahner Zennium E Potentiostat (Zahner Elektrik GmbH) unter Benutzung von Thales Software (Version 4.12) aufgenommen. Für die Photostrommessungen an den Arrays in Kapitel 8 wurde eine hauseigene photoelektrochemische Zelle verwendet, die aus einem Dreielektrodenaufbau mit einem Quarz-Fenster für den Strahlengang besteht. Die einzelnen Elektroden waren ein gedrehter Pt-Draht als CE, eine Ag/AgCl (sat. KCl) als RE und die Zn/Fe-Oxid-Elektroden als WE. Die beleuchtete Fläche (0.785 cm^2) wird durch den O-Ring

definiert, der das 21x21 Array der Mikrosports mit einer Gesamtfläche von 0.176 cm^2 gut einschließt. Die Lichtquelle ist mit einer kalibrierten LED (WLC01, Zahner) zur Kontrolle bestückt, welche mit einem zweiten Potentiostaten (PP211, Zahner) betrieben wird. Die ausgegebene Leistung wird auf $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$ eingestellt. Die CLV-Kurven wurden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s von -0.5 V bis 1.0 V vs. Ag/AgCl (sat. KCl) mit 0.2 Hz Lichtmodulationsfrequenz aufgenommen. Die Stromspannungskurve wurde in die RHE-Skala umgerechnet. Alle Messungen wurden in 0.1 M NaOH (pH 12.6) durchgeführt.

5.6 Instrumente für die Strukturaufklärung

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (SEM) wurden mit einem Helios Nanolab 600i System (FEI, Eindhoven, Niederlande) mit einem EDAX-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV durchgeführt. So konnte auch der Focus für die Tiefenprofilierung mittels (FIB) *fast ion bombardment* hergestellt werden. Die FIB-Profilierung sowie die anschließenden SEM-Aufnahmen wurde bei einer Verkippung von 52° durchgeführt, so wird die Länge l' des schrägen Schnittbilds erhalten. Aus l' ist die Schichtdicke l dann trigonometrisch zugänglich über $l = l' / \cos(52^\circ)$.

Die Reflektions- und Absorptions-UV-Vis-Messungen wurden mit einem Cary 4000 Spektrophotometer (Varian, Darmstadt, Deutschland) unter Nutzung einer Ulbrich-Kugel mit einem Schwarzstandard als Hintergrund (Varian, SRS-02-010-8334-A) und einem TiO_2 beschichteten FTO-Träger als Referenz aufgenommen. Die Probe CaD wurde mit Immersionsöl (Immersion oil type-F, Olympus Europa SE & Co. KG, Hamburg, Germany) mit einem Brechungsindex von 1.518 behandelt, um die Streuung bei der UV-Vis Absorptionsmessung zu reduzieren.

Die Raman-Messungen wurden mit einem Senterra (Bruker Optic GmbH, Ettlingen, Deutschland) bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm durchgeführt. Der Messpunkt wurde mittels eines integrierten Kamerasystems und einem (x,y)-Positioniertisch ausgewählt. Der Hintergrund wurde jeweils vom Datensatz abgezogen.

Die XPS-Messungen wurden mit einem ESCALAB 250 Xi (Thermo Fisher, East Grinstead, UK) durchgeführt, welches als Strahlenquelle monochromatische Al K_{α} -Strahlung ($h\nu = 1486.6$ eV) verwendet. Bei den Spektren wurde die Intensität gegen die Bindungsenergie E_B von C 1s der ubiquitäreren Kohlenwasserstoffe bei 284.8 eV referenziert. Die hochaufgelösten Spektren wurden mit der Software Advantage Version 5.951 ausgewertet. Die Messwerte sind als schwarze Quadrate, der Hintergrund als gestrichelte Linie, die Beiträge der einzelnen Komponenten als graue Linie und die Summe aller Komponenten als rote Linie aufgetragen. Die Residuen sind jeweils über den Spektren dargestellt. Alle Mikrosports wurden im Modus für kleine Flächen (small area lens) gemessen. Dabei wurde ein Probenbereich von 100 μm Durchmesser erfasst. Die XP-Spektren in Abschnitt 7.3 wurden mit den in Tabelle 4 aufgelisteten Parametern aufgenommen.

Tabelle 4: XPS-Einstellungen für die jeweilige Messung.

Region	$t_{\text{Dwell}} / \text{ms}$	N Scans	Schrittgröße / eV	$E_{\text{pass}} / \text{eV}$
Übersicht	10	2	1	50
Fe 2p	50	10	0.05	10
Fe 3p	50	5	0.05	10
Sn 3d	50	2	0.1	20
C 1s	50	1	0.1	20
O 1s	50	10	0.05	10

Die XP-Spektren (Abb. 33-37) wurden mit den Einstellungen in Tabelle 5 aufgenommen. Zur Messung der Spots war es notwendig, den *Small Area Modus* für

kleine Flächen zu nutzen. Damit ergeben sich ähnliche Größen für den Materialspot und die Analysefläche des XPS mit einem Durchmesser von ca. 100 μm .

Tabelle 5: XPS-Einstellungen für jede Messung.

Region	$t_{\text{Dwell}} / \text{ms}$	N Scans	Schrittgröße / eV	$E_{\text{pass}} / \text{eV}$
survey	30	2	1	200
Fe 3p	200	10	0.05	80
C 1s	100	3	0.05	80
O 1s	100	3	0.05	80
Sn 3d	50	2	0.1	80
Fe 2p	200	10	0.05	80
Zn 2p	200	10	0.05	80

Die Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall (*grazing incidence X-ray diffraction*, GI-XRD) wurde im Bereich von 15-70° in 2 θ -Konfiguration an einem PANalytical X-ray diffractometer X'Pert PRO mit Cu K α -Röntgenstrahlung (1.54 Å) aufgenommen.

5.7 Datenevaluation mit MIRA

Zur Auswertung der Spot-Arrays werden die Daten in das hauseigene Programm MIRA eingelesen. Dieses wurde um ein neues Modul erweitert, dass die halbautomatische bzw. automatische Auswertung der kombinatorischen Messungen erlaubt [169]. Mithilfe des Programms können durch Festlegen der Koordinaten dreier Ecken des Arrays und der Periodizität die Mittelpunkte der Spots identifiziert werden. Dies erlaubt es Arrays auszuwerten, bei denen die Druckrichtung eine Rotation bezüglich der x -Achse des SPECM-Aufbaus aufwies. Diese Rotation ist in dem gewählten Beispieldatensatz sehr gering aber sichtbar. Die Positionen der einzelnen Spots, können manuell angepasst werden, da gelegentlich einige Spots nicht exakt an der intendierten Position auftraten. Alle Arrays zu verwerfen, die kleine Ungenauigkeiten im Druck

zeigen, stellt ein vermeidbares Hindernis im gesamten Arbeitsablauf dar. Deshalb ist der Auswertalgorithmus bewusst robust gegenüber diesen Abweichungen ausgelegt. Jeder Spot wird automatisch mit drei vom Anwender vorzugebenden Radien $r_1 < r_2 < r_3$ (Abb. 21C) erkannt und definiert. Der Radius r_1 charakterisiert den Radius des Spots. Die Radien r_2 und r_3 sind der minimale bzw. maximale Radius eines Ringes, der den lokalen Hintergrund umfasst. Der lokale Hintergrund ist für Spot i3 in Abb. 21A mit weißen Markern hervorgehoben. Mit diesen Einstellungen werden alle Messpunkte des SPECM-Bildes für jeden Spot entweder zur Spotfläche, (Gitter mit roter Farbe in Abb. 21B), zum lokalen Hintergrund oder gänzlich ohne Bedeutung für die Spots eingeordnet. Nachdem der Anwender die Spoterkennung und Hintergrundausswahl überprüft und eventuell korrigiert hat, wird der Hintergrund als Ausgleichsebene nach der Methode der kleinsten Abstandsquadrate berechnet. Dabei kommt die SFIT-Funktion der Programmiersprache IDL zur Anwendung [170]. Die Berechnung der Intensitäten kann in verschiedener Weise erfolgen: als höchstes Signal des Spot, durch Aufsummieren aller Intensitäten des Spots oder über das Mitteln aller Intensitäten des Spots. Bei allen Varianten kann eine Hintergrundkorrektur Berücksichtigung finden. Die hier untersuchten Arrays wurden mit folgenden Radien ausgewertet: $r_1 = 100 \mu\text{m}$, $r_2 = 130 \mu\text{m}$ und $r_3 = 170 \mu\text{m}$.

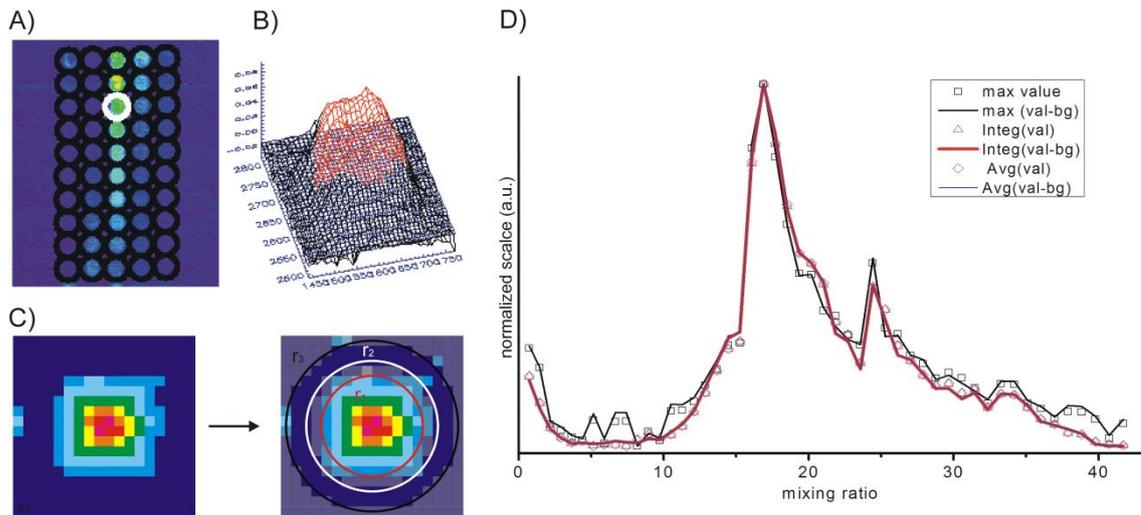


Abb. 21: Verarbeitung der SPECM Screeningdaten: A) schwarze Ringe zeigen Pixel für die Hintergrundberechnung, außer Spot Ii3 (Abb. 49) dieser ist weiß hervorgehoben. Das innere des weißen Rings zeigt die Pixel für die Intensitätsberechnung des Spots Ii3. B) Vergrößerung des weißen Rings A), die rote Fläche wird für die Intensitätsberechnung des Spots herangezogen; C) Illustration der geometrischen Verhältnisse von r_1 , r_2 und r_3 der ausgewählten Spots, Pixel innerhalb von r_1 werden als Teil des Spots betrachtet, Pixel zwischen r_2 und r_3 bilden den Hintergrund, eingraute Pixel werden ignoriert; D) normierte Intensitäten als Funktion des Mischungsverhältnis ausgewertet mit unterschiedlichen Routinen (dies ergibt sehr ähnlich Hitlisten für dieses Beispiel). Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

6 Überlegungen zum Verhalten des Lichtkegels im Messaufbau

Die Kenntnis der Eigenschaften des Lichtkegels im SPECM macht es möglich, Messungen zu vergleichen. Hier wird die Lichtquelle für eine bestimmte Umgebung charakterisiert (Abschnitt 6.1). Durch Kenntnis über das Verhalten von Licht in anderen Medien kann die eigentliche Ausdehnung des Lichtkegels abgeschätzt werden (Abschnitt 6.2).

6.1 Kalibrierung der Lichtstärke am Lichtwellenleiterende

Zur besseren Übersicht sind die notwendigen Schritte zum Charakterisieren der Strahlung am Lichtwellenleiterende in Abb. 22 schematisiert dargestellt. Die Ergebnisse dazu werden in diesem Abschnitt im Einzelnen diskutiert.

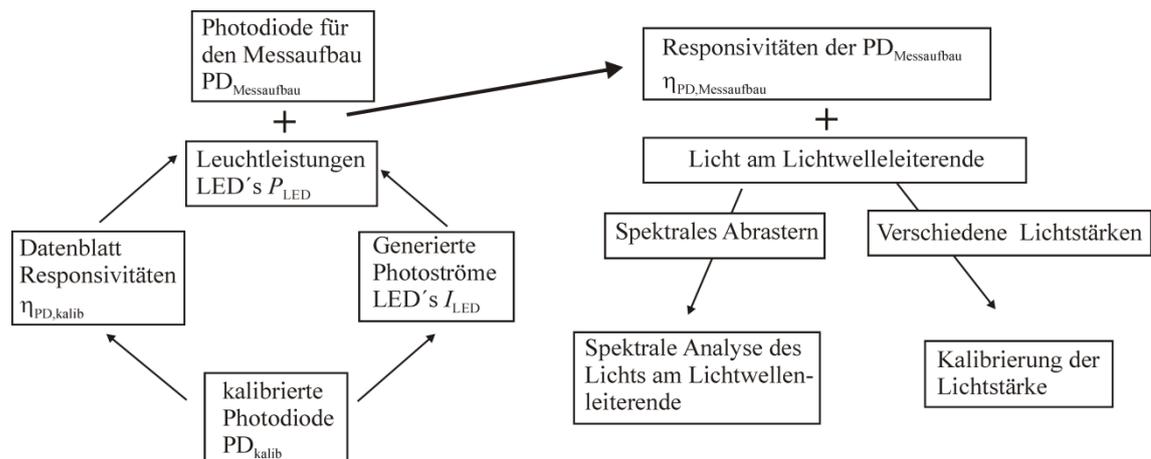


Abb. 22: Schema der notwendigen Schritte für die Charakterisierung des Lichtkegels am Lichtwellenleiterende.

In einem ersten Schritt werden die Leuchtleistungen von drei Lichtquellen in diesem Fall LEDs, die das betrachtete Spektrum gut repräsentieren mit einer kalibrierten Photodiode (PD_{kalib}) für definierte zugeführte Leistungen bestimmt. Für diese PD_{kalib} ist für jede Wellenlänge die Responsivität $\eta_{PD,\text{kalib}}(\lambda)$ auf einem Datenblatt mitgeliefert worden. Der Photodiodenstrom $I_{PD,\text{kalib}}$ wird für verschiedene Energiezufuhren, einstellbar im Menü des Autolab-Potentiostaten, getestet. In Abb. 23A wird der $I_{PD,\text{kalib}}$

für jede Energiezufuhr aufgetragen. Mit Gl. (17) unter Berücksichtigung der aktiven Photodiodenfläche A wird die Leuchtleistung P_{LED} pro Fläche erhalten, welche in (Abb. 23B) gegen die zugeführte Energie aufgetragen wird. Die Messung des Photodiodenstrom $I_{\text{PD,kalib}}$ wurde in einem Abstand der LED zur PD $d_{\text{LED}} = 20.0$ cm durchgeführt. Dieser relativ große Abstand verringert den Einfluss kleinerer Abweichungen, die bei der Montage der Photodioden entstehen können.

$$P_{\text{LED}} = \left(\frac{I_{\text{LED}}}{A \cdot \eta_{\text{PD,kalib}}(\lambda)} \right) \quad (17)$$

Die rote LED erzeugt den höchsten Photostrom, gefolgt von der blauen und schließlich der grünen LED. Die Responsivität nimmt für Si-Photodioden mit zunehmender Wellenlänge zu. Nach Berechnung der Leuchtleistung stellt sich heraus, dass die grüne LED die geringste Leuchtleistung abgibt. Die blaue LED hat die höchste Leuchtleistung und liegt somit vor der roten LED (Abb. 23), die jedoch wegen der höheren Responsivität der Si-Photodiode zu einem größeren Photostrom führt (Abb. 23A).

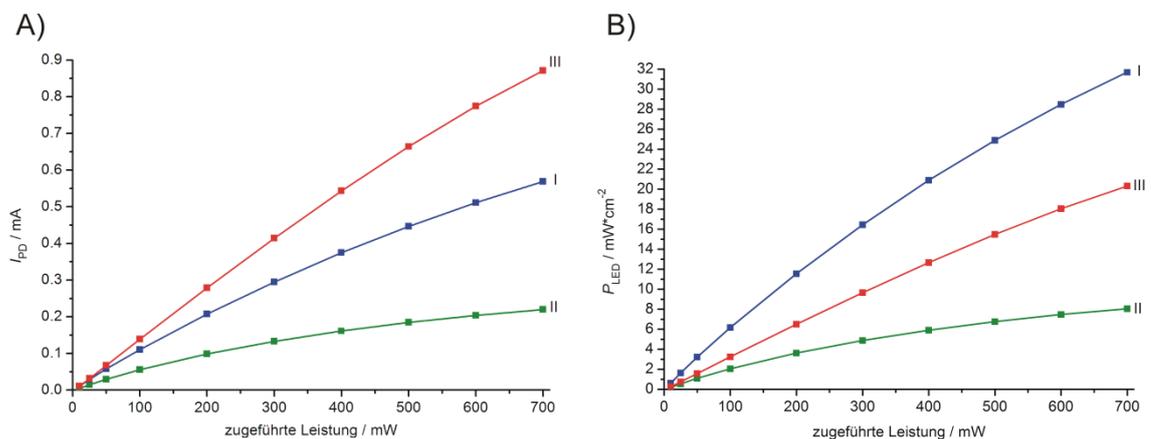


Abb. 23: Umrechnung von Photoströmen in LED-Leistungen. Die Energiezufuhr regelt die Ansteuerungssoftware der LEDs über den Autolabpotentiostaten A) Photodiodenstrom $i_{\text{PD,kalib}}$ der LEDs in Abhängigkeit der Energiezufuhr; und B) Strahlungsleistung P_{LED} und Photostrom $I_{\text{PD,kalib}}$ der LEDs in Abhängigkeit der Energiezufuhr. Die zur Berechnung aus A) benötigten Responsivitäten (Datenblatt Photodiode): $\eta_{\text{PD,kalib}} = 0.33$ W/A rotes Licht $\lambda_{\text{LED}} = 627$ nm, $\eta_{\text{PD,kalib}} = 0.21$ W/A grünes Licht $\lambda_{\text{LED}} = 530$ nm und $\eta_{\text{PD,kalib}} = 0,138$ W/A für blaues Licht $\lambda_{\text{LED}} = 470$ nm.

Im nächsten Schritt wird die für den SPECM-Messaufbau passende $PD_{\text{Messaufbau}}$ ebenfalls in einem Abstand $d = 20 \text{ cm}$ eingespannt. Auch für diese $PD_{\text{Messaufbau}}$ wird der $I_{PD, \text{Messaufbau}}$ mit den λ_{LEDs} bestimmt. Die zugeführten Leistungen entsprechen denen, die auch schon für die Kalibrierung der LEDs genutzt wurden (Abb. 23). Für die zugeführten Leistungen sind die Leuchtleistungen P_{LEDs} nun bekannt. Deshalb lässt sich der $I_{PD, \text{Messaufbau}}$ bei bekannter Leuchtleistung pro Fläche bestimmen. Es wird die Leuchtleistung pro Fläche gegen den $I_{PD, \text{Messaufbau}}$ in Abb. 24A aufgetragen.

Diese Responsivitäten werden nun ihrerseits gegen ihre Wellenlänge aufgetragen. Auch bei der $PD_{\text{Messaufbau}}$ handelt es sich um Si-PD. Es zeigt sich auch hier, dass die Responsivitäten mit steigender Wellenlänge zunehmen.

Nach Gl. (18) kann man die Responsivitäten der $PD_{\text{Messaufbau}}$ ($\eta_{PD, \text{Messaufbau}}$) direkt errechnen, diese sind für die λ_{LED} in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Responsivitäten der Photodiode des Messaufbaus ($\eta_{PD, \text{Messaufbau}}$) bei den Wellenlängen der LED (λ_{LED}).

$\lambda_{\text{LED}}/\text{nm}$	$\eta_{PD, \text{Messaufbau}}(\lambda_{\text{LED}}) / A \cdot W^{-1}$
470	0.154
530	0.229
627	0.351

Nach Umformen von Gl. (18) zeigt sich, dass die Steigungen der Funktion $I_{PD} = f(P)$ die mittlere Responsivität der zu kalibrierenden Photodiode ist. Die Responsivität kann so für verschiedene Wellenlängenbereiche bestimmt werden [Abb. 24B und Gl. (19)]. Die nun kalibrierte Photodiode stellt einen guten Sensor dar, um das Spektrum unbekannter Lichtquellen, bezüglich ihrer einzelnen spektralen Intensitäten zu charakterisieren.

$$\eta_{PD, \text{Messaufbau}} = P_{\text{LED}} \cdot A \cdot i_{PD}^{-1} \quad (18)$$

Bei der linearisierten Auftragung (Abb. 24B) ist zusätzlich zu erkennen, dass die $\eta_{PD, \text{Messaufbau}}$ über mehrere Größenordnungen hinweg relativ unabhängig von der

Beleuchtungsstärke ist, sodass diese auch Gültigkeit besitzt, wenn die ermittelte Leuchtstärke außerhalb des kalibrierten Bereichs liegt. Dies kann bei einer Kalibration mit LEDs und späteren Messungen mit einem Superkontinuum-Laser aufgrund der großen Leistungsunterschiede beider Leuchtquellen durchaus vorkommen.

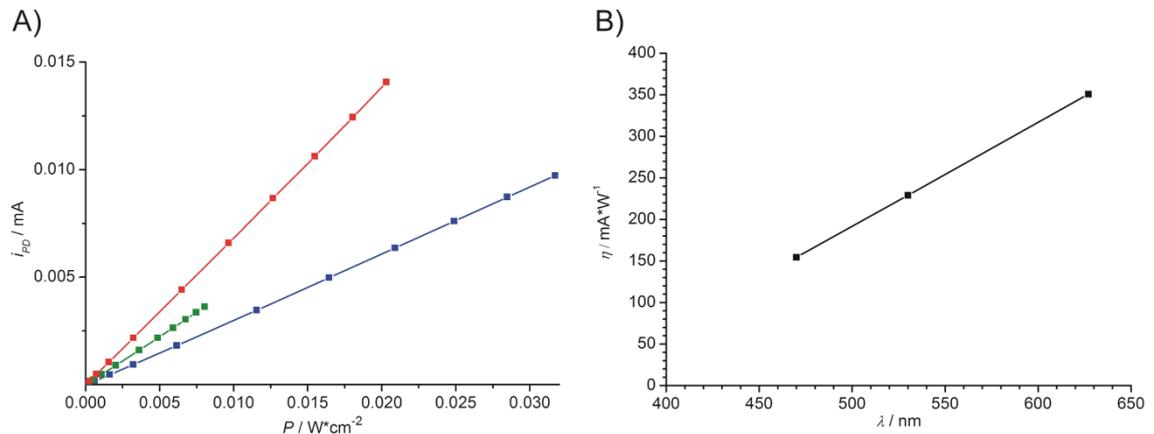


Abb. 24: A) Photoströme der Photodiode bei verschiedenen Leuchtstärken für die Wellenlängen und B) lineare Regression der Responsivität für drei repräsentative Wellenlängen. Die Regressionsgerade wird mit der Geradengleichung (19) beschrieben.

$$y = 1.251 \text{ mA/W} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot x - 433.72 \text{ mA/W} \quad (19)$$

Dies ermöglicht die Bestimmung der Lichtintensität für kleinere Farbausschnitte des Spektrums der Superkontinuum-Lichtquelle nach Durchgang durch die Glasfaser (Abb. 25). Im Verlauf dieser Arbeit wird eine Reihe von Messungen durchgeführt, bei denen nur ein bestimmtes Intervall des spektralen Bereichs betrachtet wird. Dies ist möglich, da die Superkontinuum-Laserquelle einen Monochromator besitzt, der entsprechend eingestellt werden kann. Für Abb. 25 wurde das Spektrum in Schritten von 10 nm abgefahren und für jedes spektrale Intervall der Photostrom an der entsprechenden Wellenlänge aufgezeichnet. Um die photoelektrochemische Aktivität bei Messungen mit definierten Teilen des Spektrums vergleichbar zu gestalten, sollte die spektrale Verteilung des Lichts am Ende der optischen Faser bekannt sein. Die $PD_{\text{Messaufbau}}$ wurde an den Probenhalter montiert, sodass die Faser 1 cm über dem Sensor

positioniert werden konnte. Der Photostrom wurde für den jeweiligen Wellenlängenbereich von 10 nm einzeln gemessen und mit der Responsivität der genutzten Photodiode korrigiert und schließlich auf den höchsten Photostrom normiert.

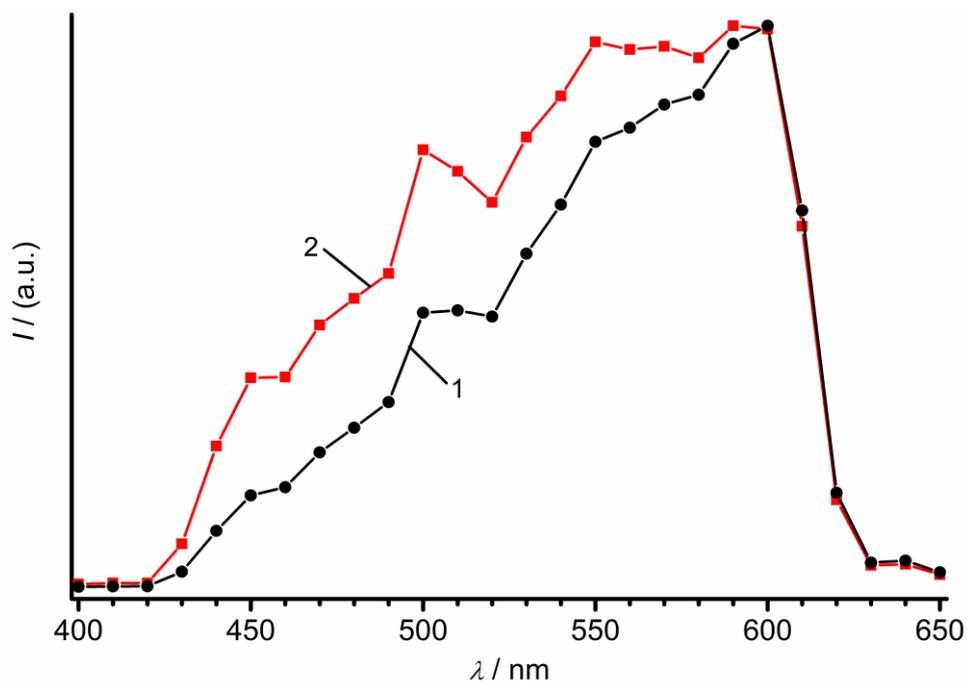


Abb. 25: Spektrale Analyse des Lichts am Lichtwellenleiterende: 1) Die $I_{PD, \text{Messaufbau}}$ gemessen in Schritten von 10 nm. 2) Am Faserende austretende Lichtleistung berechnet nach Gl. (19) aus Kurve 1. Beide Kurven wurden normiert.

6.2 Eigenschaften des Lichtkegels am Lichtwellenleiterende

Die untersuchten Proben enthalten das halbleitende Material in Stoffmengen im Bereich einiger Nanomol und erfordern daher hohe Nachweisstärken der Untersuchungstechniken. Um diese Charakteristika zu erreichen sind hohe Lichtstärken am Faserende wünschenswert. Dies läuft dem generellen Trend von höherer lateraler Auflösung durch Einsatz kleinerer Fasern mit entsprechend quadratischem Rückgang der Leuchtintensität mit dem Radius der Faser entgegen. Dank des starken Superkontinuums Lasers ist es jedoch möglich, auch mit einer Faser mit einem Durchmesser von 105 μm , Lichtstärken zu erreichen, die 20-mal größer als die Solarkonstante sind (Abb. 27).

Der Durchmesser des Lichtkegels lässt sich mithilfe des Snelliuschen Gesetzes (20) abschätzen.

$$\alpha = \sin^{-1} \frac{A_N}{n} \quad (20)$$

Tabelle 7: Numerische Apertur A_N [171], Brechungsindex n und Öffnungswinkel α .

	A_N	n	α
Wasser	0.22	1.33	9.5°
Luft	0.22	1.00	12.7°

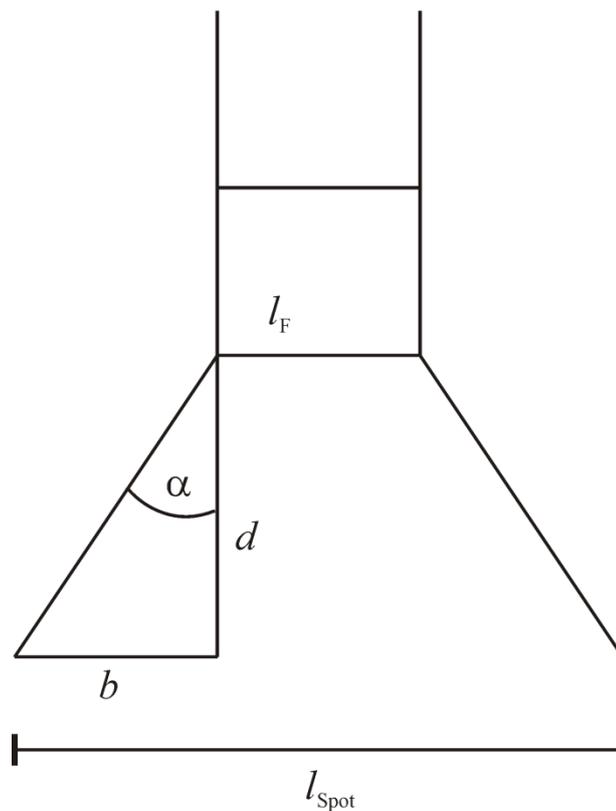


Abb. 26: Skizze des Strahlengangs mit den Größen: d – Abstand der Faser zur Oberfläche, α – Öffnungswinkel, b - Länge der Gegenkathete und l_F - Faserdurchmesser

Die Größe des Lichtkegels ist abhängig von dem hinter der Faser befindlichen Medium. Es wurde der Öffnungswinkel für die Grenzschichten Luft/Faser und Wasser/Faser berechnet (Tabelle 7). Die Berechnung der Lichtkegelgröße in Abhängigkeit vom Abstand der Faser zur Probe lässt sich aus dem Öffnungswinkel in Abhängigkeit vom

Abstand über den Tangenssatz berechnen. Die Breite des Lichtkegels errechnet sich aus Gl. (21).

$$l_s = 2b + l_F \quad (21)$$

Mit den Öffnungswinkeln α aus Tabelle 7 lässt sich der Durchmesser der beleuchteten Fläche auf der Probe berechnen.

$$\tan \alpha = \frac{l_{\text{Gegenkathete}}}{l_{\text{Ankathete}}} \rightarrow l_d \cdot \tan \alpha = l_b \quad (22)$$

Die berechneten Werte sind in Abb. 27A aufgetragen und erstrecken sich von $d = 0 \mu\text{m}$ von dem Durchmesser der Faser $l_F = 105 \mu\text{m}$ bis zu $135 \mu\text{m}$, bei dem in dieser Arbeit typischen Arbeitsabständen von $d = 200 \mu\text{m}$. Die Lichtintensität in Abhängigkeit vom Pulpicker-Verhältnis wurde im Abstand $d = 1 \text{ cm}$ bestimmt. Dies stellt sicher, dass die Photodiode gleichmäßig ausgeleuchtet wird. Nun werden die Messungen in einem Abstand $d = 200 \mu\text{m}$ durchgeführt. Das Abstandsgesetz (23) beschreibt die Abhängigkeit der Lichtintensität in Abhängigkeit von der Lichtkegelfläche und Abstand. Damit kann die Leuchtleistung auf einen beliebigen anderen Abstand umgerechnet werden. Dies wurde exemplarisch für $d = 200 \mu\text{m}$ ausgeführt, die Ergebnisse sind in Abb. 27B aufgetragen.

$$I_2 = I_1 \cdot \frac{r_2^2}{r_1^2} \quad (23)$$

In dem Fall entspricht I_1 der bestimmten Lichtintensitäten bei einem Abstand von 1 cm und Radien r_1 und r_2 den abgeschätzten Werten für die Größe des Lichtkegels.

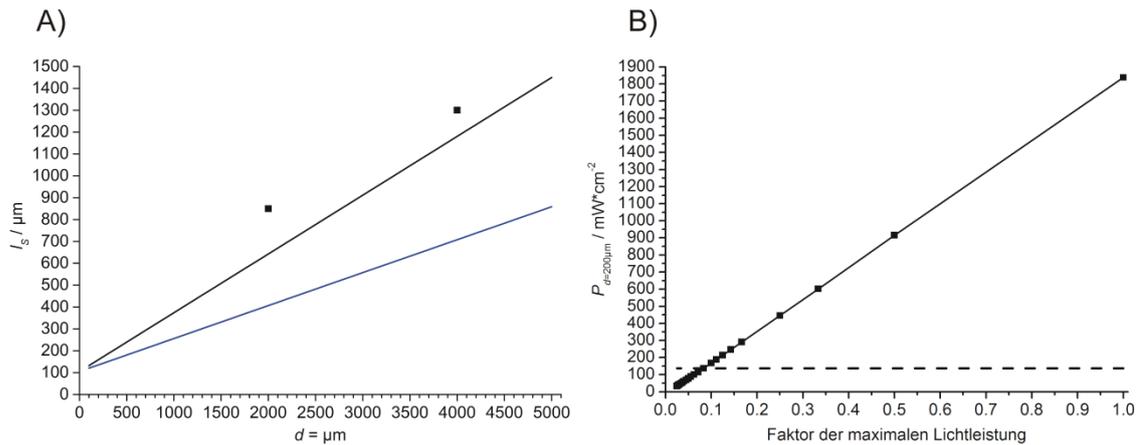


Abb. 27: Zur Kalibrierung der Lichtstärke wird in A) die Größenänderung des Lichtkegeldurchmessers l_s gegen den Abstand zur Oberfläche d , nach (20) und (23) für l_s Faser/Luft (schwarze Linie) und Faser/Wasser (blaue Linie) aufgetragen. Die schwarzen Quadrate stellen den über der Photodiode gemessenen Durchmesser entnommen aus Abb. 28 dar. B) Aus der Lichtkegelgröße und den Photodiodenströmen lässt sich die Leuchtwirkung in 200 μm Entfernung vom Faserende bestimmen. Zum Vergleich ist die Solarkonstante als gestrichelte schwarze Linie eingezeichnet.

Weiterhin wurde die $\text{PD}_{\text{Messaufbau}}$ in $d = 2000 \mu\text{m}$ und $4000 \mu\text{m}$ mit dem Lichtkegel abgefahren. Die Lichtkegelgröße kann aus dem Linienscan mittig über der Photodiode ermittelt werden, indem man den Differenzenquotienten $\Delta I/\Delta y$ auswertet (Abb. 28). Die Extrema definieren dabei näherungsweise Anfang und Ende des Lichtkegels. Die ermittelten Werte sind als schwarze Quadrate dargestellt (Abb. 28A und B). Die Werte liegen etwas über den theoretischen Werten. Vermutlich werden diese etwas überschätzt, da die Größe des Sensors bereits $440 \mu\text{m}$ beträgt und somit nicht als unendlich klein gegenüber dem Lichtkegel angenommen werden kann. Außerdem dürften die Grenzen des Kegels schärfer definiert sein. Trotzdem spiegeln diese Werte den prognostizierten Trend wider.

