

Photoelektrolyse an Titandioxidschichten und mikrobielle Elektrolyse als nicht-konventionelle Prozesse zur Gewinnung von Wasserstoff

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Ingenieur

Daniel Leykam

aus

Kulmbach

Erstgutachterin: Prof. Dr. rer. nat. Monika Willert-Porada

Zweitgutachterin: Prof. Dr. rer. nat. Ruth Freitag

Tag der mündlichen Prüfung: 05. April 2016

Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung

Universität Bayreuth

2016

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung an der Fakultät für Ingenieurwissenschaften und der Leitung von

Frau Prof. Dr. Monika Willert-Porada.

Ihr möchte ich für die hervorragende und ausdauernde Betreuung danken, sowie dafür, dass Sie mir die Möglichkeit gegeben hat, diesen doch etwas exotischen Themenkomplex zu bearbeiten.

Frau Prof. Dr. Ruth Freitag danke ich dafür, dass sie mir das Arbeiten an ihrem Lehrstuhl ermöglicht hat, sowie für die Bereitschaft, dass Zweitgutachten zu übernehmen. Mein Dank gilt auch den weiteren Mitgliedern des Prüfungsausschusses, Herrn Prof. Dr. Andreas Jess und Herrn Prof. Dr. Frank Rieg.

Des weiteren gilt mein Dank all meinen Kollegen am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, aktuelle wie ehemalige, für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die außerordentlich gute Zusammenarbeit sowie unzählige größere und kleinere Hilfestellungen. Besonders erwähnen möchte ich hier Sofiane Bouazza. Ihm rechne ich hoch an, dass er mir die anfängliche Scheu vor der Elektrochemie nehmen konnte und mich beim Einstieg in Theorie und Praxis unterstützte. Karina Mees und Andreas Rosin danke ich für zahlreiche Stunden der Diskussion, der Unterstützung in mess- und anlagentechnischen Dingen und die vielen aufbauenden Worte gegen Ende der Arbeit.

Besonderer Dank gilt Kerstin Söllner, der guten Seele des Lehrstuhls, die nicht müde wird, mir all das hinterher zu tragen, was ich so tagtäglich vergesse.

Bedanken möchte ich mich bei Ingrid Otto, für ihr immerwährendes Engagement in analytischen Dingen, allen voran an REM und LSM. Peter Kostolansky schulde ich Dank dafür, dass ich mich stets auf ihn verlassen konnte, wenn mal wieder *schnell* ein Nachtskan gemacht werden musste sowie für seine Hilfe bei Vorbereitung und Präparation meiner Materialien. Philipp Ponfick danke ich für die praktische Unterstützung bei Auslegung, Konstruktion und Bau der Versuchsanlagen.

Des weiteren gilt mein Dank den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, ohne deren Hilfe viele der Versuchsaufbauten nicht realisierbar gewesen wären.

Meinen Eltern bin ich zu besonderem Dank verpflichtet. Ohne ihre Unterstützung und ihren Rückhalt wäre dies nicht möglich gewesen.

Meiner Frau Kristina danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts sowie unzählige Denkanstöße. Ich werde ihr stets dafür dankbar sein, dass sie in all den Jahren nicht die Geduld mit mir verloren hat und nie vergessen hat, dass bei *uns Franken* manche Dinge eben etwas länger dauern.

Meiner Tochter Erika danke ich für all die kleinen Momente mit ihr, die den Abschluss dieser Arbeit leichter machten, sowie das eine oder andere aufbauende Quieken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
1.1. Motivation	1
1.2. Zielsetzung der Arbeit	2
2. Wasserstoff	5
2.1. Eigenschaften	5
2.2. Produktion von Wasserstoff	6
2.2.1. Wasserstoff aus fossilen Rohstoffen	6
2.2.2. Wasserstoff aus Biomasse	7
2.2.3. Wasserstoffelektrolyse	8
3. Photoelektrolytische Wasserspaltung	11
3.1. Prinzip der Photoelektrolyse	11
3.2. Titandioxid	13
3.2.1. Physikalisch-chemische Eigenschaften von Titandioxid	13
3.2.2. Halbleitereigenschaften von Titandioxid	14
3.3. Photoanregung und Relaxation in Titandioxid-Halbleitern	16
3.3.1. Photokatalytische Eigenschaften von Titandioxid	17
3.3.2. Photoelektrolyse an Titandioxid-Schichten	18
3.4. Zusammenhang zwischen Morphologie und Funktionseigenschaften von Titan- dioxid	20
3.4.1. Gesinterte granulare Titanoxidfilme	20
3.4.2. Tubulare Titanoxidfilme	21
4. Mikrobielle Elektrolyse	27
4.1. Funktionsprinzip von mikrobieller Elektrolyse und mikrobieller Brennstoffzelle	27
4.2. Biologische/Biochemische Grundlagen mikrobieller elektrochemischer Systeme	30
4.2.1. In mikrobiellen elektrochemischen Systemen eingesetzte Arten von Mi- kroorganismen	31
4.2.2. Wachstumskinetik einer Bakterienkultur	31
4.2.3. Wachstumsphasen von Bakterienkulturen und Biofilmen	32
4.2.4. Anaerober Abbau von organischen Verbindungen	33

5. Bilanzierung	35
5.1. Wirkungsgrad einer Photokonversionsreaktion	37
5.2. Wirkungsgrad einer Photovoltaik-Zelle	38
5.3. Wirkungsgrad der Photosynthese	41
5.3.1. Aufbau von D-Glucose	41
5.3.2. Wirkungsgrad	43
5.4. Chemischer Sauerstoffbedarf	44
5.5. Vergleich der Wasserstoffumsätze	44
6. Experimentelle Arbeiten	47
6.1. Photoelektrolytische Wasserspaltung	47
6.1.1. Probenpräparation	47
6.1.2. Charakterisierung der Oxidschichten	49
6.1.3. Photoelektrolytische Untersuchungen	51
6.1.4. Absorbierbare spektrale Leistung	52
6.2. Mikrobielle Brennstoffzelle	54
6.2.1. Verwendete Materialien	54
6.2.2. Ionomermembran	54
6.2.3. Zelldesign und Anlagenkonzept	55
6.2.4. Betrieb als konventionelle Membran-Elektrode-Einheit	55
6.2.5. Biofilmanzüchtung	56
6.2.6. Messung der optische Dichte zur Bestimmung der Mikrobienkonzentra- tion	58
6.2.7. Elektrochemische Messungen	58
7. Ergebnisse	59
7.1. Morphologie und Kristallinität granularer Titandioxidschichten aus dem Sieb- druckverfahren	59
7.2. Tubulare Titandioxidschichten	62
7.3. Absorption von Licht an TiO ₂ -Schichten	66
7.4. Photoelektrolytische Wasserspaltung	69
7.4.1. Photoelektrochemische Messungen	69
7.4.2. Photostabilität der Schichten	72
7.5. Mikrobielle Elektrolyse	74
7.5.1. Anzucht der Vorkultur	74
7.5.2. Anzucht in synthetischem Abwasser	75
7.5.3. Bewuchs der Elektrodenmaterialien	76
7.5.4. Betrieb als Standard Membran-Elektrode-Einheit	77
7.5.5. Evaluierung der Zelle im Flüssigkeitsbetrieb	78
7.5.6. Zellmessungen	81

