

# Forschung, Wissenschaft

## Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie II. Experimente zu diesem Thema \*

Gion Calzaferri

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

### Abstract

Experiments carried out by the author and his group during the last three years are described. Since the combination of thermochemical and photochemical reactions can lead to a higher efficiency than photochemical reactions alone, I explain the principle of thermochemically charging an accumulator. Finding selective electrodes is not only important for photogalvanic cells as e.g. the iodine/iron system. We have found that the silver/silverchloride/chlorine system also works only due to selective electrodes. Silverchloride undergoes a photoredox reaction which leads to a very good storage capacity:  $\text{Ag, AgCl} \mid \text{HCl (1 m)} \mid \text{Cl}^-$ ,  $\frac{1}{2} \text{Cl}_2$ ,  $E^\circ$  1.14 Volt. After irradiation of a silvercation exchanged zeolite in a 0.2 m NaCl, 0.05 m HCl electrolyte, we have measured short circuit potentials of 1.1 Volt and currents of e.g. 0.1 mA/cm<sup>2</sup> at 700 mV between a carbon and a silver electrode. In another experiment we found that methylviologene in a deoxygenated solution of a citric acid buffer can be reduced by irradiating with a mercury or xenon high pressure lamp through a pyrex filter without adding any other component. Heterogeneous photoredox systems, in which the photosensitive part is a semiconductor, seem to be among the most promising systems for converting solar energy into chemical energy. We have studied photochemical properties of vacuum deposited films of sintered and doped iron(III) oxide. From the wavelength dependence of the photopotentials we know that photoactivity of the electrochemical cell starts at the same wavelength (600–650 nm) as the absorption of light and the photoconductivity of vacuum deposited films. Open circuit potentials of about 400 mV have been observed with the visible radiation from a 150 Watt xenon lamp. Another interesting question is whether  $d-\pi^*$  transitions which occur along a well defined intramolecular axis may be used in order to achieve an organized charge redistribution under irradiation. Therefore, we have analyzed  $d-\pi^*$  transitions of this type and give first results obtained by measuring photocurrents of surface modified tin dioxide.

### 1. Einleitung

Die Verwendungsmöglichkeiten von Sonnenenergie sind in den letzten Jahren viel diskutiert worden. Abgesehen von den verhältnismässig kleinen Beiträgen an Gezeiten-, geothermischer und Kern-Energie, ist die Sonne der einzige Energielieferant für unseren Planeten. Die Frage ist also, ob und wie wir die einfallende Leistung in vermehrtem Umfang ausnützen können.

Nach einer Phase der Ablehnung, die vor allem auf dem Argument der zu geringen Leistungsdichte, der sehr niedrigen Preise heute verfügbarer Energieträger und wohl auch auf etwas Phantasielosigkeit beruhte, beginnt sich immer mehr die Einsicht durchzusetzen, dass vermehrte Nutzung der Sonnenenergie zu sinnvollen Technologien führen kann. Wenn wir bedenken, dass ein guter Teil unseres Energieverbrauchs dezentralisiert erfolgt, dass die Photosynthese die ganze Nahrungsmittelkette aufrecht erhält und dass auch unsere fossilen Energievorräte aus dieser Quelle stammen, dass Klima und Beleuchtung der Erde durch die einfallende Sonnenstrahlung bestimmt sind, die übrigens auch unsere Wasserkraftwerke antreibt, so ist offensichtlich, dass der Einwand der zu geringen Leistungsdichte gegen die Nutzbarkeit dieser Strahlungsenergie global betrachtet nicht richtig sein kann. Voraussetzung für eine vermehrte Nutzung in grossem Massstab sind allerdings je nach Klima technisch hoch bis sehr hoch entwickelte Systeme, sowohl für die Umwandlung als auch für die Speicherung der einfallenden Leistung. In Abb. 1 ist ein Vergleich zwischen dem Weltleistungs-

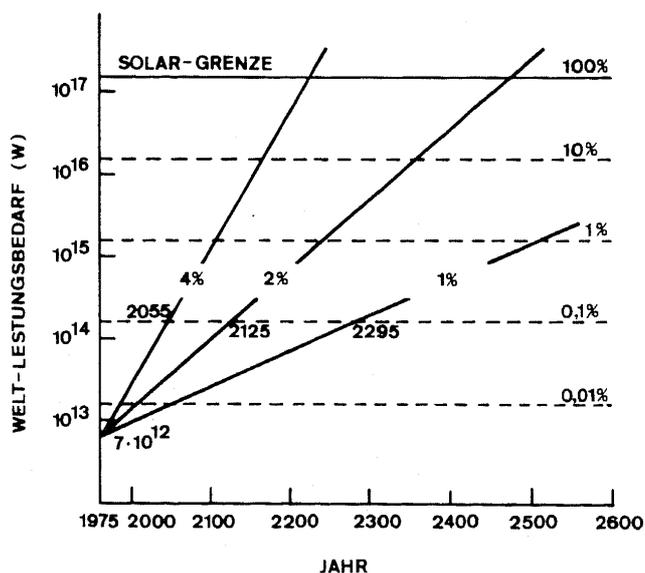


Abb. 1: Vergleich zwischen dem Weltleistungsbedarf in Watt und der Solargrenze bei 1-, 2- und 4% igem Wachstum.

\* Zusammenfassung des gleichlautenden Vortrags vor der Berner Chemischen Gesellschaft, 4. Februar 1981. Teil I: *Chimia* 32 (1978) 241.

bedarf in Watt und der Leistung mit der die Sonnenstrahlung auf die Erdatmosphäre auftrifft (Solar-Grenze) als Funktion der Jahreszahl dargestellt [1]. Noch liegt der Weltleistungsbedarf um mehr als vier Zehnerpotenzen unter der Solar-Grenze. Er hat aber beinahe die in der Photosynthese umgewandelte Sonnenstrahlung erreicht.

Bei 4%igem exponentiellem Wachstum wird bereits Mitte des nächsten Jahrhunderts die  $10^6$ -Grenze überschritten. Es gibt Befürchtungen von Klimafachleuten, dass in diesem Bereich die verursachte Wärmeverschmutzung zu so schwerer Klimabeeinflussung führen könnte, dass wir vielleicht besser das Experiment, in dieses Gebiet vorzustossen, gar nicht erst machen. Gleichgültig, wo genau die Grenze für eine tragbare Wärmeverschmutzung anzusetzen ist, erinnert diese Überlegung daran, dass unser Planet von endlicher Grösse ist, und dass dadurch dem technischen Spielraum unserer Möglichkeiten gewisse Randbedingungen auferlegt sind. Dieser Spielraum wird in bezug auf den Energieverbrauch wesentlich grösser, wenn es gelingt, viel bessere Technologien für die Nutzung der konventionellen Energieträger und für die Nutzung der Sonnenenergie zu entwickeln. Was uns heute für die Nutzung der Sonnenenergie vor allem fehlt, sind genügend gute Speichersysteme. Hier handelt es sich um ein altes Problem der Menschheit, dem man als Kind vielleicht zum ersten Mal bei der Geschichte der sieben fetten und der sieben mageren Jahren begegnet. – Gute Energiespeicher sind chemische Verbindungen wie Holz, Kohle, Erdöl, Erdgas, Methanol, Ammoniak, Wasserstoff usw. [2, 3]. Diese Verbindungen setzen beim Verbrennen mit Sauerstoff in einer Flamme, oder viel besser in einer Brennstoffzelle [4, 5], ihre Energie frei, die dann für Arbeitsleistung oder für Heizzwecke genutzt werden kann. Eine andere Form der chemischen Energiespeicherung findet in Akkumulatoren statt. Der Vorteil der Akkumulatoren liegt in ihrer hohen technologischen Reife in bezug auf den Ladevorgang. Dieser Vorteil muss durch den Nachteil verhältnismässig geringer Energiedichte bezahlt werden [6, 7]. Abgesehen von der Photosynthese, die ohne unser Zutun im Laufe der Jahrtausende riesige Lager an fossilen Brennstoffen bereitgestellt hat, gibt es heute erst eine Art der chemischen Speicherung von Lichtenergie, die für viele nützliche Kleinanwendungen bereits in grosser Zahl eingesetzt wird, nämlich den Bleiakкумуляtor in Kombination mit Siliziumzellen als Stromgeneratoren. Dieses System ist technologisch so hoch entwickelt, dass weitere Forschung vor allem der Senkung von Fertigungs- und Materialkosten sowie der Vergrösserung der Speicherdichte dienen kann [8, 9]. Bleiakumulatoren werden für etwas grössere Anwendungen bald durch Natrium/Schwefel-Batterien ersetzt. Da die Erdkruste zu etwa 25% aus Silizium besteht und weil sowohl Natrium als auch Schwefel weitverbreitete Elemente sind, ist auch bei umfangreichem Einsatz von

Siliziumzellen und Natrium/Schwefel-Batterien mit keinen Rohstoffbeschaffungsproblemen zu rechnen. In Abb. 2 ist die Montage eines Kollektors aus Siliziumzellen auf dem Maiensäss unserer Familie auf 1700 m ü.M. in Brigels (GR) abgebildet.



Abb. 2: Montage eines Kollektors mit  $\frac{1}{3}$  m<sup>2</sup> Siliziumzellen, 16,1 V – 2,05 A.

Die Leistung des kleinen Generators, der mit  $\frac{1}{3}$  m<sup>2</sup> Siliziumzellen bedeckt ist, beträgt bei voller Sonnenbestrahlung etwa 33 Watt. In einem Jahr liefert er in dieser Gegend somit mindestens 50 kWh. Das ist mehr als wir für die Beleuchtung der Hütte brauchen, in der eine 40-Watt und fünf 10-Watt-Glühlampen sowie eine 13-Watt-Leuchtröhre installiert sind. Die einfallende Leistung wird in einem verlustarmen Bleiakкумуляtor mit einer Speicherkapazität von etwa 3 kWh, der in einer 1 m tiefen Grube vor dem Stall versenkt ist, gespeichert. Dadurch sind genügend konstante Temperaturverhältnisse gewährleistet. Ob das bereits unsere Energiezukunft ist? Wohl kaum in dieser Form, ausser für Spezialanwendungen. Anhaltend günstige Preisentwicklung sowie neue Technologien zur Fertigung von Siliziumzellen [9] und neue Akkumulatoren [7] werden aber schon bald dazu führen, dass etwas abgelegene Häuser und kleinere sonnige Gemeinden ihren Strombedarf auf diese Weise decken. Auf jeden Fall arbeitet das System bereits so gut, dass es sich lohnt, seinen Funktionsmechanismus anzuschauen und daraus eventuell weitere Entwicklungsmöglichkeiten abzuleiten.