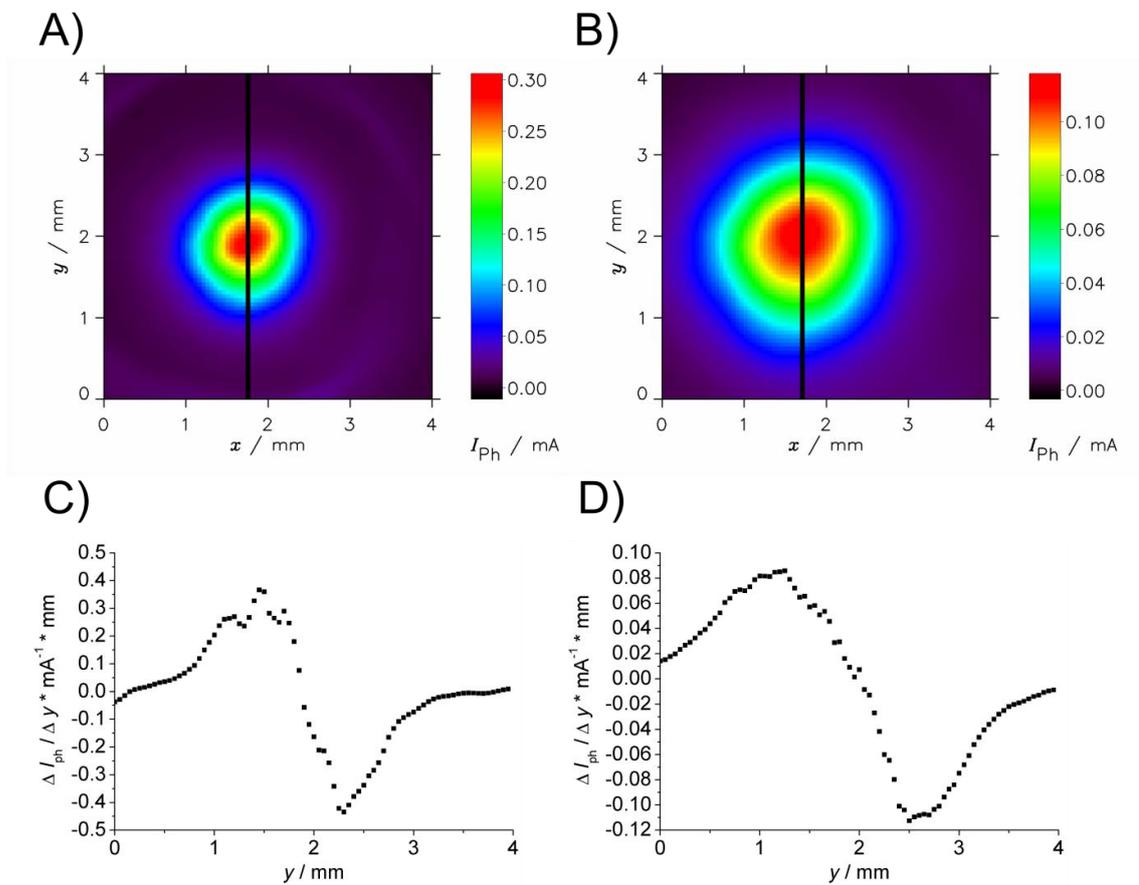


Abb. 28: Ermittlung der Lichtkegelgröße aus Messung des Lichtkegels über der Photodiode im Abstand von $d = 2$ mm A) und $d = 4$ mm B). Durch Bildung des Differenzenquotienten C) für $d = 2$ mm und D) für $d = 4$ mm. Die absoluten Maxima und Minima definieren Anfang und Ende des Lichtkegels.

7 Charakterisierung elektrochemisch abgeschiedener Photoanoden

Bei dünnen Oxidschichten aus elektrochemischen Abscheidungsverfahren für die Nutzung in Solarzellen, stellt sich die Frage nach der Qualität und Homogenität, da auch kleine Unterschiede großen Einfluss auf die Photonik des Systems haben können. Ein Vergleich der lokalen Photoaktivität der Photoanodenmaterialien würde eine Bewertung der Homogenität der Hämatitschichten nach der Präparation liefern. Wenn unterschiedliche Materialien auf einer Unterlage vereinigt werden, ist es sogar möglich unterschiedliche Materialien innerhalb einer Messung zu vergleichen [172]. Hier wird ein neues Konzept für Substrate für solche Tests eingeführt, bei welchem das leitfähige Glas in zwei elektrisch leitfähige Hälften unterteilt wird, die aber voneinander elektrisch isoliert sind, sodass auf die separaten Substratelektroden unterschiedliche Materialien unter verschiedenen Bedingungen elektrochemisch abgeschieden, aber auf identische Weise weiterverarbeitet und charakterisiert werden können (Aufreinigen, Trocknen, Kalzinieren, SPECM). Die Technik eignet sich, um lokale Unterschiede der photoelektrochemischen Aktivität herauszuarbeiten, die auf die Bedingungen beim Herstellungsprozess zurückzuführen sind und bei ausschließlich integraler Messung der gesamten Probe verborgen bleiben würden. Zur Demonstration der Arbeitsweise und um die Leistungsgrenzen der Methode auszuloten, wurden nanostrukturierte Hämatit-photoanoden ausgewählt. Die Hämatitphotoanoden wurden von Kooperationspartnern, mittels elektrochemischer Abscheidung hergestellt, da die Methode einige vorteilhafte Eigenschaften wie einfache Durchführbarkeit, hohe Flexibilität bezüglich der Zusammensetzung und experimenteller Parameter mit sich bringt. Weiterhin ist der Übergang zu einer großtechnischen Fabrikation realisierbar [173-175].

7.1 SPECM-Messungen an Photoanoden

Die elektrochemisch abgeschiedenen Hämatitschichten sind glatt und über weite Teile homogen und haften gut am darunter liegenden FTO-Substrat ohne größere Unregelmäßigkeiten aufzuzeigen. Die abgeschiedene Matrix des anodisch abgeschiedenen Materials (AnD) ist gelblich und wird durch die thermische Behandlung orange (Abb. 29B). Die Matrix des bei -1.2 V vs. Ag/AgCl kathodisch abgeschiedenen Materials (CaD) bildet dagegen einen grauen Eisenfilm (Abb. 29A), der sich durch Kalzinieren in einen dunkelroten Hämatitfilm umwandelt.

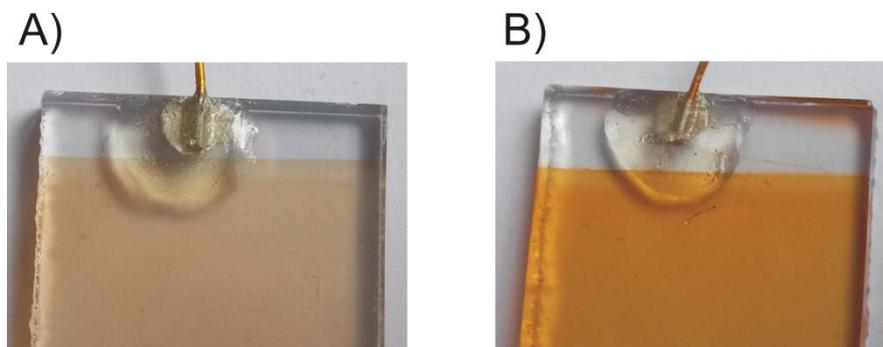


Abb. 29: Photographien von A) Material CaD und B) Material AnD.

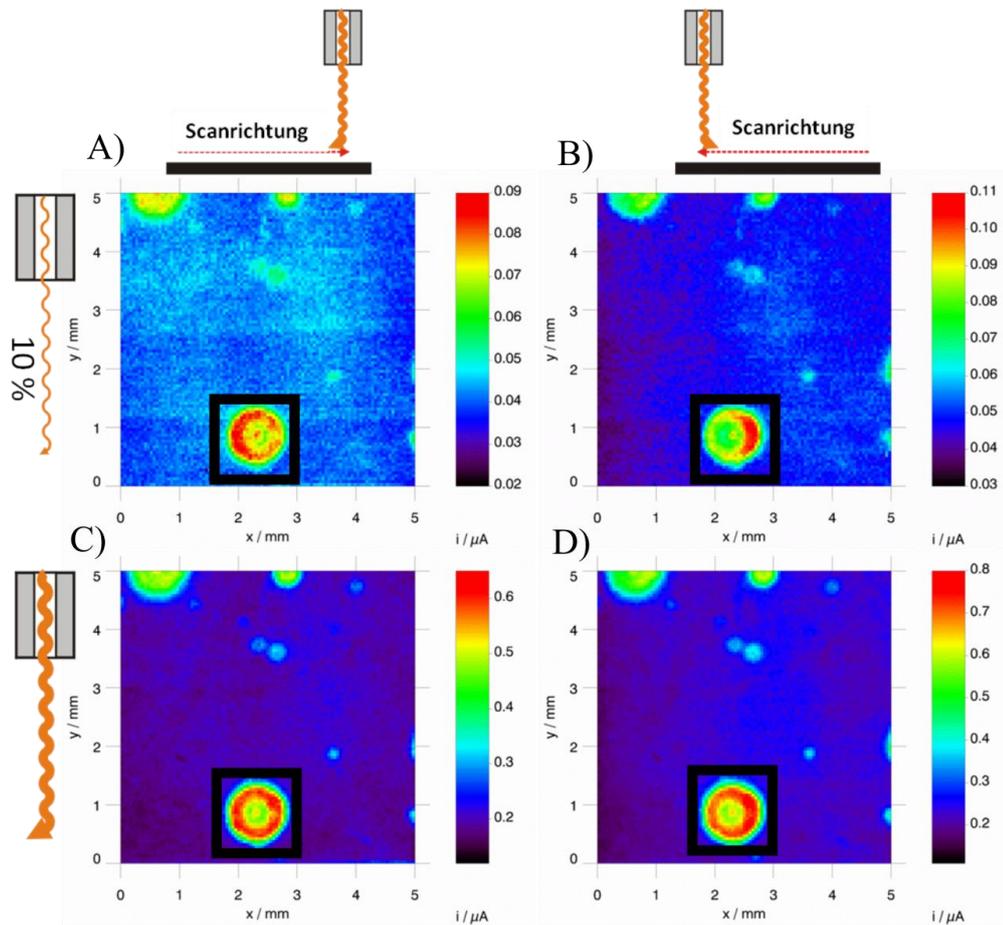


Abb. 30: SPCEM-Serienaufnahme des Materials CaD bei einem Substratpotential von $E_S = 0.7$ V vs. Ag/AgCl. Es wurden Lichtstärke und Scanrichtung variiert, unerwartete Peakströme wurden mit einem schwarzen Quadrat markiert.

Abgesehen von einigen Stellen die deutlich höhere Peakströme aufweisen zeigt CaD eine einheitliche Photoaktivität (Abb. 30). Die Stellen mit Peakströmen zeigen eine Abhängigkeit des Signals von der Scanrichtung (Abb. 30A und B, schwarze Quadrate). So liegt in Abb. 30A der höchste Strom bei $(x/\mu\text{m}, y/\mu\text{m})$ von $(1.9 ; 0.8)$ während in Abb. 30B der höchste Strom bei $(2.7 ; 0.8)$ auftritt. Der höchste Strom tritt an den Regionen mit erhöhter Aktivität immer an der Seite auf, die beim Abrastern als erstes in den Lichtkegel gerät. Dies zeigt einen zeitabhängigen Prozess an. Dieses Verhalten war unerwartet für die ansonsten makroskopisch homogen aussehende Probe und stellte den Ausgangspunkt für die Entwicklung eines Zweielektroden-Substrats dar (Abschnitt 7.5).

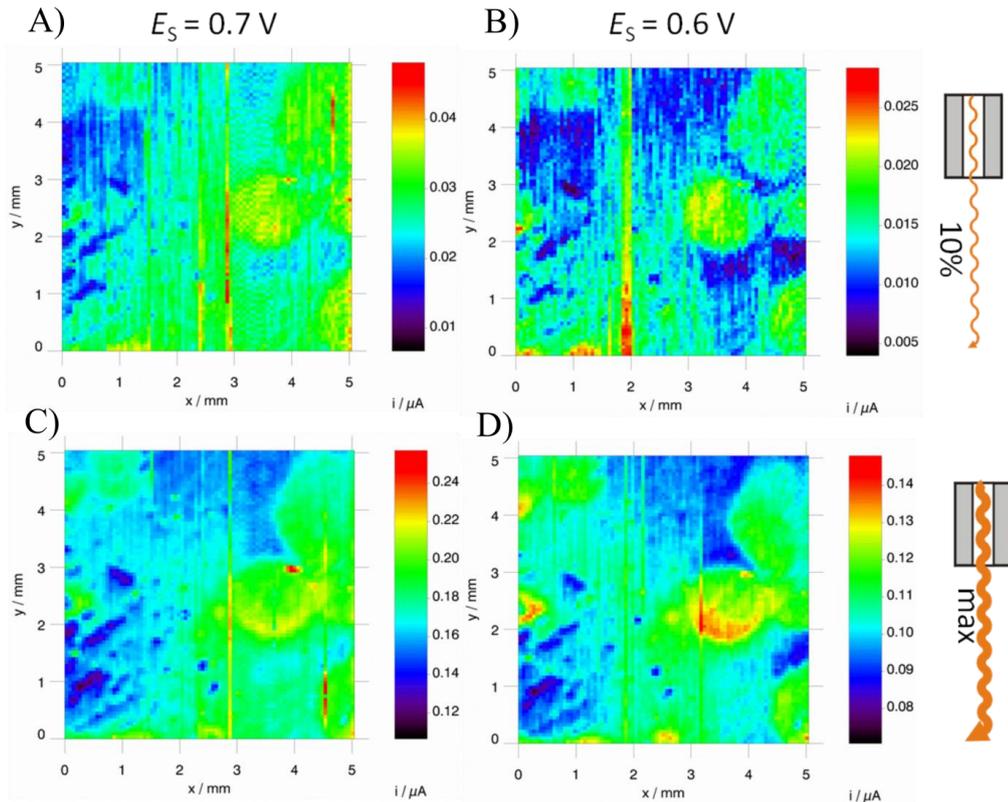


Abb. 31: SPECM-Serienaufnahme des Materials AnD es wurden Lichtstärke und Substratpotential E_S variiert.

Material AnD zeigt sehr unterschiedliche Photoaktivität innerhalb des Bildausschnitts (Abb. 31). Die Photoströme steigen mit der angelegten Vorspannung sowie der Lichtstärke (vergleiche Abb. 31C mit Abb. 31D) zur angelegten Vorspannung sowie zur Lichtstärke. Weiterhin scheinen die Photoströme unter gleichen Bedingungen für AnD geringer zu sein als für CaD. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde mit Zweielektroden-Substraten weiter gearbeitet (Abschn. 7.5).

7.2 Strukturcharakterisierung der Oxidproben

Die beiden Materialien (AnD und CaD) zeigen in den SEM-Aufnahmen (Abb. 32) Agglomerate von nanometergroßen Kristallen. Die Morphologien der erhaltenen Strukturen sind vergleichbar mit denen, die mit Ultraschallsprühpyrolyse und Sprühpyrolyse erhalten werden [84]. Material AnD setzt sich aus hexagonalen

Kristallen zusammen, die poröse Agglomerate bilden, die die Oberfläche als geschlossenen Film bedecken (Abb. 32C und D). Die Schichtdicke von AnD liegt bei ca. 100 nm, wobei diese im SEM-Bild dunkler ist als das FTO (Abb. 32D). Material CaD besteht aus größeren Partikeln, die sich wiederum aus Aggregaten von hexagonalen Kristalliten zusammensetzen (Abb. 32A und B). Diese bedecken die Oberfläche unvollständig und zwischen Nanopartikeln wird das unterliegende FTO sichtbar. Dies steht im Einklang mit den Sn 3d-XP-Spektren in denen für CaD ein klares Signal für Zinn vorhanden ist, wohingegen AnD die Oberfläche abschließt und deshalb ein solches fehlt. Aus Abb. 32A geht hervor, dass die Agglomerate aus kleineren Partikeln bestehen.

Die Schichtdicke kann aus FIB-Querschnittsaufnahmen ermittelt werden (Abb. 32B und D). Material CaD liegt diskontinuierlich vor, folglich fluktuieren die Schichtdickenwerte. Es liegen Partikelgrößen von 150 nm bis 650 nm vor (Abb. 32B).

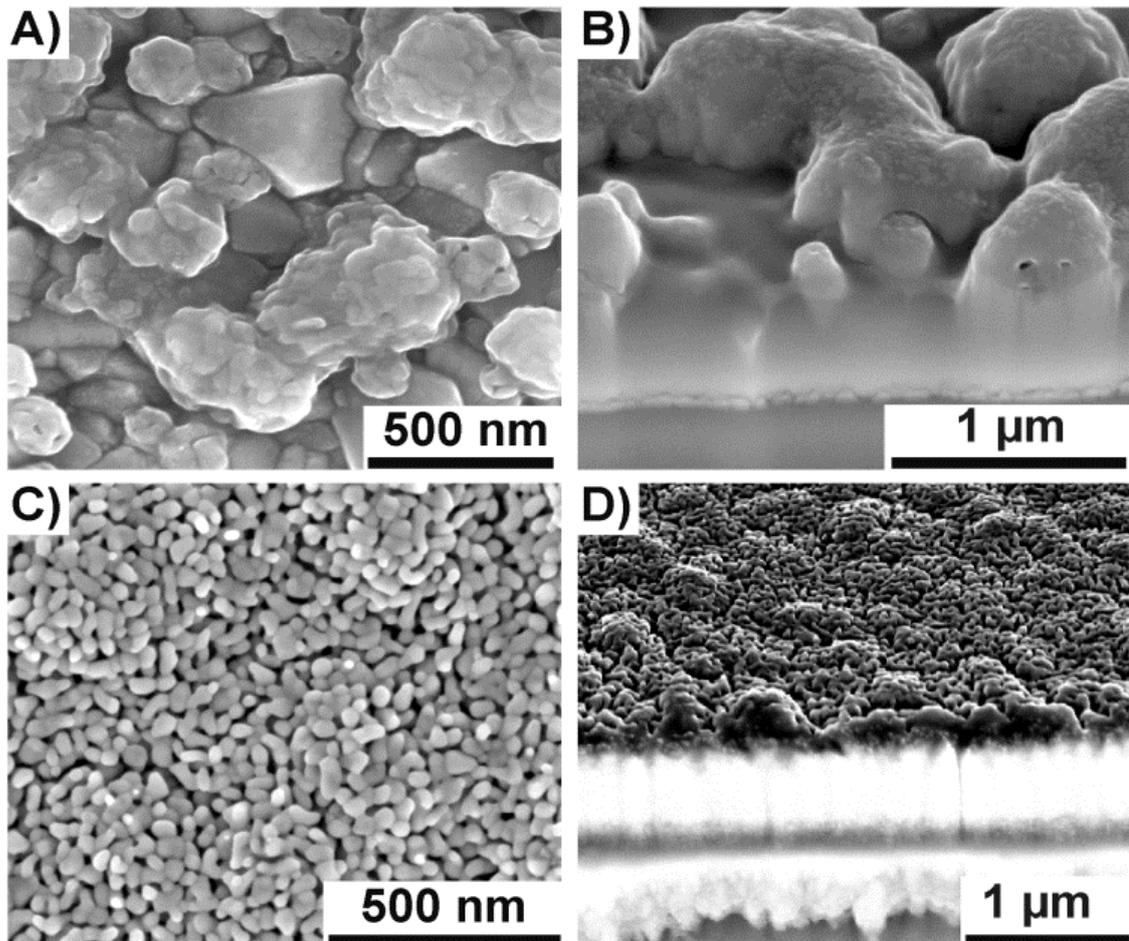


Abb. 32: SEM-Aufnahmen von Material CaD (A, B) und Material AnD (C, D). B und D sind unter einer Verkippung von 52° gemessen wurden. Entnommen aus der eigenen Publikation [168].

Raman-Spektren der Filme wurden vom Kooperationspartner Dereje H. Taffa aufgezeichnet und sind der gemeinsamen Publikation [168] zu entnehmen. Probe AnD zeigt ein verrauschtes Spektrum, da die Menge des untersuchten Materials gering ist. Deshalb wurde ein Referenzspektrum des gleichen Materials mit höherer Beladung aufgezeichnet und ausgewertet. Die Banden der Raman-Spektren wurden mit Hilfe der Literaturstellen [176, 177] interpretiert. Die Bande bei 1320 cm^{-1} wurde als Magnon identifiziert, welches typisch für Highspin-Materialien ist. Die Banden bei 227 cm^{-1} und 498 cm^{-1} sind auf A_{1g} -Moden zurückzuführen. Die E_g -Moden können den Wellenzahlen: $247, 293, 299, 412$ und 613 cm^{-1} zu geordnet werden, die typischerweise für Hämatit auftreten [178]. Bei 558 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} sind im Fall von AnD schwache Banden

beobachtbar, die auf das unterliegende FTO zurückzuführen sind. Es ist unwahrscheinlich, dass die Ursache der Bande bei 660 cm^{-1} Magnetitverunreinigungen sind, da die Kalzinierungstemperatur von 600 °C weit über dem thermodynamisch stabilen Bereich von Magnetit liegen ($\leq 200\text{ °C}$). Dieser Peak wurde bereits in anderen Hämatitproben gefunden [179].

Die XRD-Diffraktogramme der Materialien CaD und AnD wurden von Dereje H. Taffa aufgezeichnet und in der gemeinsamen Publikation [168] verglichen. Die 4 stärksten Reflexe von Hämatit wurden gefunden, wobei der Reflex mit der höchsten Intensität bei $2\theta = 33.1^\circ$ von einem Reflex der FTO-Unterlage überdeckt ist.

7.3 Aufklärung des Oxidationszustands der Eisenoxidschichten mittels XPS

Die Übersichtsspektren von Probe CaD und AnD sind in Abb. 33B gezeigt. Beide Proben wurden auf das C 1s-Signal bei 284.8 eV kalibriert, das durch Verunreinigungen und Reste der strukturdirigierenden Reagenzien verursacht wird (Abb. 33A).

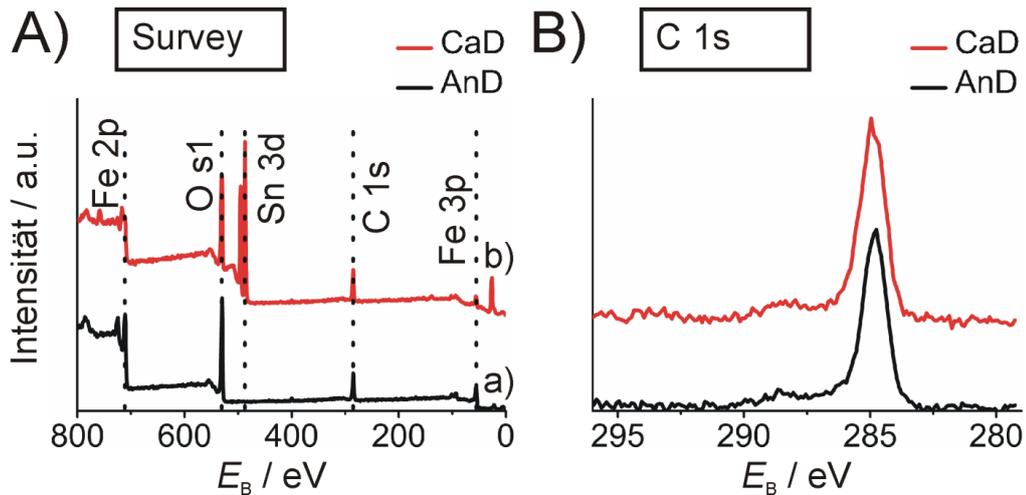


Abb. 33: XP-Spektren von CaD (rote Linie) und AnD (schwarze Linie). A) Übersichtsspektren mit der Element-Region als gepunktete Linie und B) C 1s-Region. Entnommen aus der eigenen Publikation [168].

Nur die Probe CaD (Abb. 34A) zeigt ein starkes Signal für Sn 3d, da nur hier das unterliegende FTO freiliegt.

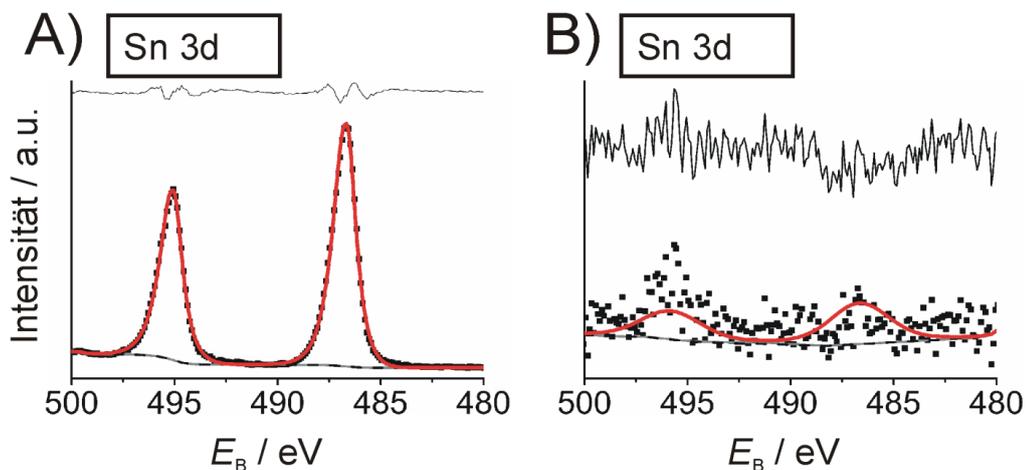


Abb. 34: Sn 3d-XP-Spektren von A) CaD und B) AnD. Entnommen aus der eigenen Publikation [168].

Das Fe 2p_{3/2}-XP-Spektren in Abb. 35 zeigt die Hauptlinien zwischen 709-713 eV, die durch ein Multisplitting aufgrund des Highspin-Charakters des Hämatits entstehen. Eine Peakliste mit den exakten Werten ist in Tabelle 8 gegeben. Ein vorgelagerter Peak wird bei 708.5 eV beobachtet. Außerdem tritt ein Peak von Oberflächenstellen bei etwa 714 eV auf. In dem Spektrum von Material CaD (Abb. 35A) erscheint, ein starker Sn 3p_{3/2}-Peak bei 716.0 eV [180]. Dieser Peak musste als weitere Komponente in das Fe 2p-Spektrum gefittet werden. Ein shake-up Satellitenpeak tritt bei 8 eV höheren E_B als die Ansammlung von Hauptpeaks auf. Dies ist typisch für Highspin-Verbindungen, da die Verschiebung zu höheren E_B von der Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit den ungepaarten 3d-Valenzelektronen abhängt. Das schwächere Fe 2p_{1/2}-Signal wird bei etwa 725 eV beobachtet [177, 181-183]. Die E_B Werte der intensivsten Komponente bei 709.6 eV und 709.7 eV und auch die Form des Multipletts sind typisch für Eisen(III)-Highspin-Verbindungen [184]. Elementares Eisen und Eisen (II) würden bei geringeren E_B erscheinen. Es wurden keine Anhaltspunkte für andere Oxidationsstufen als +3 gefunden.

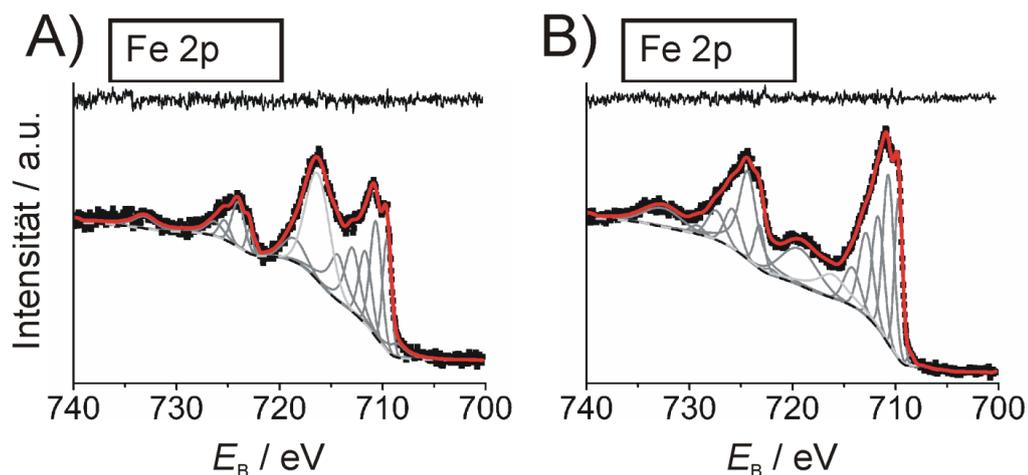


Abb. 35: Fe 2p-XP-Spektren von A) CaD und B) AnD. Entnommen aus der eigenen Publikation [168].

Die Hauptkomponente des O 1s-Signal (Abb. 36) erscheint bei 529.7 eV und 529.9 eV und stammt vom Sauerstoff der Hämatitkristalle. Das breitere Signal bei 531.4 eV und

531.6 eV stammt von einfach gebundenem Sauerstoff (C-O, O-H). Das Signal bei 532.6 eV ist entweder auf verbliebenes H₂O [184] oder C=O Verunreinigungen zurückzuführen. Material CaD zeigt ein zusätzliches Signal bei 530.6 eV für Sauerstoff gebunden in SnO₂. Dies passt zum Spektrum von unbedecktem FTO-Substrat.

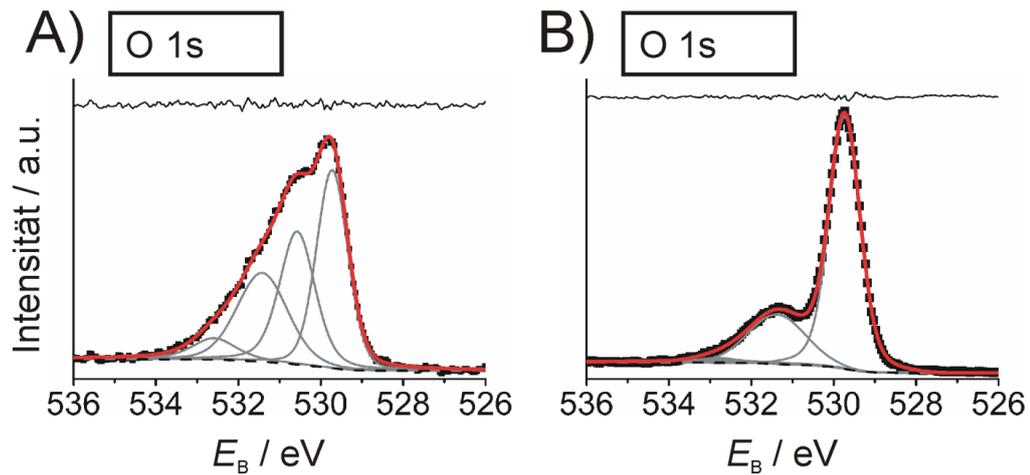


Abb. 36: O 1s-XP-Spektren von A) CaD und B) AnD. Entnommen aus der eigenen Publikation [168].

Die Fe 3p-Spektren zeigen einen verbreiterten Peak, der von einer schwachen Duplett-aufspaltung herrührt (Abb. 37).

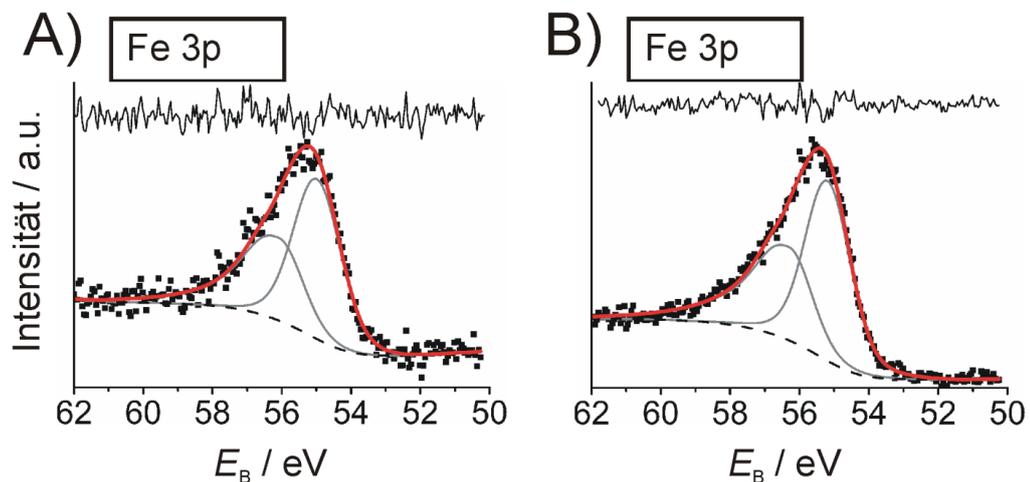


Abb. 37: Fe 3p-XP-Spektren von A) CaD und B) AnD. Entnommen aus der eigenen Publikation [168].

Tabelle 8: Bindungsenergien der XP-Spektren. Die mit * markierte Bande stammt vom Sn 3p-Signal des FTOs.

CaD	E_B / eV	AnD	E_B / eV	Lit. / eV Ref.
Abb. 35A			Abb. 35B	
Fe 2p _{3/2}	708.53	Fe 2p _{3/2}	708.57	[185]
Fe 2p _{3/2}	709.59	Fe 2p _{3/2}	709.72	709.8 [185]
Fe 2p _{3/2}	710.66	Fe 2p _{3/2}	710.69	710.7 [185]
Fe 2p _{3/2}	711.7	Fe 2p _{3/2}	711.69	711.4 [185]
Fe 2p _{3/2}	712.91	Fe 2p _{3/2}	712.84	712.3 [185]
Fe 2p _{3/2}	713.98	Fe 2p _{3/2}	714.21	~715 [185]
Fe 2p _{3/2}	718.45	Fe 2p _{3/2}	719.33	
Sn 3p _{3/2}	716.18	Sn 3p _{3/2}	716.17	*716.1 [180]
Fe 2p _{1/2}	722.28	Fe 2p _{1/2}	722.07	
Fe 2p _{1/2}	722.91	Fe 2p _{1/2}	723.19	
Fe 2p _{1/2}	724	Fe 2p _{1/2}	724.34	
Fe 2p _{1/2}	725.33	Fe 2p _{1/2}	725.82	
Fe 2p _{1/2}	726.21	Fe 2p _{1/2}	727.41	
Fe 2p _{1/2}	727.18	Fe 2p _{1/2}	729.25	
Fe 2p _{1/2}	733.13	Fe 2p _{1/2}	732.57	

Abb. 36A		Abb. 36B		
O 1s	529.72	O 1s	529.9	529.7 [184]
O 1s	530.57	O 1s		
O 1s	531.42	O 1s	531.55	531.5-531.6 [184]
O 1s	532.59	O 1s		

Abb. 37A		Abb. 37B		
Fe 3p	54.99	Fe 3p	55.19	55.7 [183]
Fe 3p	56.09	Fe 3p	56.29	

Abb. 34A		Abb. 34B		
Sn 3d _{5/2}	486.65	Sn 3d _{5/2}		495.4 [180]
Sn 3d _{3/2}	495.05	Sn 3d _{3/2}		487.1 [180]

Abb. 33B		Abb. 33B		
C1s	284.8	C1s	284.8	284.8 [185]
C1s	288.25	C1s	288.46	
C1s	285.33	C1s	285.78	

7.4 Absorptionsverhalten an elektrochemisch abgeschiedenen Hämatit

Die Hämatitphotoanoden absorbieren Photonen mit Wellenlängen kleiner als 600 nm (Abb. 38A) [131]. Darüber hinaus zeigen sie Schultern bei 550 nm und bei etwa 400 nm [186, 187]. Die Übergänge [${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G) + {}^4T_1({}^4G)$] zwischen 485 nm bis 550 nm sind der Anregung eines Fe-Fe Paares zuzuordnen. Die Schulter dieses Übergangs liegt jeweils bei 550 nm und 535 nm für CaD und AnD, folglich liegt das Absorptionsmaximum von CaD bei etwas geringer Anregungsenergie (Abb. 38A). Der Übergang bei 430 nm entspricht dem ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ Übergang [187].