8. Diskussion	95
8.1. Photoelektrolyse	95
8.1.1. Morphologie der Schichten	95
8.1.2. Wirkungsgrad der Photokonversion	96
8.1.3. Geometriefaktoren	97
8.1.4. Einfluss der Bandlücke	99
8.2. Mikrobielle Brennstoffzelle	104
8.2.1. Leistungsfähigkeit der Membran-Elektrode-Einheit und Einfluss der ein- gesetzten Nährlösungen auf die Strom-Spannungs-Charakteristik	104
8.2.2. Wachstumsbedingungen	108
8.2.3. Einfluss des Katalysators	109
8.2.4. Hydrophilie der Substratoberfläche	111
8.2.5. Mehrphasenkontakte und Nährstoffverbrauch	112
8.3. Bilanzierung der Wasserstoffausbeute	116
8.3.1. Vergleich der untersuchten Systeme	116
8.4. Vergleich mit konventionellen Prozessen	118
8.4.1. Wasserelektrolyse	118
9. Zusammenfassung	119
A. Anhang	125
Geräteliste	129
Abkürzungsverzeichnis	131
Symbolverzeichnis	133
Literatur	143
Persönliche Angaben	155

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1. Motivation

Eine gesicherte Energieversorgung ist die Voraussetzung moderner und wirtschaftlich leistungsfähiger Gesellschaften. Der Bedarf an Energie steigt in der Regel mit dem Wohlstand eines Landes. Die Versorgung energieintensiver Industrien und der steigende Energieverbrauch einer wachsenden Bevölkerung stellen dabei nicht die einzigen Herausforderungen dar.

Auch die Frage zentralisierter oder dezentralisierter Energieversorgung ist in den vergangenen Jahren zunehmend in den Vordergrund technischer und gesellschaftlicher Diskussionen gerückt [1, 2]. Im Zusammenhang mit dem Wandel der Versorgungsstrukturen von fossilen zu regenerativen Energieformen kann eine zentralisierte und auf wenige Technologien beschränkte Energieversorgung nicht mehr für alle Zeiten als selbstverständlich vorausgesetzt werden. Vielmehr gewinnen dezentralisierte, überall installierfähige Technologien zur Energieversorgung, wie beispielsweise die photoelektrische Energiewandlung mittels Photovoltaik (PV), an Bedeutung, da sie keiner besonderen Infrastruktur für den Transport und die Bereitstellung des Betriebsmittels - Sonnenstrahlung - erfordern und zudem nicht nur eine netzgebundene sondern auch eine direkte dezentrale Nutzung der erzeugten elektrischen Energie ermöglichen. Ein weiterer Vorteil solcher Technologien ist der geringe Wartungsaufwand - für PV Anlagen wird eine 20-30 Jährige Lebensdauer vorausgesetzt, ohne dass wesentliche Anlagenteile ausgetauscht werden müssen [3]. Mit der PV sind aber auch erhebliche Nachteile verbunden: für hohe Anschlussleistungen ein großer Flächenbedarf von ca. $1 \text{ m}^2/\text{W}$, gepaart mit einem geringen elektrischen Wirkungsgrad von ca. 18 % und die zeitlich schwankende Bereitstellung der elektrischen Energie.

Daher werden zukünftig Technologien an Attraktivität gewinnen, die ähnlich wie PV in der Lage sind dezentral und ohne große Infrastruktur die Primär-Sonnenenergie zu nutzen aber diese nicht in Strom sondern beispielsweise in chemische Energie umzuwandeln. Das bekannteste Beispiel für chemische Speicherung der Sonnenenergie ist die natürliche Photosynthese, für die es jedoch noch kein zufriedenstellendes technisches Analogon gibt. Allerdings gibt es für Produkte der Photosynthese - Zucker, Stärke - prinzipiell die technische Möglichkeit einer kombinierten *bio-elektrochemischen Energiewandlung* durch Umsetzung von photosynthetisch gewonnener Biomasse in elektrischen Strom mit Hilfe von mikrobiellen Brennstoffzellen [4]. Über den Umweg der „kalten Verbrennung“ wäre somit die Wandlung chemisch gespeicherter Sonnenenergie in elektrischen Strom möglich, mit dem zusätzlichen Vorteil einer Zwischen-

1. Einleitung und Zielsetzung

speicherung als Zucker oder Stärke. Ein weiterer, für die Nutzung zur „kalten Verbrennung“ attraktiver Brennstoff ist Wasserstoff. Dieser kann mittels Photokatalyse direkt aus Wasser gewonnen werden. Eine solche photo-elektrochemische Nutzung von Sonnenenergie würde im Vergleich zur PV ebenfalls die Möglichkeit der Zwischenspeicherung von Sonnenenergie eröffnen. Technisch realisierbare Lösungen erlauben derzeit allerdings nur die Nutzung des sehr kleinen UV-Bereichs des Sonnenspektrums.

Auch bei diesen neuen Technologien, die prinzipiell eine Zwischenspeicherung von Sonnenenergie ermöglichen würden, muss die energetische Effizienz genauer untersucht werden. Ähnlich wie bei PV ist dabei zu unterscheiden zwischen prinzipiellen Aspekten - wie Energieinhalt des nutzbaren Teils der Sonnenstrahlung und Thermodynamik des Energiewandlungsprozesses - und technologischen Gesichtspunkten: Materialien, Katalysatoren, verfahrenstechnische Lösungen.

Insbesondere hinsichtlich der Thermodynamik des Energiewandlungsprozesses kommt dem Wasserstoff als chemischem Zwischenspeicher eine besondere Bedeutung zu, einerseits weil die gravimetrische Energiedichte von Wasserstoffgas höher ist als bei jedem anderen chemischen Brennstoff und andererseits weil das Reaktionsprodukt Wasser selber der Rohstoff für Wasserstofferzeugung sein kann, beispielsweise mittels Wasser-Elektrolyse oder photokatalytischer Wasserspaltung.

Allen genannten Technologien gemeinsam ist der Aspekt der Photonenwandlung, sei es unter Nutzung von photolektrischer-, photo-bio-elektrochemischer- oder photo-elektrochemischer Energiewandlung, weitgehend ohne Beteiligung einer thermischen Energiewandlung. Daraus ergibt sich langfristig das Potential, für die Energieversorgung eine völlig neue Technologieplattform zu erschließen, die im Gegensatz zu fossilen Energieträgern keine Dampfturbine mehr als Bindeglied zwischen chemischer und elektrischer Energiewandlung benötigt.