Die Siliziumzelle besteht aus einer etwa  $\frac{1}{2}$   $\mu$ m dicken hochdotierten n-leitenden Schicht und einer 200 bis 300  $\mu$ m dicken p-leitenden Schicht, auf die eine Metallelektrode und ein Kontaktfinger aufgedampft sind [8]. Die Siliziumzellen sind beinahe schwarz, decken also den ganzen sichtbaren Bereich ab. Durch Absorption eines Lichtquants wird ein Loch-Elektron-Paar erzeugt. Infolge des elektrischen Feldes, das an der n/p-Grenzschicht besteht, wandert das Loch an die Metallelektrode und das Elektron an den Kontaktfinger. In zahlreichen Arbeiten ist gezeigt worden, dass es möglich ist, den n/p-Kontakt durch ein wässriges Red/Ox-

System zu ersetzen [10]. Es ist denkbar, dass die Entwicklung dieser Möglichkeit zu einer Senkung von Fertigungskosten führen kann. Auf dem zweiten Teil von Abb. 3 ist das zur Zeit kommerziell erhältliche Speichermedium erklärt. Die Speicherwirkung des Bleiakкумуляtors besteht darin, dass Blei und Bleidioxid in Schwefelsäure gegenüber Bleisulfat energiereichere Verbindungen sind. Beim Entladeprozess wird Blei in Bleisulfat umgewandelt. Dabei fließen pro Atom zwei Elektronen durch den Draht und zwei Protonen durch die Lösung an die Bleidioxidelektrode, wobei Bleisulfat und Wasser entstehen.

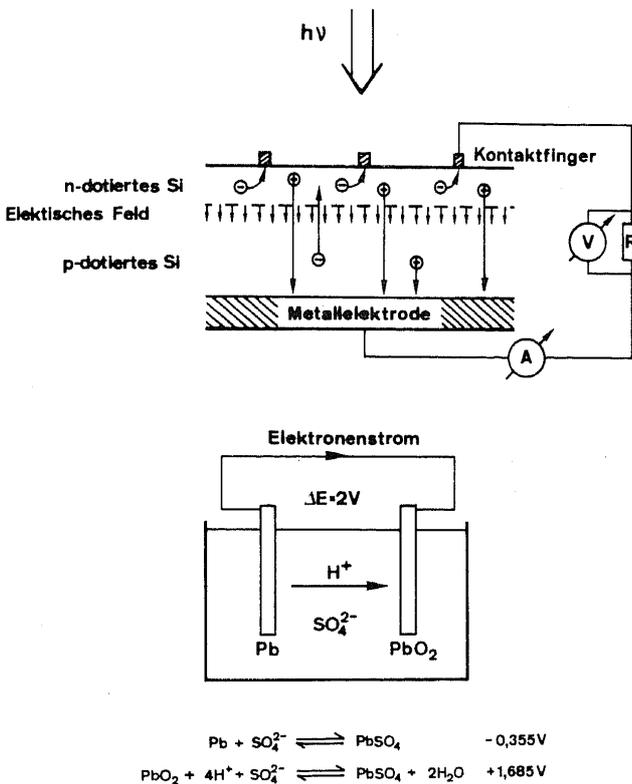


Abb. 3: Funktionsweise einer Siliziumzelle und eines dazugehörigen chemischen Speichers.

Betrachten wir das System als Ganzes, die Siliziumzelle und den Bleiakкумуляtor, so ist klar, dass eine Speicherung von sichtbarem Licht in Form von chemischer Energie mit einem Speicherwirkungsgrad [3] von gegen 10% bezogen auf das ganze Spektrum der Sonnenstrahlung erreicht wird. Es ist also bewiesen, dass ein solches System zyklisch und mit besserer Ausbeute als die Photosynthese funktioniert und auch im Winter Lichtenergie in chemische Energie umwandeln kann. Die Hauptprobleme sind, dass Akkumulatoren wegen ihrer relativ geringen Energiedichte noch keine idealen Speichersysteme darstellen und dass die Fertigung von Siliziumzellen noch immer teuer ist. Zudem dürfen wir ohne weiteres eine praktisch realisierbare Limite von etwa 16% für den Speicherwirkungsgrad erwarten [3]. Dieser Limite nähert sich die Kombination Siliziumzelle/Akkumulator erst zu etwa 3/5. Der maximale

theoretische Wirkungsgrad beträgt für Einstufenprozesse etwa 30% und für Zweistufenprozesse etwa 41%. Während Siliziumzellen bei diffuser Beleuchtung schlecht arbeiten, funktioniert die Photosynthese unter diesen Bedingungen noch gut. Weil molekulare Absorptionszentren für photochemische Reaktionen verantwortlich sind, darf man erwarten, dass es auch hier gelingen wird, Reaktionen zu finden, die bei diffuser Beleuchtung noch mit guter Quantenausbeute ablaufen. Die folgende Entwicklung, die unter dem Namen «Quantum Harvesting» bekannt geworden ist, wird vielleicht zu einer wesentlichen Reduktion von Halbleitermaterialkosten und zu einer Steigerung der Effizienz bei diffuser Beleuchtung führen [11, 12]: In einer durchsichtigen Kunststoffplatte oder in einer Glasplatte mit einem möglichst hohen Brechungsindex wird ein fluoreszierender Farbstoff gelöst. Die Farbstoffmoleküle oder Komplexe absorbieren auch diffus auftretendes Licht und emittieren dieses nach kurzer Zeit wieder. Als Folge der Totalreflexion kann das emittierte Licht nicht mehr zur Platte heraus und gelang schliesslich auf die photovoltaische Zelle.

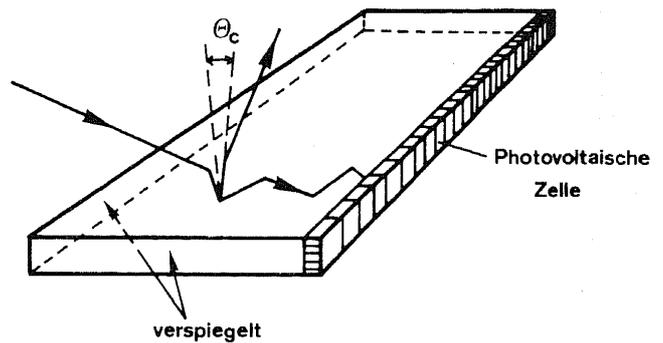


Abb. 4: Konzentratoren für diffuses Licht [11].

Die maximale Aufkonzentrierung ist gegeben durch das Verhältnis der Fläche des auftretenden Lichts zu jener der Photozelle. Einer der Verlustmechanismen besteht darin, dass innerhalb eines kritischen Winkels  $\theta_c$  emittiertes Licht nicht total reflektiert wird. Für eine Platte mit einem Brechungsindex von 1.5 beträgt dieser Verlust 25%. Mit grösser werdendem Brechungsindex wird er nach bekannter Gesetzmässigkeit immer kleiner [11]. Vermutlich können optimale Systeme am besten mit lichtechten organischen Fluoreszern aufgebaut werden. Zur Ausschaltung von Degradation ist möglichst gute Isolation gegen Luftsauerstoff anzustreben.

**2. Einige Experimente, die in unserem Labor ausgeführt wurden oder die zur Zeit im Aufbau sind**

Die Kombination thermochemischer Reaktionen mit photochemischer Umsetzung kann zu wesentlich grösserem Wirkungsgrad führen als dies mit nur einem der beiden Systeme möglich ist. Es soll deshalb zunächst das Prinzip eines ganz einfachen thermochemischen

Experiments erklärt werden, das wir im vergangenen Frühjahr durchgeführt haben.

#### Aufladen eines Akkumulators durch Destillation

Als Modellsystem dienen Ionen, die in wässriger Lösung in den beiden Oxidationszuständen  $M^n$  und  $M^{(n+1)}$  vorliegen können. Ein mit Wasser in beliebigem Verhältnis mischbarer Ligand  $L$  bilde mit  $M^{n+1}$  keinen Komplex, mit  $M^n$  hingegen einen sehr stabilen Komplex  $M^n L_m$ . Unter diesen Voraussetzungen kann zwischen zwei Halbzellen I und II (Abb. 5) eine Potentialdifferenz dadurch aufgebaut werden, dass die Ligandkonzentration  $[L]$  in I viel kleiner oder viel grösser ist als in II. Sie ist darauf zurückzuführen, dass sich die beiden Halbzellen in ihrer Konzentration an freiem  $M^n$  wesentlich unterscheiden. Im Rahmen dieses einfachen Modellsystems kann der zu erwartende Effekt leicht abgeschätzt werden.

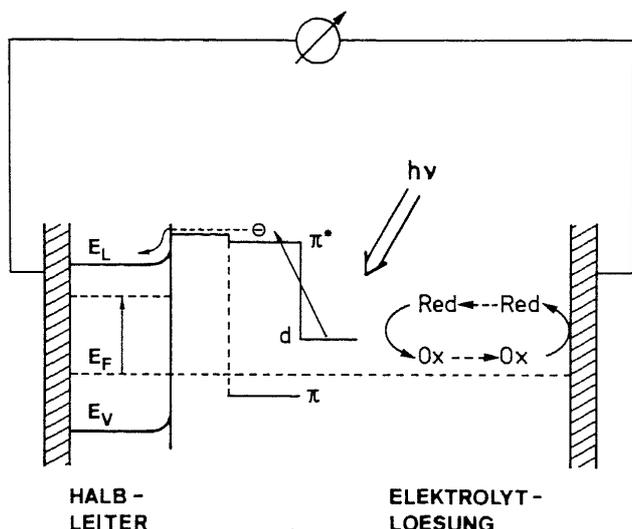


Abb. 5: Halbzellen, zwischen denen infolge unterschiedlicher Ligandkonzentration eine elektrochemische Potentialdifferenz besteht.