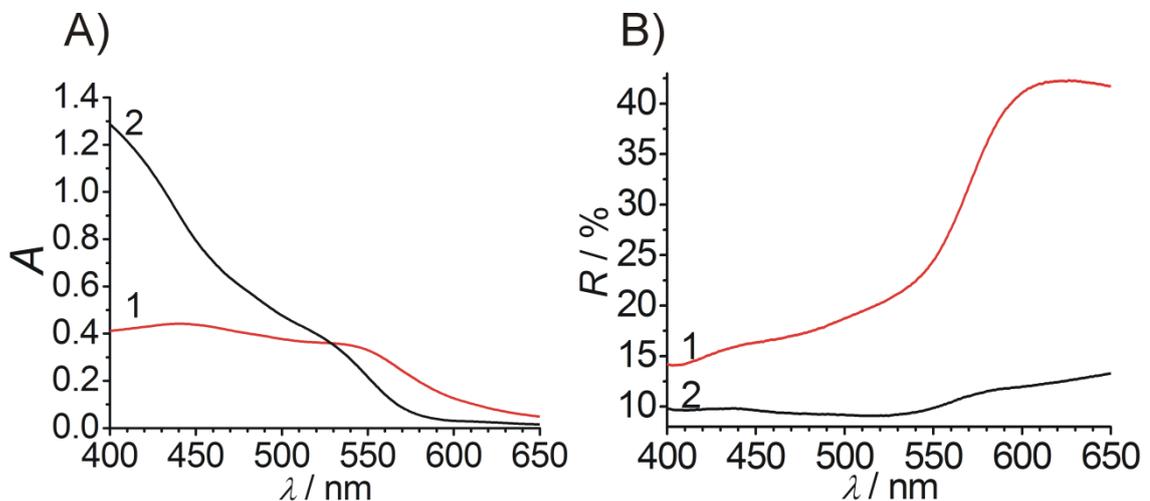


Abb. 38: Absorption (A) und Reflexion (B) von 1) CaD- und 2) AnD-Schicht. Entnommen aus der eigenen Publikation [168].

In den Reflexionsspektren (Abb. 38 B) fällt die Reflexion bei 600 nm auf, die der Absorptionskante in (Abb. 38 A) entspricht. Die vermehrte Fähigkeit des Materials CaD Licht zu streuen, verstärkt die Effektivität der Absorption, da gestreutes Licht, welches nicht transmittiert wird, vielfach mit der Hämatitschicht wechselwirken kann. Die Reflexion von Material AnD liegt bei 580 nm. Der Anteil des durchgelassenen Lichts ist deutlich höher als für Material CaD. Wie aus den SEM-Aufnahmen (Abb. 32B) hervorgeht, setzt sich Material CaD aus agglomerierten sphärischen Nanopartikeln zusammen, während die Nanopartikel in AnD als lose miteinander verbundene Blätter

erscheinen (Abb. 32D). Es ist bekannt, dass die Mie-Streuung Partikelgrößen im Bereich von $0.2 < \lambda < 2$ benötigt. Augenscheinlich erfüllt Material CaD diese Bedingung, wohingegen die Blätter von Material AnD zu klein sind (Abb. 32A vs. 32C). Von Dispersionen ist bekannt, dass die Effektivität der Mie-Streuung auch von der Nanopartikelkonzentration abhängt [188, 189]. Auch von porösen Schichten ist ein solches Verhalten aus der Photonik bekannt [190-192]. Die sphärische Natur der Partikel und die Verteilung in Material CaD führt zu dieser effizienten Streuung des Lichts, eine Eigenschaft die für photonisch getriebene Reaktionen ausgenutzt werden kann. Diese Ergebnisse können ein Startpunkt für neue Synthesewege sein, die die Partikelgröße und -verteilung sowie deren Konzentration mit in Betracht ziehen.

7.5 Photoelektrochemisches Verhalten des Zwei-Elektroden-Substrats

Die in Abschnitt 7.1 dargestellten Materialien können auch auf einem Substrat erhalten werden, indem man einen Streifen FTO herauslöst (Abb. 39). Dazu wird nach Abdeckung der gewünschten Elektrodenflächen ein Streifen der FTO-Schicht durch Reduktion in Salzsäure zerstört (Abschnitt 5.3). Somit sind zwei voneinander isolierte Elektroden auf einem Träger entstanden. Diese können wie im Abschnitt 5.3 beschrieben, elektrochemisch beschichtet werden können. In Abb. 39 ist eine Fotografie des untersuchten Zwei-Elektroden-Substrats dargestellt, oben im Bild sind die Kontakte für die SPECM-Messung zu sehen.

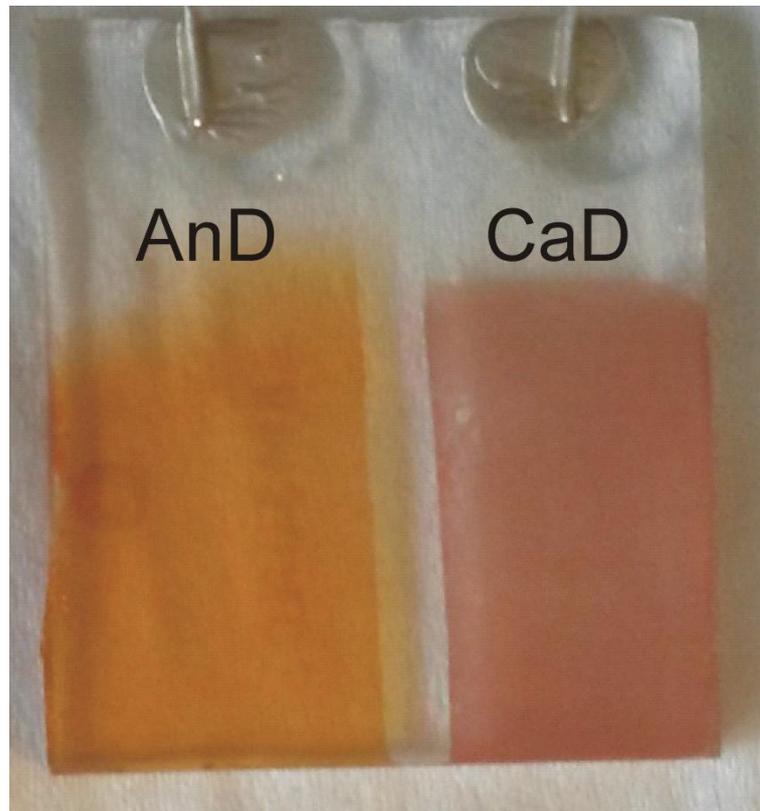


Abb. 39: Photographie von AnD und CaD auf einem Zweielektrodensubstrat.

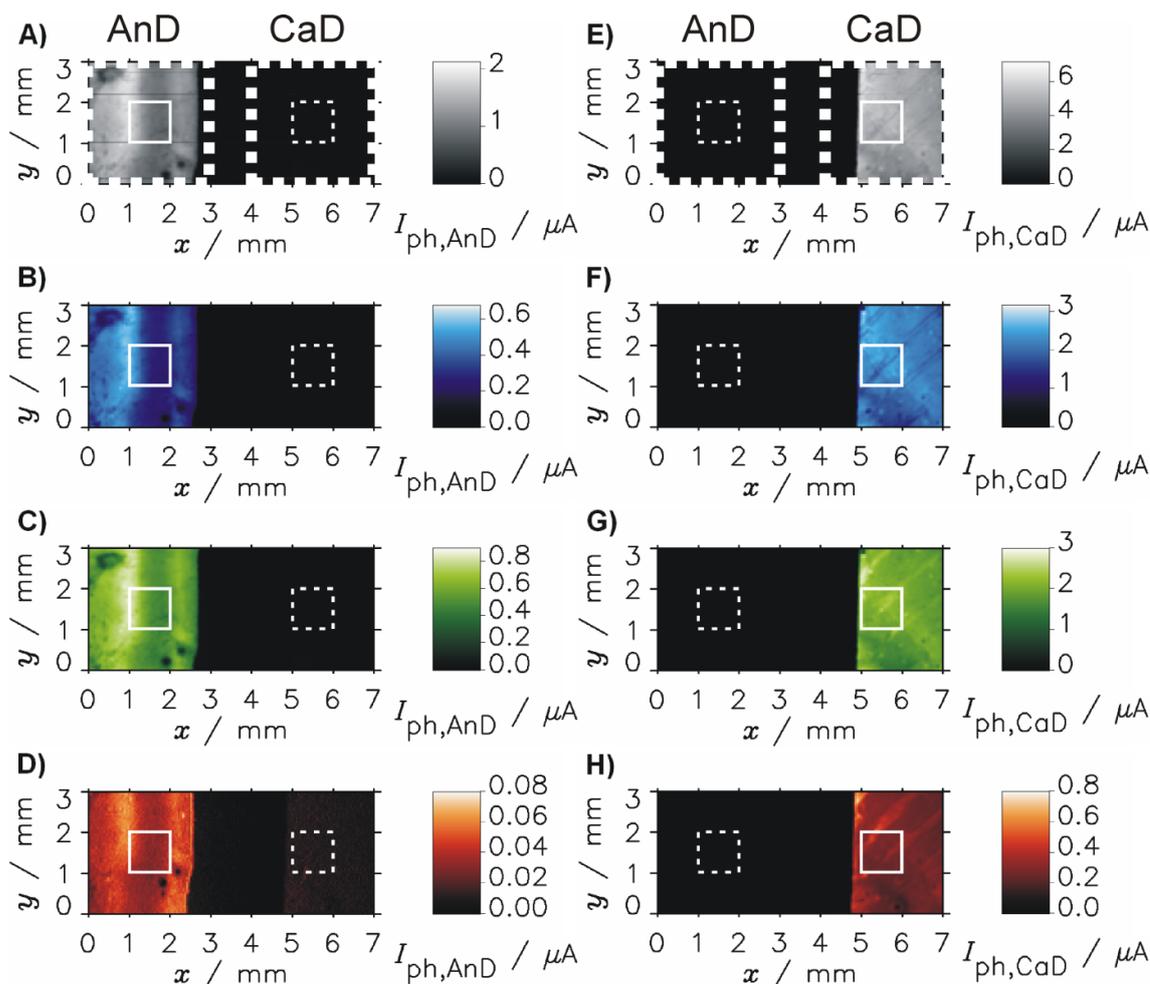


Abb. 40: SPECM-Aufnahmen von Material AnD (A-D) und CaD (E-H), diese untergliedern sich in die folgenden Wellenlängenbereiche: A) und E) 425 nm - 675 nm, B) und F) 430 nm - 490 nm, C) und G) 500 nm - 560 nm, D) und H) 560 nm - 620 nm. Versuchsaufbau: Leitelektrolyt 0.1 M NaOH und $E_{S1,2} = 1.0$ V vs. RHE. Die mit geschlossenen Linien eingerahmten Bereiche markieren die mittleren gemessenen $\langle I_{ph} \rangle$ und diese sind in Abb. 41A aufgetragen. Mit gestrichelten Linien sind die Bereiche für die Ermittlung der indirekten Photoströme angegeben. Vergrößerungen der Bereiche markiert mit großen Punkten in A) und E) sind in Abb. 42C-F gegeben. Entnommen aus der eigenen Publikation [168].

Die SPECM-Messungen zeigen unterschiedliche Photostrom-Karten der Proben CaD und AnD aufgenommen in einem Experiment in unterschiedlichen spektralen Bereichen (Abb. 40). Der Startpunkt der Messung ist in Abb. 39 mit einem (x) markiert, die Pfeile spannen den von der Messung abgedeckten Bereich auf. Die Untersuchung von zwei Materialien auf einem Substrat reduziert die Dauer des Experiments erheblich und unterdrückt andere zeitabhängige Vorgänge und verringert dadurch die Degradation der

Probe während des Experiments. Dies ist möglich, da Probe CaD und AnD auf derselben Unterlage hergestellt und auch sonst gleich behandelt wurden. Wenn die Lichtquelle über Material CaD lokalisiert ist, ist der $I_{\text{ph,CaD}}$ (Abb. 40 E-H) generell hoch und der $I_{\text{ph,AnD}}$ (Abb. 40 A-D) niedriger. Auf der anderen Seite ist der $I_{\text{ph,AnD}}$ hoch und der $I_{\text{ph,CaD}}$ klein, wenn die Lichtquelle über Material AnD platziert ist. Überraschenderweise sind auch Photoströme messbar, wenn die jeweils andere Elektrode beleuchtet wird. Dies gilt im speziellen für Abb. 40D. Wenn die Lichtquelle über Material CaD im rechten Teil des Bildes lokalisiert ist, wird auch ein Photostrom an AnD detektiert, der mindestens 2 mm von dem beleuchteten Areal entfernt ist. Dieser Effekt begründet sich aus der Streuung des Lichts in Material CaD und der Ausbreitung im Glasträger zu Material AnD, wo es absorbiert wird und einen Photostrom verursacht. Die Glasunterlage wirkt in diesem Fall wie ein Lichtwellenleiter. Übersichtshalber werden die Photoströme, die aus indirekter Beleuchtung entstehen „indirekte Photoströme“ genannt. Die Photostromdichten werden in Abb. 41A als Balkendiagramm für die mittleren Photoströme $\langle I_{\text{ph}} \rangle$ innerhalb der mit weißen Quadraten markierten Bildausschnitte aus Abb. 40 dargestellt und in Tabelle 9 zusammengefasst. Die Werte in Tabelle 9 wurden aus dem arithmetischen Mittel von I_{ph} berechnet [Gl. (24)].

$$\langle I_{\text{ph}} \rangle = N^{-1} \cdot \sum_{i=1}^N I_{\text{ph}} \quad (24)$$

Tabelle 9: Integrierte $\langle I_{\text{ph}} \rangle$ der markierten Bereiche in den SPECM-Aufnahmen Abb. 40A-H.

Beschriftung Abb. 40	λ / nm	$\langle I_{\text{ph,AnD}} \rangle \cdot \mu\text{A}^{-1}$		$\langle I_{\text{ph,CaD}} \rangle \cdot \mu\text{A}^{-1}$		$\frac{\langle I_{\text{ph,CaD}} \rangle}{\langle I_{\text{ph,AnD}} \rangle}$
		Direkt	Indirekt	Direkt	Indirekt	Direkt
A) und E)	550±125	1.1142	0.0202	5.0433	-0.0014	4.5264
B) und F)	460± 30	0.3406	0.0091	2.3006	-0.0031	6.7540
C) und G)	530± 30	0.5823	0.0090	2.1180	0.0003	3.6376
D) und H)	590± 30	0.0350	0.0101	0.2467	0.0026	7.0434

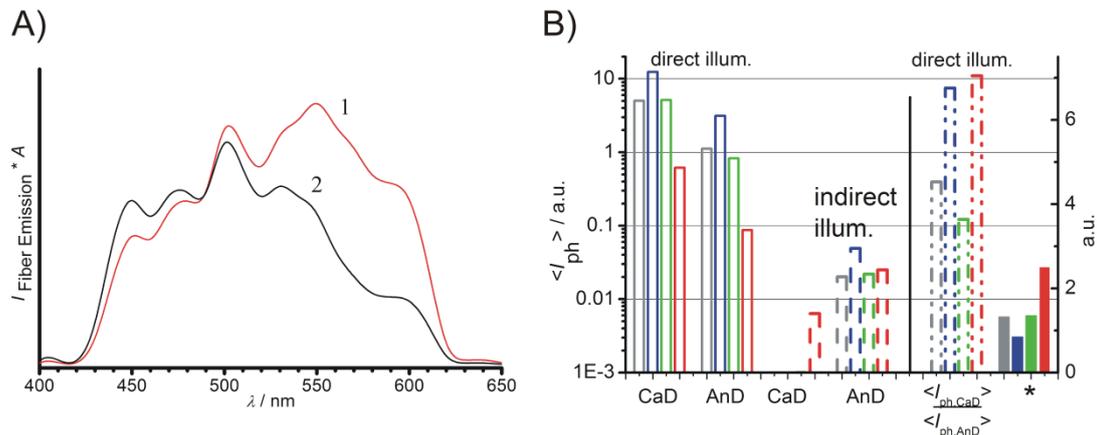


Abb. 41: Eine Gegenüberstellung des spektralen Verhaltens von Material CaD und AnD. A) $I(\lambda)$ aus Abb. 25, Kurve 2 multipliziert mit den nicht normierten Absorptionsspektren in Abb. 38A 1) CaD und 2) AnD zwischen 400 bis 650 nm. B) Ein Vergleich der auf die Photonendichte normierten $\langle I_{ph} \rangle$ der markierten Bereiche in Abb. 40. Die Reihenfolge der Säulen entspricht den Wellenlängenbereichen (nm): Grau 550 ± 125 ; blau 460 ± 30 ; grün 530 ± 30 und rot 590 ± 30 . Säulen mit durchgezogenen Linien entsprechen direkter Beleuchtung, wobei Photoströme durch indirekte Beleuchtung als gestrichelte Säulen angegeben sind. Das Verhältnis aus direkt gemessenen $\langle I_{ph,CaD} \rangle / \langle I_{ph,AnD} \rangle$ in den Wellenlängenbereich ist als Säule mit Punkt-Punkt-Strich-Linie aufgetragen. Die aufgetragenen Werte sind auch in Tabelle 9 aufgelistet. Der Quotient aus den Integral von $[I * A(CaD) / I * A(AnD)]$ markiert mit einem (*) ist aus Kurve A) berechnet worden. Die Grenzen der farblich markierten Integrale werden durch die Wellenlängenbereiche vorgegeben. Dieser Quotient spiegelt die zu erwartenden Photoaktivitätsunterschiede aus den Absorptionsspektren der beiden Materialien wider. Entnommen aus der eigenen Publikation [168].

Aus den Absorptionsspektren in Abb. 38 ist bekannt, dass die Hämatitschichten CaD und AnD eine Absorptionskante bei ungefähr 600 nm aufweisen und das Absorptionsmaximum bei circa 400 nm erreicht ist. Deshalb ist der Wirkungsgrad im spektralen Bereich von 420 - 480 nm deutlich höher als im Bereich von 560 - 620 nm. Dies stimmt mit den experimentellen Befunden in Abb. 41 überein. Der generierte $\langle I_{ph} \rangle$ ist im Wellenlängenbereich von 420 nm bis 480 nm höher, obwohl das Verhältnis von transmittierten Photonen gegenläufig ist (Abb. 41). Der Überschuss an $\langle I_{ph,CaD} \rangle$ ist zwischen 560 - 620 nm im Vergleich zu 500 - 560 nm zweimal höher (Tabelle 9). Dies

korreliert gut mit der Verschiebung des Absorptionsmaximum von CaD zu niedrigeren Anregungsenergien (Abb. 38A). Somit kann CaD in diesem spektralen Bereich einen größeren Teil des eingestrahnten Lichts umwandeln.

Durch Multiplizieren der spektralen Verteilung des Photosondenlichts $I(\lambda)$ (Abb. 25, Kurve 2) mit dem Absorptionsspektrum (Abb. 38A) lässt sich eine Abschätzung für die erwartbaren Photoströme für beide Proben in dem genutzten Aufbau erhalten (Abb. 41B). Sie werden bestimmt aus Absorptionseigenschaften der Probe und der spektralen Verteilung der zur Anregung genutzten Lichtquelle. Dies kann verwendet werden, um einen günstigen Wellenlängenbereich für weitere SPECM-Experimente zu definieren. In dem konkreten Fall hilft es auch zu verstehen, dass die hohe Aktivität von CaD auf zwei gegenläufige Trends zurückzuführen ist. Angenommen die Vorhersage der Photoströme würde bloß von den Absorptionseigenschaften abhängen, dann wäre das Photostrom Verhältnis (*) für die Wellenlängen: blau = 0.9, grün = 1.5 und rot = 2.3 (Abb. 41B). Es fällt auf, dass sowohl blaues als auch grünes Licht an Material CaD fünfmal mal höhere Photoströme bewirkt als an Material AnD, was an der Überkompensation der geringeren Absorption durch höhere Mie-Streuung liegt. Für rotes Licht tritt geringere Mie-Streuung auf, dennoch ist CaD hier sogar zehnmals aktiver als Material AnD. Hier kommt zum Tragen, dass CaD in diesem Wellenlängen-Bereich besser als Material AnD absorbiert. Somit verhilft bei kleinen Wellenlängen Mie-Streuung CaD zu einer stärkeren Absorption und bei längeren Wellenlängen ist die Absorption von Material CaD besser als bei Material AnD. Folglich kann ein Material mit geringerem Extinktionskoeffizienten eine höhere Gesamtabsorptivität aufweisen, wenn die Streuung den Wirkungsquerschnitt des Lichts durch die Absorberschicht um ein Vielfaches erhöht. Dieses Streuverhalten konnte nur für Material CaD und nicht für Material AnD beobachtet werden.

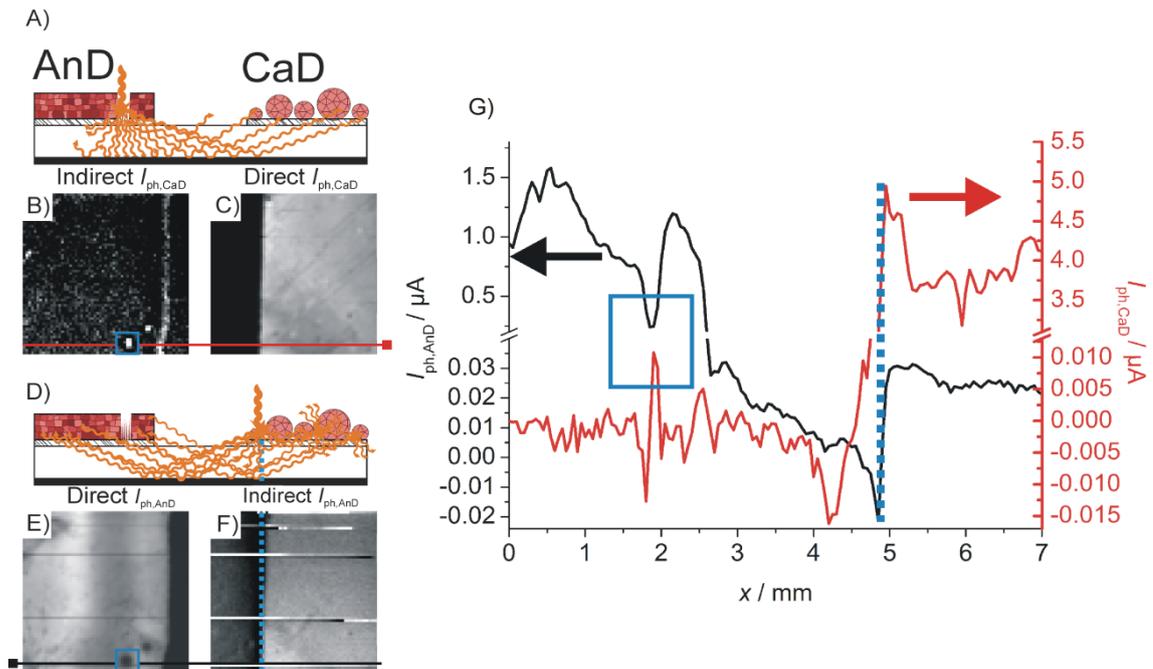


Abb. 42: Eine Gegenüberstellung der Effekte von direkter und indirekter Beleuchtung in schematisierter Form mit dazu passenden Phänomenen in den SPECM-Aufnahmen aus Abb. 40A und 40E. Die SPECM-Aufnahmen ($3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) sind Vergrößerungen der mit gepunkteten Quadraten in Abb. 40A und 40E markierten Regionen. A) Schemata der Detektion des Stroms an Material CaD für den Fall, dass eine Streustelle in AnD beleuchtet wird. B) Linke Region aus Abb. 40E, $I_{\text{ph,CaD}}$, bei Beleuchtung von AnD (indirekte Beleuchtung von CaD, Stromskala vergrößert auf den Bereich von -4 nA bis 12 nA). C) rechter Teil von Abb. 40E, $I_{\text{ph,CaD}}$, bei Beleuchtung von CaD (direkte Beleuchtung von CaD, Stromskala vergrößert auf den Bereich von $-0.36 \text{ } \mu\text{A}$ bis $7.19 \text{ } \mu\text{A}$). D) Schemata der Detektion des Stroms an Material AnD bei Beleuchtung von CaD. E) linke Region von Abb. 40A, hier $I_{\text{ph,AnD}}$ bei Beleuchtung von AnD (direkte Beleuchtung von AnD, Stromskala vergrößert auf den Bereich von $-0.38 \text{ } \mu\text{A}$ bis $2.13 \text{ } \mu\text{A}$). F) rechte Region von Abb. 40A, hier $I_{\text{ph,AnD}}$ bei Beleuchtung von CaD (indirekte Beleuchtung von AnD, Stromskala vergrößert auf den Bereich von -10 nA bis 40 nA). G) Ausgewählter Linienscan bei $y = 250 \text{ } \mu\text{m}$ für den Photostrom an AnD (linke Ordinate) des simultan gemessenen Photostroms an CaD auf der rechten roten Ordinate. Die Ordinate ist unterbrochen, um die schwächeren Variationen der indirekten Photoströme aufzulösen. Entnommen aus der eigenen Publikation [168].

In Abb. 42A werden die Verhältnisse illustriert, wenn der Lichtkegel mit Inhomogenitäten auf der Oberfläche interferiert. Der aufgetragene Photostrom im Linienscan bei $y = 250 \text{ } \mu\text{m}$ aus Abb. 40A und E, hängt nicht mehr nur von der

Geschwindigkeit einer photoelektrochemischen Reaktion des beleuchteten Areals ab, sondern von Photoströmen die an weiter entfernten Regionen induziert werden. An der direkt beleuchteten Stelle liegen in diesem Fall Risse und Inhomogenitäten an der Oberfläche vor, die das Licht in den Glasträger streuen. Das Arrangement von zwei Proben auf einem Substrat (Abb. 29B) besitzt den Vorteil, dass indirekte Photoströme erkannt und somit von den direkten Photoströmen unterschieden werden können. Man kann die unbeleuchtete Nachbarelektrode als Sensor auffassen, um die lokalen Streueigenschaften der beleuchteten Region zu charakterisieren. Aus diesem Blickwinkel streut Material CaD (rechte Spalte in Abb. 40) mehr Licht, als Material AnD (linke Spalte in Abb. 40). In Abb. 41B lässt sich dies quantitativ vergleichen. Die SPECM-Aufnahmen (3 mm x 3 mm) in Abb. 42 sind Vergrößerungen der mit Punkten markierten Flächen aus Abb. 40A und 40E. Ein beispielhafter Linienscan bei $y = 250 \mu\text{m}$ wurde in Abb. 42A und 42B markiert und wird in Abb. 42G gezeigt. Die Farbskalen von direkter und indirekter Beleuchtung sind unabhängig voneinander angepasst, um die Variationen der Photoströme besser darzustellen (Abb. 42B, C, E und F). Dies bietet die Möglichkeit, Oberflächendefekte detaillierter zu analysieren. Die Region markiert mit einem blauen Rechteck auf dem weniger streuenden Material AnD, zeigt einen geringen Photostrom bei direkter Beleuchtung (Abb. 42E). Trotzdem streut diese Region Licht deutlich besser als das übrige Material AnD, was an dem erhöhten indirekten Photostrom von Material CaD an der gleichen Position in Abb. 42B erkennbar ist. Areale mit geringerem I_{ph} in der direkten Karte in Abb. 42E zeigen in Abb. 42C ein höheres Streuvermögen, da sie in der indirekten Karte mit höherem $I_{\text{ph,CaD}}$ erscheinen. Material CaD zeigt für die unterschiedlichen Wellenlängenbereiche einen 4.5-mal höheren $\langle I_{\text{ph}} \rangle$ als Material AnD (Abb. 41 und Tabelle 9). Die bessere Streuleistung von CaD ist in dem extrahierten Linienscan (Abb. 42G) von den SPECM-

Aufnahmen aus Abb. 42 zu entnehmen. Material CaD ist auf der rechten Seite des Substrats in Abb. 42G abgeschieden worden. Erwartungsgemäß ist der direkte Photostrom $I_{\text{ph,CaD}}$ (rechte Achse) steil ansteigend, wenn der Lichtstrahl die Kante des abgeschiedenen Films bei $x \approx 5$ mm überschreitet. Zugleich steigt an dieser Position der indirekte Photostrom $I_{\text{ph,AnD}}$ an Film AnD im Vergleich zum unbehandelten Glas an (Abb. 42G linke Achse). Dieses Verhalten ist nicht zu beobachten, wenn der Lichtstrahl sich von Material AnD zum unbedeckten Glas bewegt. In diesem Fall sinkt der direkte Photostrom $I_{\text{ph,AnD}}$ bei $x \approx 2.7$ mm stark ab, wobei kein signifikanter Unterschied beim indirekten Photostrom $I_{\text{ph,CaD}}$ messbar ist. Das Zusammentreffen von sinkendem direktem Photostrom $I_{\text{ph,AnD}}$ mit gleichzeitigem Anstieg des indirekten Photostroms $I_{\text{ph,CaD}}$ des Defekts an der Position $x \approx 2$ mm wird in Abb. 42G ebenfalls deutlich.

Die Verknüpfung von Streuung und Photostrom sollten in Zukunft bei der Interpretation von SPECM-Untersuchungen an Materialbibliotheken auf einfach kontaktierten Photoelektroden berücksichtigt werden [56]. Lokale Unterschiede bezüglich der Streueigenschaften könnten eine einfache Dateninterpretation erschweren.

Interessanterweise können photoelektrochemische Aktivitätsunterschiede auch innerhalb einer Probe gefunden werden: Material CaD zeigt ein diagonales Muster niedriger I_{ph} für weißes Licht (Abb. 40A-B, linke Seite). Dieser Effekt kehrt sich für den Wellenlängenbereich von 500 nm bis 620 nm (Abb. 40C-D) um. Material AnD zeigt Aktivitätsunterschiede parallel zur Glasabtrennung. Zusätzlich sind einige Punkte mit deutlich geringeren Photoströmen als $\langle I_{\text{ph}} \rangle$ sichtbar. Deshalb wären weitere Versuchsreihen denkbar, um spezifische Mikrostrukturen im SEM wiederzufinden und die Korrelation zwischen lokaler photoelektrochemischer Aktivität und struktureller Information aufzuschlüsseln. Darüber hinaus könnte die lokale Orientierung der Kristallstruktur und -gitter einen Einfluss auf Absorption und Streuung besitzen. Diese

Informationen sind hier jedoch nicht verfügbar, da die für diese Phänomene relevanten Strukturgrößen deutlich kleiner sind als die Auflösungsgrenze der SPECM-Messungen.

7.6 Diskussion der Ergebnisse an Zwei-Elektroden-Substraten

Anodisch und kathodisch abgeschiedene, nanostrukturierte Hämatitmaterialien wurden bezüglich ihrer lokalen photoelektrochemischen Aktivität evaluiert. Das kathodisch abgeschiedene Material CaD zeigt über einen weiten Teil des spektralen Spektrums eine höhere photoelektrochemische Aktivität und stärkere Streuung als das anodisch abgeschiedene Material AnD.

Das Streuverhalten der Photoanoden wurde mit SPECM-Messungen durch Nutzung einer elektrisch isolierten Nachbarelektrode bestimmt. Es sei darauf hingewiesen, dass die Auswirkungen von lokalen Unterschieden des Streuverhaltens beim Screening von Photoelektrokatalysatoren berücksichtigt werden sollte. Für die hier behandelten Proben zeigt sich, dass Morphologie und Partikelgröße nur für Material CaD Mie-Streuung zulassen. SPECM auf geteilten Photoelektroden hilft bei der Unterscheidung, ob die Streuung oder die Absorption für beobachtete Änderungen des Photostroms verantwortlich ist. Bei Material CaD treten eine höhere Streueffektivität sowie eine höhere photokatalytische Aktivität zusammen auf. In Material AnD ist eine Stelle vorhanden, die in Abb. 42B und E jeweils mit einem blauen Quadrat eingrahmt ist, die umgekehrtes Verhalten zeigt. In diesem Fall tritt ein niedriger Photostrom und hohes Streuvermögen auf. Es könnte sich daher um einen Kratzer handeln. Durch fehlendes Absorptionsmaterial ist der Photostrom gering. Der Kratzer verursacht aber eine gute Einkopplung des Lichts in das Glassubstrat, was zu erhöhten indirekten Photoströmen an dieser Sondenposition führt.

8 Präparation und Screening von Materialbibliotheken zur kombinatorischen Optimierung von Oxidschichten

Kombinatorische Hochdurchsatzverfahren setzen sich generell aus der Herstellung der Materialbibliothek, deren Charakterisierung mittels Screening nach der gesuchten Eigenschaft und der anschließenden Datenverarbeitung zum Auffinden des vielversprechendsten Materials („Treffer“, *hit*) der Materialbibliothek zusammen. Daran sollte sich eine Überprüfung des Treffers anschließen, die mittels klassischer Messungen durchgeführt wird. Darüber hinaus sind Struktur, Morphologie und chemischer Zustand der Treffer zu prüfen. Nur wenn all diese Schritte in den Ablauf eingebaut werden, können zuverlässige Hochdurchsatz-Verfahren etabliert werden, um die Entdeckung neuartiger Materialien deutlich zu beschleunigen. Dies bringt eine Reihe von Problemen mit sich, da jeder Schritt potentiell zu einem Zeit-limitierenden Teil der Kette werden kann und zudem teure Infrastruktur voraussetzen kann, welche wiederum nur für einen Teil der zu klassifizierenden Materialien oder einer bestimmten Eigenschaft zur Verfügung steht. Dabei ist nicht immer klar, ob das Ergebnis die Investition und die Betriebskosten der Apparaturen rechtfertigt. Hier soll ein kommerziell erhältlicher Materialdrucker für die Herstellung der Materialbibliotheken und Vervielfältigung einzelner Spots in Arrays zur erweiterten strukturellen Analyse und zur Überprüfung der Treffer in Testreaktoren verwendet werden. Dies soll einen Beitrag zur Reduktion der Kosten bei Hochdurchsatzverfahren leisten und den Weg zur Verbreitung des Verfahrens in der Elektrochemie öffnen.

8.1 Beispielsysteme für das Auslesen mittels SPECM

Zur Erprobung des Verfahrens wurde Zinkwolframat gewählt, da dieses bereits charakterisiert ist und somit vorhersagbare Resultate liefert [61]. In den Messungen der gleich beladenen Zink-Wolframat-Arrays stellen die Hintergrundströme einen beträchtlichen Teil des gemessenen Gesamtstroms dar und verringern die Sensitivität der Messung deutlich (Abschnitt 5.4, Abb. 7). Die Qualität der Messung kann durch Reduktion der parasitären Hintergrundströme auf Grund unspezifischer Prozesse durch inerte PTFE-Masken reduziert werden [25]. Die Verbesserung der Sensitivität lässt sich durch das Verhältnis von unbedeckter zu bedeckter Substratfläche in der Zelle abschätzen. Eine solche PTFE-Maske zeigt Abb. 43A. Die Spots wurden in die Mitte der Auslassungen im PTFE gedruckt, die PTFE-Maske verringert die frei liegende Substratfläche, erscheint aber stellenweise porös. Trotzdem zeigt das SPECM-Bild in Abb. 43B eine deutlich erhöhte Sensitivität im Vergleich zum SPECM ohne Maske in Abb. 7B. Die Signalausdehnung hängt kaum von der Beladung ab, die gemessenen Photoströme korrelieren aber mit der Beladung. Aufgrund des verringerten Hintergrundstroms sind auch Spots mit geringer Beladung eindeutig auswertbar.