1.2. Zielsetzung der Arbeit

Gegenstand der Arbeit ist ein Vergleich zweier derzeit noch nicht industriell genutzter elektrochemischer Technologien zur Umwandlung von Sonnenenergie in elektrischen Strom mit dem Potential der Zwischenspeicherung von Sonnen-Energie in Form von Wasserstoff. Die jeweiligen Prozesse laufen mehrstufig ab, wie folgt:

- Mikrobielle Elektrolyse von Zucker: Sonnenlicht liefert die Energie für Zuckersynthese mittels Photosynthese, anaerobe Mikroben führen eine anodische Oxidation des Zuckers durch, so dass aus den entstehen Protonen und Elektronen an der Kathode Wasserstoff entsteht.
- Photoelektrolyse von Wasser: Ein Halbleiter absorbiert Sonnenlicht, ein Elektron-Loch Paar wird erzeugt, dieses reagiert mit Wasser unter Bildung von Sauerstoff und Wasserstoff.

Da es sich um elektrochemische Prozesse handelt, sollte jeweils eine geeignete experimentelle Anordnung konzipiert werden, um die quantitative Untersuchung der mikrobiellen wie der Photoelektrolyse zu ermöglichen. Ziel dabei wäre es, anhand der gebildeten Wasserstoffmenge eine Untersuchung des Wirkungsgrades dieser Prozesse zu ermöglichen. Allerdings ist die direkte Messung des gebildeten Wasserstoffs wegen der geringen Raum-Zeit-Ausbeute technisch nicht zugänglich. Deswegen ist für die Untersuchung der mikrobiellen Elektrolyse die Messung der Stromdichte in einer mikrobiellen Brennstoffzelle herangezogen worden, während die Photoelektrolyse mittels Messung des Photostroms in einer entsprechenden photoelektrochemischen Zelle erfolgte. Die Strommessung liefert die erforderliche technisch sinnvolle Messgröße, mit deren Hilfe die neuen Verfahren hinsichtlich Wirkungsgrad mit bestehenden Technologien, wie Wasserelektrolyse oder Dampfpreformierung, vergleichend untersucht werden können.

Der jeweils gemessene Strom steht für den molekularen Umsatz bei der mikrobiellen oder photoelektrochemischen Reaktion. Damit ist aber noch keine Bewertung des Einflusses der jeweiligen technischen Anordnung auf den Prozess erfasst. Es war daher notwendig, die geometrischen Gegebenheiten der jeweiligen Anordnung heranzuziehen, um den elektrischen Umsatz auf eine ingenieurwissenschaftlich verständlich Basis zu beziehen, beispielsweise die makroskopische Oberfläche einer planaren Elektrode. Zusätzlich mussten aber auch im Falle der mikrobiellen Elektrolyse mikrobiologische Charakterisierungs-Methoden angewendet werden, um die katalytische Aktivität der Mikroorganismen zu erfassen, während bei der Photoelektrolyse Charakterisierungs-Methoden der Halbleiter-Physik und Materialwissenschaft herangezogen worden sind, um die Aktivität des verwendeten Photokatalysators Titandioxid zu ermitteln.

Daher war es ebenfalls Ziel der Arbeit, die werkstofftechnischen Aspekte, wie die Herstellung und Charakterisierung der benötigten Funktionsmaterialien aber auch die mikrobiologischen, wie die Vitalität und Eigenschaften von mikrobiellen Konsortien, systematisch zu untersuchen, um eine maximale Effizienz des jeweiligen elektrochemischen Prozesses zu erzielen. Ebenso von zentraler Bedeutung war die Evaluierung der beiden Prozesse im Hinblick auf Ausbeute und Umsatzgrad von Wasserstoff als Energieträger, um einen Vergleich mit bestehenden Verfahren vornehmen zu können. Letzteres soll sich sowohl mit der Betrachtung von Edukt-Produkt-Strömen befassen, aber auch den Energieeintrag in Form von bspw. UV-Licht berücksichtigen.

2. Wasserstoff

2.1. Eigenschaften

Wasserstoff ist ein wichtiger Bestandteil organischer Verbindungen und kommt in allen lebenden Organismen vor. Er besitzt eine Atommasse von 1,008 u und liegt bei Normalbedingungen in seiner dimerisierten Form als molekularer Wasserstoff (H_2) vor, einem farb- und geruchlosem Gas mit einer molekularen Masse von 2,016 u. Es ist das am häufigsten vorkommende Element in unserem Sonnensystem, jedoch beschränkt sich der Anteil an Wasserstoff in der Erdhülle auf 0,15 %.

Als erster Mensch isolierte Henry Cavendish 1766 Wasserstoffgas und nannte es aufgrund seiner Brennbarkeit „inflammable air“. Den selben Begriff verwendete Antoine Laurent de Lavoisier als er 1783 ein zuvor isoliertes Gasvolumen verbrannte [5]. Da durch die Verbrennung Wasser entstand, nannte Lavoisier das Gas hydro-gène, Wassererzeuger.

Bereits kurze Zeit später, 1787, gelang Adriaan Paets van Troostwijk und Johan Rudolph Deiman die Umsetzung von Wasser in ein Gasgemisch mit Hilfe elektrischer Entladungen [6]. Die von Alessandro Volta 1800 vorgestellte Volta'sche Säule stellte eine zuverlässige Stromquelle dar, sodass bereits kurz nach ihrer Vorstellung William Nicholson und Anthony Carlisle die elektrolytische Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zeigen konnten [7, S. 8]. Die im Laufe des 19. Jahrhunderts entwickelten Methoden zur Stromerzeugung ermöglichten eine kostengünstige Herstellung von Wasserstoff auf elektrolytischen Wege. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde der gesamte Bedarf an Wasserstoff durch industrielle Wasserelektrolyse abgedeckt [8].

Mit steigender Nachfrage verdrängte die Dampfreformierung von Methan aufgrund geringerer Kosten die Elektrolyse. Die Herstellung von Wasserstoff aus fossilen Rohstoffen stellt heute den gängigsten Weg dar. Großtechnisch spielt die Elektrolyse keine Rolle, weitere Verfahren befinden sich derzeit noch im Entwicklungsstadium [9, S. 4 f.].

Entgegen landläufiger Meinung ist Wasserstoff keine Energiequelle, es stellt lediglich einen Energieträger dar, vergleichbar mit fossilen Brennstoffen. In Tab. 2.1 sind die gängigsten Energieträger dargestellt. Wie zu erkennen, besitzt Wasserstoff die höchste massenbezogene Energiedichte, was ihn vor allem für mobile Anwendungen interessant macht. Die technische Herausforderung aber liegt im hohen spezifischen Volumen im Vergleich zu konventionellen Energieträgern. Hier gilt es, geeignete Speicherlösungen zu finden. Die Einsatzgebiete von Wasserstoff liegen aber nach wie vor nicht in seiner energetischen Nutzung. Der Hauptabneh-

2. Wasserstoff

Tab. 2.1.: Wasserstoff im Vergleich mit fossilen Brennstoffen bei 1 atm und 25 °C nach [9, S. 7].