Der Reduktionsgrad  $r$  in den beiden Halbzellen ist folgendermassen definiert [13, 14, 17]:

$$r_{I,II} = \frac{[M^n]_{I,II} + [M^n L_m]_{I,II}}{M_{I,II}^0}$$

$$\text{mit } M_{I,II}^0 = [M^n]_{I,II} + [M^n L_m]_{I,II} + [M^{n+1}]_{I,II}$$

Unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[M^n L_m]}{[M^n][L]^m}$$

folgt für die Potentialdifferenz zwischen den beiden Halbzellen:

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \cdot \left\{ \ln \frac{(1-r_I)r_{II}}{(1-r_{II})r_I} + \ln \frac{1+K[L]_I^m}{1+K[L]_II^m} \right\}$$

Da die beiden Halbzellen symmetrisch aufgebaut sind,

ist es praktisch,  $L_I$  und  $L_{II}$  bezüglich einer Mittellage  $L_0$  anzugeben.

$$L_I = L_0 - \Delta L$$

$$L_{II} = L_0 + \Delta L$$

Damit das System funktionieren kann, muss  $K$  sehr gross sein. Unter dieser Bedingung ist es möglich, die Potentialdifferenz näherungsweise durch folgende Gleichung zu beschreiben:

$$\Delta E_{I,II} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(1-r_I)r_{II}}{(1-r_{II})r_I} + m \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{L_0 - \Delta L}{L_0 + \Delta L}$$

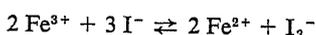
Für ein Verhältnis  $(L_0 - \Delta L)/(L_0 + \Delta L) \approx 10^{-3}$  sind für  $m = 1, 2, 3$  Potentialdifferenzen von 150 mV, 300 mV, 450 mV zu erwarten.

Beim Entladen ändern die Reduktionsgrade  $r_I$  und  $r_{II}$ , während  $\Delta L$  in erster Näherung konstant bleibt. Der Ladeprozess erfolgt dadurch, dass der Ligand  $L$  von der Seite grosser  $[L]$ -Konzentration auf die Seite kleiner  $[L]$ -Konzentration hinüber destilliert wird; dabei bleiben  $r_I$  und  $r_{II}$  konstant. Das System befindet sich nach zwei Lade/Entlade-Vorgängen wieder im Ausgangszustand. Der maximale Wirkungsgrad einer solchen Zelle kann nach Carnot aus dem Quotienten der Temperaturdifferenz zwischen Destillationstemperatur und Zelltemperatur zur Destillationstemperatur gegeben werden. Falls das System zwischen 15° und 100°C arbeitet, ist der Carnot-Wirkungsgrad ca. 22%.

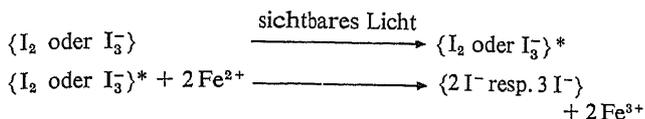
Das Modellsystem, mit dem wir gearbeitet haben, beruht auf der schon lange gemachten Beobachtung [15], dass Acetonitril in wässriger schwefelsaurer Lösung viel stabilere Komplexe mit  $Cu^+$  bildet als mit  $Cu^{2+}$ . Aufgrund dieser Tatsache lassen sich in zwei durch eine protonenundurchlässige Membran getrennten Halbzellen mit  $Cu^0/Cu^+$  oder  $Cu^+/Cu^{2+}$  durch unterschiedlichen Gehalt an Acetonitril Potentialdifferenzen von über 200 mV aufbauen. Wie für unser einfaches Modell beschrieben, basiert die resultierende Zellspannung auf einem erheblichen Konzentrationsunterschied an freiem  $Cu^+$  in den beiden Halbzellen. Zwischen ihnen kann so lange ein Strom fliessen, der durch einen entsprechenden Protonenfluss kompensiert wird, bis sich die Konzentrationen an freiem  $Cu^+$  angeglichen haben. Ist dieser Punkt erreicht, so wird durch Destillation von Acetonitril von der einen Halbzelle in die andere der Akkumulator wieder aufgeladen. Obwohl dieses  $Cu^+/Cu^{2+}$ -System noch nicht zu Anwendungen führen kann, zeigt es einen im Prinzip möglichen Weg, wie Tieftemperaturwärme unter Umständen sinnvoll genutzt werden könnte.

#### Das Iod/Eisen-System

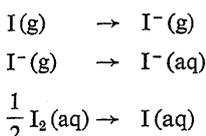
Seit mehr als fünfzig Jahren ist bekannt, dass das Gleichgewicht



durch Belichten nach links verschoben werden kann [16].



Nachdem es uns gelungen war, selektive Elektroden für das  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  und das  $I_3^-/I^-$  Paar zu finden [17], sind wir daran gegangen, dieses System neu zu untersuchen [18]. In Abb. 6 ist für das Iod eine Enthalpiebilanz bezogen auf Normalwasserstoffelektrode  $-4.5$  eV [19] dargestellt. Die Zahlenwerte zu den Reaktionen



haben wir den Literaturstellen [20, 21] entnommen.

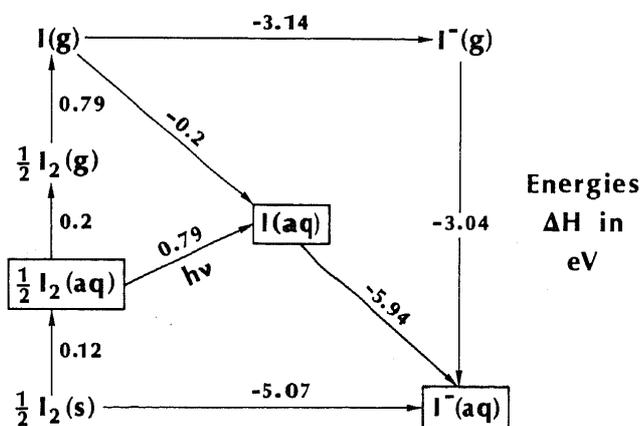
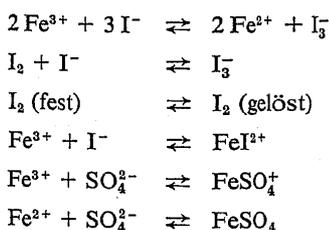


Abb. 6: Iod/Iodid-Enthalpiebilanz.

Aus diesem Schema geht hervor, dass, falls während der Belichtung aquatisierte Iodatome gebildet werden, diese in der Lage sein sollten, Wasser zu oxidieren. Untersuchungen in dieser Richtung scheinen noch keine angestellt worden zu sein. Es ist in wässriger Lösung auch nicht schlüssig bewiesen, dass aquatisierte Iodatome gebildet werden. Das Iod/Eisen-System ist als Ganzes viel komplizierter, als man auf Anhieb vermuten würde. In 0.1 molarer Schwefelsäure müssen mindestens die folgenden Reaktionen berücksichtigt werden:



Eine phänomenologische Beschreibung der Zusammensetzung des Systems im photostationären Zustand ist mit Hilfe der von uns entwickelten Verallgemeinerung des Reduktionsgrades gelungen [14]. Weil die

experimentellen und die theoretischen Ergebnisse erst vor kurzem ausführlich besprochen worden sind [18], will ich sie an dieser Stelle nicht wiederholen. Dank den selektiven Elektroden und weil die thermische Rückreaktion sehr langsam ist, haben unsere Untersuchungen zur effizientesten der bisher bekannten photogalvanischen Zellen geführt. Ihr Wirkungsgrad ist in der heutigen Form für Anwendungen aber noch etwa zwanzigmal zu klein. Bemerkenswert ist, dass wir zur Zeit nicht einsehen können, wie der Photoredoxschritt oder der Redoxschritt bei der langsamen thermischen Rückreaktion in die heute populäre Beschreibung von Elektronentransferreaktionen hineinpasst. In dieser Beschreibung wird ein einfacher Zusammenhang von der Art

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger(0) \cdot \left[ 1 + \frac{\Delta G}{4\Delta G^\ddagger(0)} \right]^2; \quad \text{Markus [22]}$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\Delta G}{2} + \left[ \left( \frac{\Delta G}{2} \right)^2 + (\Delta G^\ddagger(0))^2 \right]^{1/2}; \quad \text{Rehm und Weller [23]}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G + \frac{\Delta G^\ddagger(0)}{\ln 2} \cdot \ln \left[ 1 + \exp \left( - \frac{\Delta G \cdot \ln 2}{\Delta G^\ddagger(0)} \right) \right]; \quad \text{Agmon und Levin [24]}$$

zwischen der Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  beim Schritt der Elektronenübertragung und der freien Aktivierungsenthalpie für diesen Schritt postuliert [25].  $\Delta G^\ddagger(0)$  wird berechnet aus den Barrieren für den Eigenaustausch der Elektronen der beiden Reaktionspartner:  $\Delta G^\ddagger(0) = (\Delta G_A^\ddagger + \Delta G_D^\ddagger)/2$ . Während die weitgehend äquivalenten Gleichungen von Rehm-Weller und von Agmon-Levin ein grosses experimentelles Erfahrungsmaterial phänomenologisch richtig beschreiben, hat sich die Markus-Vorstellung für den Bereich sehr schneller Reaktionen als falsch erwiesen. Spätestens seit der 1976 erschienenen Arbeit von *Efrima* und *Bixon* haben wir gute theoretische Anhaltspunkte dafür, warum diese Theorie im Bereich sehr schneller Elektronenübertragungen zu falschen Voraussagen führt [26].