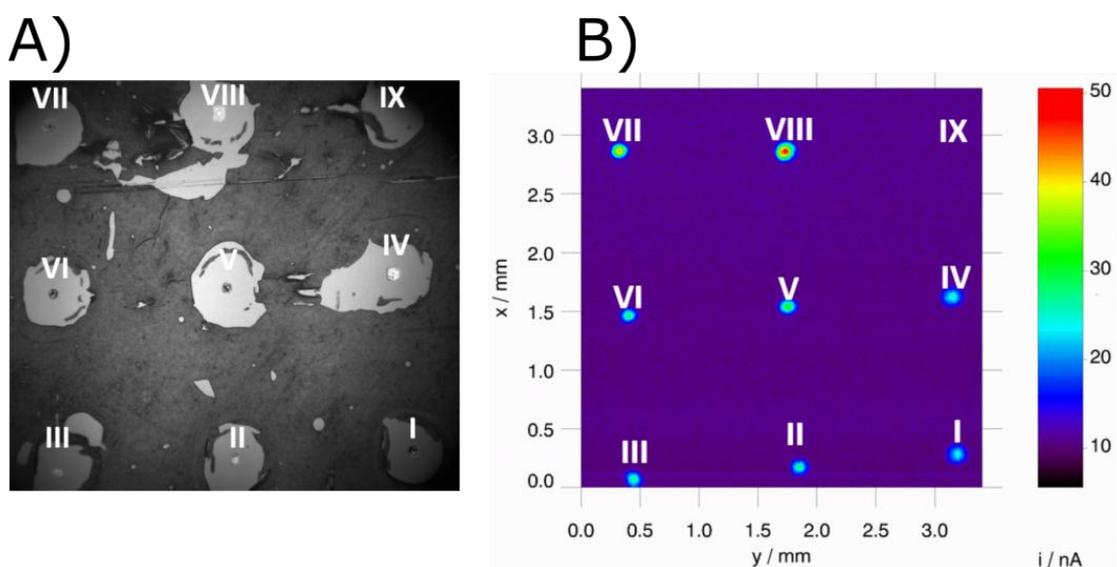


Abb. 43: A) Nahaufnahme (CCD-Kamera des Druckers) von Zn/W = 9.1at%/90.9at% Spots in einer PTFE-Maske die Ziffern kodieren die Beladung und B) SPECM-Messung der in A) gezeigten Probe.

Es ist offensichtlich, dass die Auslassungen der PTFE-Maske elektrochemisch verfügbar sind, deshalb können diese auch als Vorlage dienen, um kleinere Arrays aus Eisensalzlösungen elektrochemisch abzuscheiden (Abb. 44).

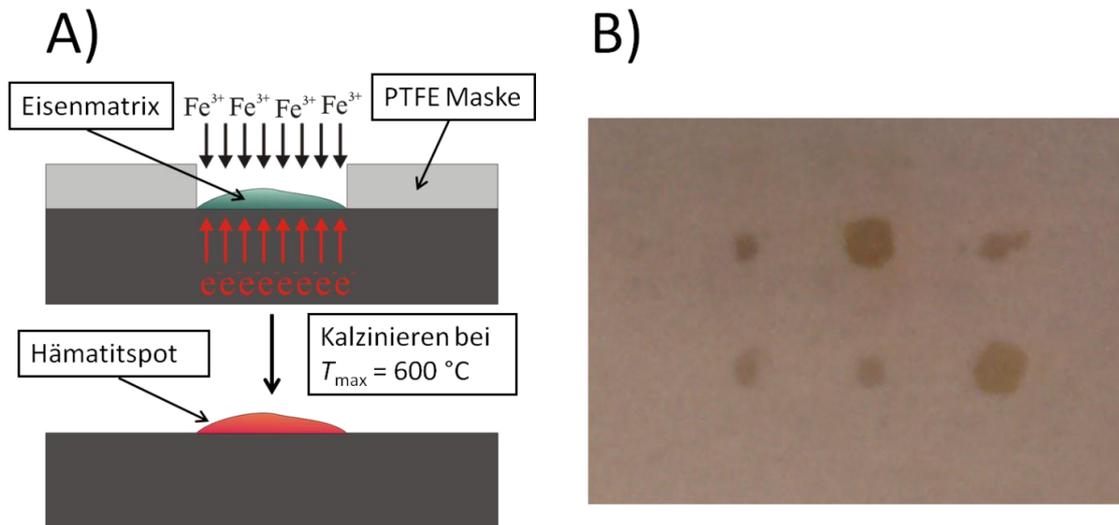


Abb. 44: A) Masken-gesteuerte Abscheidung von Hämatit-Arrays und B) Photographie eines 2x3-Arrays nach dem Kalzinieren.

Die Darstellung von Hämatit erfordert ein Erhitzen der Proben auf $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei diesen Temperaturen zersetzt sich das PTFE. Die positiven Eigenschaften der PTFE-Maske für das Auslesen des Arrays gehen beim Kalzinieren verloren und können bei der anschließenden SPECM-Messung nicht ausgenutzt werden. Die Arrays (Abb. 44B) wurden mit SPECM ausgelesen. Eine Auswahl der Stapelmessung zeigt Abb. 45. Die photoelektrochemische Aktivität korreliert dabei für jeden Spot mit der Lichtstärke. Bei Verringerung der Vorspannung nimmt der Photostrom ab. In der Nähe des *Onset*-Potentials der OER wird der Kontrast aufgrund der geringen Signalstärke schlechter (Abb. 45C).

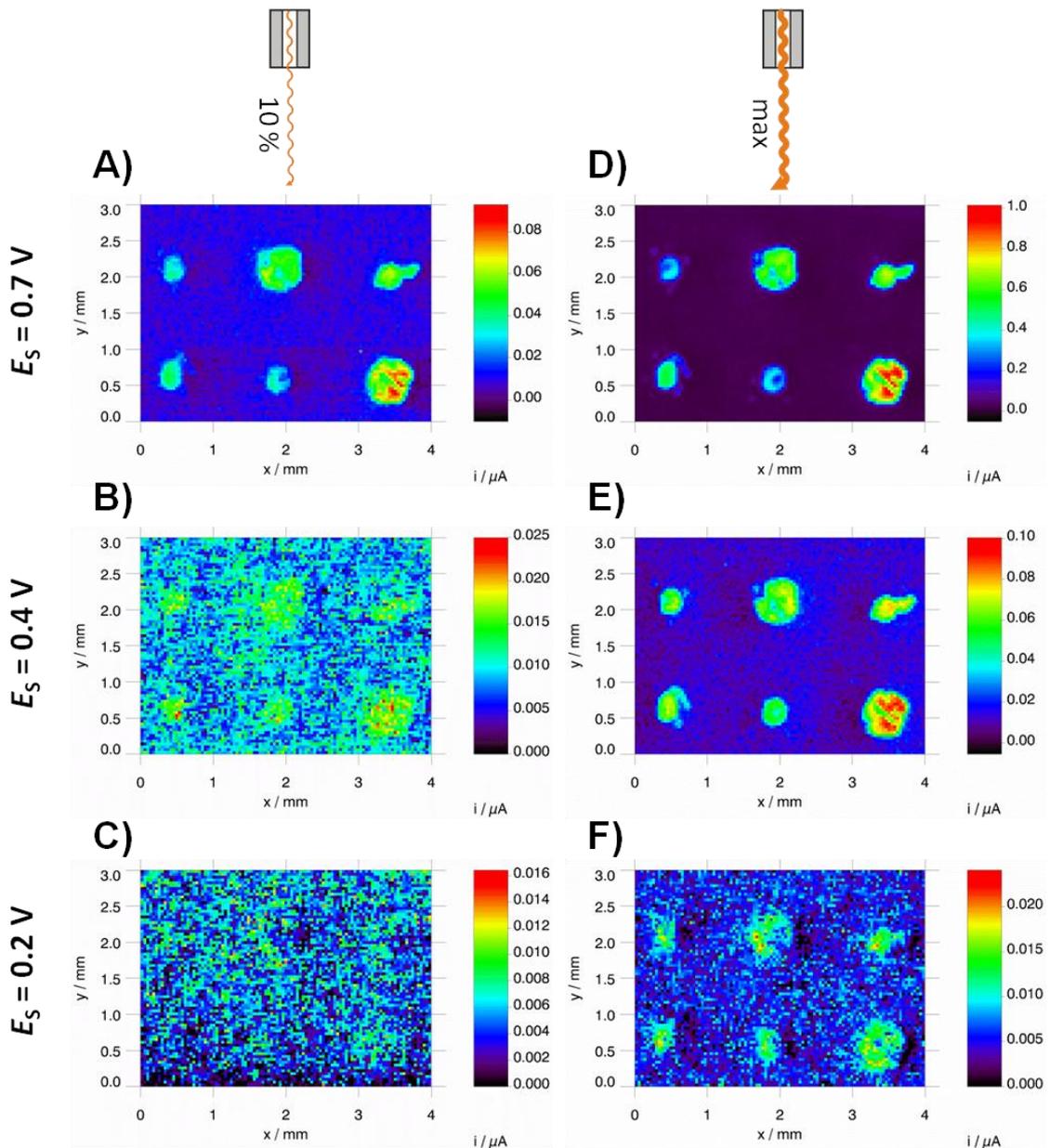


Abb. 45: SPECM-Aufnahmen der elektrochemisch abgeschiedenen Hämatit-Arrays. Als Elektrolyt kam 0.1 M Na_2SO_4 zum Einsatz. Die Lichtquelle wurde mit 10%iger und 100%iger Laserleistung betrieben. Das Substratpotential E_S (vs. Ag/AgCl) ist in der Abbildung angegeben.

8.2 Simultane Messung von Photostrom und Aktivität reduzierbarer Spezies im anliegenden Lösemittelvolumen

Neben der gängigen Messung des Photostroms ist es auch möglich, mittels einer Mikroelektrode den direkt entstandenen Sauerstoff nachzuweisen. Das ist wichtig, um diese gewünschte Reaktion von der potentiell möglichen Photokorrosion des halb-

leitenden Oxids abzugrenzen. Für die O₂-Detektion wurde ein Platindraht mit 50 µm Durchmesser zusammen mit der Lichtfaser eingebettet (Abb. 46A). Die Mikroelektrode wird nun so polarisiert, dass an ihr die diffusionskontrollierte Sauerstoffreduktionsreaktion abläuft. Bei Beleuchtung des Oxids wird nun Sauerstoff generiert und ein Teil davon an der Mikroelektrode wieder reduziert (Abb. 46B).

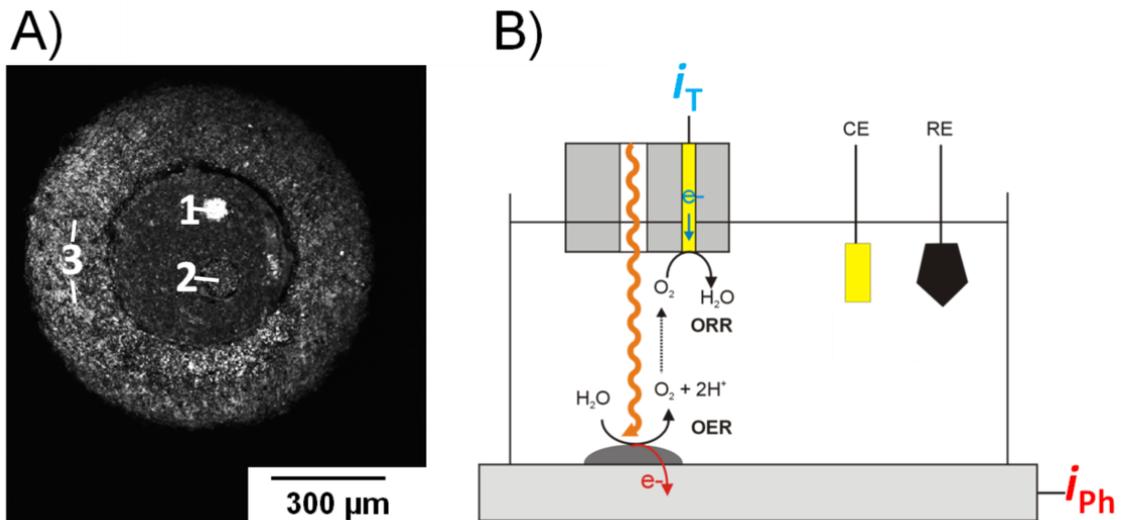


Abb. 46: Darstellung einer Kombination aus amperometrischer und faseroptischer Sonde. A) Querschnitt der Sondenoberfläche: 1) Querschnitt des Pt-Drahtes mit 50 µm Durchmesser, 2) Querschnitt der Glasfaser mit einem Durchmesser von 105 µm und 3) Wand der Glaskapillare; B) Schematische Darstellung des Detektionsprinzips wobei aus i_T und i_{ph} zwei Abbildungen erstellt werden.

Pro Messung werden also eine Karte der lokalen Sauerstoffkonzentration und eine für den Photostrom erhalten. Der Mikroelektrodenstrom i_T korreliert dabei mit der lokalen Sauerstoffkonzentration, die wiederum von der Diffusion des Sauerstoffs von den aktiven Stellen des Arrays zur Mikroelektrode abhängt. Die Arbeitsweise ist der SG/TC-Modus (Abschnitt 2), der auch von der Translationsgeschwindigkeit der Sonde beeinflusst sein kann. Für quantitative Auswertungen darf die Translationsgeschwindigkeit nicht deutlich über 20 µm/s liegen, um Verzerrungen der Abbildungen zu vermeiden.

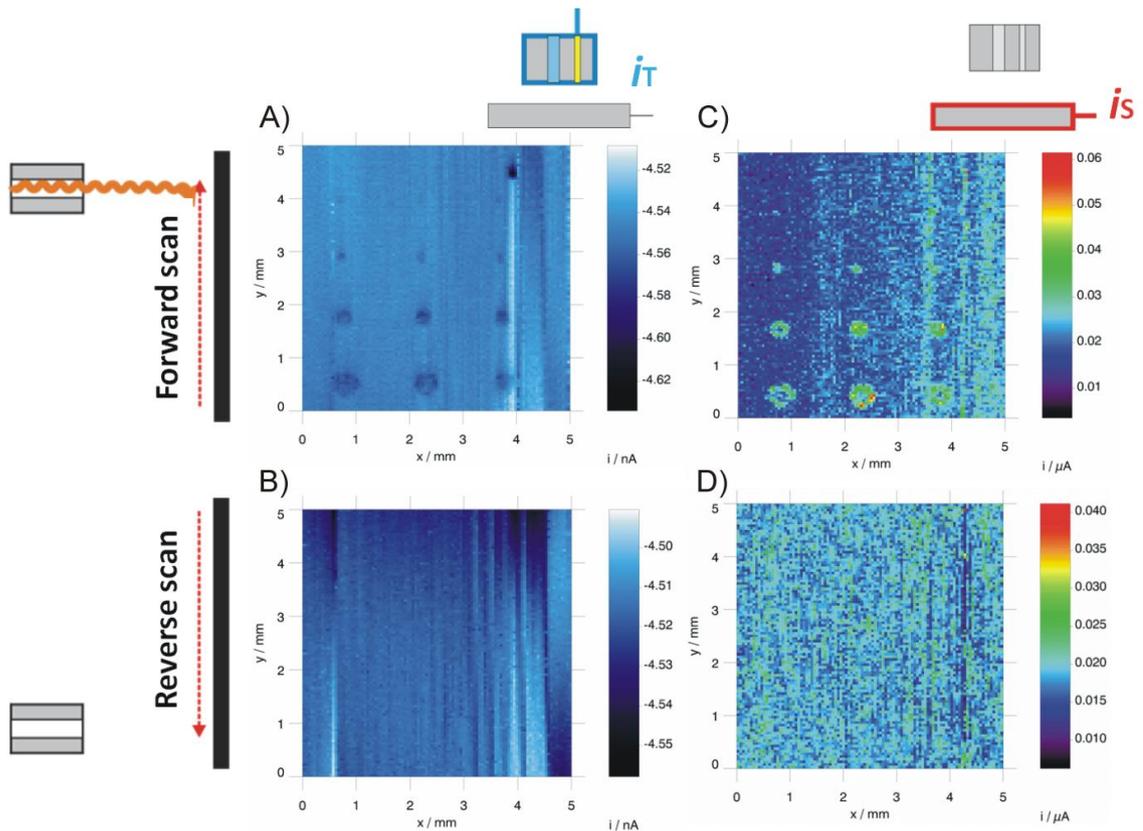


Abb. 47: Kombinierte amperometrische und faseroptische SECM- und SPECM-Messungen. Elektrolyt: 0.1 M Na_2SO_4 ; RE ist Ag/AgCl; $E_T = -0.4$ V; $E_S = 0.9$ V; $v_T = 0.5$ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$; A) Mikroelektrodenstrom unter Beleuchtung; B) Mikroelektrodenstrom ohne Beleuchtung; C) Photostrom mit Beleuchtung; D) Photostrom ohne Beleuchtung.

Eine Sauerstoffkonzentrationskarte und die dazugehörige Substrataktivität konnten für ein Hämatit-Array unterschiedlicher Beladung bestimmt werden (Abb. 47). Die Signale beider Detektionsmethoden können miteinander zur Deckung gebracht werden. Die Sauerstoffentwicklung und die Substrataktivität und Spotaktivität sprechen also lokal und simultan auf die Beleuchtung an. Der Rückscan wurde ohne Beleuchtung aufgenommen. Es konnten keine Anreicherungen von Sauerstoff festgestellt werden. Da aber Sauerstoff in der Lösung mit dem Sauerstoff der Laborluft annähernd äquilibriert ist, ändert sich der Sauerstoffreduktionsstrom über aktiven Spots nur geringfügig (1%). Daher und weil sich das Ausleseexperiment deutlich verlangsamt, wurde diese Methode trotz der zusätzlichen Information nicht weiter eingesetzt. Ein sinnvolles Vorgehen

könnte darin bestehen, die Sauerstoff-Detektion in einer zweiten Stufe des Screening-Verfahrens nach der Identifizierung von aussichtsreichen Oxidzusammensetzungen anzuwenden.

8.3 Herstellung gradueller Arrays durch Materialdrucken

An Übergangsmetalloxiden wie Fe_2O_3 , das als Photoanodenmaterial aufgrund seiner guten Verfügbarkeit intensiv untersucht wurde, führt das relativ hohe V_{fb} zu hohen Überspannungen, was eine Vorspannung für die Wasserspaltung erfordert (Abschnitt 4.4). In der Folge erweckten Ferrite mit Spinell-Struktur MFe_2O_4 $\text{M} = (\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cu}$ und $\text{Zn})$ einiges Interesse, da sie relativ ähnlich zu Fe_2O_3 sind, aber potentiell eine Anpassung von CB und VB durch Hybridisierung der M^{2+} d-Zustände erlauben. Zudem weisen Zinkferrite eine höhere elektrische Leitfähigkeit auf [193]. Insbesondere sind CB und VB durch Hybridisierung des Zn 3d-Zustandes von ZnFe_2O_4 negativer (Abb. 13), als die von Hämatit [194, 195]. Angetrieben durch diese Erkenntnisse, wurde Zn/Fe hier als Modellsystem ausgewählt, um eine kombinatorische Studie für die funktionellen Eigenschaften als Photoanode für einen Photoelektrolyseur durchzuführen.

Wesentlich für den Erfolg des Druckvorgangs ist die Präparation der Tinten. Erstens müssen sie die thermodynamischen Spezifikationen des Druckes bezüglich Viskosität und Oberflächenspannung einhalten. Zweitens gilt es, die Tinte so anzupassen, dass sie ein gewünschtes Trocknungsverhalten an der spezifischen Oberfläche zeigt. Drittens ist es wünschenswert, die Tinte so anzusetzen, dass die Kartusche über längere Zeit nutzbar bleibt. So können zu hoch konzentrierte Komponenten zu frühem Verstopfen der Düsen führen. Leichtflüchtige Komponenten können aus der Kartusche entweichen und die thermodynamischen Eigenschaften des Gemisches derart verändern, dass das

Druckprogramm nicht mehr funktioniert. Darüber hinaus ändert sich die Konzentration des Präkursors. Falls möglich, sind also Tinten basierend auf wenig flüchtigen Lösungsmitteln vorzuziehen.

Die Tinten auf Glykolbasis werden bei 30 °C ($T_{\text{Cartridge}}$) gedruckt. Hier ist gegebenenfalls notwendig U_{Fire} um $\pm 2\text{V}$ an das Salz und die Konzentration anzupassen. Glycerin ist bei Raumtemperatur nicht druckbar, da sowohl Oberflächenspannung als auch Viskosität außerhalb des druckbaren Bereichs liegen. Glücklicherweise können beide Parameter durch Anheben der Temperatur angepasst werden. Allerdings tritt bei der maximal möglichen Temperatur von 70°C eine zeitlich Veränderung der Tropfenbildung auf, da das kalte nachfließende Glycerin den beheizten Piezo abkühlt. Dies kann zu Fehlpositionierung der Tropfen, um bis zu 100 μm führen. Dieser Effekt kann durch Verringerung des Temperaturgradienten reduziert werden, indem $T_{\text{Cartridge}}$, auf 54 °C reduziert wird und U_{Fire} auf den maximal möglichen Wert von 40 V gesetzt wird. Die Erhöhung ist notwendig, da nun mehr Kraft benötigt wird, um die Erhöhung der Oberflächenspannung zu kompensieren. Auch für Glycerin wurde *Waveform Dimatix 3* verwendet, die für Tinten mit höherer Viskosität programmiert wurde (Abschnitt 3.2). Das Eikosan wird vor jedem Druckvorgang auf 60 °C erhitzt, welches in geschmolzener Form direkt als Tinte verwendet werden kann. Die Temperatur der Piezodüsen $T_{\text{Cartridge}}$ hilft, die Viskosität des Fluids in einen druckbaren Bereich einzustellen. Eikosan hat eine zu geringe Oberflächenspannung für den hier verwendeten Drucker. Deshalb wird hier eine geringe Abfeuerspannung U_{Fire} der Piezos gewählt.

Es ist wünschenswert, dass die Tropfen während des Druckvorgangs bzw. und vor der thermischen Behandlung flüssig bleibt, damit eine optimale Durchmischung der Präkursoren erfolgen kann. Die Zeit zwischen dem Drucken und der Wärmebehandlung hängt von der Größe des Arrays und dessen Beladung ab und kann in extremen Fällen

mehrere Stunden betragen. Selbst Glykoltropfen im Nanoliterbereich trocknen dann bei Raumtemperatur ein. Deshalb wurde hier eine Prozedur entwickelt, die den Tropfen stabilisiert (Abb. 48). Sie basiert auf dem Drucken eines Vortropfens pro Spot aus schwer flüchtigem Glycerin (Abb. 48B), in den dann die Präkursoren hineindosiert werden. Dies ist erst durch das zuvor gedruckte Eikosangitter möglich (Abb. 48A), welches die Vortropfen in einem gewissen Raum festhält. Zuerst werden fünf Schichten Glycerin in die Auslassungen gedruckt, dies verhindert die Verdunstung, da Glycerin praktisch keinen Dampfdruck aufweist. Danach werden die Präkursoren als Gradienten in die Vortropfen dosiert, indem pro Vortropfen eine unterschiedliche Anzahl gleicher Tropfen gedruckt werden (Abb. 48C und D). Da mit einer schwarz-weiß-Bitmap nur ein Tropfen pro Bitmap definiert werden kann, werden hier Bitmaps mit viel kleineren Tropfenabständen verwendet. Das führt dazu, dass ein Vortropfen mehrere eng benachbarte Pixelpositionen aufnimmt. Beim anschließenden Ausheizen verdampft bei 470 K das Glykol (Abb. 48E) und die Mikrospots trocknen ein. Danach zersetzen sich: Die Komponenten der Salze, das Glycerin bei 563 K und das Eikosan bei 614 K (Abb. 48F und G). Danach ist ein definiertes Array entstanden (Abb. 48H).

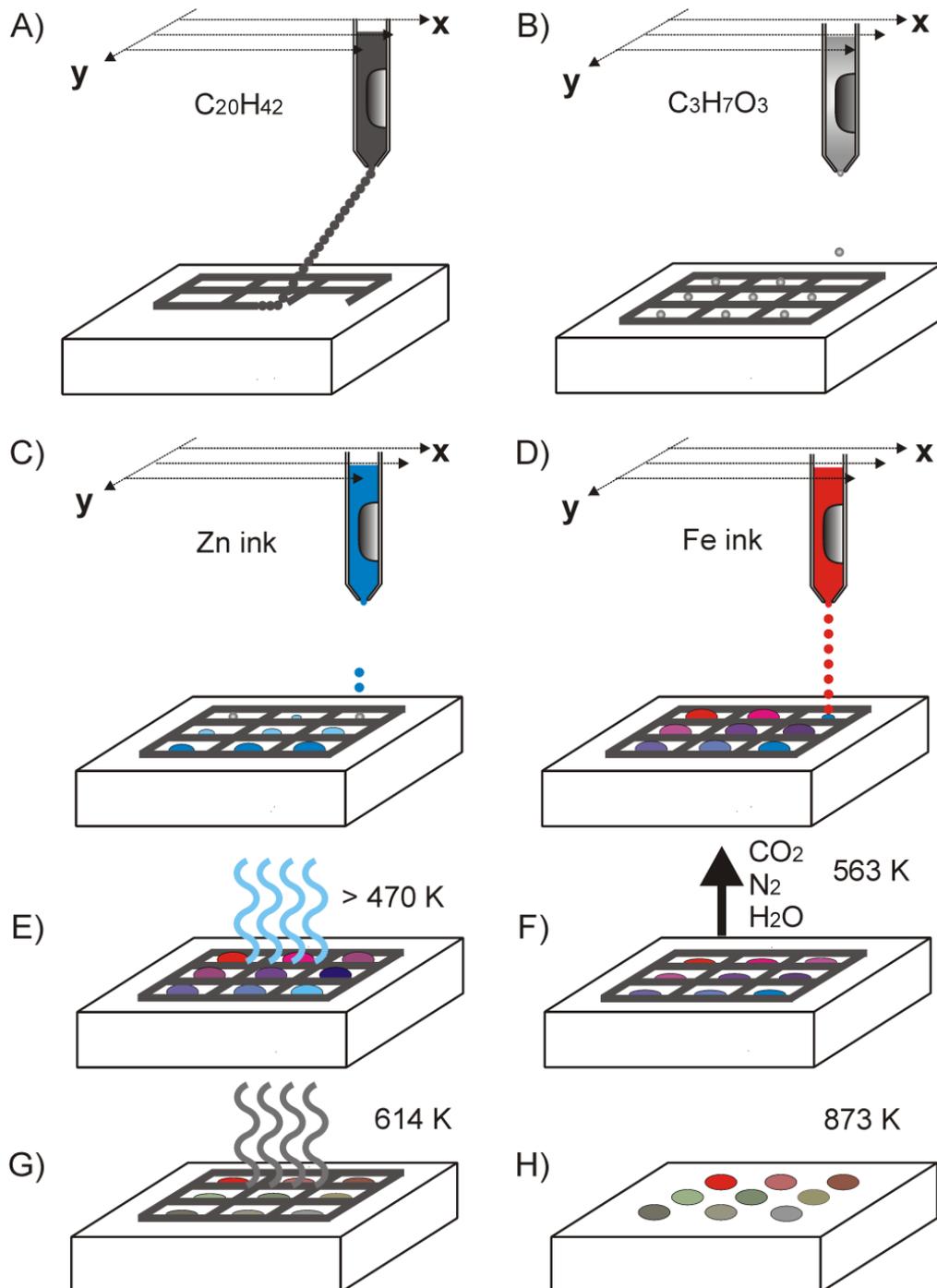


Abb. 48: Schematische Darstellung der Herstellungsschritte einer nasschemisch erhaltenen Materialbibliothek auf FTO. A) Druck eines Eikosan-Gitters; B) Vortropfen aus Glycerin; C) Druck der Zinkkomponente; D) Druck der Eisenkomponente; E) Eintrocknen der Glycerintropfen mit den Präkursoren bei 470 K ; F) thermische Zersetzung des Glycerins und darin stabilisierte Präkursoren zu Oxiden unter Freisetzung von CO_2 , N_2 und H_2O ; G) Verdampfen des Eikosan-Gitters; H) Festkörperreaktion der Oxide, z. B. zur Bildung von Ferriten. Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

Zur Kontrolle werden hier zumindest beide Reihenfolgen der Komponenten betrachtet. Die daraus erhalten Bibliotheken werden exemplarisch in Abb. 49A gezeigt. Es wird vor jeder gedruckten Linie standardmäßig eine *Leader Bar* gedruckt, dies erhöht die Reproduzierbarkeit des Tropfenvolumens. Nach dem Kalzinieren ist das Eikosangitter verdampft und die Spots sind makroskopisch homogen (Abb. 49B). Die Druckreihenfolge der Metallsalze in den Bibliotheken in Abb. 49 war in I) 1. Glycerin 2. Fe^{3+} , 3. Zn^{2+} und in II) 1. Glycerin 2. Zn^{2+} , 3. Fe^{3+} . Die zwei Spots mit einem gestrichelten Kreis markieren den Spot mit der höchsten Aktivität. Die prozentualen Zusammensetzungen der Spots in Abb. 49 sind in Tabelle 10 aufgelistet.

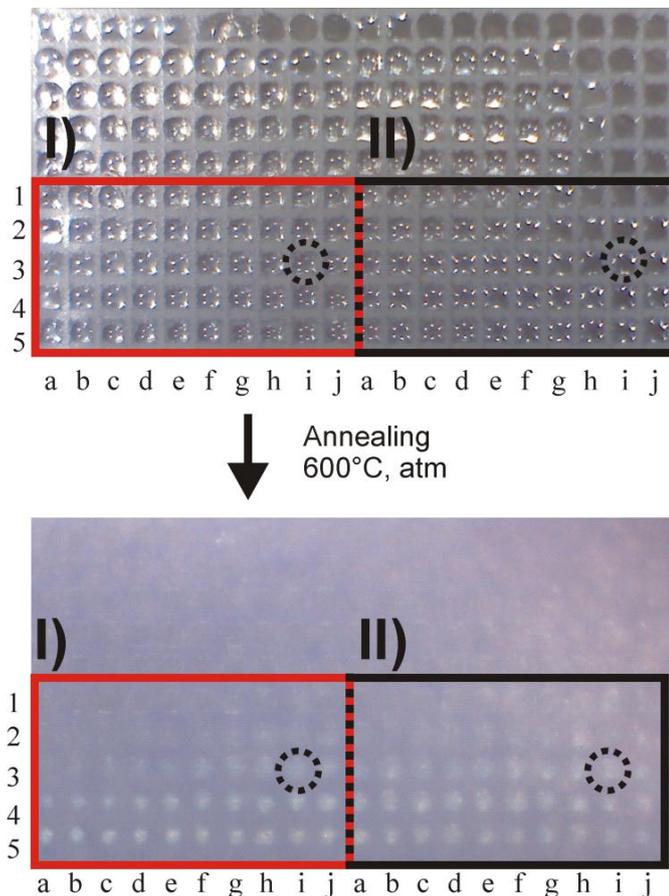


Abb. 49: Mikroskopische Aufnahme der gedruckten Bibliothek vor der Wärmebehandlung. Zwischen den Tropfen liegt das Eikosangitter. Druckreihenfolge I) 1. Glycerin, 2. Fe^{3+} , 3. Zn^{2+} und II) 1. Glycerin, 2. Zn^{2+} , 3. Fe^{3+} . Der Spot mit dem gepunkteten Kreis wies in beiden Fällen die höchste Aktivität auf. Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

Tabelle 10: Auflistung der Zusammensetzung aller Spots als Molenbruch der Metallionen [%]. In einer binären Bibliothek ergänzen sich die Metallgehalte zu 100%. $x_{Fe} = 100\% - x_{Zn}$.

x_{Zn} [%]	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
1	41.71	40.75	39.79	38.84	37.90	36.96	36.03	35.11	34.19	33.27
2	32.36	31.46	30.56	29.67	28.78	27.90	27.02	26.15	25.29	24.42
3	23.57	22.72	21.87	21.03	20.19	19.36	18.53	17.71	16.89	16.08
4	15.27	14.46	13.66	12.87	12.08	11.29	10.51	9.73	8.96	8.19
5	7.42	6.66	5.91	5.15	4.41	3.66	2.92	2.19	1.45	0.72

8.4 Geometrische Überlegungen zum Druck von Materialbibliotheken

Das Drucken von Zusammensetzungsgradienten in Matrizen ist im DMP-2831 nicht vorprogrammiert. Stattdessen wird die Anzahl von Tropfen an Metallsalzlösung über Bitmaps kontrolliert, die in das Kontrollprogramm eingelesen werden. Der Druckbereich wird mittels einfarbiger Bitmaps definiert, die mit einem einfachen Zeichenprogramm erstellt werden können. Dabei werden schwarze Pixel gedruckt und weiße Pixel bleiben leer. Der Druckabstand zwischen einem Pixel wird beim Einlesen des Bitmaps in die Dimatix Software festgelegt und zwar über den Parameter Tropfenabstand. Beim Erstellen des Druckprogramms muss vorher bekannt sein, welchen Abstand die Spots zueinander haben sollen und welche Ausdehnung sie besitzen. Da Tropfenabstand und Pixelzahl voneinander abhängen, können kleine Abweichungen bereits zum Bedrucken unzulässiger Bereiche führen. Diese Bitmaps werden so angefertigt, dass der Tropfendruck innerhalb eines Spots liegt. Dies ist zu erreichen, indem der Tropfenabstand (d) kleiner ist als die Ausdehnung des Tröpfchens auf der Oberfläche nach dem Druck. In der rechten Spalte von Abb. 50 sind die eingelesenen Bitmaps zu sehen. Das Grid für das Eikosan-Gitter entsteht aus der Bitmap in Abb. 50A. Der Tropfenabstand beträgt $30\ \mu\text{m}$, da das Quadrat $300\ \mu\text{m}$ Kantenlänge aufweist, sind 10 Pixel für jeden Kasten notwendig Für das Drucken des Glycerins in

das Eikosan-Gitter, wurde eine Bitmap verwendet, in der jeder Pixel abwechselnd schwarz/weiß ist (Abb. 50B). Es wurde ein Tropfenabstand von 150 μm verwendet, aus zwei Pixeln ergibt sich dann ein Abstand von 300 μm , der in das Grid passt. Der Vorteil dabei ist, dass die Beladung über die Anzahl der Layer entsprechend einfach variiert werden kann, was für die Entwicklung der Methode nötig war. Materialbibliotheken bestehen mathematisch gesehen aus sich gegensätzlich überlagerten Gradienten, diese werden mit den Bitmaps in Abb. 50C und D in die Druckroutine übersetzt. Es wird ein Tropfenabstand von 10 μm verwendet. Für 50 Tropfen werden 5x10 Bits eingefärbt, diese werden nun auf einer Fläche von 50 x 100 μm gedruckt, dies passt gut in den Kasten des Grids.

Der nächste Spot wird 30 Pixel weiter gezeichnet, damit er in den nächsten Kasten gedruckt wird. Die unterschiedlichen Bitmapgrößen, kommen durch die unterschiedlichen Tropfenabstände zustande. Zur Übersicht wurde überall ein Skalierungsbalken eingefügt. Hier wurde das Eikosangrid um den Faktor 3 vergrößert und das Glyzerinarray um den Faktor 15. Entsprechend dem Tropfenabstand von 30 μm und 150 μm , nun überlappen sie mit den Spots die eine Tropfenabstand von 10 μm haben.