	Wasserstoff	Methan	Benzin	Diesel
Dichte [kg m^{-3}]	0,0838	0,71	702	855
Heizwert [MJ m^{-3}]	10,8	32,6	31 240	36 340
Energiedichte [kW h m^{-3}]	3,0	9,1	8680	10 090
Energie [kW h kg^{-1}]	33,3	12,8	12,4	11,8
CO ₂ -Emission [kg kg^{-1}]	0	2,74	3,08	3,07

mer von Wasserstoff ist die chemische Industrie, etwa zu Herstellung von Düngemitteln nach dem Haber-Bosch-Verfahren oder zur Raffination von Benzin.

2.2. Produktion von Wasserstoff

In der Regel wird Wasserstoff großtechnisch aus Kohlenwasserstoffen gewonnen. Diese wiederum stammen entweder aus fossilen Brennstoffen oder aber aus Biomasse. Daneben existieren eine Reihe von thermischen und elektrochemischen Prozessen. Im Folgenden sollen die gängigsten Verfahren kurz dargestellt werden.

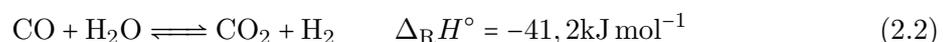
2.2.1. Wasserstoff aus fossilen Rohstoffen

Dampfreformierung

Die Dampfreformierung ist ein zweistufiger Prozess und beruht auf der Vermengung von heißem Wasserdampf mit dem zu reformierenden Gas und Umsetzung an einem heterogenen Katalysator in der Gasphase unter ständiger Energiezufuhr. Es handelt sich bei der Dampfreformierung also um ein thermisch katalytisches Verfahren. Im ersten Schritt findet die katalytische Umsetzung von Methan und Wasser zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid gemäß Gl. (2.1) statt. Dies geschieht unter hohem Druck (ca. 25 bar) und bei hohen Temperaturen (bis 1000 °C).



Die Reformierung ist ein allothermes Verfahren, ist also auf äußere Wärmezufuhr angewiesen. In einem zweiten Schritt wird zur Erhöhung des H₂-Umsatzes in einer sogenannten Wassergas-Shift-Reaktion gemäß Gl. (2.2) aus dem entstandenen Kohlenmonoxid durch erneute Zufuhr von Wasser Wasserstoff und Kohlendioxid erzeugt.



Diese Reaktion ist schwach exotherm.

Beide Teilreaktionen lassen sich zu Gl. (2.3) zusammenfassen:

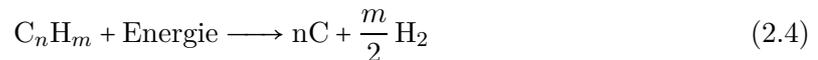


Der Wirkungsgrad des Verfahrens liegt bei 70 % in Bezug auf den Brennwert des eingesetzten Erdgases. Die Dampfreformierung stellt heute das gängigste Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff dar [10, S. 6]. Technische Anlagen erreichen heute Kapazitäten von bis zu $120000 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$. Stand der Technik zur Erhöhung des energetischen Wirkungsgrades stellt der Einsatz eines leistungsfähigen Netzwerkes zur Wärmerückgewinnung dar. Dabei wird unter anderem die Energie des den Prozess verlassenden Heißdampfes zum Erwärmen des frischen Prozessdampfes verwendet [11].

Kværner-Verfahren

Im sog. *Kværner Carbon Black and Hydrogen Process* werden mithilfe eines Plasmabrenners Kohlenwasserstoffe wie Erdöl oder Erdgas bei ca. 1600°C in Kohlenstoff und Wasserstoff aufgetrennt. Dieses Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff wird von der norwegischen Kvaerner Engineering S.A. seit den 80er Jahren entwickelt [12].

Die Reaktion läuft allgemeiner Form nach Gl. (2.4) ab:



Im Gegensatz zu anderen Reformierungsverfahren entsteht hierbei kein Kohlenstoffdioxid. Bedingt durch die hohe spezifische Energiedichte der Produkte in Kombination mit dem entstehenden Heißdampf ergibt sich laut Hersteller ein Wirkungsgrad von fast 100 % (~48 % Wasserstoff, ~40 % Aktivkohle, ~10 % Heißdampf) [13, S. 360 f.].

2.2.2. Wasserstoff aus Biomasse

Zur Energieerzeugung nutzbare Biomasse lässt sich aus einer Reihe von Quellen beziehen. Dazu gehören land- oder forstwirtschaftliche Rest- bzw. Abfallstoffe, aber auch Haushalts- und Industrieabfälle. [14] Besonderes Augenmerk liegt aber auf Monokulturen, die allein zur energetischen Nutzung angebaut werden, sog. Energiepflanzen. Dazu zählen Pflanzen mit einem besonders hohen Anteil an Zucker oder Stärke (Zuckerrüben, Mais, Getreide) oder aber ölhaltige Pflanzen wie etwa Raps.[15]

Pyrolyse von Biomasse

Unter Pyrolyse versteht man die thermische Spaltung von chemischen Verbindungen, wobei in der Regel fester Kohlenstoff zurückbleibt. Dabei werden durch hohe Temperaturen Bindungen

2. Wasserstoff

großer Moleküle aufgebrochen. Dies findet unter Ausschluss von Sauerstoff statt, um die Verbrennung zu unterbinden. [16, S. 193] Bei der Pyrolyse wird Biomasse unter Luftausschluss bei etwa 400-600 °C zu festen, flüssigen und gasförmigen Kohlenstoffverbindungen umgesetzt. Dabei wird die Biomasse schnell erhitzt, sodass organische Verbindungen verdampfen und anschließend als flüssiges Stoffgemisch kondensieren. [16, S. 195]

Vergasung von Biomasse

Im Gegensatz zur Pyrolyse entstehen bei der Vergasung von Biomasse, neben mineralischen Aschen oder Schlacken, ausschließlich gasförmige Stoffe. [16, S. 196 f.] Biomasse wird in der Regel bei hohen Temperaturen (ab 800 °C) vergast. Durch partielle Oxidation entstehen Brenngase, welche als Sekundärbrennstoffe genutzt werden können, sowie Holzkohle. Letztere wird anschließend zu H₂, CO, CO₂ und CH₄ umgesetzt. [17]

2.2.3. Wasserstoffelektrolyse

Eine weiteres Verfahren ist die Elektrolyse von Wasser. Wie bereits erwähnt wurde dieses Verfahren zu Beginn des 20. Jahrhunderts immer weiter entwickelt. Allerdings wurde es inzwischen von der Dampfreformierung abgelöst und spielt zur Zeit großtechnisch eine eher untergeordnete Rolle.