Noch weniger ist einzusehen, wie die erwähnten Gleichungen die Existenz der von uns gefundenen selektiven Redoxelektroden für die Redoxpaare  $I_3^-/I^-$  (Glassy Carbon) und  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (gesintertes dotiertes Zinn-dioxid) [18] erklären. Es wäre voreilig zu argumentieren, dass abgesehen von noch nicht verstandenen Zwischenschritten die wohlbewährten Vorstellungen ein zutreffendes Bild vermitteln. Wir werden auf weitere Beispiele stossen, die wir zur Zeit nicht auf dieses einfache Konzept zurückführen können.

#### Photochemische Eigenschaften von gesintertem dotiertem Eisenoxid

Heterogene Photoredoxsysteme, bei denen der photoempfindliche Teil ein Halbleitermaterial ist, spielen bei den Versuchen, Lichtenergie in chemische Energie umzuwandeln, eine ausgezeichnete Rolle [2, 3, 10, 27–35].

In Abb. 7 ist das Prinzip einer Photoredoxreaktion an einer n-dotierten Halbleiterelektrode dargestellt.

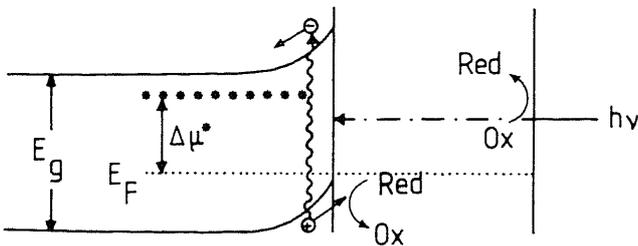


Abb. 7: Prinzip einer Photoredoxreaktion an einer n-dotierten Halbleiterelektrode.

Durch Absorption von Lichtquanten ausreichender Energie werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt. Das hat eine Potentialdifferenz  $\Delta\mu^*$  zwischen dem Redoxpaar Red/Ox in Lösung und dem Halbleiter zur Folge. Die im Valenzband erzeugten Löcher können Red, das aus der Lösung an die Phasengrenzfläche wandert, oxidieren. Durch Eintauchen einer Gegenelektrode in die Redoxlösung kann unter Belichtung eine Potentialdifferenz beobachtet werden. Der Wirkungsgrad eines solchen Systems hängt im wesentlichen von  $\Delta\mu^*$ , dem Bandabstand  $E_g$  und der Stromquantenausbeute (Anzahl Elektronen, die pro absorbiertes Photon erzeugt werden) ab. Im Gegensatz zu dem vorangehend beschriebenen Iod/Eisen-System ist die Ladungstrennung primär nicht mit einer stofflichen Veränderung verbunden. Sie wird er-

möglicht durch die an der Phasengrenze Elektrolyt/Halbleiter ausgebildete Bänderverkrümmung [27, 41, 42]. Der wesentliche Unterschied zu der Siliziumzelle und analogen Systemen besteht darin, dass Stromfluss in jedem Fall mit einer stofflichen Veränderung verbunden ist, so dass es ohne Umweg über eine Elektrolysierereinrichtung im Prinzip möglich ist, an der Kathode z. B. Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff oder andere interessante Redoxprodukte zu entwickeln [27-43]. In Abb. 8 ist die experimentelle Anordnung dargestellt, die wir zur Beobachtung von Photopotentialen und Photoströmen an gesintertem mit 1% bis 5%  $\text{SnO}_2$  oder mit 1%  $\text{CaO}$  dotiertem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in Gegenwart von Iod/Iodid als Redoxelektrolyt verwendet haben [36].

Xe bedeutet eine 150 Watt Xenon Hochdrucklampe.  $F_1$  und  $F_2$  sind Filter zur Wellenlängenselektion. SC ist die Eisenoxid-Halbleiterelektrode, Ra ein variabler Widerstand und REC ein Zweikanalschreiber. In Abb. 9 sind einige Ergebnisse zusammengestellt, die mit Hilfe dieser Anordnung an gesintertem mit 1%  $\text{CaO}$  dotiertem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  erarbeitet wurden. In den meisten dieser Experimente wurde ein weitgehend linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der relativen Lichtintensität  $I_{\text{rel}}$  und dem Photopotential  $\eta$  beobachtet, was beim Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren den Erwartungen entspricht [37].

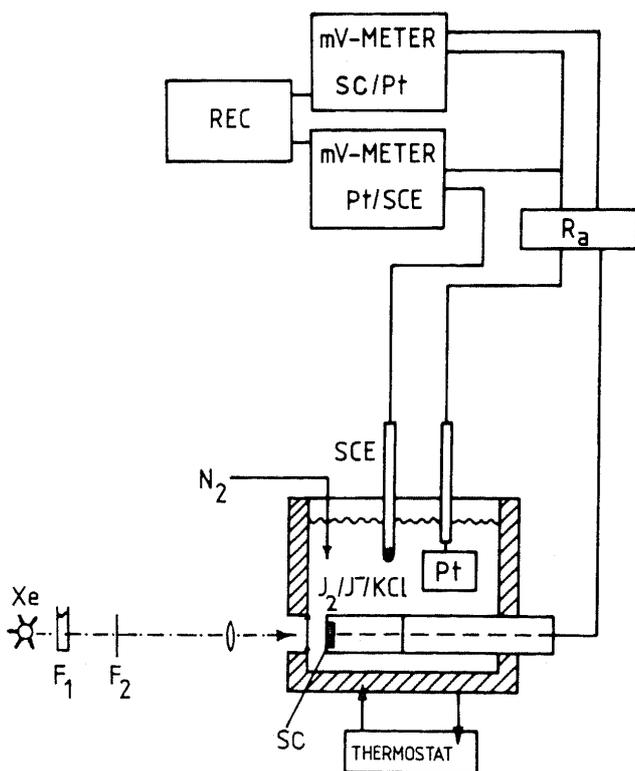


Abb. 8: Experimentelle Anordnung zur Beobachtung von Photoströmen und Photopotentialen an Halbleiteroxiden.

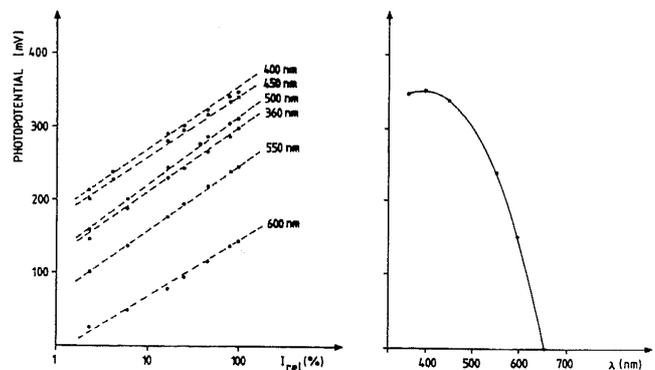


Abb. 9: Photopotential als Funktion der relativen Lichtintensität (100% entsprechen etwa  $0,2 \text{ W/cm}^2$ ) bzw. als Funktion der Wellenlänge.

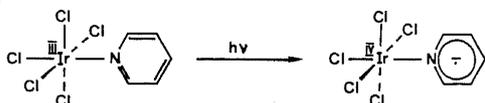
Aus der rechten Seite dieser Figur geht hervor, dass sich die Photoempfindlichkeit über den ganzen sichtbaren Bereich erstreckt. Wir haben beobachtet, dass bei etwa konstanter ionaler Stärke das Ansprechverhalten unserer Elektroden äusserst empfindlich auf die Iod/Iodid-Zusammensetzung des Elektrolytsystems reagiert [36, 40]. Obwohl bereits recht detaillierte qualitative Vorstellungen über die Halbleitereigenschaften von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bekanntgeworden sind [37-39], können wir diese Abhängigkeit nicht verstehen. Ein weiteres offenes Problem an diesem interessanten System ist der Einfluss der Dotierung.

Farblose Halbleiteroxide wie TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> besitzen ein relativ hochliegendes Leitungsband. Elektronen, die in das Leitungsband eines solchen Materials angeregt werden, wirken deshalb stark reduzierend. Aus diesem Grund gibt es zahlreiche Versuche, die Absorption solcher Materialien in den sichtbaren Bereich zu verlegen. Dies muss natürlich geschehen, ohne dass man die Lage des Leitungsbandes absenkt. Wir sind dabei, die folgenden Versuche anzustellen:

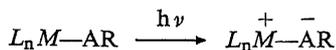
*d-π\* Übergang entlang einer wohldefinierten intramolekularen Achse zur Ladungstrennung mit sichtbarem Licht [44, 45]*

Bereits 1957 hat Chr. K. Jørgensen die im Iridiumkomplex [Ir(III)Cl<sub>5</sub>Pyridin]<sup>2-</sup> auftretende langwellige Absorptionsbande interpretiert als Übergang eines Elektrons vom Zentralatom auf das Pyridin [46]. Ähnliche Elektronenspektren sind später u.a. an Pentamin Ruthenium(II), Pentacyanoferrateisen(II) oder auch an Cu(I) Komplexen mit einem aromatischen Liganden beobachtet worden [47-49]. Solange die Wechselwirkung zwischen den beiden Fragmenten [Cl<sub>5</sub>Ir(III)]<sup>2-</sup> und dem Aromaten nicht zu gross ist, kann man erwarten, dass die für die Anregung eines solchen CT-Übergangs benötigte Energie proportional ist zu der Differenz der Redoxpotentiale zwischen den beiden Fragmenten [48].

Schema 1:



Diese Hypothese kann man testen, indem eines der beiden Fragmente konstant gehalten und das andere variiert wird. Dabei muss vorausgesetzt werden, dass Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln etwa konstant bleiben. Diese Voraussetzung kann approximiert werden durch Konstanthalten des Metallfragments und Variation des aromatischen Liganden AR.