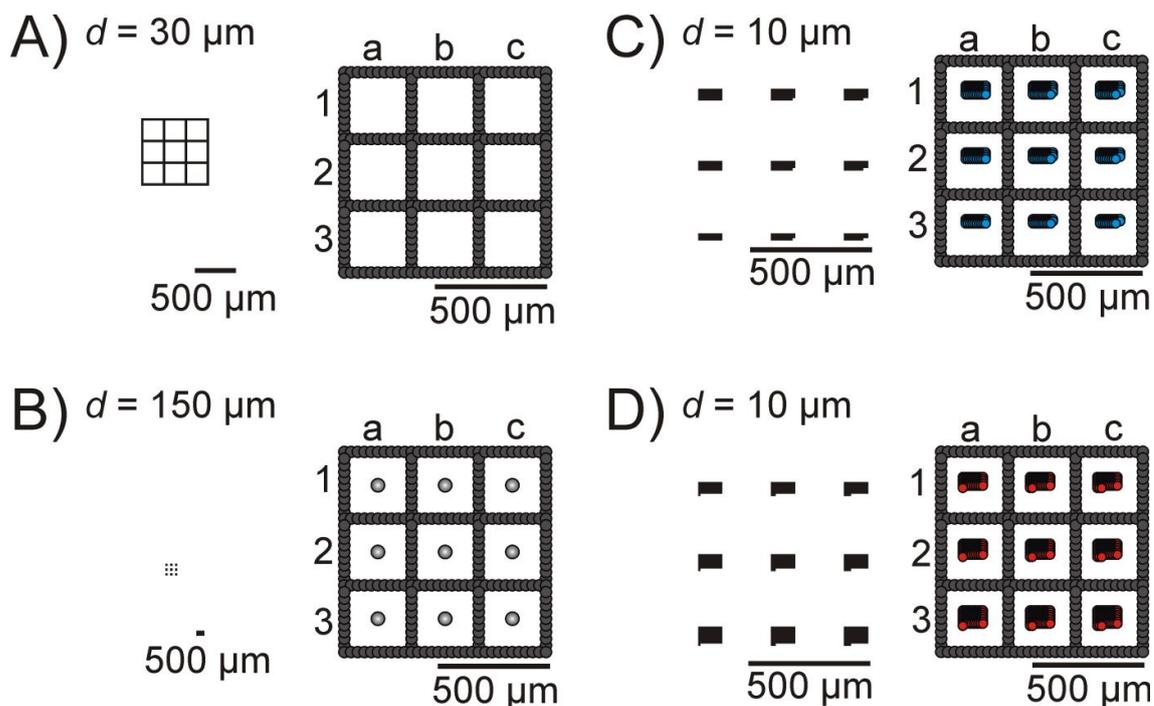


Abb. 50: Maßstabsgetreue Übertragung der Bitmaps in das eingezeichnete Druckbild. Die Bitmaps werden für das Ausführen des Druckbefehls benötigt: A) Eikosan; B) Glycerin-Array, fünfmal gedruckt; C) Array für den Zn-Druck; D) Fe-Array. Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

8.5 Photoelektrochemisches Screening und Datenaufbereitung

Die Materialbibliotheken I und II wurden mit SPECM in 0.1 M NaOH bei $E_S = 1.1$ V ausgelesen (Abb. 51). Die SPECM-Aufnahmen stammen von den Materialbibliotheken in Abb. 49, deshalb kann die Zusammensetzung jedes Spots durch Vergleich mit Abb. 49 und Tabelle 10 zurückverfolgt werden. Die Druckreihenfolge wurde dabei auch umgekehrt untersucht, wohingegen viele zuvor publizierte Prozeduren die Druckreihenfolge nicht thematisieren. Bekannte Prozeduren könnten einen Trocknungsschritt der Präkursor-Lösung nach dem Druck jeder Komponente enthalten (angegeben oder nicht) [12, 32]. Dies birgt die Gefahr, dass sich ein geschichtetes Material bildet, falls eine vollständige Homogenisierung während des Ausheizens nicht erreicht werden kann. Hier wird explizit für jede Druckreihenfolge getestet, um zu zeigen, dass der zuvor gedruckte Glycerintropfen eine vollständige Homogenisierung vor dem Ausheizenschritt garantiert und in der Folge Effekte durch unvollständige

Vermischung verringert. Trotzdem zeigen beide Arrays leichte Unterschiede in ihrer Gesamtintensität. Sie sind aber konsistent und mit einem klaren Trend innerhalb des Datensatzes mit dem Ergebnis, dass die höchsten Intensitäten in der dritten Reihe auftreten. Dies entspricht x_{Zn} von 16-24%. Wenn die Ergebnisse aus dem Wiederholungsexperiment mit betrachtet werden, bei dem die doppelte Beladung der Metallionen aufgetragen wurde, erkennt man, dass die beobachteten Unterschiede zwischen den Arrays mit unterschiedlicher Druckreihenfolge eher einer natürlichen Schwankung von Array zu Array entspricht und weniger durch die Reihenfolge der zugegebenen Metallionen bestimmt wird. Solche Abweichungen zwischen den Arrays könnten durch von Anfang an vorhandene Inhomogenitäten auf dem FTO-Substrat, die möglicherweise den Kristallisationsprozess während des Ausheizens beeinflussen oder durch Schwankung im Druckprozess selbst, ausgelöst werden. Der SPECM-Ausleseprozess könnte auch leichte Abweichungen infolge der Verkipfung von Substratoberfläche zur Scanebene bewirken. Im Vergleich zu SECM spielt dies bei SPECM eine untergeordnete Rolle, in verringerter Form existiert der Effekt allerdings weiterhin.

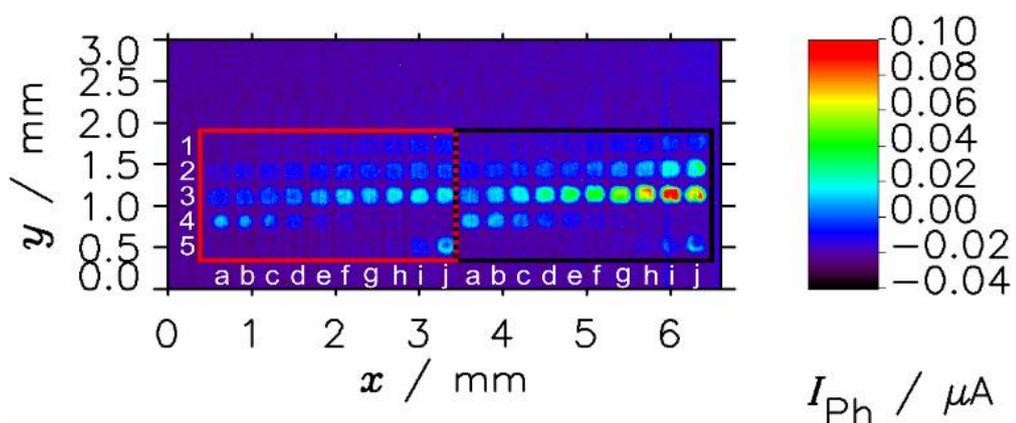


Abb. 51: SPECM-Messung der Zink-Eisenoxid-Materialbibliothek. Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

Für eine eingehendere Bewertung der Intensitäten muss jeder Spot quantitativ ausgewertet werden. Die Bestimmung der höchsten Intensitäten bzw. die Integration von Strömen in einer oder mehreren Dimensionen unter Berücksichtigung eines ebenfalls berechneten Hintergrunds für jeden Spot eines Arrays stellt ohne Automatisierung aufgrund der hohen Anzahl an Operationen den Flaschenhals des gesamten Prozesses dar. Deshalb wurde das hauseigene Datenverarbeitungsprogramm MIRA [169] zur automatischen Auswertung von Arrays zur Intensitätsbestimmung (Abschnitt 5.7) verwendet, um die Bibliothek (Abb. 51) auszuwerten. Aus den berechneten Intensitäten wurde eine Hitliste generiert. Für die Bibliothek aus Abb. 51 waren keine manuellen Korrekturen am Array-Layout notwendig alle Algorithmen führten zur gleichen Reihenfolge der Hitlisten. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die integrierten Intensitäten mit dem Hintergrund korrigiert und als Funktion von x_{Zn} zwischen 0 und 40 % für die Bibliotheken I und II in Abb. 52 aufgetragen. In beiden Arrays zeigt der Spot i3 ($x_{Zn} = 17 \%$) die höchste Intensität. Die Intensität verändert sich für die meisten Spots kontinuierlich mit x_{Zn} . Ausnahmen bilden die Spots a2 ($x_{Zn} = 32.4 \% Zn^{2+}$) und j1 ($x_{Zn} = 33.3 \text{ at } \%$). Dieser Effekt scheint durch Lichtstreuung von Spot j1 zum aktivsten Spot i3 ausgelöst zu werden, welcher in dichter Nachbarschaft zum Spot j1 liegt aber weit entfernt von a2. Diese Effekte gehören zu den Unwägbarkeiten bei der Auswertung von Spotarrays [168], die in Abschnitt 7.5 ausführlich diskutiert wurden.

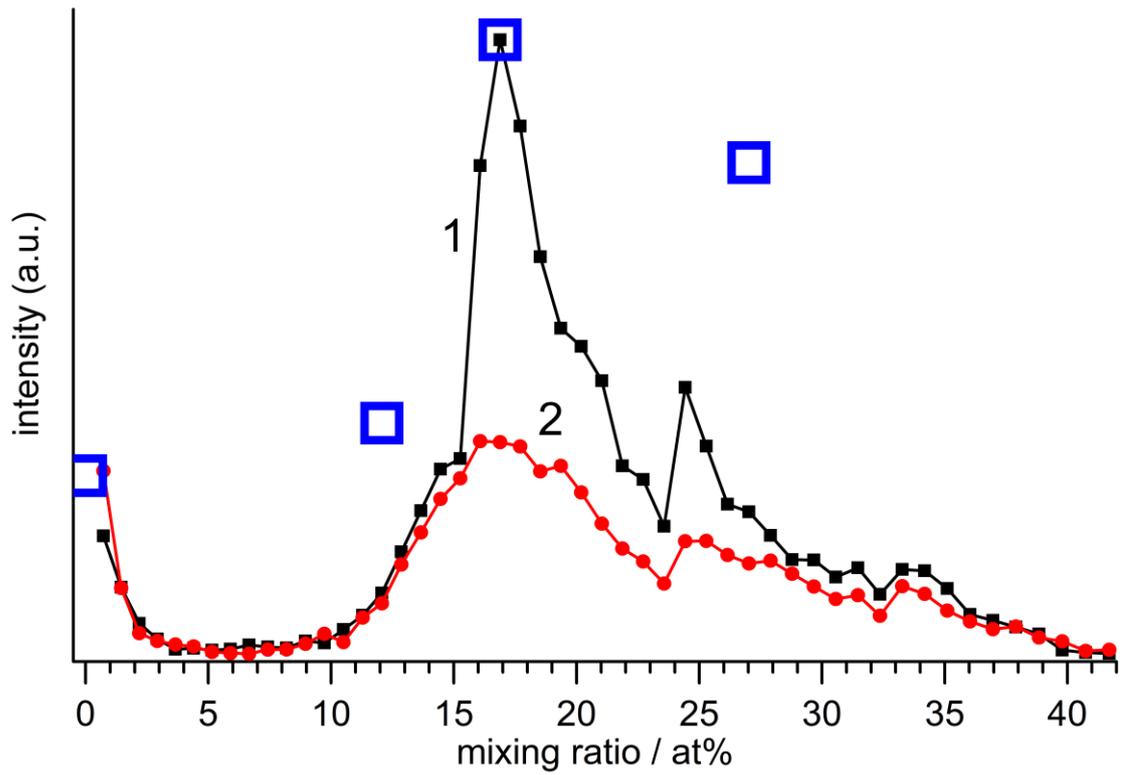


Abb. 52: Intensitäten für Zn-Fe-Oxid-Arrays aus normierten, hintergrundkorrigierten Photoströmen von $x_{\text{Zn}} = 0$ bis 40 at%. Die Berechnung erfolgte nach Abschnitt 5.7. Die Druckreihenfolge war 1) 1. Zn^{2+} , 2. Fe^{3+} und 2) 1. Fe^{3+} , 2. Zn^{2+} . Die offenen Quadrate zeigen zum Vergleich die Aktivitäten entnommen aus den transienten Photoströmen ausgewählter Mischungsverhältnisse aus Abb. 65B. Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

8.6 Strukturelle Eigenschaften ausgewählter Mikrospots

Die Spots in den Bibliotheken haben einen Abstand von 300 μm und sind gut voneinander separiert. Spots mit hohem Eisengehalt erscheinen rötlich, bei steigendem Zinkgehalt (15 - 40 at% Zn) ändert sich die Farbe zu graugrün. Darüber hinaus werden sie transparent, was dem Erscheinungsbild von reinem ZnO entspricht. Der reine Eisenoxidspot j1 in Abb. 53C und D zeigt leicht gesinterte Blätter und zusätzlich einen geringeren Anteil an kleineren Körnern. Die blättrige Erscheinung ist eine bekannte Form von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Der Spot i3 in Abb. 53B weist die höchste Aktivität in den SPECM-Tests auf. Der Film setzt sich aus gesinterten kleinen sphärischen Nanopartikeln zusammen, die sich klar von der Morphologie des Hämatits unterscheidet. Die Zusammensetzung des Spots i3 entspricht der Summenformel $\text{Zn}_{0,17}\text{Fe}_{0,83}\text{O}_x$. Bisherige XRD-Untersuchungen haben gezeigt, dass bei Temperaturen unter 300°C die Bildung von Zinkoxid (ZnO) und Magnetit (Fe_3O_4) bevorzugt gegenüber der von Zinkferrit (ZnFe_2O_4) stattfindet [196]. Wenn die Temperatur ansteigt, wandelt sich das Fe_3O_4 in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ um, welches gleichfalls eine Spinellstruktur aufweist. Dabei wird Ladungsneutralität durch die Bildung von kationischen Vakanzen bewahrt [197]. Es wird angenommen, dass diese die Wanderung der Zink-Ionen durch das Kristallgitter unterstützen, sodass sich Zinkferrit bilden kann. In dieser Arbeit sind Größe und Analytmenge der Spots zu gering, um aussagekräftige Diffraktogramme zu erhalten. Zudem wird die Auswertung durch die Überlagerung mit den starken Reflexen des unterliegenden TCOs deutlich erschwert.

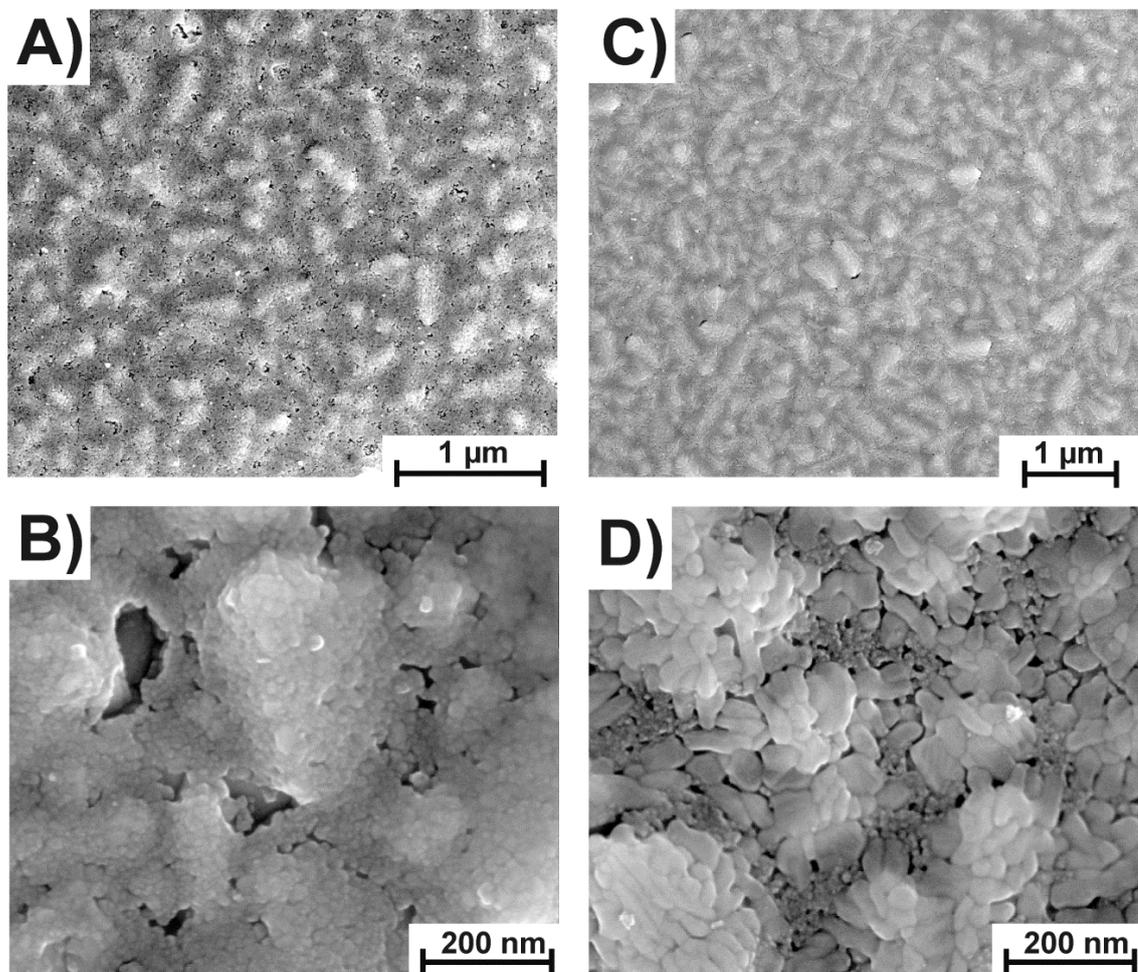


Abb. 53: SEM-Aufnahmen der Spots i3 $\text{Zn}_{0.17}\text{Fe}_{0.83}\text{O}_x$ (A, B) und j5 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C, D) Material von gleich hergestellten aber doppelt beladenen Bibliotheken. Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

Raman-Spektroskopie kann genutzt werden, um Information über die Natur der enthaltenen Phasen zu gewinnen. Die Raman-Spektren in Abb. 54 wurden nach den photoelektrochemischen Tests in 0.1 M NaOH von Dereje H. Taffa aufgenommen und zeigen einen Trend von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in Abb. 54, Kurve I zu ZnFe_2O_4 in Abb. 54, Kurve IV und V mit ansteigendem Zinkgehalt. Banden (*) vom FTO-Support treten bei 558 cm^{-1} [168] auf. Die Banden bei 1100 cm^{-1} [198] stammen am wahrscheinlichsten von Kohlenstoffverunreinigungen, die für gewöhnlich auf dem FTO-Support auftreten. In den Spektren I-III erscheint eine Magnonbande (8) bei 1300 cm^{-1} . Sie ist typisch für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dieses Signal wird mit höherem Zinkgehalt schwächer und verschwindet nahezu vollständig in den Spektren IV bis VI. Die Banden von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei 227 cm^{-1}

und 498 cm^{-1} werden durch A_{1g} -Moden ausgelöst. Die E_g -Moden können den Signalen bei 247 (1), 293 und 299 (2), 412 (4) und 613 cm^{-1} (5) zugeordnet werden, die ebenso typisch für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sind [178]. In Spektrum IV tritt ein kleiner Peak bei etwa 350 cm^{-1} auf (3), der von ZnFe_2O_4 stammt. Dementsprechend ist dieser dem Spektrum des kommerziellen ZnFe_2O_4 (V) zu entnehmen. Peaks bei 650 cm^{-1} können Eisenhydroxiden zugeordnet werden [176], deren Bildung aufgrund der Messungen im alkalischen Milieu (0.1 M NaOH) nicht ausgeschlossen werden kann.

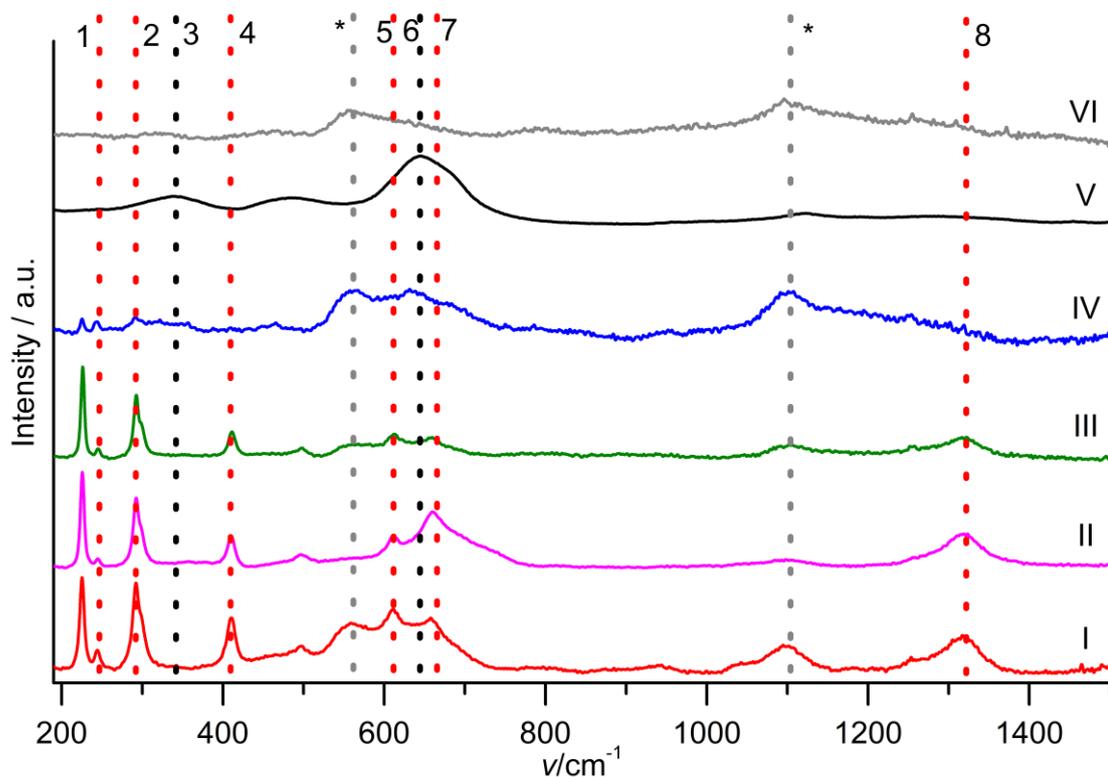


Abb. 54: Raman-Spektren der Spots I) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Spot j5); II) $\text{Zn}_{0.12}\text{Fe}_{0.88}\text{O}_x$ (Spot e4); III) $\text{Zn}_{0.17}\text{Fe}_{0.83}\text{O}_x$ (Spot i3); IV) $\text{Zn}_{0.27}\text{Fe}_{0.73}\text{O}_x$ (Spot h2); V) kommerzielles Zinkferrit (ZnFe_2O_4) und VI) FTO. Banden gekennzeichnet mit * stammen vom FTO-Substrat. Gemessen von Dereje H. Taffa und entnommen aus der gemeinsamen Publikation [21].

Es wurden XP-Spektren der Spots Ii3 und Iii3 aus Abb. 48 aufgenommen. Die gefitteten Komponenten und Zuordnungen sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Das Übersichtsspektrum zeigt die Linien der gedruckten Komponenten und der unterliegenden FTO-Schicht (Abb. 55). Beide Spektren zeigen das Sn 3p-Signal des

FTO-Supports bei $E_B = 716$ eV. Das Signal überlappt mit der Fe 2p-Region und wird als unabhängige Komponente gefittet. Diese Komponente wird von der Gesamtfläche für die Berechnung des Eisengehalts abgezogen. Die Möglichkeit, das Fe 3p-Signal (Abb. 56) für die Quantifizierung von Eisen zu nutzen ist unpassend, da Gradienten der Zusammensetzung an der Oberfläche zu fehlerhaften Berechnungen führen würde. Dafür sind unterschiedliche Austrittstiefen für Fe 3p und Zn 2p wegen der stark verschiedenen E_B der beiden Signale verantwortlich.

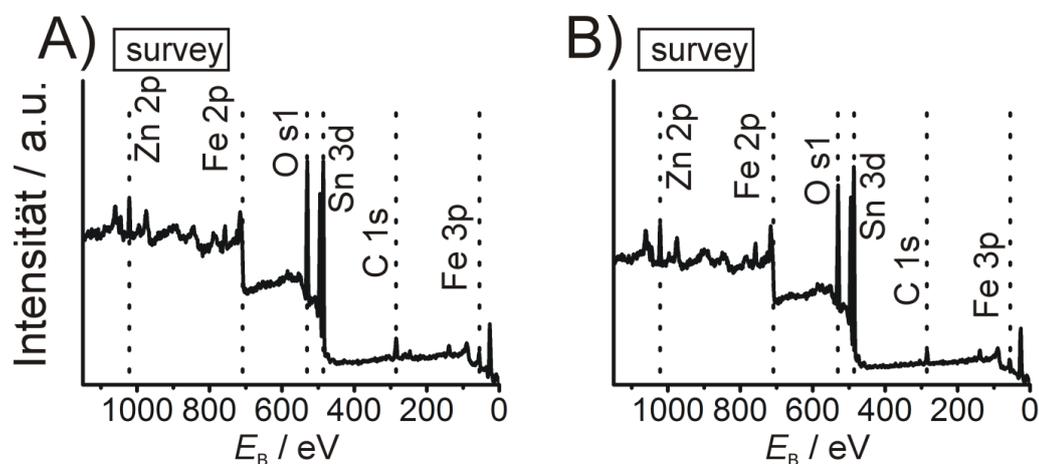


Abb. 55: Übersichtsspektren der Spots Ii3 (A) und Iii3 (B). Das zugefügte Mischungsverhältnis beider Spots entspricht $\text{Fe}^{3+} : \text{Zn}^{2+} = 83 \text{ at\%} : 17 \text{ at\%}$. Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

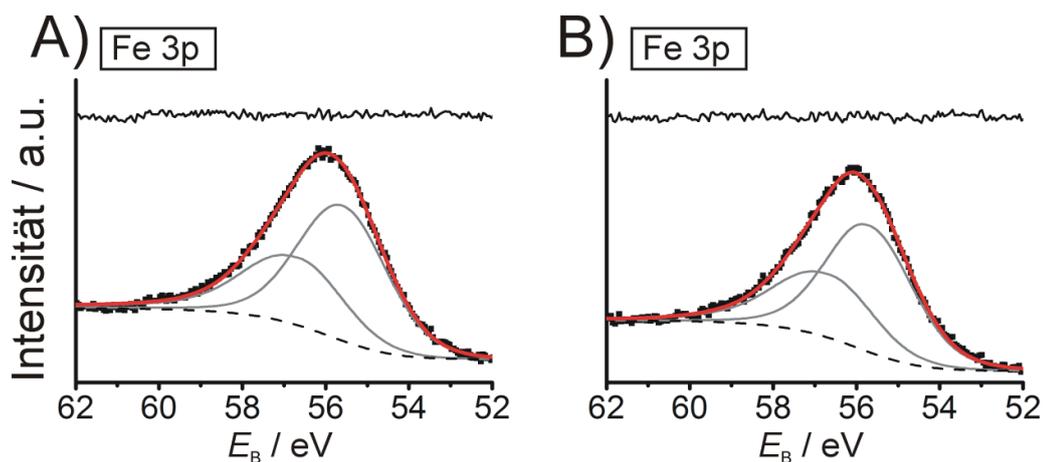


Abb. 56: Fe 3p-XP-Spektren der Spots Ii3 (A) und Iii3 (B). Aus der Dosierung ergibt sich ein Mischungsverhältnis der Ionen von $\text{Fe}^{3+} : \text{Zn}^{2+} = 83.1 \text{ at\%} : 16.9 \text{ at\%}$. Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

Das C 1s-Spektrum weist einen Hauptpeak auf, der als Referenz auf 284.8 eV gesetzt wurde (Abb. 57). Weiterhin konnten schwächere Peaks bei höheren Bindungsenergien

detektiert werden die geringere Mengen an mit Sauerstoff oxidiertem Kohlenstoff (C-O bei $E_B = 286.7$ eV und C=O bei $E_B = 288.7$ eV) anzeigen.

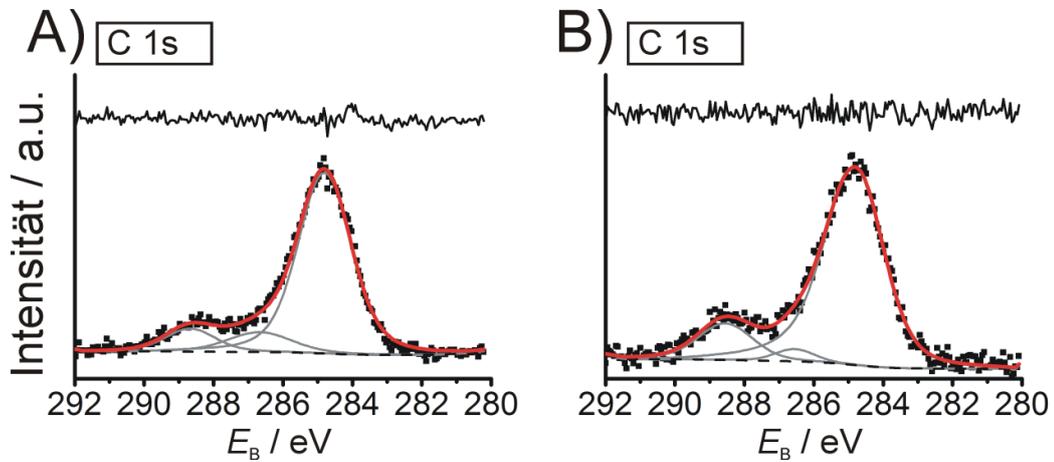


Abb. 57: C 1s-XP-Spektren der Spots Ii3 (A) und Iii3 (B). Aus der Dosierung ergibt sich ein Mischungsverhältnis der Ionen von $\text{Fe}^{3+} : \text{Zn}^{2+} = 83.1 \text{ at\%} : 16.9 \text{ at\%}$). Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

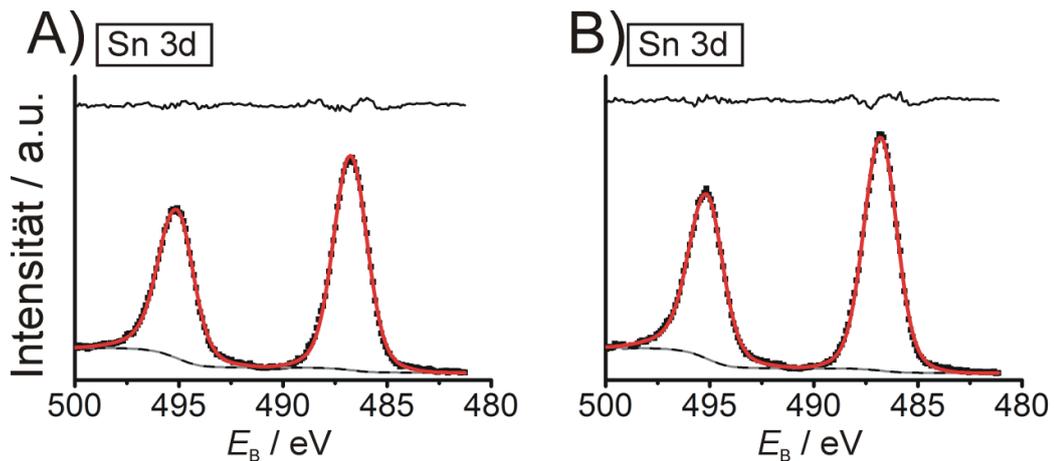


Abb. 58: Sn 3d-XP-Spektren der Spots Ii3 (A) und Iii3 (B). Aus der Dosierung ergibt sich ein Mischungsverhältnis der Ionen von $\text{Fe}^{3+} : \text{Zn}^{2+} = 83.1 \text{ at\%} : 16.9 \text{ at\%}$). Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

Das Sn 3d-Spektrum zeigt Peaks mit hoher Intensität (Abb. 58). Dies zeigt, dass die Photoelektronen aus dem unterliegenden FTO die Probe ohne Energieverlust verlassen können. Dies ist nur möglich, wenn das emittierende Atom wenige Nanometer von der entfernt liegt. Da die Schichtdicke der untersuchten Fe-Zn-Oxidschicht ca. 100 nm beträgt, zeigt dies eine unvollständige Bedeckung an.

Das O 1s-Spektrum zeigt Peaks für die Sauerstoffbindungen von Zink und Eisen (529.7 eV) (Abb. 59). Zinnoxid zeigt ein separates O 1s-Signal bei leicht höheren $E_B = 530.5$ eV als zu Fe-O [199]. Der O 1s-Peak für das Hydroxid (531.5 eV) und Wasser (533.0 eV) sind auch vorhanden [184].

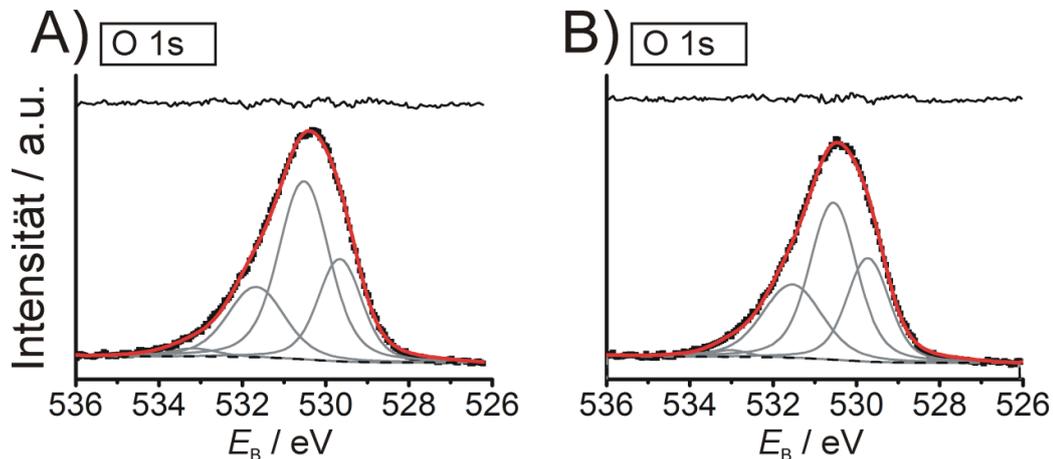


Abb. 59: O 1s-XPS-Spektren der Spots Ii3 (A) und Iii3 (B). Aus der Dosierung ergibt sich ein Mischungsverhältnis der Ionen von $\text{Fe}^{3+} : \text{Zn}^{2+} = 83.1 \text{ at\%} : 16.9 \text{ at\%}$. Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

Die Fe 2p-XPS-Spektren in Abb. 60 zeigen eine Multiplettaufspaltung, die typisch für Eisen-(III)-Verbindungen ist. Für Eisen-(II) konnten keine signifikanten Anteile beobachtet werden. Aufgrund der geringen Beladung bedeckt das Material die Oberfläche nicht vollständig, sodass ein Peak für Sn 3p hinzugefügt wird (hellgraue Kurve). Beim Fitten der Kurven sollte versucht werden, die Integrale Fe 2p_{3/2} gegen Fe 2p_{1/2} gegeneinander anzugleichen, um so die korrekte Menge der Komponenten Sn 3p abzuschätzen. Dies ist möglich, da der schwächere Peak für Fe 2p_{1/2} kaum durch das Sn 3p-Signal überlagert wird. Die Signale wurden quantifiziert, indem das Fe 2p_{3/2}-Signal unter Berücksichtigung des Fe 2p_{1/2}-Signals aufgelöst wurde. Für das Peakfitting kann ein festes Verhältnis der integrierten Intensitäten von 1:2 angenommen werden. Die spektralen Komponenten konnten so gewählt werden, dass sich gute Fits für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ergaben [168, 183, 185]. Zinkferrite weichen in der Höhe der gefitteten Komponenten ein wenig davon ab [200].