Bei der Elektrolyse von Wasser finden zwei Reaktionen statt. An der Anode wird Wasser reduziert und dabei Sauerstoff freigesetzt, wie in Gl. (2.5) dargestellt:



An der Kathode werden Protonen nach Gl. (2.6) oxidiert.



Die Zellreaktion lautet demnach



Die zur Elektrolyse notwendige Spannung hängt unter anderem von den Partialdrücken der Edukte ab und berechnet sich nach Gl. (2.8):

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_0} \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{p_0}} \right) \quad (2.8)$$

Dies bedeutet, dass, im Einklang mit dem Prinzip des kleinsten Zwanges, mit zunehmenden Druck auch die zur Elektrolyse benötigte Spannung steigt [18, S. 797].

$$\Delta_{\text{R}}G^{\circ} = -z \cdot F \cdot E^{\circ} \quad (2.9)$$

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta_{\text{R}}G^{\circ}}{zF} \quad (2.10)$$

$$= -\frac{1}{zF}(\Delta_{\text{R}}H^{\circ} - T \cdot \Delta_{\text{R}}S^{\circ}) \quad (2.11)$$

Die Spaltung von Wasser führt zu einer Zunahme der Entropie, weshalb dem System konstant die Energie $T\Delta_{\text{R}}S^{\circ}$ entzogen wird. Erfolgt keine Zuführung dieser Energie von außen, so muss sie nach Gl. (2.12) über irreversible elektrochemische Prozesse gewonnen werden

$$\Delta E_{\text{Therm}}^{\circ} = \frac{T \cdot \Delta_{\text{R}}S^{\circ}}{2 \cdot F} \quad (2.12)$$

Durch Addition ergibt sich die thermoneutrale Zellspannung $E_{\text{Therm}}^{\circ} = 1,483 \text{ V}$. Aus dem Verhältnis der reversiblen Zellspannung E° und der thermoneutralen Zellspannung E_{Therm}° ergibt sich ein thermodynamische Wirkungsgrad von $\eta = 83\%$. In der technischen Anwendung liegen die Zellspannungen mit 1,8 bis 2 V höher, woraus sich niedrigere elektrische Wirkungsgrade von 82 bis 74% ergeben. Für die Gewinnung von 1 kg H_2 durch Wasserelektrolyse werden also 45 kWh an elektrischer Energie benötigt.

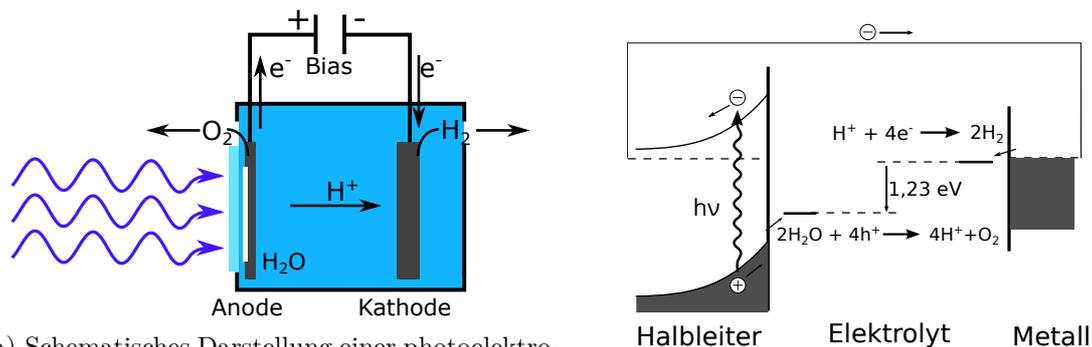
Moderne Elektrolyseverfahren werden nach Prozessdruck und -temperatur unterschieden, sowie nach der Art des eingesetzten Elektrolyten [10, S. 8]. Als Elektrolyte dienen sowohl Feststoffelektrolyte (Polymerelektrolyte, keramische Feststoffelektrolyte) als auch alkalische Lösungen wie etwa Kalilauge. Elektrolysen auf Basis von KOH stellen dabei die heute am weitesten verbreitete Technologie dar [10, S. 8].

3. Photoelektrolytische Wasserspaltung

3.1. Prinzip der Photoelektrolyse

Photovoltaik und Solarthermie sind technisch ausgereifte Systeme, welche die Nutzung solarer Energie ermöglichen. Im Falle der Photovoltaik wird diese Energie direkt in elektrischen Strom umgesetzt, bei der Solarthermie geschieht dies indirekt über den Umweg einer Wärme-Strom-Umwandlung. Beiden Systemen ist gemein, dass Speicherung und Transport der Energie im großtechnischen Maßstab noch nicht gelöst sind. So ist die Speicherung elektrischer Energie aus beispielsweise Solarkraftwerken in Batteriesystemen unwirtschaftlich.

Die Photoelektrolyse von Wasser zur Erzeugung von Wasserstoff aus solarer Energie stellt hier einen alternativen Ansatz dar. [19] Abb. 3.1a zeigt den schematischen Aufbau einer photoelektrochemischen Zelle.

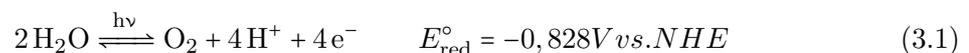


(a) Schematische Darstellung einer photoelektrochemischen Zelle mit einem Halbleiter als Anode und einem Metall als Kathode.

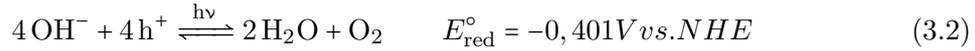
(b) Energiediagramm der photoelektrolytischen Wasserspaltung nach [20, S. 14].

Abb. 3.1.: Schematische Darstellung einer photoelektrochemischen Zelle (links), Energiediagramm der photoelektrolytischen Wasserspaltung (rechts).

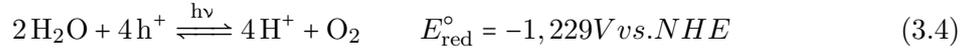
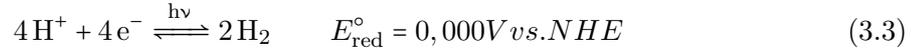
Durch Lichteinstrahlung erfolgt an der Oberfläche von Halbleitermaterialien eine kurzzeitige Ladungstrennung. [21] Es kommt somit zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren, welche durch ein elektrisches Feld im Inneren des Halbleiters eine räumliche Trennung erfahren. [20, S. 13 f.] Die Elektronen wandern durch einen externen Stromkreislauf zur Gegenelektrode, wo sie nach Gl. (3.1) Wasser zu Wasserstoff reduzieren. Die Löcher wandern zur Grenzfläche zwischen Halbleiter und Elektrolyt und oxidieren dort, gemäß Gl. (3.2), Wasser zu Sauerstoff.