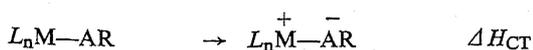
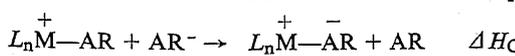
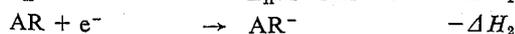
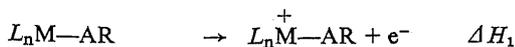


$$E_{CT} = a + b \cdot E_{AR/AR^-}$$

In Abb. 10 ist der Zusammenhang

$$\Delta E_{M,AR} = E_{CT} - \Delta E_{R_0}$$

dargestellt.



$$\Delta H_{CT} = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_C$$

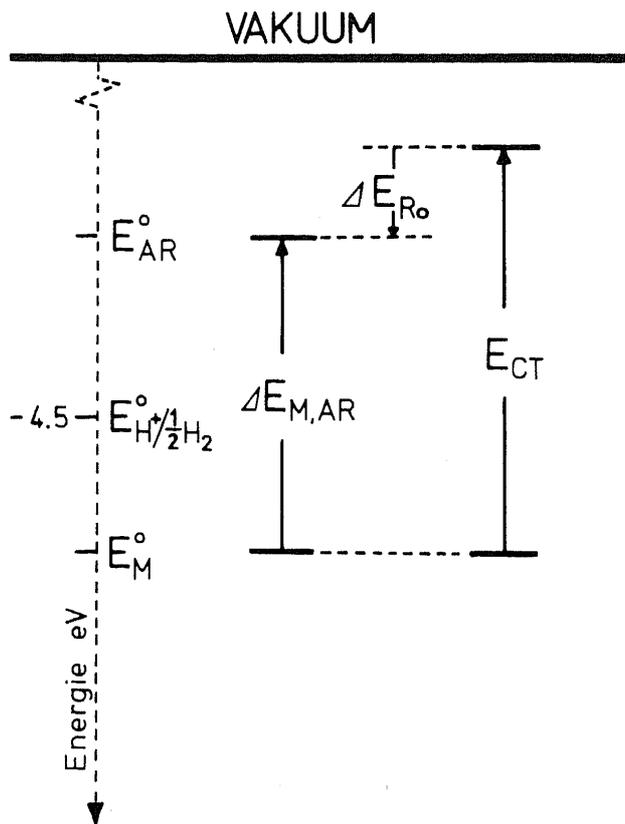


Abb. 10: Zusammenhang zwischen der für den CT-Übergang benötigten Energie und der Differenz der Redoxpotentiale im Grundzustand und im relaxierten CT-Zustand.

Durch Verwendung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$H_j = \mu_j + TS_j$$

kann die Enthalpie  $\Delta H_{CT}$  als Differenzen in den chemischen Potentialen  $\mu_j$  ausgedrückt werden.

$$\mu_j = \mu_j^\circ + kT \cdot \ln(f_j c_j) \quad f_j = \text{Aktivitätskoeffizient}$$

$H_j$  hängt also von der Konzentration des Komplexes ab. Diese Konzentrationsabhängigkeit verschwindet nur, wenn entweder die Aktivitätskoeffizienten gleich eins sind, oder wenn ihre Temperaturabhängigkeit vernachlässigt werden darf.

$$\frac{\partial \mu_j}{\partial T} = \frac{\partial \mu_j^\circ}{\partial T} + k \cdot \ln(f_j c_j) + kT \frac{\partial}{\partial T} [\ln(f_j c_j)] = -S_j$$

Falls  $\frac{\partial}{\partial T} \ln(f_j c_j)$  vernachlässigt werden darf, gilt

$$H_j = \mu_j^\circ + TS_j^\circ,$$

und  $H_j$  ist nicht mehr konzentrationsabhängig. Somit können wir schreiben:

$$\Delta H_{CT} = \Delta \mu_1^\circ + T \Delta S_1^\circ - (\Delta \mu_2^\circ + T \Delta S_2^\circ) + \Delta H_C$$

$$\delta S_{12} = \Delta S_1^\circ - \Delta S_2^\circ$$

$$h\nu_{\max} = \Delta \mu_1^\circ - \Delta \mu_2^\circ + T \delta S_{12} + \Delta H_C$$

Wegen

$$\Delta\mu_1^\circ = e \cdot E_{L_n^+/M/L_n M}$$

$$\Delta\mu_2^\circ = -e \cdot E_{AR/AR^-}$$

$$e = 1$$

folgt somit

$$h\nu_{\max} = \{E_{L_n^+/M/L_n M} + T\delta S_{12} + \Delta H_C\} + E_{AR/AR^-}$$

Damit können die Grössen  $a$  und  $b$  angegeben werden als

$$a = E_{L_n^+/M/L_n M} + T\delta S_{12} + \Delta H_C$$

$$b = 1$$

Der Koeffizient  $a$  ist nur dann eine Konstante, wenn  $T\delta S_{12} + \Delta H_C$  entweder klein oder proportional zu  $E_{AR/AR^-}$  ist. In einigen Fällen ist diese Bedingung annähernd erfüllt [48].

Wir wollen nun untersuchen, ob es möglich ist, solche entlang einer wohldefinierten intramolekularen Achse ablaufenden CT-Übergänge photochemisch auszunutzen. Dazu müssen wir versuchen, die Ladungstrennung zu stabilisieren, indem dem Elektron ein geeigneter Lochzustand angeboten wird. Als Lochzustand, der gleichzeitig Mehrphotonenprozesse ermöglicht, bietet sich das Leitungsband von Halbleiteroxiden an.

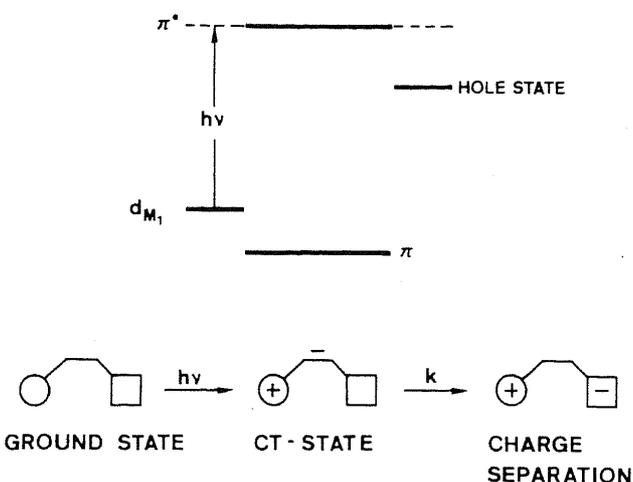


Abb. 11: Stabilisierung einer durch Lichtabsorption erzeugten Ladungsverschiebung.

Die Idee besteht darin, dass wir zunächst einen aromatischen Liganden kovalent, hydrolysefest auf ein sorgfältig getrocknetes Halbleiteroxid aufbringen, das als Elektrode ausgebildet ist. Dieser Schritt kann durch Verwendung von Trichlorsilanen realisiert werden [45, 53]. In einer nächsten Stufe wird ein Komplex ausgebildet, der im sichtbaren Spektralbereich einen deutlich ausgebildeten  $d-\pi^*$  Übergang aufweist. Bringt man eine derartig modifizierte Elektrode mit einem geeigneten Redoxelektrolyten in Kontakt, so sollte es

möglich sein, einen Photostrom zu beobachten. In zwei Fällen ist es uns bereits gelungen, kleine Photoströme zu messen [44, 45].

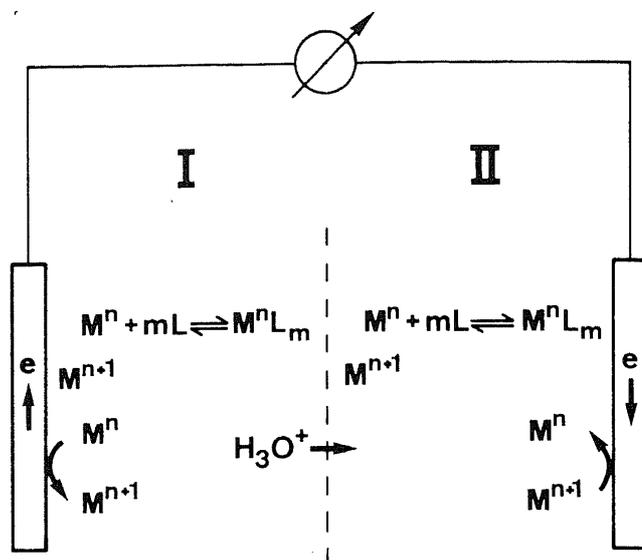


Abb. 12: Sensibilisierung durch Elektroneninjektion. Rekombination wird durch den speziellen Aufbau völlig verhindert.

Zunächst wird durch Absorption eines Photons ein Elektron aus einem  $d$ -Niveau in ein  $\pi^*$ -Niveau angeregt. Falls die Barriere zwischen  $\pi^*$ -Niveau und Leitungsband nicht zu gross ist, besitzt das Elektron eine gute Wahrscheinlichkeit ins Leitungsband zu gelangen. Einerseits ist nämlich die Zustandsdichte im Leitungsband viel grösser als im zurückgelassenen « $d$ -Loch» hinzukommt der kleinere Energieabstand zwischen  $\pi^*$ -Niveau und Leitungsband als zwischen  $\pi^*$ -Niveau und  $d$ -Niveau. Es ist eine ganz allgemeine quantenmechanische Beobachtung, dass zwei Zustände um so kleinere Wechselwirkung aufweisen, je weiter sie voneinander entfernt sind [54]. In den letzten Jahren sind zahlreiche Arbeiten, die sich mit Oberflächenmodifikation auseinandersetzen, bekanntgeworden [55]. Ich bin der Meinung, dass solche Arbeiten nur dann einen Sinn haben, wenn es gelingt, wohldefinierte Systeme aufzubauen. Das ist möglich, wenn mit einer monomolekularen Oberflächenbelegung gestartet wird. Eine solche monomolekulare Belegung kann mit Hilfe von ATR-IR Spektroskopie charakterisiert werden [51, 52], vorausgesetzt, dass die Polarisation des Übergangsmoments der untersuchten Schwingung exakt bekannt ist. Wir haben allerdings beobachtet, dass es notwendig ist, die Spektren einige 100 mal aufzusummieren, weil sonst keine ausreichende Genauigkeit erzielt werden kann. Um diesen Punkt in den Griff zu bekommen, benutzen wir die CN-Streckschwingung und arbeiten deshalb zur Zeit mit den in Abb. 13 abgebildeten Liganden.