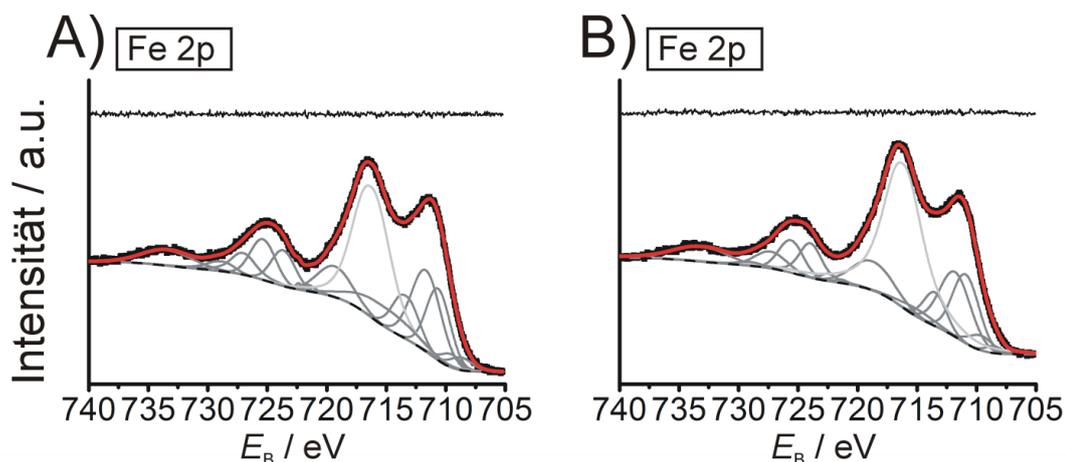


Abb. 60: Fe 2p-XP-Spektren der Spots Ii3 (A) und Ii3 (B). Das zugefügte Mischungsverhältnis beider Spots entspricht $\text{Fe}^{3+} : \text{Zn}^{2+} = 83 \text{ at\%} : 17 \text{ at\%}$. Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

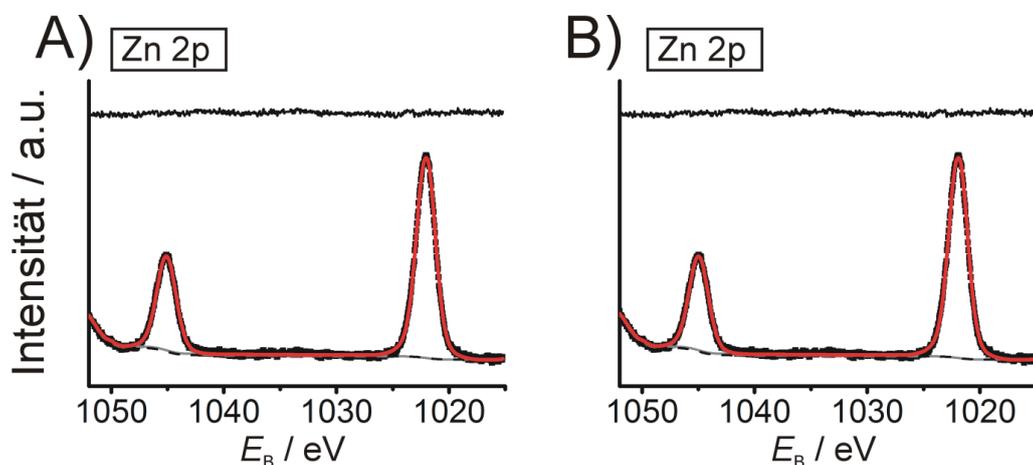


Abb. 61: Zn 2p-XP-Spektren der Spots Ii3 (A) und Ii3 (B). Das zugefügte Mischungsverhältnis beider Spots entspricht $\text{Fe}^{3+} : \text{Zn}^{2+} = 83 \text{ at\%} : 17 \text{ at\%}$. Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

Das Zn 2p-XP-Spektrum tritt als Duplett auf (Abb. 61). Im Vergleich zu den Fe-XP-Spektren verschieben sich die Bindungsenergien hier deutlich weniger in Abhängigkeit vom chemischen Zustand. Die möglichen Zinkspezies erscheinen bei den folgenden Bindungsenergien: Elementares Zn bei $E_B = 1021.9 \text{ eV}$, ZnO bei $E_B = 1022.0 \text{ eV}$ und ZnFe_2O_4 bei $E_B = 1021.2 \text{ eV}$ [201]. Es konnte keine Auger-Linie $L_3M_{45}M_{45}$ für Zn gefunden werden [201]. Die Signale sind nicht separiert, die gefundene Energie des Peaks stellt einen Mittelwert der möglichen Spezies dar.

Die Signale aufgenommen im kleinen Röntgenspot-Linsenmodus (*small area XPS*) waren schwach, deshalb wurde eine hohe Passenergie genutzt. Trotzdem soll hier das Ergebnis der quantitativen Analyse der obersten Schichten der aktivsten Spots Ii3 und Iii3 der Arrays I und II betrachtet werden (Tabelle 11). Es ist eine Anreicherung von Zink an der Oberfläche gegenüber den Werten in Tabelle 10 festzustellen. Es wurden Arrays mit doppelter Beladung zur Überprüfung herangezogen. Die Ergebnisse variieren im Bereich von ± 3 at%. Zinkspezies weisen eine hohe Mobilität auf, dies könnte zu einer zusätzlichen Abscheidung während des Ausheizschrittes von Zink auf den eigentlichen Mikrospot führen.

Das Elementverhältnis von Fe : Zn in Tabelle 11 war dicht an dem erwarteten Wert für die dosierten Mengen von Fe^{3+} und Zn^{2+} während des Druckprozesses. Die leicht erhöhten Zn^{2+} -Gehalte in Spot Ii3 und Iii3 in den XP-Daten liegen innerhalb der Messunsicherheit des Experiments, insbesondere wenn man sich den Überlapp des Fe 2p- und Sn 3p-Signals vor Augen führt.

Tabelle 11: Quantitative Analyse des Zn/Fe Mischungsverhältnisses.

Spot	molares Mischungsverhältnis ($\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	rechnerische Summenformel	Metallionen Anteil [at%] von Zn 2p _{3/2}	Metallionen Anteil [at%] von Fe 2p _{3/2}
Ii3)	17/83	$\text{Zn}_{0.17}\text{Fe}_{0.83}\text{O}_x$	24	76
Iii3)	17/83	$\text{Zn}_{0.17}\text{Fe}_{0.83}\text{O}_x$	30	70

Tabelle 12: Bindungsenergien der XP-Spektren. Die Bande markiert mit * stammt vom Sn 3p-Signal des FTOs.

Spot Ii3	Region	E_B / eV	Spot Iii3	Region	E_B / eV	Lit. / Ref.
Abb. 56A	Fe 3p _{3/2}	55.59	Abb. 56B	Fe 3p _{3/2}	55.68	Fe ₂ O ₃ [185]
	Fe 3p _{1/2}	56.64		Fe 3p _{1/2}	56.63	Fe ₂ O ₃

Abb. 57A	C1s	284.8	Abb. 57B	C1s	284.8	<u>Adv. C</u>
	C1s	286.67		C1s	286.54	C-O [180]
	C1s	288.67		C1s	288.54	C=O

Abb. 58A	Sn 3d _{5/2}	486.77	Abb. 58B	Sn 3d _{5/2}	486.8	FTO
	Sn 3d _{3/2}	495.1		Sn 3d _{3/2}	495.15	FTO

Abb. 59A	O 1s	529.66	Abb. 59B	O 1s	529.72	O=Fe[184]
	O 1s	530.52		O 1s	530.55	O=Sn
	O 1s	531.67		O 1s	531.54	OH
	O 1s	533.17		O 1s	533.04	OH ₂

Abb. 60A	Fe 2p _{3/2}	708.72	Abb. 60B	Fe 2p _{3/2}	708.54	Fe ₂ O ₃ [183]
	Fe 2p _{3/2}	709.91		Fe 2p _{3/2}	709.64	Fe ₂ O ₃ [183]
	Fe 2p _{3/2}	710.85		Fe 2p _{3/2}	710.9	Fe ₂ O ₃ [183]
	Fe 2p _{3/2}	711.85		Fe 2p _{3/2}	711.8	Fe ₂ O ₃ [183]
	Fe 2p _{3/2}	712.94		Fe 2p _{3/2}	713.49	Fe ₂ O ₃ [183]
	Fe 2p _{3/2}	715.17		Fe 2p _{3/2}	715.04	Fe ₂ O ₃ [183]
	Fe 2p _{3/2}	718.93		Fe 2p _{3/2}	718.7	Fe ₂ O ₃ [183]
	*Sn 3p _{3/2}	716.24		*Sn 3p _{3/2}	716.17	Sn=O, FTO
	Fe 2p _{1/2}	721.52		Fe 2p _{1/2}	721.34	Fe ₂ O ₃
	Fe 2p _{1/2}	722.88		Fe 2p _{1/2}	722.44	Fe ₂ O ₃
	Fe 2p _{1/2}	724.22		Fe 2p _{1/2}	723.96	Fe ₂ O ₃
	Fe 2p _{1/2}	725.43		Fe 2p _{1/2}	725.6	Fe ₂ O ₃
	Fe 2p _{1/2}	726.74		Fe 2p _{1/2}	727.29	Fe ₂ O ₃
	Fe 2p _{1/2}	729.17		Fe 2p _{1/2}	729.04	Fe ₂ O ₃
	Fe 2p _{1/2}	732.73		Fe 2p _{1/2}	732.8	Fe ₂ O ₃

Abb. 61A	Zn 2p _{3/2}	1021.93	Abb. 61B	Zn 2p _{3/2}	1021.88	Zn(II) [201]
	Zn 2p _{1/2}	1045.02		Zn 2p _{1/2}	1044.97	Zn(II)

8.7 Verifizierung der Hitliste

Messungen im Nanomolbereich können aufgrund der geringen Mengen bereits durch kleinere äußere Einflüsse verfälscht werden. Zudem ist nicht klar, wie reproduzierbar der gesamte Arbeitsablauf ist, wenn man Tintenherstellung, das Drucken selbst, das thermische Ausheizen und das Auslesen zusammen betrachtet. Deswegen wurde eine Bibliothek ähnlich der aus Abb. 49 aber mit doppelter Beladung und einer Gesamtanzahl von 100 statt 101 Tropfen aus neuen, frisch angesetzten Kartuschen gedruckt und mittels SPECM unter identischen Bedingungen gemessen. Die prozentualen Zusammensetzungen der Spots in Abb. 62 sind in Tabelle 13 aufgelistet. Des Weiteren wurde eine Rampe bezüglich der Vorspannung abgefahren, um mögliche Veränderungen in der Reihenfolge der Hitliste aufzuschlüsseln. Dies legen zumindest die CLV-Messungen in Abb. 65 nahe.

Tabelle 13: Auflistung der Zusammensetzung aller Spots als Molenbruch der Metallionen [%]. In einer binären Bibliothek ergänzen sich die Metallgehalte zu 100%. $x_{Fe} = 100\% - x_{Zn}$.

Zn/at%	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
1	41.2	40.2	39.3	38.3	37.4	36.4	35.5	34.6	33.6	32.7
2	31.8	30.9	30.0	29.1	28.2	27.3	26.4	25.6	24.7	23.8
3	23.0	22.1	21.3	20.4	19.6	18.7	17.9	17.1	16.2	15.4
4	14.6	13.8	13.0	12.2	11.4	10.6	9.8	9.1	8.3	7.5
5	6.7	6.0	5.2	4.5	3.7	3.0	2.2	1.5	0.7	0.0

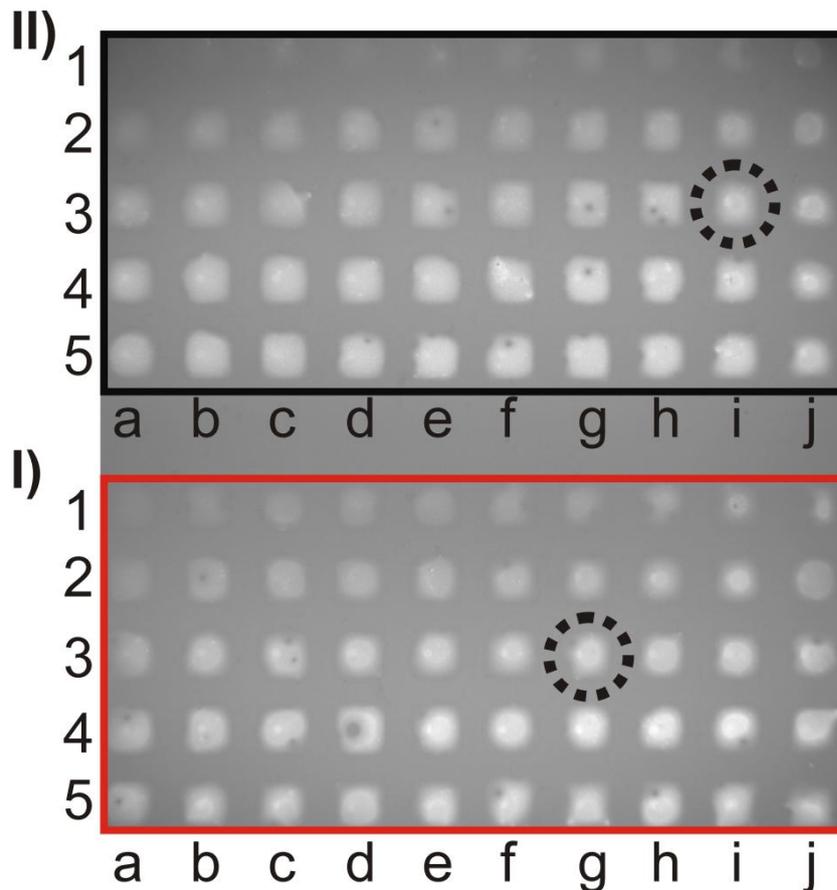


Abb. 62: Optisches Bild der doppelt beladenen Bibliothek nach dem Ausheizen. Die Druckreihenfolge in I ist 1. Glycerin, 2. Fe^{3+} , 3. Zn^{2+} und in II ist es 1. Glycerin, 2. Zn^{2+} , 3. Fe^{3+} . Die Spots Ii3 und Iig3 (gepunktete Kreise) sind die Spots mit der höchsten Aktivität.

Das Auslesen der Materialbibliotheken mittels SPECM (Abb. 62) wurde unter identischen Bedingungen wie in Abb. 51 durchgeführt. Der aktivste Spot in Abb. 63A hat die nominale Zusammensetzung von $\text{Zn}_{0.17}\text{Fe}_{0.83}\text{O}_x$ was sehr gut mit den Resultaten aus Abb. 51 übereinstimmt. Die Reihenfolge des Drucks (erst Zn^{2+} , dann Fe^{3+} , vs. erst Fe^{3+} dann Zn^{2+}) scheint keine Rolle für die Hiterkennung zu spielen (vgl. oberer Part der Abb. 63A vs. unterer Teil Abb. 63A). Die Photoströme übersteigen jene aus Abb. 51 zweimal, was sich gut mit der verdoppelten Beladung korrelieren lässt. Die Aktivitäten als Funktion der Zusammensetzung sind in Abb. 63B gezeigt.

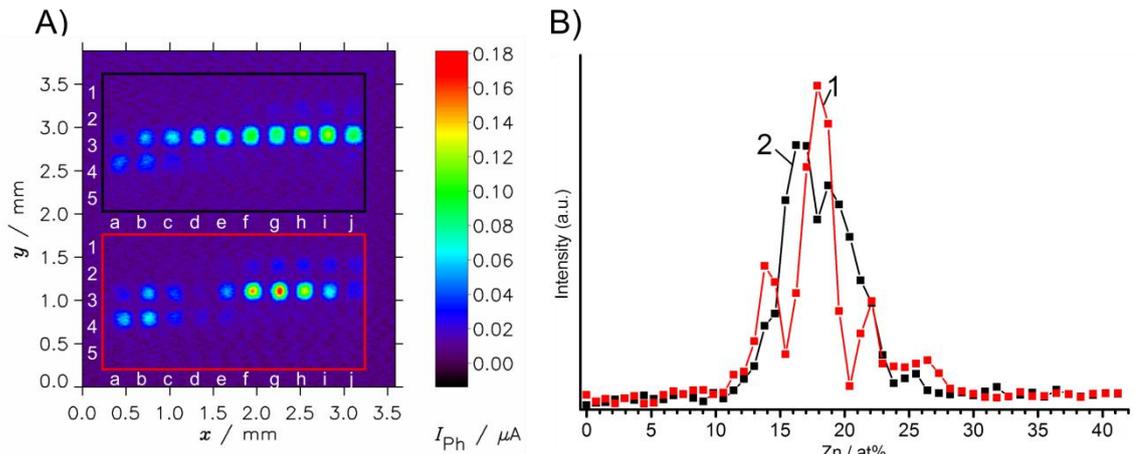


Abb. 63: SPECM-Auswertung bei $E_S = 1.1$ V einer Bibliothek mit doppelter Beladung bezogen auf die Proben in Abb. 51. Zur Verifizierung wurden frisch hergestellte Kartuschen mit folgenden Tintenkonzentrationen verwendet: $[Zn^{2+}] = 54$ mM und $[Fe^{3+}] = 74$ mM. Die Druckreihenfolge war II) 1. Zn, 2. Fe (schwarzer Kasten) und I) 1. Fe, 2. Zn (roter Kasten). A) SPECM-Aufnahme; B) Auftragung der Photoaktivitäten der SPECM Messung aus A).

Die Morphologie kann einen sehr starken Einfluss auf die photonische Ansprechbarkeit von oxidischen Materialien ausüben. Deshalb soll geprüft werden, ob die Morphologie der aktivsten Spots vergleichbar mit dem Pendant aus den geringer beladenen Bibliotheken ist. Es wurden die Materialien mittels SEM untersucht, die in Abb. 65 durch CLV und Photostrom-Transienten weiter charakterisiert wurden. Die Schichten sind gleichmäßig und bedecken die Oberfläche vollständig (Abb. 64). Sie erscheinen etwas dichter, zeigen aber die typisch blättrige Struktur von α - Fe_2O_3 . Das Material mit der Zusammensetzung $Zn_{0.17}Fe_{0.83}O_x$ formt körniges Material. Die Körner weisen unterschiedliche Größen ähnlich der Beobachtungen in Abb. 53A und B auf.

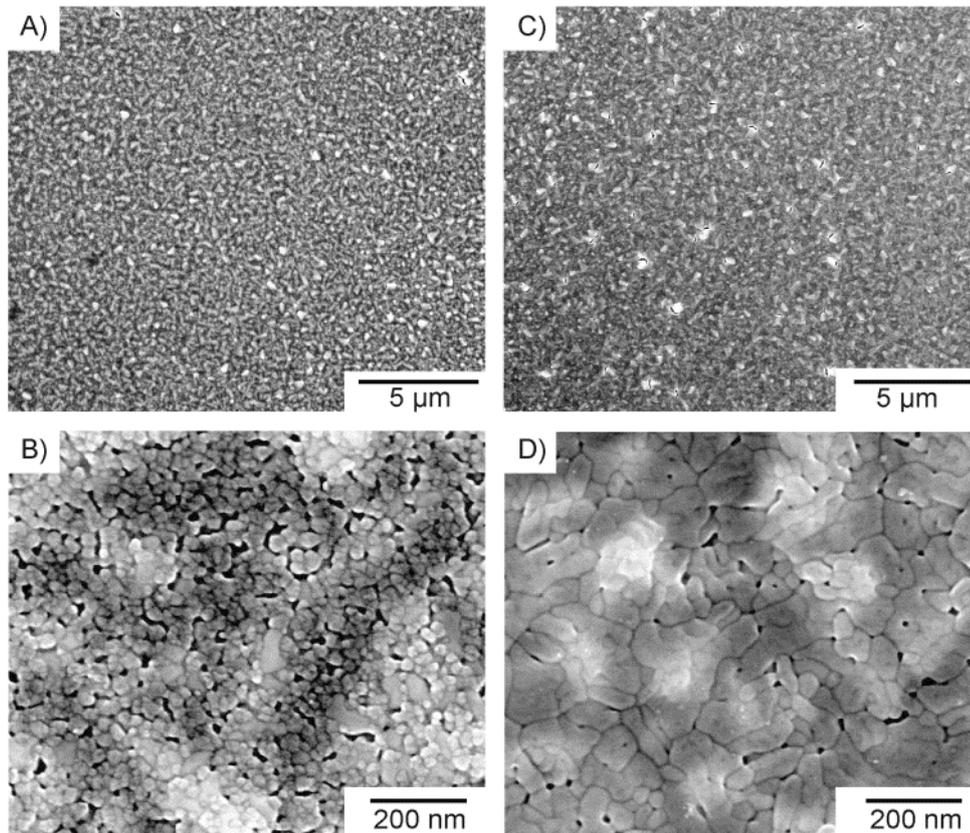


Abb. 64: SEM-Aufnahmen eines Spots des 21x21 Arrays mit einer Zusammensetzung gleich der des Spots i3 in Abb. 53 ($\text{Zn}_{0.17}\text{Fe}_{0.83}\text{O}_x$ (A, B) und des Spots j5 in Abb. 53 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C, D)). Entnommen aus der eigenen Publikation [21].

Es liegt auf der Hand, dass ein Vergleich der photoelektrochemischen Aktivität eines einzelnen Spots mit einer ungefähren Metallbeladung (Fe, Zn) von 0.1 nmol nicht direkt vergleichbar zu Messungen an größeren Proben ist, da die Lichtintensitäten während des Auslesens eines Arrays von denen in einem Photoreaktor stark abweichen. Um die identifizierten optimalen Mischungen mittels photoelektrochemischer Testzellen charakterisieren zu können, wurden das Tropfenmuster der optimalen Zusammensetzung $\text{Zn}_{0.17}\text{Fe}_{0.83}\text{O}_x$ 21×21 mal auf 0.36 cm^2 des FTO-Substrats repliziert und thermisch so wie die Bibliotheken behandelt. Die Elektrode wurde benutzt, um CLVs und Photostromtransienten aufzunehmen. Dieses Vorgehen besitzt den Vorteil, dass dieselbe thermische Behandlung benutzt wird und keine weiteren Variationen in diesen Aufskalierungsschritt eingebracht werden. Die Proben stimmen bezüglich Form

und Morphologie mit den Spots aus den Bibliotheken in Abb. 53 überein, wie die SEM-Aufnahmen in Abb. 64 belegen.

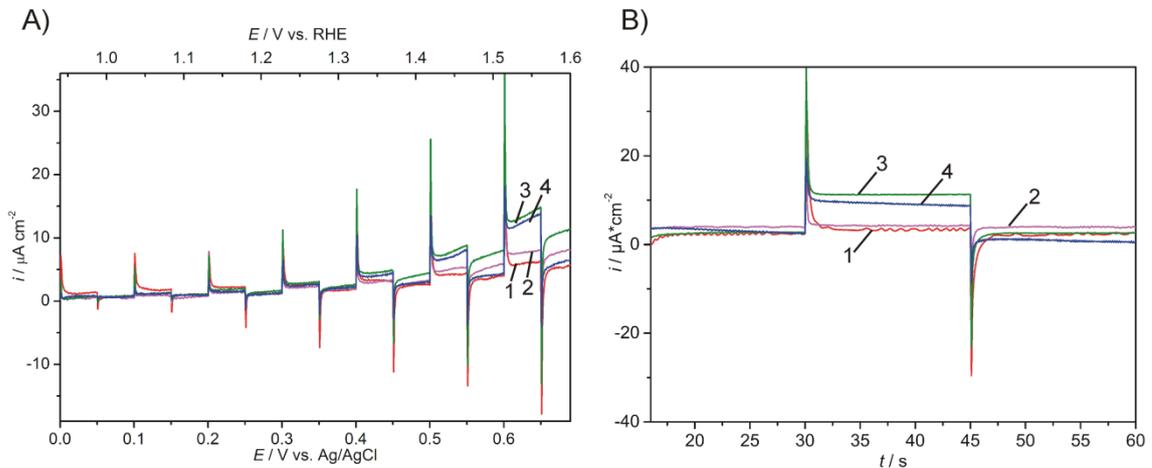


Abb. 65: CLV (A) und transiente Photoströme bei $E_S = 0.6\text{V vs. Ag/AgCl}$ dies entspricht 1.54V vs. RHE (B), eines 21×21 Arrays mit den Mischungsverhältnissen 1) 100 at% Fe (rote Linie entspricht Spot j5), 2) $\text{Zn}_{0.12}\text{Fe}_{0.88}\text{O}_x$ magenta Linie entspricht Spot e4), 3) $\text{Zn}_{0.17}\text{Fe}_{0.83}\text{O}_x$ (grüne Linie entspricht Spot i3) und 4) $\text{Zn}_{0.27}\text{Fe}_{0.73}\text{O}_x$ (blaue Linie entspricht Spot h2). Gemessen von Dereje H. Taffa und entnommen aus gemeinsamer Publikation [21].

Die Ergebnisse einiger ausgewählter Mischungsverhältnisse können Abb. 65 entnommen werden. Die Mischung 17 at% Zn und 83 at% Fe zeigt den höchsten Photostrom für den betrachteten Potentialbereich (Abb. 65A). Diese zeigt auch den höchsten *steady-state* Photostrom bei dem gewählten Potential von (Abb. 65B). Die zweitbeste Mischung ist jene dicht am Mischungsverhältnis von stöchiometrischem ZnFe_2O_4 (Franklinit). Die Proben des reinen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und 12 at% Zn mit 88 at% Fe zeigen die geringsten Aktivitäten. Dementsprechend sind die Trends der SPECM-Messungen aus Abb. 51 anhand von Messungen an größeren Proben mit demselben Material reproduziert worden. Bei höheren Vorspannungen können sich die Unterschiede angleichen ($\text{Zn}_{0.27}\text{Fe}_{0.73}\text{O}_x$ und $\text{Zn}_{0.17}\text{Fe}_{0.83}\text{O}_x$ in Abb. 65). Es muss beachtet werden, dass die Messungen an größeren Elektroden mittels Rückseitenbeleuchtung gemessen wurden. Es hat den Anschein, dass die Aktivität von Spot e4 dichter an der

von Spot i3 liegt als aus den SPECM-Messungen zu erwarten wäre. Innerhalb der Photokatalysatorschicht kann die Richtung der Beleuchtung den Ort der Ladungsträgerentstehung beeinflussen, solche Abweichungen von den Ergebnissen des Screenings können nicht ausgeschlossen werden. Insofern stellen Messungen zur Überprüfung der Screening-Ergebnisse in der realen Reaktorgeometrie einen weiteren wichtigen Schritt bei der Materialauswahl dar.

8.8 Hochdurchsatzmessung zum Einfluss der externen Vorspannung auf die Reihenfolge der Hits

Die Messung in Abb. 66A bis G wurde in einem Potentialbereich $E_S = 1.0$ V bis 1.6 V durchgeführt und die Intensitäten aus den Messungen für das untere Array in Abb. 66 mittels Integration der hintergrundkorrigierten Signale bestimmt.

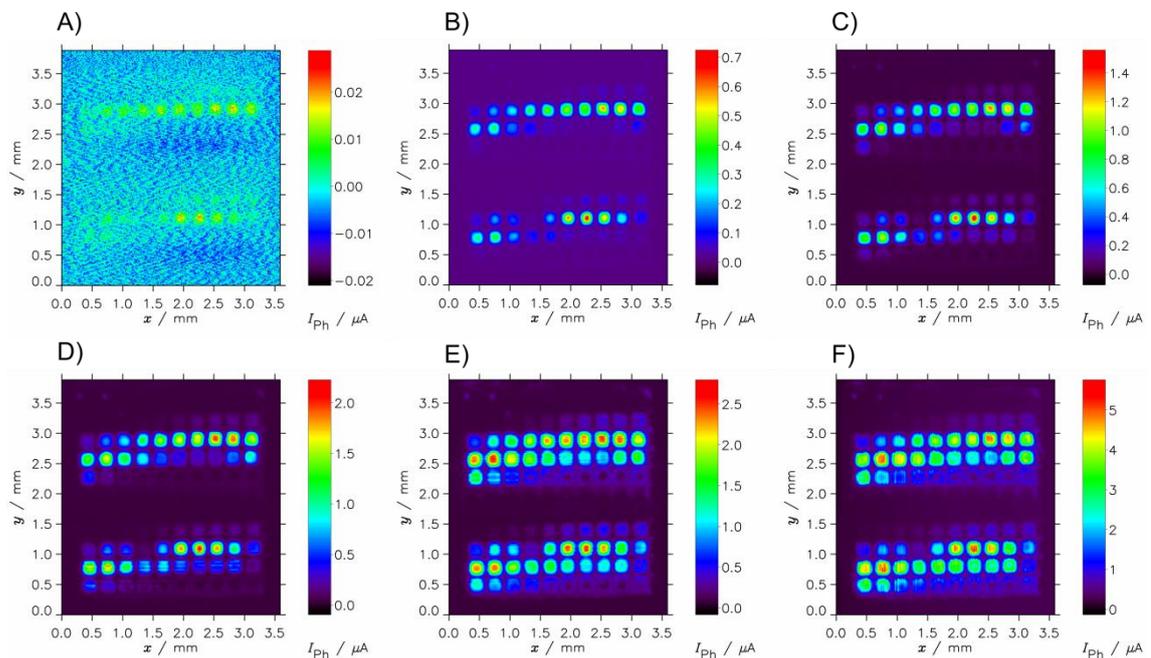


Abb. 66: SPECM-Serienmessung der Materialbibliothek aus Abb. 62. Es wurde 0.1 M NaOH als Elektrolyt verwendet. A) $E_S = 1.0$ V; B) $E_S = 1.2$ V; C) $E_S = 1.3$ V; D) $E_S = 1.4$ V; E) $E_S = 1.5$ V und F) $E_S = 1.6$ V, E_S von A) bis F) vs. RHE. Die Messung bei $E_S = 1.1$ V ist in Abb. 63 gegeben.

Der Vergleich der Intensitäten der beiden Arrays ist in Abb. 67A und B zusammengefasst. Es zeigen sich keine signifikanten Photostromunterschiede in Folge der vertauschten Druckreihenfolge. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei geringeren Zinkkonzentration zusätzliche Signale mit steigender Vorspannung gegenüber des Hits an Intensität zugewinnt, um ab $E_S = 1.5$ und 1.6 V dieses sogar zu überholen. Allerdings ist es wünschenswert hohe Aktivität bei geringer externer Vorspannung zu erzielen, da dies am besten den Aufbau eines monolithischen Photoreaktors zulässt. Zu hohe Überspannungen benötigen dagegen zusätzliche Ausrüstung um die Reaktion ablaufen zu lassen.

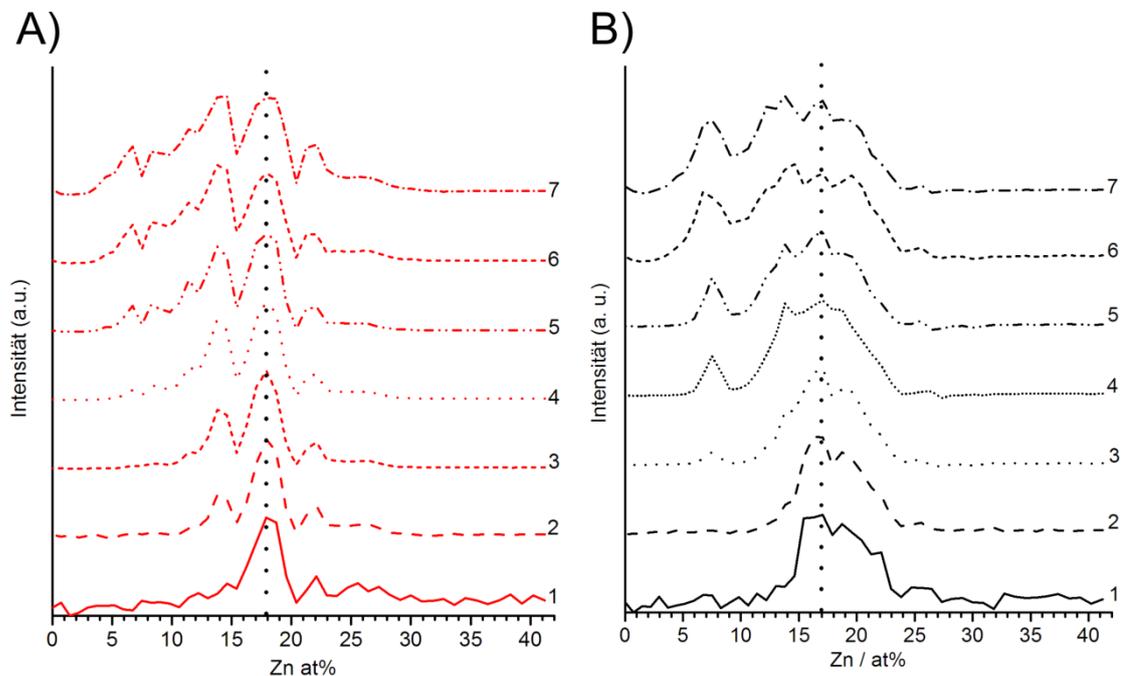


Abb. 67: Normierte Intensitäten der hintergrundkorrigierten integrierten Photoströme im Bereich von 0 bis 42 % aus Abb. 63 und A66 A-F. A) entspricht Array I und B) entspricht Array II (Abb. 62). Betrachtete Vorspannungen 1) $E_S = 1.0$ V, 2) $E_S = 1.1$ V, 3) $E_S = 1.2$ V, 4) $E_S = 1.3$ V, 5) $E_S = 1.4$ V, 6) $E_S = 1.5$ V und 7) $E_S = 1.6$ V.

8.9 Spektrale Untersuchungen

Ob ein Elektron vom VB ins CB angeregt wird, hängt davon ab, ob das eingehende Photon genügend Energie besitzt, um diese Barriere zu überwinden. Der Anteil des

Spektrums der sich zur Anregung eignet hängt somit von der Bandlücke ab. Sie bestimmt die Photoströme für einen bestimmten Wellenlängenbereich. Deshalb wurde bei $E_S = 1.4$ V die Bibliothek mit blauem grünen und rotem Licht untersucht (Abb. 68). Auch hier zeigt $Zn_{17}Fe_{83}O_x$ hohe Intensitäten. Es zeigen sich keine wesentlichen Intensitätsunterschiede über den betrachteten spektralen Bereich (Abb. 69).

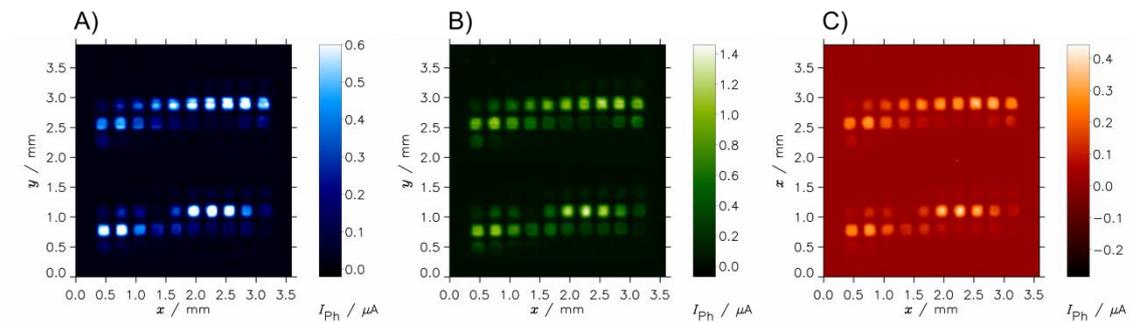


Abb. 68: Spektrale SPECM-Messungen mit den Wellenlängenbereichen A) 420 nm - 480 nm, B) 480 nm - 540 nm und C) 540 nm - 600 nm. Der Elektrolyt und das Substratpotential sind 0.1 M NaOH und $E_S = 1.4$ V vs. RHE.