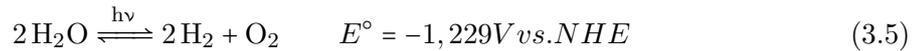
3. Photoelektrolytische Wasserspaltung



Unter sauren Bedingungen ergibt sich unter Berücksichtigung der Dissoziation von Wasser nach Gl. (3.3) und Gl. (3.4) [22, 23]



Daraus resultiert eine Gesamtreaktion gemäß Gl. (3.5)



In Abb. 3.1b ist das vereinfachte Energieschema dieser photoelektrolytischen Wasserspaltungsreaktion nach [20, S. 14] dargestellt. Das thermodynamische Potenzial zur Spaltung von Wasser beträgt 1,229 V. Die freie Energie dieser Reaktion lässt sich über Gl. (2.9) bestimmen. Sie beträgt unter Standardbedingungen +237 kJ/mol H₂. [24]

Daraus ergeben bestimmte Anforderungen an den Halbleiter [22]:

- Photoempfindlichkeit sollte dem Spektrum des angebotenen Lichts entsprechen;
- Effiziente Ladungstrennung zur Vermeidung von Rekombinationen;
- Energie der Ladungsträger muss ausreichend hoch sein, um die Reaktion ablaufen zu lassen.

Für die Wahl des Halbleiters ist hier vor allem der dritte Punkt entscheidend. Reicht die freie Energie nicht aus, so kann keine Spaltungsreaktion stattfinden. [25, S. 123] Abb. 3.2 zeigt die Bandlücken verschiedener oxidischer Halbleiter. Diese Halbleiter absorbieren alle im UV-Bereich, wodurch nur ein kleiner Teil des Sonnenspektrums genutzt werden kann. [26, S. 121 f.] Von den in Abb. 3.2 dargestellten Halbleitern erfüllt Titandioxid die oben genannten

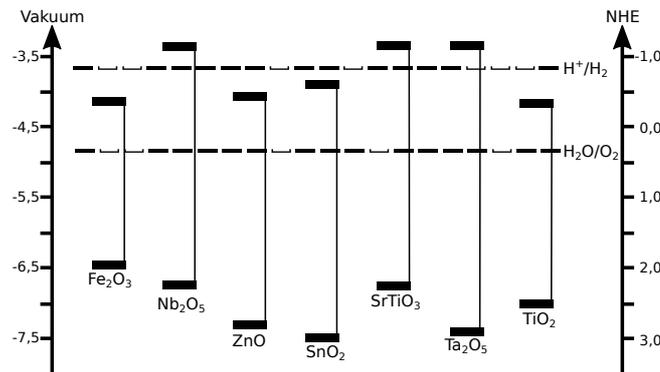


Abb. 3.2.: Bandlückenenergien einiger Halbleitermaterialien in wässrigem Elektrolyten (pH 7) in Bezug zur einer Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) bzw. im Vakuum nach [25, S. 141].

Kriterien sehr gut. Des Weiteren ist er stabil in wässrigen Elektrolyten, günstig und in granularer Form in großen Mengen verfügbar. [21, 27] Von besonderem Interesse sind partikuläre oder tubulare Strukturen im Nanometerbereich wie etwa die durch anodische Oxidation von Titanoberflächen hergestellten TiO_2 -Nanoröhren, welche auf Grund ihrer Morphologie außergewöhnliche Vorteile für die photokatalytische Wasserspaltung bieten. Sie weisen nicht nur eine hohe spezifische Oberfläche auf, ihre Struktur ermöglicht zusätzlich durch den sogenannten Light-Piping-Effekt (die Nanoröhren agieren hierbei als Lichtleiter) die Aktivierung und photokatalytische Nutzung der inneren Röhrenoberfläche und erhöhen dadurch die Quantenausbeute und damit auch die Menge an produziertem Wasserstoff. [28] Allerdings ist aufgrund der hohen intrinsischen Bandlücke von Titandioxid nur ein kleiner Teil des solaren Spektrums nutzbar. [27]

3.2. Titandioxid

3.2.1. Physikalisch-chemische Eigenschaften von Titandioxid

Von den zahlreichen photokatalytisch aktiven Halbleitern ist Titandioxid am besten untersucht. [19, 21, 29–32] Titandioxid liegt bei Raumtemperatur als weißes, kristallines Pulver vor, der Schmelzpunkt liegt bei $1855\text{ }^\circ\text{C}$, der Siedepunkt bei $2900\text{ }^\circ\text{C}$.

Titan(IV)-Oxid ist das IV-wertige Oxid des Titans und ist daher äußerst reaktionsträge. Es ist unlöslich in Wasser und schwer bis nicht löslich in konzentrierten Säuren. Titanoxid weist amphoterer Verhalten auf [33, S. 23 ff.]. Bei Kontakt mit Wasser wird dieses an der Oberfläche dissoziativ adsorbiert. Es entstehen dabei Lewis-Basen an den Metallionen sowie Lewis-Säuren an den verbrückenden Sauerstoffatomen [34]. Dabei kommt es je nach pH-Wert an den Säure-Base-Zentren zu einer Protonierung, also einer positiven Oberflächenladung, oder zu einer Deprotonierung, was einer negativen Aufladung der Oberfläche entspricht [34]. TiO_2 findet sich in der Natur in Form der drei Kristallmodifikationen Anatas, Rutil und Brookit [35–37], welche sich in Struktur und physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Abb. 3.3 zeigt die Kristallgitter der drei Modifikationen.

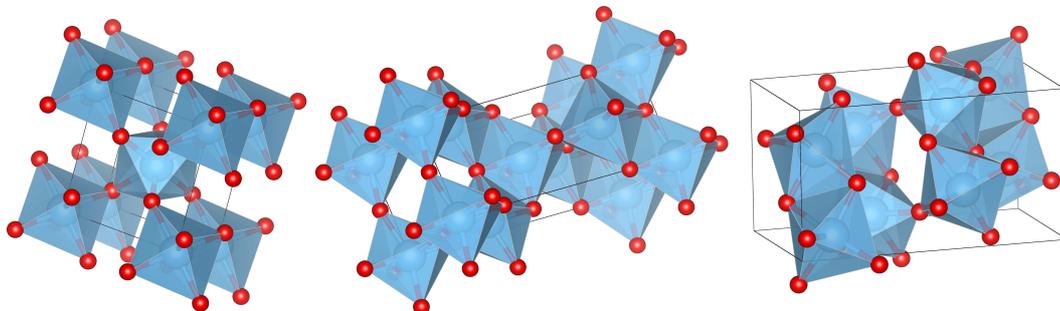


Abb. 3.3.: Die drei Kristallstrukturen des Titandioxids, von links: Rutil, Anatas und Brookit nach [38] unter Verwendung von [39].