Damit wollen wir die Halbleitermaterialien verlassen und uns einer Beobachtung zuwenden, die gleichzeitig zu etwas Vorsicht mahnt vor unkritischer Verwendung

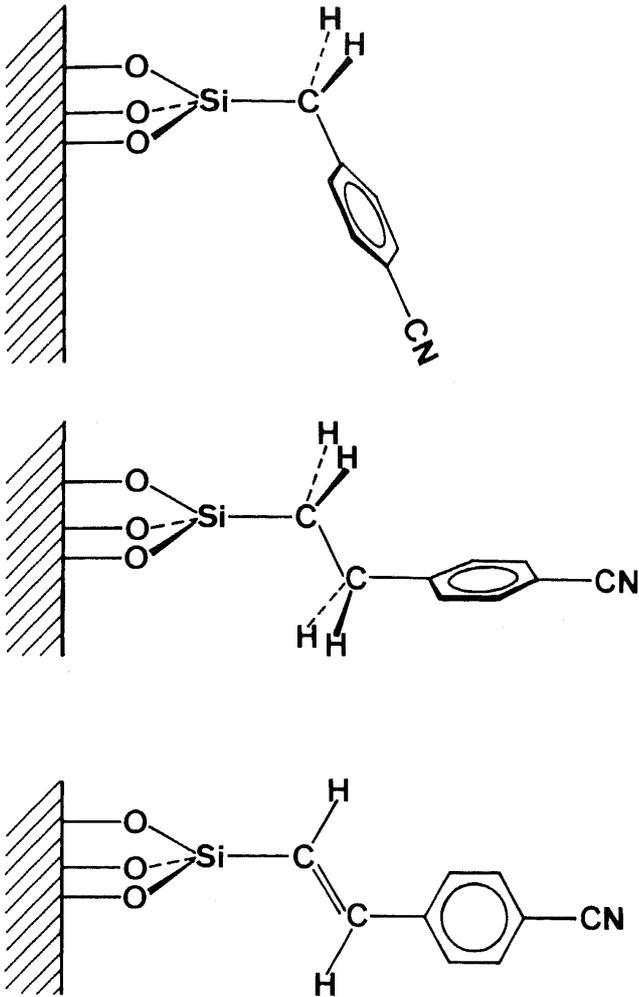


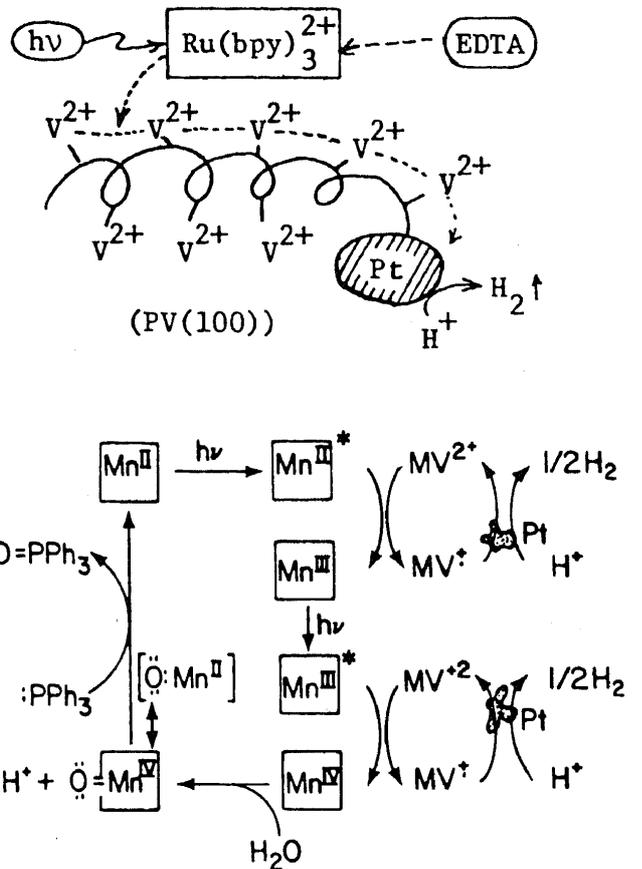
Abb. 13: Ligandsysteme, die wir zur ATR-IR-Charakterisierung von monomolekular belegten Halbleitermaterialien einsetzen.

von Zusatzstoffen wie Puffersystemen, Löslichkeitsvermittlern usw. bei der Untersuchung von Photoredoxreaktionen.

*Reduktion von Methylviologen in einem Zitratpuffer*

Schon seit vielen Jahren ist bekannt, dass Methylviologen  $MV^{2+}$  in seiner einfach reduzierten Form  $MV^+$  blau ist und ein stark negatives Redoxpotential aufweise [56]. Es wird deshalb in Photoredoxsystemen oft als interessanter Elektronenfänger benutzt. Aus Abb. 14 geht hervor, dass die Untersuchungsobjekte, bei denen diese Verbindung eingesetzt wird, oft sehr kompliziert und wohl nicht immer klar definiert sind [57, 58]. Wir haben beobachtet, dass eine sauerstofffreie Lösung von Methylviologen in einem Zitratpuffer Merck pH4 beim Belichten in einem Pyrexgefäß mit einer Xenon- oder mit einer Quecksilberhochdrucklampe nach kurzer Zeit ebenfalls blau wird. Öffnen des Stopfens während ganz kurzer Zeit und nachfolgendes kräftiges Durchschütteln bringt die Farbe wieder zum Verschwinden. Dieses Spiel kann oftmals wiederholt werden, wobei die Lösung allmählich gelb wird. Das heisst, dass bereits in dieser Lösung Methylviologen

mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 350$  nm reduziert werden kann.



NET REACTION:

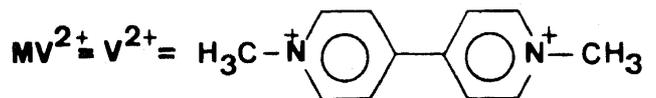


Abb. 14: Literatur-Beispiele von Photoredoxreaktionen mit Methylviologen.

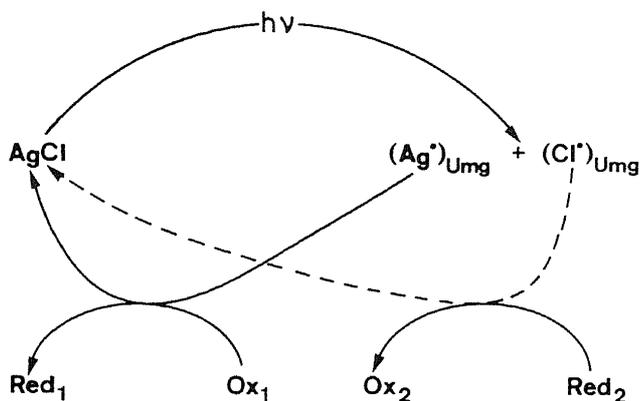
Das sechste Experiment, über das ich berichten will, kann man zurückführen auf eine genau 60 Jahre zurückliegende Arbeit von E. Baur und A. Rebmann [59]:

Über Versuche zur Photolyse des Wassers.  
E. Baur und A. Rebmann  
Helvetica Chimica Acta IV (1921) 256.

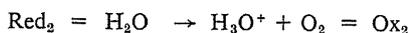
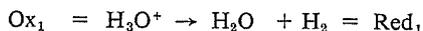
Die Arbeiten von Baur zu diesem Thema sowie zur Photolyse von  $CO_2$  ziehen sich bis etwa 1940 hin und es ist interessant, einige seiner Experimente vom heutigen Entwicklungsstand der Photochemie aus unter die Lupe zu nehmen.

Die in der oben erwähnten Publikation beschriebenen Versuche können aus unserer Sicht durch folgendes Schema zusammengefasst werden:

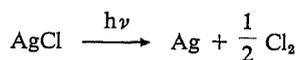
Schema 2



Dabei haben wir den Begriff  $(\dots)_{\text{Umg}}$  eingeführt. In der Klammer wird nur der Hauptreaktionspartner und dessen Oxidationszahl angegeben. Umg ist die Abkürzung für Umgebung, die die Eigenschaften der Reaktionspartner entscheidend beeinflussen kann. Für Baur war bevorzugtes  $\text{Ox}_1$   $\text{H}_3\text{O}^+$  und bevorzugtes  $\text{Red}_2$  war  $\text{H}_2\text{O}$ . Er untersuchte aber auch eine Reihe von anderen Redoxsystemen:



Während über den Nachweis von Sauerstoffbildung berichtet wurde, konnte in diesen «Eintopfreaktionen» keine Wasserstoffbildung beobachtet werden. In der Folgezeit gab es, vor allem von der Silberphotographie angeregt, eine sehr grosse Zahl von Untersuchungen an Silberhalogeniden, z. B. [60, 71]. Wir können heute die Spielmöglichkeiten von Silberverbindungen zur photochemischen Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie von einer ganz anderen Warte angehen, als dies vor 60 Jahren möglich war. Eine interessante Variante ergab sich aus dem Vorschlag, Molekularsiebe auf der Basis von Natrium-Aluminiumsilikaten als «Träger» für photochemisch reduziertes Silber einzusetzen [2, 3, 65, 66]. In verschiedenen Arbeiten ist darauf hingewiesen worden, dass die Reaktion



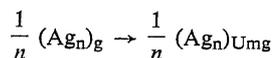
zu einem guten Speicherwirkungsgrad führen sollte [3, 72]. Merkwürdigerweise sind diese Hinweise experimentell bis jetzt nicht weiterverfolgt worden.