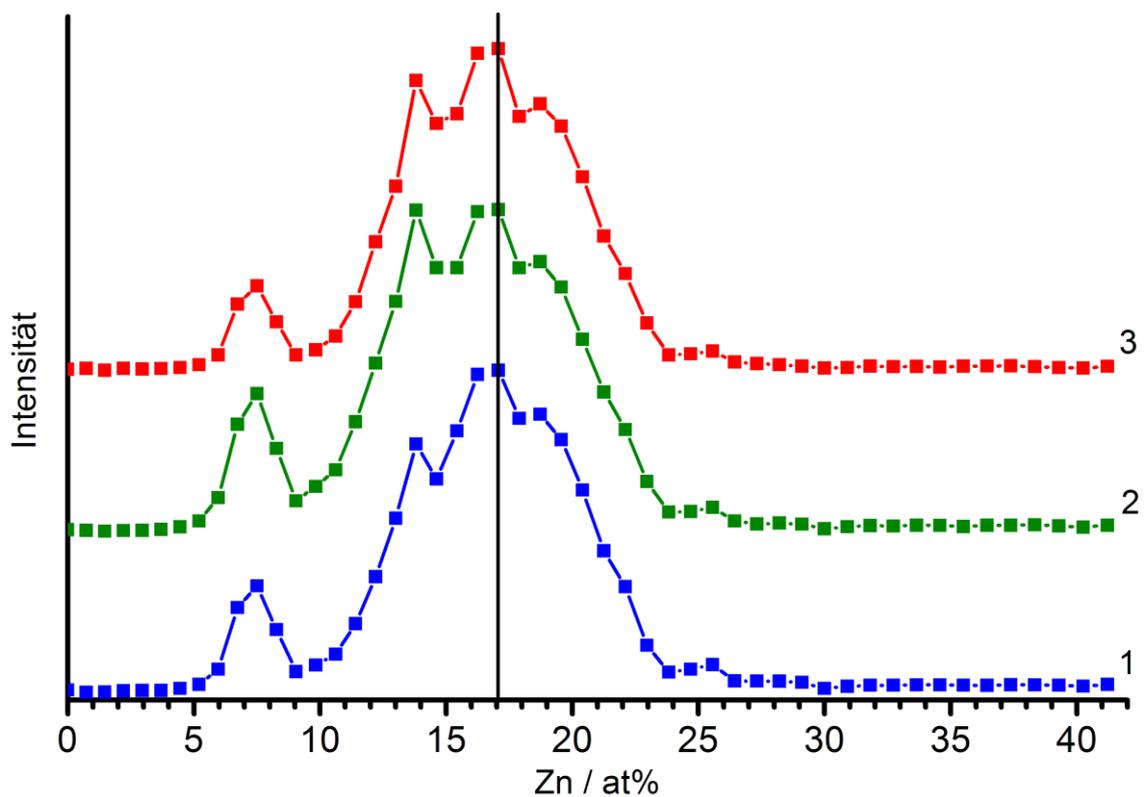


Abb. 69: Normierte Intensitäten der hintergrundkorrigierten integrierten Photoströme der SPECM-Messungen in Abb. 68 und zwar Array II) im Bereich von 0 - 42 % Zn aus Abb. 68 für 1) 420 nm - 480 nm, 2) 480 nm - 540 nm und 3) 540 nm - 600 nm.

8.10 Untersuchung der Ladungsträgerlebenszeiten mit SPECM

In Abb. 31 werden beide Scanrichtungen miteinander aufgetragen. Es sind keine Artefakte in dem Photostrom-Profil zu erkennen. Der Hinscan weist marginal kleinere Photoströme auf. Dies zeigt, dass die Wartezeit bis zur Messung des Photostroms nach Erreichen des Mikrosports durch die Lichtquelle nur eine untergeordnete Rolle für das Ergebnis spielt. Kleine Unterschiede sind zu erwarten, da die Halbwertszeiten der Ladungsträger-Lebenszeit durchaus im Sekundenbereich liegen könnten (Abschnitt 4.3).

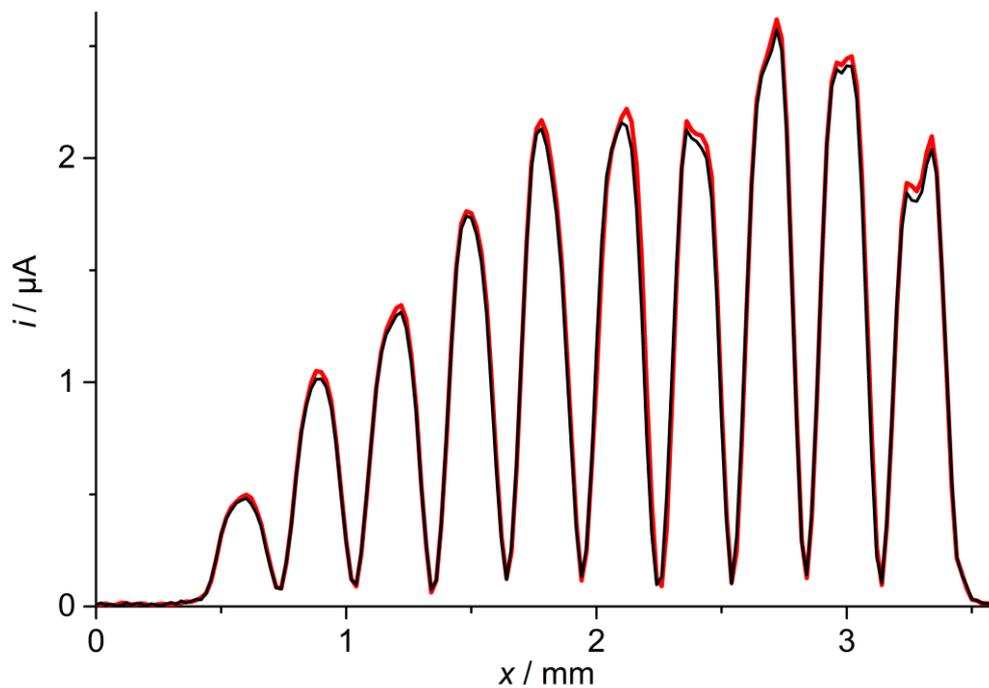


Abb. 70: Linienscans extrahiert aus Abb. 66E und F bei $y = 1.26$ mm. Hinscan (schwarze Kurve) mit ungefähre Verweilzeit von 0.21 s und Rückschan (rote Kurve) mit ungefähre Verweilzeit von 0.11 s.

8.11 Diskussion

Materialbibliotheken bestehend aus Zn- und Fe-Oxiden konnten für Untersuchungen im alkalischen Milieu mittels IJP hergestellt und über SPECM ausgelesen werden. In der Materialbibliothek wurde das molare Verhältnis der Kationen zueinander variiert. Das Layout der Mikrospots wurde so gewählt, dass eine strukturelle Charakterisierung mit Raman-Spektroskopie und XP-Spektroskopie auf demselben Array, die für die SPECM-Messungen benutzt wurden, möglich war, um die Struktur und chemischen Bindungsverhältnisse der aktivsten Zusammensetzung zu überprüfen.

Die Druckprozedur lässt es zu, die Anzahl einzelner Spots zu skalieren, dies ist nützlich, um die Treffer einer Suche zu vervielfältigen. Auf diese Weise wird eine bedruckte Elektrode mit den Abmessungen gewöhnlicher photoelektrochemischer Zellen erhalten. Damit lassen sich die Treffer in Batch-Experimenten mit Rückseitenbeleuchtung verifizieren.

Jang et al. [59] sagten einen negativen Effekt für das Zumischen von Zn zu α -Fe₂O₃ vorher. Diese Vorhersage konnte mit SECM- oder SPECM-Untersuchungen nicht belegt werden. Hier konnte dagegen gezeigt werden, dass Ferrite gegenüber Hämatit erhöhte Photoaktivität aufweisen. Die aktivste Zusammensetzung (Zn_{0.17}Fe_{0.83}O_x) besitzt eine Stöchiometrie deutlich unter der von ZnFe₂O₄. Es gibt keinen Hinweis auf Fe(II)-Spezies in der Mischung, da keine signifikanten Signale unterhalb der E_B von Fe(III) in XP-Spektren gefunden wurden. Deshalb bildet ein Komposit aus ZnFe₂O₄ und α -Fe₂O₃ die wahrscheinlichsten Phasen des aktivsten Spots in den Arrays. Dies wird durch das Auftreten beider Phasen in den Raman-Spektren unterstützt.

In anderen erschienen Arbeiten, die die Eigenschaften von ZnFe₂O₄ als Photoanodenmaterial für die OER charakterisieren [202-205], erreichen die angeführten

Photostromdichten den Bereich von mA cm^{-2} nicht und die gefundenen E_{fb} ähneln denen von Fe_2O_3 (die positiver sind als das H^+/H_2 -Potential). Einige Arbeiten nehmen ein negativeres CB-Niveau an [122, 206], was durch Photoströme und Mott-Schottky-Messungen nicht bestätigt werden kann. Zusätzlich kann das Vorhandensein eines ZnO-Überzugs auf dem ZnFe_2O_4 zu einem Komposit führen, welches aufgrund des negativeren CB-Niveaus in der Lage ist, H_2 zu produzieren (ca. -0.30 V vs. NHE) [207]. Dieser Effekt wurde im SPECM in einer gleich behandelten Bibliothek in Abb. 63 nicht wiedergefunden. In Array II sind die Intensitäten im Allgemeinen höher und schärfer als in Array I. Die Wiederholung des gesamten Druckprozesses mit neuen Kartuschen und mit doppelter Beladung der Übergangsmetalloxide in jedem Spot führte zu SPECM Messungen mit ähnlichen Hitlisten und einer maximalen Intensität bei $x_{\text{Zn}} = (17 \pm 1) \%$ (Abb. 63B). Diese leichten Konzentrationsunterschiede gehen wahrscheinlich auf Variationen des Tropfenvolumens beim Inkjet-Drucken zurück, welche von Kartusche zu Kartusche leichten Fluktuationen in Bezug auf die Form und Oberflächeneigenschaften der Düse unterliegen. Es sind geringere Aktivitäten für fast reines Hämatit gefunden worden (Spots j5 und i5, Abb. 51). Diese sind nicht zu erklären, da sie in der doppelt beladenen Bibliothek nicht auftauchen.

Es ist nicht zu erwarten, dass eine willkürliche Zn/Fe-Zusammensetzung als Treffer erhalten wird. Vielmehr ist anzunehmen, dass sich unterschiedliche oxidische Materialien bilden, die zusammen auftreten und deren Wechselspiel, z.B. durch Bildung eines Komposits, vorteilhaft für photoelektrochemische Anwendungen sind. Es wurden bereits Materialien hergestellt, die Komposite aus Zn und Fe auf Basis verschiedener Mischungsverhältnisse bilden $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ [194] und $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ [206] Mischungen.

Das Auslesen der Arrays wird nur mit Vorderseitenbeleuchtung durchgeführt. Die makroskopischen Arrays der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0.17}\text{Fe}_{0.83}\text{O}_x$ (entspricht Spot i3 in Abb. 51) werden dagegen mit Rückseitenbeleuchtung gemessen. Dies kann zu abweichendem Ansprechverhalten führen. Ursächlich dafür sind unterschiedliche Rekombinationswahrscheinlichkeiten je nach der Lage des Absorbers relativ zum Rückseitenkontakt. Dies wirkt sich insbesondere bei kurzen Diffusionslängen der Ladungsträger aus. Eine Betrachtung dieser Eigenschaften liefert Hinweise für vorteilhafte geometrische Anordnungen der Photoelektrolyseure für bestimmte Materialien [13].

9 Zusammenfassung und Ausblick

Wasserstoff gewonnen aus solarer Energie könnte ein effektiver Energie-Vektor sein, um die Dekarbonisierung der Gesellschaft voranzutreiben. Ein Musterbeispiel zur Wasserstoff-Gewinnung könnte ein monolithischer Photoelektrolyseur sein. Die Sauerstoffevolution ist bei der Umsetzung dieses Vorhabens ein großes Hindernis, da sie aufgrund ihres komplexen Reaktionsverhaltens kinetisch gehemmt ist. Es stehen eine Vielzahl an Photokatalysator-Mischungen zur Debatte. Für eine effiziente Suche, wird in dieser Arbeit ein neues Verfahren zur Erforschung solcher Photokatalysatoren vorgestellt.

Der vorgeschlagene Arbeitsablauf eignet sich für mittelgroße kombinatorische Ansätze von 50 bis 400 Zusammensetzungen innerhalb eines Arrays. Dies vermeidet Engstellen bei der Datenaufbereitung und ermöglicht eine strukturelle Charakterisierung der ausgewählten Treffer. Weitergehend könnten größere Screening-Vorhaben angestrebt werden, bei denen mittels Datamining die Resultate *verschiedener* Bibliotheken miteinander verglichen werden. Dazu werden weitere Bemühungen im Datenmanagement nötig sein. Ein weiterer Baustein für erhöhte Effizienz könnte die Verbindung, der Experiment-Gestaltung (*Design of Experiment*, DOE) mit dem sich anschließenden Datamining bilden. Diese müsste die Generierung der Druckvorlagen enthalten, welche später die SPECM-Messung parametrisiert, um dann die Spots gezielt anzusteuern. Anschließend muss eine direkte automatisierte Zuordnung der Zusammensetzung zur Spotkoordinate zur Hitlisten-Erstellung erfolgen. Dies würde randomisierte Messungen zulassen, die systematische Fehler ausschließen würde. Ohne algorithmische Zuordnung ist dieses Vorgehen sehr unübersichtlich.

Der hier vorgestellte kombinatorische Ansatz könnte erweitert werden, um verschiedene Parameter in einem Experiment miteinander zu kombinieren. Derzeit beschränken sich die Screening-Methoden noch auf die Zusammensetzung. Großes Potential liegt in der Kombination verschiedener Parameter, beispielsweise könnten in dem hier vorgestellten Versuchsformat der Einfluss strukturdirigierender Substanzen in den Trocknungsprozess der gedruckten Tropfen eingebaut werden. Dies ist derzeit noch nicht probiert worden, da sich die Parameter gegenseitig beeinflussen. Weiterhin wurde SPECM um eine weitere Möglichkeit erweitert, die photoelektrochemische Aktivität mit der Streustärke zu korrelieren. Dies liefert einen wichtigen Baustein in der Verknüpfung von strukturellen Eigenschaften mit der photoelektrochemischen Aktivität und hilft zu differenzieren, ob Aktivitätsunterschiede auf ein verändertes Lichtmanagement oder auf eine veränderte chemische Zusammensetzung zurückzuführen sind.

Die Größe und Beladung der Materialbibliotheken wurden für ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei den SPECM-Messungen optimiert. Das weiterführende Ziel war es, dieselben Spots weiterhin auf ihre Kristallinität, den Bindungszustand und die Morphologie hin zu untersuchen. SEM-Untersuchungen konnten erfolgreich angewendet werden, um die Morphologie und Größe des nanopartikulärem Materials der Spots aufzuklären. XP-Spektroskopie konnte den Oxidationszustand klar eingrenzen und Hinweise auf die Art der Bindung geben. Um die Art der Phase aufzuklären wurde auf Raman-Spektroskopie zurückgegriffen, da sie eine sehr niedrige Nachweisgrenze besitzt. Die Spektren zeigen aufgrund der hohen Fokussierung (ungefähr 1 μm) jeweils einen Ausschnitt aus der Phase des Mikrosports. Die Spektren konnten einen signifikanten Anteil zur Aufklärung der Kristallinität des in den Mikrosports enthaltenen Materials leisten. Von den hier aufgelisteten Verfahren waren Raman-Spektroskopie und SEM manueller Natur. Lediglich die XPS-Software lässt ein programmiertes

Auslesen der Arrays auf Anrieb zu. Hier besteht Ausbaupotential, da Hochdurchsatzmessungen in der gängigen Literatur für die strukturaufklärenden Verfahren durchaus bekannt sind. XRD würde eine systematische Charakterisierung der Phasen in dem Mikropot zulassen. Dies ist trotz Optimierung der Spotgröße/Beladung derzeit nicht möglich, da das unterliegende FTO viele starke Reflexe erzeugt. Die Anregung kann zwar mit lateraler Auflösung erfolgen, da XRD aber nicht oberflächensensitiv ist, trägt die dünne Schicht in geringerem Umfang als die Unterlage zum Signal bei. Es wurde versucht, ein größeres Array zu untersuchen. Auch dies führte nicht zum gewünschten Ergebnis, da das Volumen der Unterlage überproportional zum Analyten in den Mikropots wächst, Zwischenräume werden bei integralen Messungen mit betrachtet.

Der Übersichtlichkeit halber sind die Bibliotheken in systematischer Abfolge im Schachbrettmuster mit ansteigendem Gradienten angefertigt worden. Dies erleichtert das Erkennen von Trends in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis. Es birgt jedoch die Gefahr, dass systematische Effekte wie z.B. verstärkte Streuung an einem Punkt ungewollt und unbemerkt in das Ergebnis einfließen. Dies kann überprüft bzw. behoben werden, indem man eine zufällige Anordnung wählt [23].

Die elektrochemische Herstellung von dünnen Schichten stellt eine leistungsstarke Methode zum Erhalt kontrollierter Schichten dar. Dies wurde in einer Reihe kombinatorischer Versuchsreihen genutzt. Derzeit passt das Format dieser Materialbibliotheken nicht zu den messbaren Dimensionen eines SPECMs. Deshalb kamen für elektrochemisch abgeschiedene Bibliotheken stets andere Screening-Verfahren zum Einsatz. Der Gradient der Materialbibliothek bei der elektrochemischen Abscheidung wird dabei aus dem Konzentrationsverhältnis der Lösung bestimmt. Prinzipiell ist es mit den in dieser Arbeit entwickelten Eikosangittern möglich, solche

Tropfenarrays für die Zeitdauer einer elektrochemischen Abscheidung zu stabilisieren. Somit wäre es denkbar, zumindest eine serielle Abscheidung aus den in Eikosangittern stabilisierten Tropfenarrays auszuführen, folglich können die entwickelten Eikosangitter einen großen Schritt in Richtung zu elektrochemisch erhaltener Materialbibliotheken für das preiswerte Screening mittels SPECM darstellen. Problematisch ist bei diesem Aufbau die Bereitstellung der Gegenelektrode, dies könnte sequentiell mit einer abfahrenden Mikrozelle oder Mikroelektrode erfolgen. Eine effizientere Wahl wären Gegenelektroden-Arrays, wie sie aus sogenannten weichen linearen Mikroelektroden-Arrays erhalten werden können [208].

Die Umwandlung solarer Energie in speicherbare Energie ist eine der kritischen Engstellen, die es vor dem Übergang in das post-fossile Energiezeitalter zu überwinden gilt. Trotz Forschungsbemühungen über fast 50 Jahre ist derzeit kein wettbewerbsfähiger Photoelektrolyseur entstanden. Dies liegt an den vielfältigen Anforderungen, die das gesuchte Material erfüllen muss. Viele Parameter sind erkannt und unterliegen aktuell weltweiten Forschungsbemühungen. In dieser Arbeit konnte ein Beitrag zur Erforschung neuartiger Materialien für die photolytische Wasserspaltung geleistet werden. Weiterhin konnten die spezifischen Besonderheiten, die bei SPECM als Hochdurchsatzverfahren für die Testung von Photokatalysatoren auftreten, besser aufgeschlüsselt werden. Dies lässt die Verknüpfung verschiedener aktivitätsbestimmender Parameter mit den strukturellen Eigenschaften des untersuchten Materials zu.

10 Liste der im Text verwendeten Abkürzungen und Symbole:

10.1 Abkürzungen

AnD	anodisch abgeschiedenes Material
CaD	kathodisch abgeschiedenes Material
CB	Leitungsband
CE	Gegenelektrode
Cu-K α	Kupfer-K α -Strahlung
CVD	chemische Aufdampfung
D ⁺	positiv geladenes Farbstoffmolekül
DMP-2831	Dimatix-Materialdrucker-2831
DOD	Tropfen nur bei Bedarf
DSC	Farbstoffsensibilisiertesolarzelle
FB	Feedback
FCKWs	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe
FIB	<i>fast ion bombardment</i>
FTO	Fluor-dotiertes-Zinnoxid
GA	Glukoronsäure
GI	<i>Grazing incidence</i>
HER	Wasserstoffevolutionsreaktion
HL	elektrochemische Doppelschicht
HTE	Hochdurchsatzverfahren
IDL	Programmiersprache: " <i>Interactive data language</i> "
IJP	Tintenstrahldrucken, eng. <i>ink jet printing</i>
IR	Infrarot
LED	<i>light emitting diode</i>
ME	Mikroelektrode
MIRA	Software zum Auswerten von SECM-Daten
OCV	<i>open circuit voltage</i>
OER	Sauerstoffevolutionsreaktion
PV	Photovoltaik-Anlage
PD	Photodiode
PD _{Messaufbau}	Photodiode im SPECM
PTFE	Polytetrafluorethylen

PVD	physikalische Aufdampfmethoden
PZC	Nullladungspunkt oder isoelektrischer Punkt
QRE	Quasireferenzelektrode
RC	Rekombination
RE	Referenzelektrode
RHE	reversible Wasserstoffelektrode
SDC	rasternde Tropfenzelle
SECM _x	Name des verwendeten SECM und SPECM-Programms
SEE	Systemintegration erneuerbarer Energien
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
SF	Scherkraftabstandsregulation
SFIT	Funktion zum Flächenfit aus der Programmiersprache IDL
SF-SECM	SECM mit Abstandskontrolle
SG/TC	Proben-Generation und Sondendetektion
Si-PD's	Siliziumphotodiode
SRH	<i>Shokley, Read, Hall</i>
TCO	transparentes leitendes Oxide
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
VB	Valenzband
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

10.2 Symbole

*	Adsorptionsstelle an der Oberfläche
$\langle I_{ph} \rangle$	gemittelter Photostrom
Δx	Schrittweite
A	Fläche
$A_{\text{Lichtkegel}}$	Lichtkegelfläche
A_N	Brechungsindex
b	Länge der Gegenkathete
C_{RLZ}	Kapazität der RLZ
C_{HL}	Kapazität der elektrochemische Doppelschicht
c_{ox}	Konzentration der oxidierten Spezies

c_{red}	Konzentration der reduzierten Spezies
d	Arbeitsabstand
D	Diffusionskoeffizient
d_{LED}	Abstand der LED zur Photodiode
e^-	Elektron
E_{pass}	Passenergie beim XPS
E°	Standardpotential
E_{B}	Bindungsenergie
E_{CB}	Bandkante CB
E_{F}	Fermi-Niveau
E_{g}	Bandlücke
E_{op}	Betriebspotential
E_{ref}	Potential aus Literaturstelle
E_{S}	Substratpotential
$E_{\text{S}1,2}$	Substratpotential der jeweiligen Bielektroden 1 und 2
E_{T}	Potential an der Mikroelektrode
E_{VB}	Bandkante VB
f	Brennweite
ff	Füllfaktor einer Solarzelle
$h\nu$	Photon
$I(\lambda)$	spektralen Verteilung des Photosondenlichts
I_{Ph}	Photostrom
I_{LED}	Generierter Strom der kalibrierten Photodiode
$I_{\text{PD,Messaufbau}}$	Generierter Strom der Photodiode für das SPECM
$I_{\text{ph,AnD}}$	Photoelektrodenstrom des Materials AnD
$I_{\text{ph,CaD}}$	Photoelektrodenstrom des Materials CaD
i_{T}	Sondenstrom bei Mikroelektroden
$i_{\text{T},\infty}$	Grenzstrom im Lösemittelvolumen
$i_{\text{T,ins}}$	ME-Strom bei gehinderter Diffusion
l_{F}	Faserdurchmesser
$l_{\text{Lichtkegel}}$	Lichtkegeldurchmesser
l_{Spot}	Ausdehnung des Spots
N	Anzahl
n	numerische Apertur
N_{C} und N_{V}	Effektive Dichten der Zustände (in cm^{-3}) der Bandkanten von CB und

n_i	Dichte der n-type Ladungsträger (Elektronen)
N_0	Besetzung im Grundzustand
P_{LED}	Leuchtleistung der LED
P_{max}	maximal abführbaren Leistung
P_T	theoretisch mögliche Leistung
r	Radius
R	Gaskonstante
$R_{charge\ transfer}$	Widerstand Ladungstransfer an der Grenzschicht fest/flüssig
$R_{Halbleiter}$	Widerstand der Halbleiterschicht
r_T	Sondenradius
t_{Dwell}	Messzeit pro Messpunkt beim XPS
$R_{charge\ transfer}$	Widerstand Ladungstransfer an der Grenzschicht fest/flüssig
$R_{Halbleiter}$	Widerstand der Halbleiterschicht
r_T	Sondenradius
t_{Dwell}	Messzeit pro Messpunkt beim XPS
$T_{Cartridge}$	Temperatur des Piezos in der Kartusche
T_{Curie}	Curie Temperatur
U	Spannung
U_{Fire}	Abfeuerspannung des Piezos
V_{fb}	Flachbandpotential
v_T	Vorschubgeschwindigkeit
x_{decay}	Distanz in x -Richtung die während des Zerfalls zurückgelegt wird
x_0	Startpunkt
$x_i y_i$	parametrisierte Koordinaten einer Matrix
x_{Zn}	Atomprozent Zink
α	Öffnungswinkel an der Grenzfläche des Lichtwelleiters
ϵ_s	Dielektrizitätskonstante des Halbleiters
η_a	Überspannung an der Anode
η_c	Überspannung an der Kathode
$\eta_{PD,kalib}$	Responsivität der kalibrierten Photodiode
$\eta_{PD,Messaufbau}$	Responsivität der Photodiode im Messaufbau
η_{sys}	Überspannungen durch Widerstände im System

11 Literatur

- [1] E. Becquerel, Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires, *Comptes Rendus* 9 (1839) 561.
- [2] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 37.
- [3] J. Turner, G. Sverdrup, M. K. Mann, P.-C. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R. J. Evans, D. Blake, Renewable hydrogen production, *Int. J. Energy Res.* 32 (2008) 379.
- [4] J. Ohi, Hydrogen energy cycle: An overview, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 3180.
- [5] D. G. Nocera, Chemistry of personalized solar energy, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 10001.
- [6] J. R. McKone, N. S. Lewis, H. B. Gray, Will solar-driven water-splitting devices see the light of day?, *Chem. Mater.* 26 (2014) 407.
- [7] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, Solar Water Splitting Cells, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6446.
- [8] A. Bergen, L. Pitt, A. Rowe, P. Wild, N. Djilali, Transient electrolyzer response in a renewable-regenerative energy system, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 64.
- [9] G. Gahleitner, Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 2039.
- [10] A. Manabe, M. Kashiwase, T. Hashimoto, T. Hayashida, A. Kato, K. Hirao, I. Shimomura, I. Nagashima, Basic study of alkaline water electrolysis, *Electrochim. Acta* 100 (2013) 249.
- [11] E. L. Miller, Solar hydrogen production by photoelectrochemical water splitting: the promise and challenge, in: L. Vayssieres (Ed.: *On Solar Hydrogen & Nanotechnology*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore, 2009, p. 3.
- [12] J. Lee, H. Ye, S. Pan, A. J. Bard, Screening of Photocatalysts by Scanning Electrochemical Microscopy, *Anal. Chem.* 80 (2008) 7445.
- [13] A. J. Nozik, R. Memming, Physical Chemistry of Semiconductor-Liquid Interfaces, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13061.
- [14] J. L. Fernandez, D. A. Walsh, A. J. Bard, Thermodynamic Guidelines for the Design of Bimetallic Catalysts for Oxygen Electroreduction and Rapid Screening by Scanning Electrochemical Microscopy. M-Co (M: Pd, Ag, Au), *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 357.
- [15] D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, Photoelectrochemistry of cadmium sulfide. 1. Reanalysis of photocorrosion and flat-band potential, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 3476.
- [16] L. Zhang, H. H. Mohamed, R. Dillert, D. Bahnemann, Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review, *J. Photochem. Photobiol., C* 13 (2012) 263.

- [17] L. M. Peter, Towards sustainable photovoltaics: the search for new materials, *Phil. Trans. R. Soc. A* 369 (2011) 1840.
- [18] A. Kleiman-Shwarsstein, P. Zhang, Y. Hu, E. W. McFarland, Photoelectrocatalyst discovery using high-throughput methods and combinatorial chemistry, in: L. Vayssieres (Ed.: *On Solar Hydrogen & Nanotechnology*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore, 2009, p. 401.
- [19] O. Khaselev, J. A. Turner, A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting, *Science* 280 (1998) 425.
- [20] M. Woodhouse, G. S. Herman, B. A. Parkinson, Combinatorial Approach to Identification of Catalysts for the Photoelectrolysis of Water, *Chem. Mater.* 17 (2005) 4318.
- [21] D. Kimmich, D. H. Taffa, C. Dosche, M. Wark, G. Wittstock, Combinatorial screening of photoanode materials - Uniform platform for compositional arrays and macroscopic electrodes, *Electrochim. Acta* 259 (2018) 204.
- [22] M. Woodhouse, B. A. Parkinson, Combinatorial approaches for the identification and optimization of oxide semiconductors for efficient solar photoelectrolysis, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 197.
- [23] P. F. Newhouse, D. A. Boyd, A. Shinde, D. Guevarra, L. Zhou, E. Soedarmadji, G. Li, J. B. Neaton, J. M. Gregoire, Solar fuel photoanodes prepared by inkjet printing of copper vanadates, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 7483.
- [24] J. He, B. A. Parkinson, Combinatorial Investigation of the Effects of the Incorporation of Ti, Si, and Al on the Performance of α -Fe₂O₃ Photoanodes, *ACS Comb. Sci.* 13 (2011) 399.
- [25] D. Yuan, L. Xiao, J. Jia, J. Zhang, L. Han, P. Li, B.-W. Mao, D. Zhan, Combinatorial screening of photoelectrocatalytic system with high signal/noise ratio, *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* 86 (2014) 11972.
- [26] M. Seyler, K. Stoewe, W. F. Maier, New hydrogen-producing photocatalysts-A combinatorial search, *Appl. Catal., B* 76 (2007) 146.
- [27] X. D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, A combinatorial approach to materials discovery, *Science* 268 (1995) 1738.
- [28] C. Jiang, R. Wang, B. A. Parkinson, Combinatorial Approach to Improve Photoelectrodes Based on BiVO₄, *ACS Comb. Sci.* 15 (2013) 639.
- [29] A. J. Bard, Inner-Sphere Heterogeneous Electrode Reactions. Electrocatalysis and Photocatalysis: The Challenge, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7559.
- [30] E. W. McFarland, W. H. Weinberg, Combinatorial approaches to materials discovery, *Trends Biotechnol.* 17 (1999) 107.
- [31] K. Sliozberg, H. S. Stein, C. Khare, B. A. Parkinson, A. Ludwig, W. Schuhmann, Fe-Cr-Al Containing Oxide Semiconductors as Potential Solar Water-Splitting Materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 4883.
- [32] M. Woodhouse, B. A. Parkinson, Combinatorial Discovery and Optimization of a Complex Oxide with Water Photoelectrolysis Activity, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2495.

- [33] K. Sliozberg, D. Schaefer, R. Meyer, A. Ludwig, W. Schuhmann, A Combinatorial Study of Photoelectrochemical Properties of Fe-W-O Thin Films, *ChemPlusChem* 80 (2015) 136.
- [34] Z. Chen, T. F. Jaramillo, T. G. Deutsch, A. Kleiman-Shwarsstein, A. J. Forman, N. Gaillard, R. Garland, K. Takanabe, C. Heske, M. Sunkara, E. W. McFarland, K. Domen, E. L. Miller, J. A. Turner, H. N. Dinh, Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: standards for methods, definitions, and reporting protocols, *J. Mater. Res.* 25 (2010) 3.
- [35] B. Derby, Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability, and resolution, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40 (2010) 395.
- [36] D. A. Walsh, J. L. Fernandez, A. J. Bard, Rapid screening of bimetallic electrocatalysts for oxygen reduction in acidic media by scanning electrochemical microscopy, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) E99.
- [37] J. Rodriguez-Lopez, M. A. Alpuche-Aviles, A. J. Bard, Selective Insulation with Poly(tetrafluoroethylene) of Substrate Electrodes for Electrochemical Background Reduction in Scanning Electrochemical Microscopy, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1813.
- [38] Y. Xia, R. H. Friend, Nonlithographic patterning through ink-jet printing via holes, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 253513/1.
- [39] P. James, N. Casillas, W. H. Smyrl, Simultaneous scanning electrochemical and photoelectrochemical microscopy by use of a metallized optical fiber, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3853.
- [40] A. S. Bandarenka, E. Ventosa, A. Maljusch, J. Masa, W. Schuhmann, Techniques and methodologies in modern electrocatalysis: evaluation of activity, selectivity and stability of catalytic materials, *Analyst (Cambridge, U. K.)* 139 (2014) 1274.
- [41] C. Brandli, T. F. Jaramillo, A. Ivanovskaya, E. W. McFarland, Automated synthesis and characterization of diverse libraries of macroporous alumina, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 553.
- [42] T. F. Jaramillo, S.-H. Baeck, A. Kleiman-Shwarsstein, K.-S. Choi, G. D. Stucky, E. W. McFarland, Automated Electrochemical Synthesis and Photoelectrochemical Characterization of $Zn_{1-x}Co_xO$ Thin Films for Solar Hydrogen Production, *J. Comb. Chem.* 7 (2005) 264.
- [43] S.-H. Baeck, T. F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsstein, E. W. McFarland, Automated electrochemical synthesis and characterization of TiO_2 supported Au nanoparticle electrocatalysts, *Meas. Sci. Technol.* 16 (2005) 54.
- [44] M. Woodhouse, G. S. Herman, B. A. Parkinson, Combinatorial Approach to Identification of Catalysts for the Photoelectrolysis of Water, *Chem. Mater.* 17 (2005) 4318.
- [45] C. Xiang, J. Haber, M. Marcin, S. Mitrovic, J. Jin, J. M. Gregoire, Mapping Quantum Yield for (Fe-Zn-Sn-Ti) O_x Photoabsorbers Using a High Throughput Photoelectrochemical Screening System, *ACS Comb. Sci.* 16 (2014) 120.
- [46] A. Stepanovich, K. Sliozberg, W. Schuhmann, A. Ludwig, Combinatorial development of nanoporous WO_3 thin film photoelectrodes for solar water

- splitting by dealloying of binary alloys, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 11618.
- [47] A. W. Hassel, M. M. Lohrengel, The scanning droplet cell and its application to structured nanometer oxide films on aluminium, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3327.
- [48] V. S. Vidyarthi, M. Hofmann, A. Savan, K. Sliozberg, D. Koenig, R. Beranek, W. Schuhmann, A. Ludwig, Enhanced photoelectrochemical properties of WO₃ thin films fabricated by reactive magnetron sputtering, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 4724.
- [49] H. S. Park, K. C. Leonard, A. J. Bard, Surface Interrogation Scanning Electrochemical Microscopy (SI-SECM) of Photoelectrochemistry at a W/Mo-BiVO₄ Semiconductor Electrode: Quantification of Hydroxyl Radicals during Water Oxidation, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 12093.
- [50] S. E. Pust, W. Maier, G. Wittstock, Investigation of Localized Catalytic and Electrocatalytic Processes and Corrosion Reactions with Scanning Electrochemical Microscopy (SECM), *Z. Phys. Chem.* 222 (2008) 1463.
- [51] S. Amemiya, A. J. Bard, F.-R. F. Fan, M. V. Mirkin, P. R. Unwin, Scanning electrochemical microscopy, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 1 (2008) 95.
- [52] Y. Shen, M. Träuble, G. Wittstock, Electrodeposited noble metal particles in polyelectrolyte multilayer matrix as electrocatalyst for oxygen reduction studied using SECM, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3635.
- [53] C. Combellas, M. Fermigier, A. Fuchs, F. Kanoufi, Scanning Electrochemical Microscopy. Hydrodynamics Generated by the Motion of a Scanning Tip and Its Consequences on the Tip Current, *Anal. Chem.* 77 (2005) 7966.
- [54] R. Cornut, S. Poirier, J. Mauzeroll, Forced Convection during Feedback Approach Curve Measurements in Scanning Electrochemical Microscopy: Maximal Displacement Velocity with a Microdisk, *Anal. Chem.* 84 (2012) 3531.
- [55] F. Cortes-Salazar, D. Momotenko, H. H. Girault, A. Lesch, G. Wittstock, Seeing Big with Scanning Electrochemical Microscopy, *Anal. Chem.* 83 (2011) 1493.
- [56] X. Zhang, H. Li, S. Wang, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, Improvement of Hematite as Photocatalyst by Doping with Tantalum, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 16842.
- [57] K. M. Nam, H. S. Park, H. C. Lee, B. H. Meekins, K. C. Leonard, A. J. Bard, Compositional Screening of the Pb-Bi-Mo-O System. Spontaneous Formation of a Composite of p-PbMoO₄ and n-Bi₂O₃ with Improved Photoelectrochemical Efficiency and Stability, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 2707.
- [58] S. P. Berglund, H. C. Lee, P. D. Nunez, A. J. Bard, C. B. Mullins, Screening of transition and post-transition metals to incorporate into copper oxide and copper bismuth oxide for photoelectrochemical hydrogen evolution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 4554.
- [59] J. S. Jang, J. Lee, H. Ye, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, Rapid Screening of Effective Dopants for Fe₂O₃ Photocatalysts with Scanning Electrochemical Microscopy and Investigation of Their Photoelectrochemical Properties, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6719.