3. Photoelektrolytische Wasserspaltung

In allen drei Fällen bilden die Sauerstoffatome ein verzerrt oktaedrisches Gitter um die Titanatome. Jedoch unterscheiden sich diese Oktaeder der einzelnen Modifikationen in ihrer Anordnung zueinander. Rutil stellt dabei die thermodynamisch stabilste Form dar. Hier bilden die Titankationen eine tetragonal raumzentrierte Struktur. Jedes dieser Kationen ist in annähernd gleichen Abständen von sechs Sauerstoffanionen umgeben. Diese bilden eine leicht gestörte hexagonal dichteste Packung. [33, S. 13 f.] Im Gegensatz dazu weist das Kristallgitter von Anatas eine geringere Symmetrie auf. Die Sauerstoffatome bilden hier eine kubisch dichteste Kugelpackung. Es wandelt sich ab ca. 915 °C in Rutil um. Brookit ist die in der Natur am seltensten vorkommende Modifikation des Titandioxids. Es bildet eine orthorhombisch Kristallstruktur aus und wandelt sich bei ca. 750 °C zu Rutil um. [33, S. 13]

3.2.2. Halbleitereigenschaften von Titandioxid

Alle hier vorgestellten Modifikationen des Titandioxids zeigen Charakteristika eines Photohalbleiters. Unter diesem Begriff werden diejenigen Halbleitermaterialien zusammengefasst, die unter Bestrahlung Photoeffekte aufweisen. Grundlage der Charakterisierung dieser photosensitiven Eigenschaften ist das Bändermodell. Der energetische Abstand zwischen der Oberkante des Valenzbandes und der Unterkante des Leitungsbandes wird als Bandabstand oder Bandlücke bezeichnet. Diese Bandlücke ist charakteristisch für den jeweiligen Photohalbleiter. Liegen Maximum des Valenzbandes und Minimum des Leitungsbandes im reziproken Raum direkt übereinander, so spricht man von einer direkten Bandlücke (vgl. Abb. 3.4).

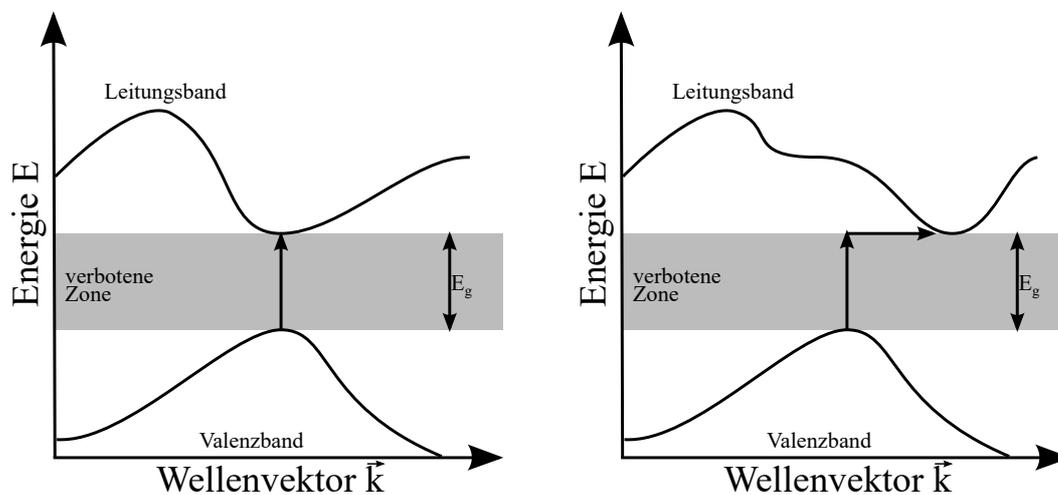


Abb. 3.4.: Bandstrukturdiagramme einer direkten (links) und einer indirekten Bandlücke (rechts).

Liegen Valenzbandminimum und Leitungsbandmaximum nicht direkt übereinander, liegt eine indirekte Bandlücke vor. Hier sind die Extrema auf der Wellenvektor-Achse gegeneinander verschoben und es wird für den Elektronenübergang ein zusätzlicher Quasi-Impuls, meist in Form einer Gitterschwingung, benötigt. [40, S. 404 ff.] [41, S. 32 f.]

Im Titandioxidgitter belegen die Sauerstoffatome die niedrigsten Energieniveaus. Die diesen Atomen zugeordneten Bindungselektronen befinden sich im Valenzband. Unter Bestrahlung mit Licht spezifischer Wellenlänge, werden diese Elektronen auf ein höheres Energieniveau angehoben und können sich im Leitungsband frei bewegen. Das dadurch im Valenzband entstandene Loch ist durch Ladungsaustausch mit den umliegenden Ladungsträger frei beweglich. [33, S. 71]

Das spektrale Absorptionsverhalten von Anatas und Rutil weist im nahen UV-Bereich charakteristische Unterschiede auf, wie in Abb. 3.5 dargestellt.

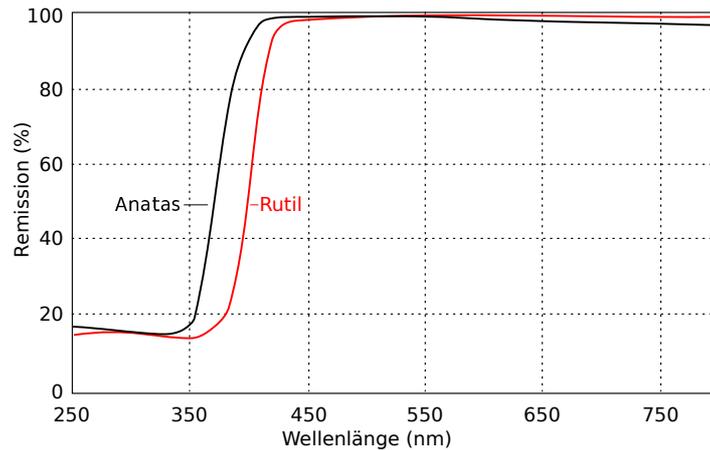


Abb. 3.5.: Reinissionsspektren von Anatas und Rutil (nach [33, S. 18]).

Die Absorptionsbande von Rutil ist gegenüber der von Anatas in Richtung des Bereiches sichtbaren Lichts verschoben.