Im folgenden werden einige Überlegungen und Experimente skizziert, die im Verlauf der Doktorarbeit von Barbara Sulzberger erarbeitet worden sind [61].

Zunächst ist es wichtig, Experimente zu finden, in denen die beiden Redoxschritte  $\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$  und  $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$  einzeln studiert werden können. Aus einer Reihe von Arbeiten ist einiges über die katalytische Aktivität von Silbersalzen für Oxidations- und Austauschreaktionen

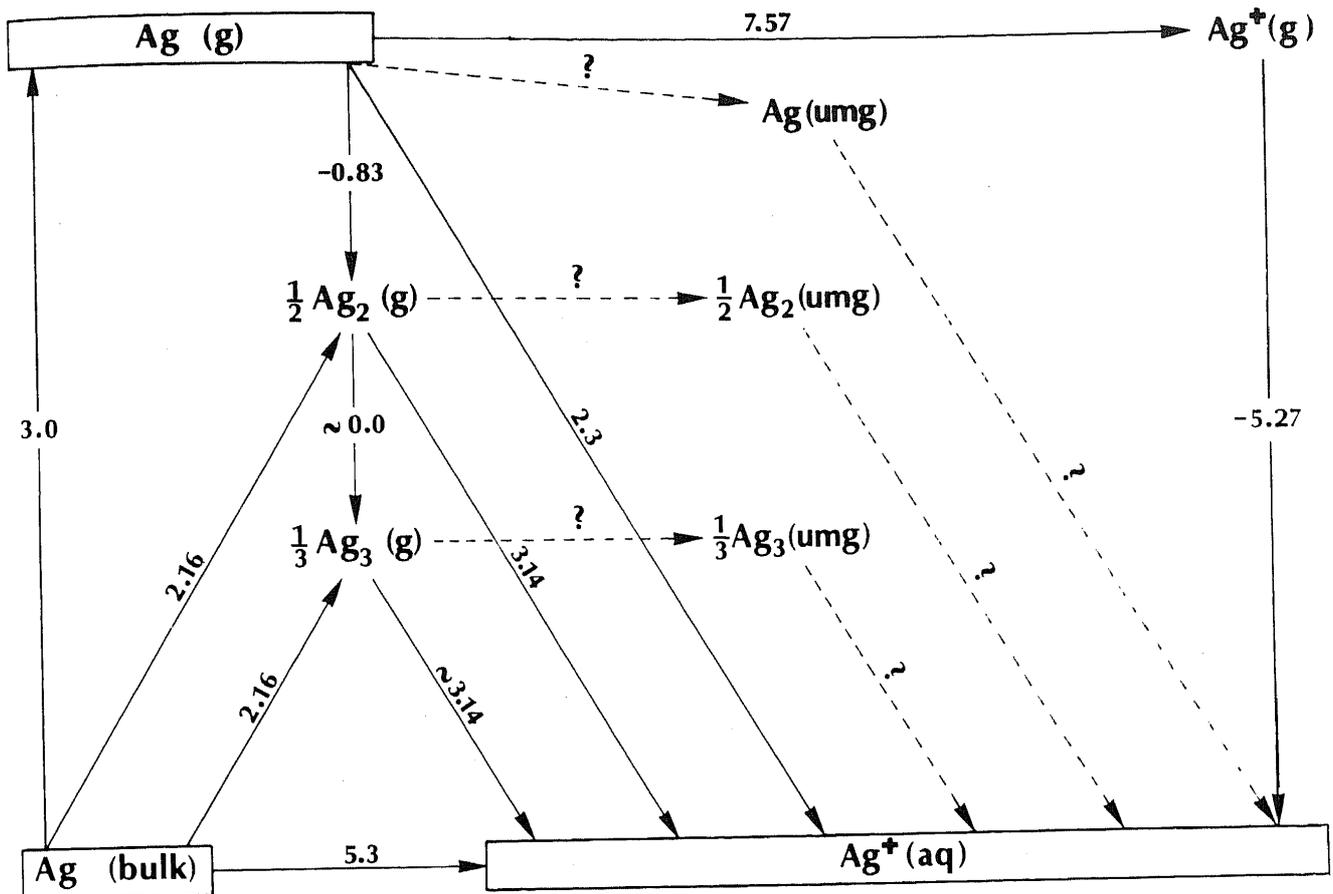
von Wasserstoff bekannt [62–64]. Hingegen ist erst in zwei Arbeiten über die thermochemische Bildung von kleinen Wasserstoffmengen aus photochemisch reduziertem Silberzeolith berichtet worden [65, 66]. Es stellt sich deshalb die Frage, ob und unter welchen Umständen das photochemisch gebildete  $(\text{Ag}^+)_{\text{Umg}}$  thermodynamisch in der Lage ist, bereits im elektronischen Grundzustand bei Raumtemperatur Wasserstoff freizusetzen. Um diese Frage anzugehen, betrachten wir zunächst den analogen Kreisprozess wie beim Iod in Abb. 7. Die Zahlenwerte in kondensierter Phase sind bezogen auf Normalwasserstoffelektrode  $-4,5$  eV [19]. Die Daten für  $(\text{Ag}_3)_g$  sind einer Arbeit von Hilpert und Gingerich entnommen [67].

Ein analoges Diagramm könnte auch für  $\Delta G^\circ$  erstellt werden. Es ist aber offensichtlich, dass nicht nur  $\text{Ag}(g)$ , sondern auch  $\text{Ag}_2(g)$ ,  $\text{Ag}_3(g)$  und wahrscheinlich viel grössere  $\text{Ag}_n(g)$  Cluster in der Lage sind, hydratisierte Protonen zu reduzieren [68]. Die Frage ist, wieviel Energie bei der Reaktion



frei wird. Diese Frage kann für definiertes  $n$  zur Zeit für die hier interessierenden Systeme nicht beantwortet werden, obwohl Ansätze basierend auf Radiolyseexperimenten bereits vor einigen Jahren bekannt geworden sind [69]. Es sollte jedoch schon mit Hilfe von einfachen Experimenten möglich sein, Information über das mittlere Redoxpotential der photochemisch gebildeten Cluster zu gewinnen. Untersuchungen dieser Art werden zur Zeit bei uns ausgeführt.

Silbercluster wachsen schlussendlich zu makroskopischem Silber zusammen, wenn nichts dagegen unternommen wird. Hier kommt uns der bereits erwähnte Vorschlag [3], Zeolithe  $\text{ZO}^-$  [70] als Träger zu verwenden, zu Hilfe. Als zweites gilt es zu verhindern, dass  $\text{Ox}_2$  mit  $\text{Red}_1$  zu  $\text{Red}_2$  und  $\text{Ox}_1$  rekombiniert. Falls man als  $\text{Ox}_2$  Sauerstoff wählt, und dieser schnell genug entweicht, ist dieses Problem gelöst. Es hat sich aber gezeigt, dass es beim jetzigen Stand unserer Experimente nicht der beste Weg ist, eine möglichst hohe Quantenausbeute für die Sauerstoffproduktion anzustreben, da Sauerstoff nur bei gleichzeitiger Wasserstoffproduktion wieder als Oxidationsmittel eingesetzt werden kann. Photochemische Aufladung von Brennstoffzellen liegt zur Zeit noch nicht in unserer Reichweite. Deshalb müssen wir vorläufig andere Reduktionsprodukte als Wasserstoff oder Methanol über eine Elektrodenreaktion wieder oxidieren. Das heisst, dass es günstiger ist, ein elektrodenaktives Oxidationsprodukt wie  $\text{Cl}_2$  anzustreben. Wird eine Silberchloridsuspension oder eine Suspension eines Silberzeolithen in einer Natriumchloridlösung pH 1,5 bei etwa 400 nm belichtet, so bilden sich Silber und Chlor. Zwischen einem Silberblech und einer Graphitelektrode können Leerlaufspannungen von etwa 1,1 Volt beobachtet werden, und über einen Widerstand von  $k\Omega$  fliessen bei



### Energies $\Delta H^\circ$ in eV

Abb. 15: Enthalpiebilanz für die Oxidation von Silber zu  $\text{Ag}^+(\text{aq})$ .

0,7 V etwa 0,1 mA/cm<sup>2</sup> Strom [61]. An der Graphit-elektrode wird das Chlor reduziert und an der Silber-elektrode wird Silber oxidiert. Das heisst, dass diese beiden Elektroden selektiv funktionieren. Wir sind dabei, die Reaktionen zyklisch zu gestalten. Es bestehen gute Aussichten dafür, dass es uns so gelingen wird, ein völlig anorganisches Photoredoxsystem mit gutem Speicherwirkungsgrad aufzubauen, das für weitere Untersuchungen als Modellsystem dienen kann. Über Einzelheiten zu diesem System soll zu einem späteren Zeitpunkt ausführlich berichtet werden.

### 3. Schlussbemerkung

In dieser Arbeit wird über einige Experimente zum Thema «Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie» berichtet, die in unserem Laboratorium ausgeführt worden sind oder die zur Zeit weiter bearbeitet werden. Damit sind natürlich bei weitem nicht alle Variationsmöglichkeiten, die zu diesem Thema von vielen ganz verschiedenen Gruppen untersucht werden, erfasst. Sicher ist, dass es zur Zeit wichtig ist, völlig zyklische Photoredoxsysteme, die zu einem Speicher-

prozess führen, quantitativ auszutesten. Aufgrund der Fortschritte, die in den letzten vier Jahren erzielt worden sind, bin ich optimistisch, dass es gelingen wird, interessante Photoredoxsysteme zu erarbeiten, die eine effiziente Speicherung von Sonnenenergie in Form von chemischer Energie ermöglichen.

Diese Arbeit wurde unterstützt vom Schweizerischen Nationalfonds, Projekt Nr. 4.099-0.76.04. Ich möchte Herrn Professor E. Schumacher für wertvolle Anregungen und die jederzeit gewährte Unterstützung herzlich danken. Ebenso danke ich allen Mitarbeitern für die Ausführung und Auswertung von Experimenten.