- [60] J. M. Gregoire, C. Xiang, X. Liu, M. Marcin, J. Jin, Scanning droplet cell for high throughput electrochemical and photoelectrochemical measurements, *Rev. Sci. Instrum.* 84 (2013) 024102/1.
- [61] K. C. Leonard, K. M. Nam, H. C. Lee, S. H. Kang, H. S. Park, A. J. Bard, ZnWO₄/WO₃ Composite for Improving Photoelectrochemical Water Oxidation, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 15901.
- [62] C. Bhattacharya, H. C. Lee, A. J. Bard, Rapid Screening by Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) of Dopants for Bi₂WO₆ Improved Photocatalytic Water Oxidation with Zn Doping, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 9633.
- [63] K. Sliozberg, D. Schaefer, T. Erichsen, R. Meyer, C. Khare, A. Ludwig, W. Schuhmann, High-Throughput Screening of Thin-Film Semiconductor Material Libraries I: System Development and Case Study for Ti-W-O, *ChemSusChem* 8 (2015) 1270.
- [64] S. H. Baeck, T. F. Jaramillo, C. Braendli, E. W. McFarland, Combinatorial Electrochemical Synthesis and Characterization of Tungsten-Based Mixed-Metal Oxides, *J. Comb. Chem.* 4 (2002) 563.
- [65] H. S. Stein, R. Gutkowski, A. Siegel, W. Schuhmann, A. Ludwig, New materials for the light-induced hydrogen evolution reaction from the Cu-Si-Ti-O system, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 3148.
- [66] Y.-C. Weng, K.-T. Hsiao, Composition optimization of ZnO-based photocatalyst arrays by scanning electrochemical microscopy and the characterization of efficient photocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 3238.
- [67] T. F. Jaramillo, S.-H. Baeck, A. Kleiman-Shwarsctein, E. W. McFarland, Combinatorial electrochemical synthesis and screening of mesoporous ZnO for photocatalysis, *Macromol. Rapid Commun.* 25 (2004) 297.
- [68] S. K. Cho, H. S. Park, H. C. Lee, K. M. Nam, A. J. Bard, Metal Doping of BiVO₄ by Composite Electrodeposition with Improved Photoelectrochemical Water Oxidation, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 23048.
- [69] H. Ye, H. S. Park, A. J. Bard, Screening of Electrocatalysts for Photoelectrochemical Water Oxidation on W-Doped BiVO₄ Photocatalysts by Scanning Electrochemical Microscopy, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 12464.
- [70] H. Ye, J. Lee, J. S. Jang, A. J. Bard, Rapid Screening of BiVO₄-Based Photocatalysts by Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) and Studies of Their Photoelectrochemical Properties, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13322.
- [71] W. Liu, H. Ye, A. J. Bard, Screening of Novel Metal Oxide Photocatalysts by Scanning Electrochemical Microscopy and Research of Their Photoelectrochemical Properties, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1201.
- [72] G. Liu, A. J. Bard, Rapid Preparation and Photoelectrochemical Screening of CuInSe₂ and CuInMSe₂ Arrays by Scanning Electrochemical Microscopy, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 17509.
- [73] A. Shinde, D. Guevarra, G. Liu, I. D. Sharp, F. M. Toma, J. M. Gregoire, J. A. Haber, Discovery of Fe-Ce Oxide/BiVO₄ Photoanodes through Combinatorial

- Exploration of Ni-Fe-Co-Ce Oxide Coatings, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 23696.
- [74] J. P. Kollender, A. I. Mardare, A. W. Hassel, Effect of different cobalt concns. on tungsten trioxide photoelectrodes for use in solar water oxidn, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) H187.
- [75] J. M. Gregoire, J. Jin, K. S. Kan, M. R. Marcin, S. Mitrovic, P. F. Newhouse, S. K. Suram, C. Xiang, L. Zhou, (University of California, USA; The California Institute of Technology). Application: US, **2015**, p. 28pp.
- [76] J. A. Haber, Y. Cai, S. Jung, C. Xiang, S. Mitrovic, J. Jin, A. T. Bell, J. M. Gregoire, Discovering Ce-rich oxygen evolution catalysts, from high throughput screening to water electrolysis, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 682.
- [77] L. Zhou, Q. Yan, A. Shinde, D. Guevarra, P. F. Newhouse, N. Becerra-Stasiewicz, S. M. Chatman, J. A. Haber, J. B. Neaton, J. M. Gregoire, High Throughput Discovery of Solar Fuels Photoanodes in the CuO-V₂O₅ System, *Advanced Energy Materials* 5 (2015) n/a.
- [78] G. Liu, C. Liu, A. J. Bard, Rapid Synthesis and Screening of Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y} Photocatalysts by Scanning Electrochemical Microscopy, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 20997.
- [79] Y.-C. Weng, H. Chang, Screening and characterization for the optimization of CdS-based photocatalysts, *RSC Adv.* 6 (2016) 41376.
- [80] Y.-C. Weng, Y.-D. Chou, C.-J. Chang, C.-C. Chan, K.-Y. Chen, Y.-F. Su, Screening of ZnS-based photocatalysts by scanning electrochemical microscopy and characterization of potential photocatalysts, *Electrochim. Acta* 125 (2014) 354.
- [81] Y.-C. Weng, Y.-D. Chou, Discovery and optimization of Zn_{0.3}Cd_{0.7}S-based photocatalysts by scanning electrochemical microscopy and characterization of potential photocatalysts, *Electrochim. Acta* 153 (2015) 416.
- [82] M. Z. Pesenson, S. K. Suram, J. M. Gregoire, Statistical Analysis and Interpolation of Compositional Data in Materials Science, *ACS Comb. Sci.* 17 (2015) 130.
- [83] S. K. Suram, J. A. Haber, J. Jin, J. M. Gregoire, Generating Information-Rich High-Throughput Experimental Materials Genomes using Functional Clustering via Multitree Genetic Programming and Information Theory, *ACS Comb. Sci.* 17 (2015) 224.
- [84] A. Duret, M. Grätzel, Visible Light-Induced Water Oxidation on Mesoscopic α -Fe₂O₃ Films Made by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17184.
- [85] S. K. Suram, Y. Xue, J. Bai, R. Le Bras, B. Rappazzo, R. Bernstein, J. Bjorck, L. Zhou, R. B. van Dover, C. P. Gomes, J. M. Gregoire, Automated Phase Mapping with AgileFD and its Application to Light Absorber Discovery in the V-Mn-Nb Oxide System, *ACS Comb. Sci.* 19 (2017) 37.
- [86] Y.-S. Hu, A. Kleiman-Shwarscstein, A. J. Forman, D. Hazen, J.-N. Park, E. W. McFarland, Pt-Doped α -Fe₂O₃ Thin Films Active for Photoelectrochemical Water Splitting, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3803.

- [87] J. J. Hanak, The “multiple-sample concept” in materials research: Synthesis, compositional analysis and testing of entire multicomponent systems, *J. Mater. Sci.* 5 (1970) 964.
- [88] T. H. Muster, A. Trinchi, T. A. Markley, D. Lau, P. Martin, A. Bradbury, A. Bendavid, S. Dligatch, A review of high throughput and combinatorial electrochemistry, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9679.
- [89] W. F. Maier, K. Stoewe, S. Sieg, Combinatorial and high-throughput materials science, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 6016.
- [90] S. Guerin, B. E. Hayden, Physical vapor deposition method for the high-throughput synthesis of solid-state material libraries, *J. Comb. Chem.* 8 (2006) 66.
- [91] T. F. Jaramillo, A. Ivanovskaya, E. W. McFarland, High-Throughput Screening System for Catalytic Hydrogen-Producing Materials, *J. Comb. Chem.* 4 (2002) 17.
- [92] A. Rar, J. J. Frafjord, J. D. Fowlkes, E. D. Specht, P. D. Rack, M. L. Santella, H. Bei, E. P. George, G. M. Pharr, PVD synthesis and high-throughput property characterization of Ni-Fe-Cr alloy libraries, *Meas. Sci. Technol.* 16 (2005) 46.
- [93] D. Schaefer, C. Mardare, A. Savan, M. D. Sanchez, B. Mei, W. Xia, M. Muhler, A. Ludwig, W. Schuhmann, High-Throughput Characterization of Pt Supported on Thin Film Oxide Material Libraries Applied in the Oxygen Reduction Reaction, *Anal. Chem.* 83 (2011) 1916.
- [94] S. O. Klemm, S. E. Pust, A. W. Hassel, J. Huepkes, K. J. J. Mayrhofer, Electrochemical texturing of Al-doped ZnO thin films for photovoltaic applications, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 283.
- [95] K. L. Hardee, A. J. Bard, Semiconductor electrodes. V. The application of chemically vapor deposited iron oxide films to photosensitized electrolysis, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 1024.
- [96] A. Lesch, F. Cortes-Salazar, V. C. Bassetto, V. Amstutz, H. H. Girault, Inkjet printing meets electrochemical energy conversion, *Chimia* 69 (2015) 284.
- [97] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, A combinatorial approach to the discovery and optimization of luminescent materials, *Nature* 389 (1997) 944.
- [98] E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, A rare-earth phosphor containing one-dimensional chains identified through combinatorial methods, *Science* 279 (1998) 837.
- [99] S. Guerin, B. E. Hayden, C. E. Lee, C. Mormiche, A. E. Russell, High-Throughput Synthesis and Screening of Ternary Metal Alloys for Electrocatalysis, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 14355.
- [100] T. Arai, Y. Konishi, Y. Iwasaki, H. Sugihara, K. Sayama, High-throughput screening using porous photoelectrode for the development of visible-light-responsive semiconductors, *J. Comb. Chem.* 9 (2007) 574.
- [101] A. S. E. Reddington, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, Combinatorial Electrochemistry: A Highly Parallel, Optical

- Screening Method for Discovery of Better Electrocatalysts, *Science* 280 (1998) 1735.
- [102] B. Gurau, R. Viswanathan, R. Liu, T. J. Lafrenz, K. L. Ley, E. S. Smotkin, E. Reddington, A. Sapienza, B. C. Chan, T. E. Mallouk, S. Sarangapani, Structural and Electrochemical Characterization of Binary, Ternary, and Quaternary Platinum Alloy Catalysts for Methanol Electro-oxidation, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9997.
- [103] H. Fenniri, *Combinatorial Chemistry: A practical approach*, Oxford University Press, 2000.
- [104] I. Bardenhagen, Diploma thesis, Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg, **2011**.
- [105] D. Kimmich, Masterarbeit, **2013**.
- [106] S. D. Hoath, W.-K. Hsiao, S. Jung, G. D. Martin, I. M. Hutchings, N. F. Morrison, O. G. Harlen, Drop speeds from drop-on-demand ink-jet print heads, *J. Imaging Sci. Technol.* 57 (2013) 010503/1.
- [107] L. F. Deravi, A. E. Gerdon, D. E. Cliffel, D. W. Wright, Output analysis of materials ink-jet printer, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 113114/1.
- [108] H. Dong, W. W. Carr, J. F. Morris, An experimental study of drop-on-demand drop formation, *Phys. Fluids* 18 (2006) 072102/1.
- [109] G. M. Paul A. Tipler, *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, Springer Spektrum, 2014.
- [110] K. Takanabe, K. Domen, Toward visible light response: overall water splitting using heterogeneous photocatalysts, *Green* 1 (2011) 313.
- [111] M. García-Mota, A. Vojvodic, H. Metiu, I. C. Man, H.-Y. Su, J. Rossmeisl, J. K. Norskov, Tailoring the Activity for Oxygen Evolution Electrocatalysis on Rutile TiO₂(110) by Transition-Metal Substitution, *ChemCatChem* 3 (2011) 1607.
- [112] H. Gerischer, Electrochemical behavior of semiconductors under illumination, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 1174.
- [113] L. J. Minggu, W. R. W. Daud, M. B. Kassim, An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 5233.
- [114] J. Sun, D. K. Zhong, D. R. Gamelin, Composite photoanodes for photoelectrochemical solar water splitting, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1252.
- [115] Y. Xu, M. A. A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *Am. Mineral.* 85 (2000) 543.
- [116] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao, Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503.
- [117] R. Memming, *Semiconductor electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], 2002.
- [118] T. W. Hamann, N. S. Lewis, Control of the Stability, Electron-Transfer Kinetics, and pH-Dependent Energetics of Si/H₂O Interfaces through Methyl Termination of Si(111) Surfaces, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22291.

- [119] A. J. Bard, A. B. Bocarsly, F. R. F. Fan, E. G. Walton, M. S. Wrighton, The concept of Fermi level pinning at semiconductor/liquid junctions. Consequences for energy conversion efficiency and selection of useful solution redox couples in solar devices, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3671.
- [120] A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W.-N. Su, B.-J. Hwang, Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges, *Nanoscale Horizons* 1 (2016) 243.
- [121] R. Dillert, D. H. Taffa, M. Wark, T. Bredow, D. W. Bahnemann, Research Update: Photoelectrochemical water splitting and photocatalytic hydrogen production using ferrites (MFe_2O_4) under visible light irradiation, *APL Materials* 3 (2015) 104001/1.
- [122] R. Dom, A. S. Chary, R. Subasri, N. Y. Hebalkar, P. H. Borse, Solar hydrogen generation from spinel $ZnFe_2O_4$ photocatalyst: effect of synthesis methods, *Int. J. Energy Res.* 39 (2015) 1378.
- [123] A. J. Nozik, Photoelectrochemistry: applications to solar energy conversion, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 29 (1978) 189.
- [124] A. J. Bard, R. Memming, B. Miller, Terminology in Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemical Energy Conversion, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 569.
- [125] W. Shockley, W. T. Read, Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons, *Phys. Rev.* 87 (1952) 835.
- [126] M. Barroso, C. A. Mesa, S. R. Pendlebury, A. J. Cowan, T. Hisatomi, K. Sivula, M. Gratzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, Dynamics of photogenerated holes in surface modified α - Fe_2O_3 photoanodes for solar water splitting, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 109 (2012) 15640.
- [127] F. Le Formal, S. R. Pendlebury, M. Cornuz, S. D. Tilley, M. Gratzel, J. R. Durrant, Back Electron-Hole Recombination in Hematite Photoanodes for Water Splitting, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 2564.
- [128] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, T. Hamann, J. Bisquert, Water Oxidation at Hematite Photoelectrodes: The Role of Surface States, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 4294.
- [129] M. Barroso, S. R. Pendlebury, A. J. Cowan, J. R. Durrant, Charge carrier trapping, recombination and transfer in hematite (α - Fe_2O_3) water splitting photoanodes, *Chemical Science* 4 (2013) 2724.
- [130] J. E. B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, *Discuss. Faraday Soc.* No. 1 (1947) 11.
- [131] T. Lopes, L. Andrade, F. Le Formal, M. Gratzel, K. Sivula, A. Mendes, Hematite photoelectrodes for water splitting: evaluation of the role of film thickness by impedance spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 16515.
- [132] L. M. Peter, Energetics and kinetics of light-driven oxygen evolution at semiconductor electrodes: the example of hematite, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 315.

- [133] H. Ellis, I. Schmidt, A. Hagfeldt, G. Wittstock, G. Boschloo, Influence of Dye Architecture of Triphenylamine Based Organic Dyes on the Kinetics in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 21775.
- [134] D. Vanmaekelbergh, W. P. Gomes, F. Cardon, A quantitative analysis of photoinduced capacitance peaks in the impedance of the n-gallium arsenide electrode, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 891.
- [135] Z. Hens, W. P. Gomes, Electrochemical impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: the recombination resistance revisited, *J. Electroanal. Chem.* 437 (1997) 77.
- [136] C. Y. Cummings, F. Marken, L. M. Peter, K. G. Ubul Wijayantha, A. A. Tahir, New insights into water splitting at mesoporous α -Fe₂O₃ films: A study by modulated transmittance and impedance spectroscopies, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 1228.
- [137] H. Cachet, E. M. M. Sutter, Kinetics of Water Oxidation at TiO₂ Nanotube Arrays at Different pH Domains Investigated by Electrochemical and Light-Modulated Impedance Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 25548.
- [138] D. Klotz, D. S. Ellis, H. Dotan, A. Rothschild, Empirical in operando analysis of the charge carrier dynamics in hematite photoanodes by PEIS, IMPS and IMVS, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 23438.
- [139] S. Hejazi, N. T. Nguyen, A. Mazare, P. Schmuki, Aminated TiO₂ nanotube as a photoelectrochemical water splitting photoanode, *arXiv.org, e-Print Archive, Condensed Matter* (2017) 1.
- [140] S. Chen, Q. Zeng, J. Bai, J. Li, L. Li, L. Xia, B. Zhou, Preparation of hematite with an ultrathin iron titanate layer via an in situ reaction and its stable, long-lived, and excellent photoelectrochemical performance, *Appl. Catal., B* 218 (2017) 690.
- [141] Gurudayal, L. M. Peter, L. H. Wong, F. F. Abdi, Revealing the Influence of Doping and Surface Treatment on the Surface Carrier Dynamics in Hematite Nanorod Photoanodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 41265.
- [142] U. M. Tefashe, G. Wittstock, Quantitative characterization of shear force regulation for scanning electrochemical microscopy, *C. R. Chim.* 16 (2013) 7.
- [143] I. Schmidt, I. Plettenberg, D. Kimmich, H. Ellis, J. Witt, C. Dosche, G. Wittstock, Spatially Resolved Analysis of Screen Printed Photoanodes of Dye-Sensitized Solar Cells by Scanning Electrochemical Microscopy, *Electrochim. Acta* (2016) 735.
- [144] G. Wittstock, M. Burchardt, S. E. Pust, Y. Shen, C. Zhao, Scanning Electrochemical Microscopy for Direct Imaging of Reaction Rates, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1584.
- [145] G. Wittstock, H. Emons, T. H. Ridgway, E. A. Blubaugh, W. R. Heineman, Development and experimental evaluation of a simple system for scanning electrochemical microscopy, *Anal. Chim. Acta* 298 (1994) 285.
- [146] B. Bozic, E. Figgemeier, Scanning electrochemical microscopy under illumination: an elegant tool to directly determine the mobility of charge carriers within dye-sensitized nanostructured semiconductors, *Chem. Commun.* (2006) 2268.

- [147] R. F. G. Gardner, R. L. Moss, D. W. Tanner, The electrical properties of alpha ferric oxide containing magnesium, *Br. J. Appl. Phys.* 17 (1966) 55.
- [148] K. Sivula, F. Le Formal, M. Graetzel, Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes, *ChemSusChem* 4 (2011) 432.
- [149] S. Bassi Prince, Gurudayal, H. Wong Lydia, J. Barber, Iron based photoanodes for solar fuel production, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 11834.
- [150] I. Cesar, A. Kay, J. A. Gonzalez Martinez, M. Graetzel, Translucent Thin Film Fe₂O₃ Photoanodes for Efficient Water Splitting by Sunlight: Nanostructure-Directing Effect of Si-Doping, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 4582.
- [151] P. Zhang, A. Kleiman-Shwarsstein, Y.-S. Hu, J. Lefton, S. Sharma, A. J. Forman, E. McFarland, Oriented Ti doped hematite thin film as active photoanodes synthesized by facile APCVD, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1020.
- [152] D. K. Zhong, M. Cornuz, K. Sivula, M. Gratzel, D. R. Gamelin, Photo-assisted electrodeposition of cobalt-phosphate (Co-Pi) catalyst on hematite photoanodes for solar water oxidation, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1759.
- [153] L. Steier, I. Herraiz-Cardona, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, S. D. Tilley, M. Graetzel, Understanding the Role of Underlayers and Overlayers in Thin Film Hematite Photoanodes, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 7681.
- [154] G. M. Carroll, D. K. Zhong, D. R. Gamelin, Mechanistic insights into solar water oxidation by cobalt-phosphate-modified α -Fe₂O₃ photoanodes, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 577.
- [155] Y. Kim Jae, G. Magesh, H. Youn Duck, J.-W. Jang, J. Kubota, K. Domen, S. Lee Jae, Single-crystalline, wormlike hematite photoanodes for efficient solar water splitting, *Sci Rep* 3 (2013) 2681.
- [156] S. C. Warren, K. Voitchovsky, H. Dotan, C. M. Leroy, M. Cornuz, F. Stellacci, C. Hebert, A. Rothschild, M. Graetzel, Identifying champion nanostructures for solar water-splitting, *Nat. Mater.* 12 (2013) 842.
- [157] A. B. Murphy, P. R. F. Barnes, L. K. Randeniya, I. C. Plumb, I. E. Grey, M. D. Horne, J. A. Glasscock, Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 1999.
- [158] V. R. Satsangi, S. Dass, R. Shrivastav, John Wiley & Sons (Asia) Pte. Ltd., **2009**, pp. 349.
- [159] S. Cai, D. Jiang, J. Zhang, R. Tong, S. Jin, A. Fujishima, Semiconductive properties and photoelectrochemistry of iron oxide electrodes - IX. Photoresponses of sintered zinc-doped oxide electrode, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 425.
- [160] Y. Matsumoto, M. Omae, I. Watanabe, E. Sato, Photoelectrochemical properties of the zinc-titanium-iron spinel oxides, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 711.
- [161] S. Mohanty, J. Ghose, Studies on some α -iron sesquioxide photoelectrodes, *J. Phys. Chem. Solids* 53 (1992) 81.
- [162] W. B. Ingler, Jr., S. U. M. Khan, Photoresponse of spray pyrolytically synthesized copper-doped p-Fe₂O₃ thin film electrodes in water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 821.

- [163] F. Boudoire, R. Toth, J. Heier, A. Braun, E. C. Constable, Photonic light trapping in self-organized all-oxide microspheroids impacts photoelectrochemical water splitting, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2680.
- [164] H. Dotan, O. Kfir, E. Sharlin, O. Blank, M. Gross, I. Dumchin, G. Ankonina, A. Rothschild, Resonant light trapping in ultrathin films for water splitting, *Nat. Mater.* 12 (2013) 158.
- [165] Dimatix Materials Printer DMP-2800 Series User Manual, 2008.
- [166] S. Peulon, H. Antony, L. Legrand, A. Chausse, Thin layers of iron corrosion products electrochemically deposited on inert substrates: synthesis and behaviour, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2891.
- [167] C. Nunes Kirchner, K. H. Hallmeier, R. Szargan, T. Raschke, C. Radehaus, G. Wittstock, Evaluation of Thin Film Titanium Nitride Electrodes for Electroanalytical Applications, *Electroanalysis* 19 (2007) 1023.
- [168] D. Kimmich, D. H. Taffa, C. Dosche, M. Wark, G. Wittstock, Photoactivity and scattering behavior of anodically and cathodically deposited hematite photoanodes – a comparison by scanning photoelectrochemical microscopy, *Electrochim. Acta* 202 (2016) 224.
- [169] G. Wittstock, T. Asmus, T. Wilhelm, Investigation of ion-bombarded conducting polymer films by scanning electrochemical microscopy (SECM), *Fresenius J. Anal. Chem.* 367 (2000) 346.
- [170] <http://harrisgeospatial.com/docs/sfit.html> (last visit, May 18, 2017).
- [171] www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=6838&pn=FG105UCA (last visit 04.09.2017).
- [172] A. Lesch, B. Vaske, F. Meiners, D. Momotenko, F. Cortes-Salazar, H. H. Girault, G. Wittstock, Parallel Imaging and Template-Free Patterning of Self-Assembled Monolayers with Soft Linear Microelectrode Arrays, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 10413.
- [173] A. Kleiman-Shwarscstein, Y.-S. Hu, A. J. Forman, G. D. Stucky, E. W. McFarland, Electrodeposition of α -Fe₂O₃ Doped with Mo or Cr as Photoanodes for Photocatalytic Water Splitting, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 15900.
- [174] R. L. Spray, K.-S. Choi, Photoactivity of Transparent Nanocrystalline Fe₂O₃ Electrodes Prepared via Anodic Electrodeposition, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3701.
- [175] R. S. Schrebler, L. Ballesteros, A. Burgos, E. C. Munoz, P. Grez, D. Leinen, F. Martin, J. Ramon Ramos-Barrado, E. A. Dalchiele, Electrodeposited Nanostructured α -Fe₂O₃ Photoanodes for Solar Water Splitting - Effect of Surface Co-Modification on Photoelectrochemical Performance, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) D500.
- [176] D. L. A. De Faria, S. V. Silva, M. T. De Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 873.
- [177] I. Herrmann-Geppert, P. Bogdanoff, J. Radnik, S. Fengler, T. Dittrich, S. Fiechter, Surface aspects of sol-gel derived hematite films for the photoelectrochemical oxidation of water, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 1389.

- [178] D. H. Taffa, I. Hamm, C. Dunkel, I. Sinev, D. W. Bahnemann, M. Wark, Electrochemical deposition of Fe₂O₃ in the presence of organic additives: A route to enhanced photoactivity, *RSC Adv.* 5 (2015) 103512.
- [179] D. Bersani, P. P. Lottici, A. Montenero, Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses, *J. Raman Spectrosc.* 30 (1999) 355.
- [180] W. E. Morgan, J. R. Van Wazer, Binding energy shifts in the x-ray photoelectron spectra of a series of related Group IVa compounds, *The Journal of Physical Chemistry* 77 (1973) 964.
- [181] T. Fujii, F. M. F. de Groot, G. A. Sawatzky, F. C. Voogt, T. Hibma, K. Okada, In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO₂-assisted molecular-beam epitaxy, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 59 (1999) 3195.
- [182] W. Temesghen, P. Sherwood, Analytical utility of valence band X-ray photoelectron spectroscopy of iron and its oxides, with spectral interpretation by cluster and band structure calculations, *Anal. Bioanal. Chem.* 373 (2002) 601.
- [183] N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1521.
- [184] M. A. Malik, P. J. Kulesza, R. Wlodarczyk, G. Wittstock, R. Szargan, H. Bala, Z. Galus, Formation of ultra-thin prussian blue layer on carbon steel that promotes adherence of hybrid polypyrrole based protective coating, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 403.
- [185] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1564.
- [186] L. A. Marusak, R. Messier, W. B. White, Optical absorption spectrum of hematite from near-IR to UV, *J. Phys. Chem. Solids* 41 (1980) 981.
- [187] D. M. Sherman, T. D. Waite, Electronic spectra of iron(III) oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV, *Am. Mineral.* 70 (1985) 1262.
- [188] H. C. Hottel, A. F. Sarofim, W. H. Dalzell, I. A. Vasalos, Optical properties of coatings. Effect of pigment concentration, *AIAA Journal* 9 (1971) 1895.
- [189] I. G. Yu, Y. J. Kim, H. J. Kim, C. Lee, W. I. Lee, Size-dependent light-scattering effects of nanoporous TiO₂ spheres in dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 532.
- [190] J. S. Foresi, P. R. Villeneuve, J. Ferrera, E. R. Thoen, G. Steinmeyer, S. Fan, J. D. Joannopoulos, L. C. Kimerling, H. I. Smith, E. P. Ippen, Photonic-bandgap microcavities in optical waveguides, *Nature* 390 (1997) 143.
- [191] U. Gruening, V. Lehmann, C. M. Engelhardt, Two-dimensional infrared photonic band gap structure based on porous silicon, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3254.
- [192] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, Preparation of photonic crystals made of air spheres in Titania, *Science* 281 (1998) 802.
- [193] Y. Matsumoto, Energy Positions of Oxide Semiconductors and Photocatalysis with Iron Complex Oxides, *J. Solid State Chem.* 126 (1996) 227.

- [194] K. J. McDonald, K.-S. Choi, Synthesis and Photoelectrochemical Properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ Composite Photoanodes for Use in Solar Water Oxidation, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4863.
- [195] J. Yao, X. Li, Y. Li, S. Le, Density Functional Theory Investigations on the Structure and Electronic Properties of Normal Spinel ZnFe_2O_4 , *Integrated Ferroelectrics* 145 (2013) 17.
- [196] J.-E. Jorgensen, L. Mosegaard, L. E. Thomsen, T. R. Jensen, J. C. Hanson, Formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles and vacancy ordering: An in situ X-ray powder diffraction study, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 180.
- [197] J. M. Yang, F. S. Yen, Evolution of intermediate phases in the synthesis of zinc ferrite nanopowders prepared by the tartrate precursor method, *J. Alloys Compd.* 450 (2008) 387.
- [198] L. Mandrile, A. M. Giovannozzi, F. Pennechi, A. Saverino, C. Lobascio, A. M. Rossi, Direct detection and quantification of molecular surface contaminants by infrared and Raman spectroscopy, *Anal. Methods* 7 (2015) 2813.
- [199] A. W. C. Lin, N. R. Armstrong, T. Kuwana, X-ray photoelectron/Auger electron spectroscopic studies of tin and indium metal foils and oxides, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1228.
- [200] M. Wen, Q. Li, Y. Li, Magnetic, electronic and structural properties of $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 153 (2006) 65.
- [201] L. S. Dake, D. R. Baer, J. M. Zachara, Auger parameter measurements of zinc compounds relevant to zinc transport in the environment, *SIA, Surf. Interface Anal.* 14 (1989) 71.
- [202] J. Y. Kim, D. H. Youn, J. H. Kim, H. G. Kim, J. S. Lee, Nanostructure-Preserved Hematite Thin Film for Efficient Solar Water Splitting, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 14123.
- [203] A. G. Hufnagel, K. Peters, A. Müller, C. Scheu, D. Fattakhova-Rohlfing, T. Bein, Zinc Ferrite Photoanode Nanomorphologies with Favorable Kinetics for Water-Splitting, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 4435.
- [204] A. Tahir, H. Burch, K. Wijayantha, B. Pollet, A new route to control texture of materials: Nanostructured ZnFe_2O_4 photoelectrodes, 2013.
- [205] D. Peeters, D. H. Taffa, M. M. Kerrigan, A. Ney, N. Jöns, D. Rogalla, S. Cwik, H.-W. Becker, M. Grafen, A. Ostendorf, C. H. Winter, S. Chakraborty, M. Wark, A. Devi, Photoactive Zinc Ferrites Fabricated via Conventional CVD Approach, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (2017) 2917.
- [206] J. P. Dhal, B. G. Mishra, G. Hota, Hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity of ternary $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposite through cascade electron transfer, *RSC Adv.* 5 (2015) 58072.
- [207] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature* 414 (2001) 338.
- [208] F. Cortes-Salazar, D. Momotenko, A. Lesch, G. Wittstock, H. H. Girault, Soft Microelectrode Linear Array for Scanning Electrochemical Microscopy, *Anal. Chem.* 82 (2010) 10037.

12 Lebenslauf

■ Persönliche Daten

Name: Daniel Kimmich
Geburtstag/-ort: 18.06.1986 in Achim

■ Akademischer Werdegang

Seit 2015 Studiengang Strukturierte Promotion: Interface Science
Seit 2013 Doktorand am Institut für Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
2013 – 2016 *System-Integration-erneuerbarer-Energie-Stipendiat*
2010 – 2013 Masterstudium der Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
2006 – 2010 Bachelorstudium der Chemie an der Universität Bremen

■ Schulbildung

2003 – 2006 Sekundarstufe II am Gymnasium Vegesack
Abschluss Abitur

■ **Weiterbildung:**

Summerschool Serie zu “High Throughput Experimentation” von Process Net:

Jena 15.-16.09.2013	Module I: High throughput experimentation in polymer science
Saarbrücken 18.-20.3.2014	Module II: Fundamentals of Combinatorial chemistry
Heidelberg 30.9.-1.10.2014	Module III: Analytics and Industrial Applications
Bochum 08. -09.09.2015	Module IV: Inorganic functional materials

■ Eigene Publikationen

Konferenzbeiträge:

Poster:

- Daniel Kimmich, Carsten Dosche, Gunther Wittstock, Photoelectrochemical screening of water splitting catalysts, Electrochemistry 2014, Mainz 22.-24.9.2014
- Daniel Kimmich, Carsten Dosche, Gunther Wittstock, Photoelectrochemical screening of water splitting catalysts, WSIRE 2014, Delmenhorst 08.-10.10.2014
- Daniel Kimmich, Carsten Dosche, Gunther Wittstock, Photoelectrochemical screening of water splitting catalysts, 17th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry ” Saint Malo, Frankreich 31.05-03.06.2015
- Daniel Kimmich, Carsten Dosche, Gunther Wittstock, Photoelectrochemical screening of water splitting catalysts, Echems 2015, Bad Zwischenahn 15.-18.06.2015

Vorträge:

- Daniel Kimmich, Carsten Dosche, Gunther Wittstock, Photoelectrochemical screening of water splitting catalysts, WSIRE 2013, Delmenhorst 11.-13.12.2013
- Daniel Kimmich, Carsten Dosche, Gunther Wittstock, Photoelectrochemical screening of water splitting catalysts, Bunsentagung 2015 Bochum 14.-16.05.2015
- Daniel Kimmich, Carsten Dosche, Gunther Wittstock, Photoelectrochemical screening of water splitting catalysts, WSIRE 2015, Delmenhorst 04.-6.11.2015
- Daniel Kimmich, Carsten Dosche, Gunther Wittstock, Photoelectrochemical screening of water splitting catalysts, AGEF-Symposium “Wasserelektrolyse” Jülich, 25.11.2015
- Daniel Kimmich, Dereje Taffa, Carsten Dosche, Michael Wark, Gunther Wittstock, Photoelectrochemical screening of water splitting catalysts, ISE Topical Meeting Oxygen Electrocatalysis in Chemical Energy Conversion and Storage Technologies. Gwangju, Südkorea, 08.-11.03.2016

Veröffentlichungen:

- D. Kimmich, D. H. Taffa, C. Dosche, M. Wark, G. Wittstock, Photoactivity and scattering behavior of anodically and cathodically deposited hematite photoanodes – a comparison by scanning photoelectrochemical microscopy, *Electrochim. Acta* 202 (2016) 224.
- I. Schmidt, I. Plettenberg, D. Kimmich, H. Ellis, J. Witt, C. Dosche, G. Wittstock, Spatially Resolved Analysis of Screen Printed Photoanodes of Dye-Sensitized Solar Cells by Scanning Electrochemical Microscopy, *Electrochim. Acta* (2016) 735.
- D. Kimmich, D. H. Taffa, C. Dosche, M. Wark, G. Wittstock, Combinatorial screening of photoanode materials - Uniform platform for compositional arrays and macroscopic electrodes, *Electrochim. Acta* 259 (2018) 204.

■ Stipendien und Auszeichnungen:

Posterpreis Echems 2015: 1. Platz

Tagungsstipendium: AGEF für ISE Topical Meeting “Oxygen Electrocatalysis in Chemical Energy Conversion and Storage Technologies”. Gwangju, Südkorea, 08.-11.03.2016

Tagungsstipendium von der GDCh für Photoelectrochemical screening of water splitting catalysts, Daniel Kimmich, *Electrochemistry* 2014, Mainz 22. -24.9.2014
Mainz ISE Topical Meeting “Oxygen Electrocatalysis in Chemical Energy Conversion and Storage Technologies”. Gwangju, Südkorea, 08.-11.03.2016

■ Lehre:

2013 Betreuer des Praktikumsversuchs Enzymkinetik, BSc Chemie

2013 Betreuung des Praktikums Biosensoren, MSc Chemie

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst habe und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe. Während der Arbeit sind die unter Publikationen genannten Veröffentlichungen erschienen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze an einer anderen Universität zur Begutachtung vorgelegen.

Daniel Kimmich

Oldenburg, den 22.12.2017