### Literatur

- 1 W.L. Borst und F. Fricke: Physik in unserer Zeit 10 (1979) 35.
- 2 E. Schumacher: «Photochemische Speicherung der Sonnenenergie», NZZ Nr. 114, 21.5.1975;  
R.R. Hautala, R.B. King und C. Kotal: Solar Energy, Chemical Conversion and Storage, The Humana Press, Clifton, N.J., 1979.
- 3 E. Schumacher: Chimia 32 (1978) 193.
- 4 H. Jahnke: Chimia 34 (1980) 58.
- 5 A. McDougall: «Brennstoffzellen», Udo Pfiemer Verlag, München, 1980.

- 6 *W. Fischer* und *W. Haar*: *Physik in unserer Zeit* 9 (1978) 184;  
*J. Fricke*: *ibid.* 11 (1980) 157.
- 7 *W. Vielstich*: *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* 84 (1980) 951.
- 8 *M. Selders* und *D. Bonnet*: *Physik in unserer Zeit* 10 (1979) 3.
- 9 *S. Wagner*: *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* 84 (1980) 991.
- 10 *W. Kautek*, *J. Gobucht* und *H. Gerischer*: *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* 84 (1980) 1034.
- 11 *J. S. Bachelder*, *A. H. Zewil* und *T. Cole*: *Appl. Optics* 18 (1979) 3090.
- 12 *C. K. Jørgensen*: *Chimia* 34 (1980) 508.
- 13 *G. Calzaferri*: *Chimia* 32 (1978) 241.
- 14 *G. Calzaferri* und *J. Baumann*: *Z. f. phys. Chemie NF* 118 (1979) 129.
- 15 *A. J. Parker*, *D. A. Clarke*, *R. A. Couche*, *G. Miller*, *R. I. Tilley* und *W. E. Waghorne*: *Aust. J. Chem.* 30 (1977) 1661.
- 16 *E. K. Rideal* und *E. G. Williams*: *J. Chem. Soc.* 127 (1925) 258.
- 17 *G. Calzaferri* und *H. R. Grüniger*: *Helv.* 61 (1978) 950.
- 18 *J. Baumann*, *H. R. Grüniger* und *G. Calzaferri*: *Z. phys. Chem. NF* 118 (1979) 11.
- 19 *F. Lohmann*: *Z. Naturforsch.* 22a (1967) 243.
- 20 *Gutmann*: *Halogene Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, 1967.
- 21 *L. F. Meadows* und *R. M. Noyes*: *J. A. C. S.* 82 (1960) 1872;  
*L. Platzmann* und *J. Frank*: *Z. Phys.* 138 (1954) 411.
- 22 *R. A. Marcus*: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 15 (1964) 155.
- 23 *D. Rehm* und *A. Weller*: *Isr. J. Chem.* 8 (1970) 259.
- 24 *A. Agmon* und *R. D. Levin*: *Chem. Phys. Lett.* 52 (1977) 197.
- 25 *V. Balzani*, *F. Bolletta* und *F. Scandola*: *J. A. C. S.* 102 (1980) 2152.
- 26 *S. Efrima* und *M. Bixon*: *Chem. Physics* 13 (1976) 447.
- 27 *H. Gerischer* in *Physical Chemistry* (Eyring, Henderson, Jost), Academic Press, Vol. 9a (1970) 463.
- 28 *M. D. Archer*: *J. Appl. Electrochem.* 5 (1975) 17.
- 29 *A. J. Nozik*: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 29 (1978) 189.
- 30 *A. J. Bard*: *J. Photochemistry* 10 (1979) 59
- 31 *G. Campet*, *M. P. Dare-Edwards*, *A. Hammett* und *J. B. Goodenough*: *Nouv. J. de Chimie* 4 (1980) 501;  
*K. Kalyanasundram* und *M. Grätzel*: *Angew. Chem.* 91 (1979) 759.
- 32 *J. M. Lehn*, *J. P. Sauvage* und *R. Ziessel*: *Nouveau J. de Chimie* 4 (1980) 355 u. 623.
- 33 *K. W. Frese, Jr.*, *M. J. Madou* und *S. R. Morrison*: *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 3172.
- 34 *W. Kautek*, *H. Gerischer* und *H. Tributsch*: *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2471.
- 35 *F. Möllers* und *R. Memming*: *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* 76 (1972) 469 und 475.
- 36 *M. Gori*, *H. R. Grüniger* und *G. Calzaferri*: *J. Electrochem.* 10 (1980) 345.
- 37 *J. H. Kennedy* und *K. W. Frese*: *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 709.
- 38 *U. Stimming* und *J. W. Schulze*: *Electrochim. Acta* 24 (1979) 859.
- 39 *J. H. Kennedy* und *K. W. Frese*: *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 723.
- 40 *B. Sulzberger*, *H. R. Grüniger*, *M. Gori* und *G. Calzaferri*: *Experientia Suppl.* 37, Birkhäuser (1979), 133.
- 41 *H. Gerischer*: *Z. phys. Chem. NF* 26 (1960) 223 und 325, sowie 27 (1961) 48.
- 42 *A. Fujishima* und *K. Honda*: *J. Chem. Soc. Jpn.* 72 (1969) 108.
- 43 *S. R. Morrison*: «The Chemical Physics of Surfaces», Plenum Press, N. Y. 1977.
- 44 *G. Calzaferri* und *H. R. Grüniger*: *One Day Symposium on «Alternative Approaches to the Photodissociation of Water»*, Photochemistry Group, Royal Institution, May 29, 1980.
- 45 *H. R. Grüniger*: *Dissertation*, Bern 1979.
- 46 *C. K. Jørgensen*: *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 166.
- 47 *P. C. Ford*, *F. P. Rudd*, *R. Gaunder* und *H. Taube*: *J. A. C. S.* 90, (1968) 1187;  
*H. H. Toma* und *J. M. Malin*: *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1039;  
*H. E. Toma*, *E. Giesbrecht*, *J. M. Malin* und *E. Fluck*: *Inorg. chim. Acta* 14 (1975) 11.
- 48 *G. Calzaferri* und *H. R. Grüniger*: *Helv.* 62 (1979) 1112.
- 49 *M. T. Buckner*, *T. G. Matthews*, *F. E. Lytle* und *D. R. McMillin*: *J. A. C. S.* 101 (1979) 5846.
- 50 *R. S. Mulliken* und *W. B. Person* «Molecular Complexes», John Wiley, 1969;  
*H. Beens* und *A. Weller* in *J. B. Birks «Organic Molecular Photophysics»*, Vol. 2 (1975) 159;  
*M. Gouterman*, *L. K. Hanson*, *F. E. Kahlil* und *J. W. Buchler*: *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 2343.
- 51 *N. J. Harrick*: *Internal Reflection Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
- 52 *U. P. Fringeli*: *Z. Naturforsch.* 32c (1977) 20.
- 53 *H. R. Grüniger* und *G. Calzaferri*: *Helv.* 62 (1979) 2547.
- 54 *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. III, California Institute of Technology, 1965;  
*R. Engleman* und *J. Jortner*: *Mol. Physics* 18 (1975) 145.
- 55 *J. M. Bolts* und *M. S. Wrighton*: *J. A. C. S.* 101 (1979) 6179;  
*A. B. Fischer*, *J. B. Kinney*, *R. H. Stale* und *M. S. Wrighton*: *ibid.* 101 (1979) 6501;  
*A. Hammett*, *M. P. Dare-Edwards*, *R. D. Wright*, *K. R. Seedon* und *J. B. Goodenough*: *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 3280;  
*Tetsuo Osa* und *Masamichi Fujihira*: *Nature* 25 (1976) 349;  
*K. Unger*, *K. Berg* und *E. Gallei*: *Kolloid Zeitschrift* 234 (1969) 1108.
- 56 *L. Michaelis*: *Chem. Rev.* 16 (1935) 243.
- 57 *T. Matsuo*, *T. Nishijima* und *K. Takuma*: *Book of Abstracts, IIIrd Int. Conf. on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Boulder, Colorado, Aug. 3–8, 1980, p. 175.
- 58 *I. Willener*, *H. Mettee*, *W. E. Ford*, *J. W. Otvos* und *M. Calvin*: *ibid.* p. 221.
- 59 *E. Baur* und *A. Rebmann*: *Helv.* IV (1921) 256.
- 60 *T. H. James*: *The Theory of the Photographic Process*, 4th Ed., Macmillan Publ. Co. Inc., New York, 1977;  
*F. Grauzer* und *E. Moisar*: *Physik i. u. Zeit.* 12 (1981) 22.
- 61 *B. Sulzberger*: *Dissertation*, Bern (in Vorbereitung).
- 62 *J. Halpern*: *J. Adv. Catalysis* 9, 302 (1957).
- 63 *A. H. Webster* und *J. Halpern*: *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 1245.
- 64 *P. Offenhardt* und *G. L. Holleck*: *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1213.
- 65 *P. A. Jacobs* und *J. B. Uytterhoeven*: *JCS Chem. Comm.* 128 (1977).
- 66 *S. Leutwyler* und *E. Schumacher*: *Chimia* 31 (1977) 475.
- 67 *K. Hilpert* und *K. A. Gingerich*: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 739.
- 68 *A. Herrmann*, *S. Leutwyler*, *E. Schumacher* und *L. Wöste*: *Helv.* 61 (1978) 453.
- 69 *A. Henglein*: *Ber. Bunsenges. phys. Chemie* 6 (1977) 556.
- 70 *J. A. Rabo*: *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph 171, 1976;  
*J. R. Katzer*: *Molecular Sieves II*, ACS Symposium Series 40, 1977;  
*R. M. Barrer*: *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London 1978;  
*W. M. Meier* und *J. B. Uytterhoeven*: *Molecular Sieves*, ACS Advances in Chemistry Series 121, 1973.
- 71 *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Silber, System Nr. 61, Verlag Chemie 1971.
- 72 *M. D. Archer*: *Photochemistry*, Vol. 6, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society 1975, p. 739–764.