Zur Bestimmung der Bandlücke eines Halbleiters aus dessen Reinission dient der sog. Tauch-Plot nach dem in Gl. (3.6) gegebenen Zusammenhang [42]

$$\alpha(h\nu) \sim \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (3.6)$$

Dabei ist α der Absorptionskoeffizient, $h\nu$ bezeichnet die photonische Energie des einfallenden Lichts und E_g die Bandlücke des Halbleiters. Der Exponent n beschreibt die Art des Übergangs und kann folgende Zustände annehmen:

n	Übergang
1/2	erlaubter direkter Übergang
2	erlaubter indirekter Übergang
3/2	verbotener direkter Übergang
3	verbotener indirekter Übergang

Dabei besitzt Anatas eine indirekte und Rutil eine direkte Bandlücke. [43, 44]

3. Photoelektrolytische Wasserspaltung

Mit Hilfe eines Proportionalitätsfaktors A lässt die Relation aus Gl. (3.6) umformen zu Gl. (3.7)

$$\alpha(h\nu) = A \cdot \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (3.7)$$

Für stark streuenden Oberflächen lässt sich über die sog. Kubelka-Munk-Funktion $F(R_\infty)$ nach Gl. (3.8) das Verhältnis von Absorption zu Streuung an der Oberfläche eines Halbleiters beschreiben. [45–47]

$$F(R_\infty(\lambda)) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty(\lambda))^2}{2R_\infty(\lambda)} \quad (3.8)$$

Sie stellt einen Zusammenhang her zwischen dem diffuse Remissionsvermögen R_∞ , dem spektralen Absorptionskoeffizienten K und dem spektralen Streukoeffizienten S her. Gl. (3.8) gilt für unendlich dicke, deckende Schichten bei denen eine Remission des Untergrunds vernachlässigbar ist.

Der Faktor $F(R_\infty)$ entspricht dem Absorptionskoeffizienten α , wodurch sich Gl. (3.7) umformen lässt zu Gl. (3.9):

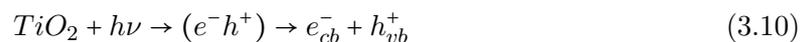
$$(F(R_\infty(\lambda))(h\nu))^{\frac{1}{n}} = A \cdot (h\nu - E_g) \quad (3.9)$$

Der bereits erwähnte Tauc-Plot lässt sich nach Gl. (3.9) darstellen, indem man den linken Teil der Gleichung gegen $h\nu$ aufträgt. An den Wendepunkt dieser Kurve wird eine Tangente angelegt. Die Bandlücke des Halbleiters ergibt sich aus dem Schnittpunkt dieser Tangente mit der x-Achse.

3.3. Photoanregung und Relaxation in Titandioxid-Halbleitern

Zum Ablauf einer photokatalytischen bzw. -elektrolytischen Reaktion sind Photonen nötig, deren Energie größer ist als die Bandlücke des Halbleiters. Gemäß [48] kann lediglich das vom Halbleiter absorbierte Licht eine photochemische Änderung herbeiführen. Deshalb hat die zur Bestrahlung gewählte Lichtquelle entscheidenden Einfluss auf den Wirkungsgrad des Prozesses. Obwohl die Anregung von Elektronen der primäre Prozess bei photokatalytischen Anwendungen ist, spielen auch Vorgänge wie Reflexion, Brechung aber auch Relaxationsprozesse von Elektronen im Valenzband eine Rolle. [49, S. 15 f.]

Die Trennung von Ladungsträger geschieht in der Regel innerhalb von Femtosekunden. Bei TiO_2 geht man davon aus, dass das Elektron nach Gl. (3.10) vor der Ladungstrennung in Form eines Quasi-Partikel an das Loch gekoppelt ist.



Die Ladungstrennung im TiO_2 wird dadurch erleichtert, dass sich die Ladungsträger, die sich voneinander wegbewegen, vom Kristallgitter abgeschirmt werden. [49, S. 16] Dabei sind

Ladungsträgerfallen, wie etwa Ti^{3+} von entscheidender Bedeutung für die Beweglichkeit der Ladungsträger. Sie stellen lokalisierte Zustände dar, die über Strahlung bzw. Wärme ange-regt werden können. Weist das einfallende Photon eine höhere Energie auf als die Bandlücke des Halbleiters, so wird die Differenz in Form von kinetischer Energie an die Ladungsträger weitergegeben. Diese Energie wird allerdings, aufgrund von Wechselwirkungen der Ladungs-träger mit dem Kristallgitter, sehr schnell in phononische Energie umgewandelt. [49, S. 17] Dies führt dazu, dass bei Bestrahlung mit Licht höherer Frequenz nicht die Dichte an La-dungsträger erhöht wird. Da aber die Thermalisierung der Löcher nicht spontan erfolgt lässt sich eine geringe Erhöhung der photokatalytischen Aktivität bei Bestrahlung mit Photonen höherer Energie nachweisen. [50]

Im TiO_2 hält der Zustand der Ladungstrennung nur für Bruchteile von Nanosekunden an. Danach kommt es zur Rekombination von Elektronen und Löchern. Bei dieser Rekombina-tion wird die Energie entweder in Wärme umgesetzt oder aber sie erfolgt strahlend in Form von Photolumineszenz. Dabei wird Licht unterhalb der Energie der Bandlücke aufgrund von Ladungsträgerrelaxation emittiert. [49, S. 17]

3.3.1. Photokatalytische Eigenschaften von Titandioxid

Die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid beruhen auf der Absorption von ul-traviolettem Licht unter Bildung von Elektron-Loch-Paaren gemäß Gl. (3.11).



Dieser Mechanismus ist in Abb. 3.6 schematisch dargestellt.

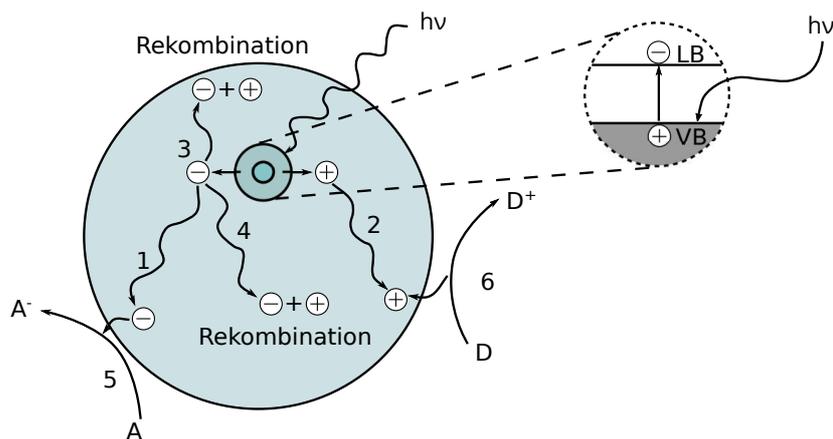


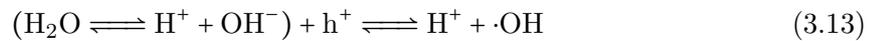
Abb. 3.6.: Ladungsträgerdynamik eines Halbleiters unter Bestrahlung: (1) Transport eines Elektrons zur Oberfläche; (2) Transport eines Loches zur Oberfläche; (3) Rekombination an der Oberfläche; (4) Rekombination im Volumen; (5) Abgabe eines Elektrons an ein Akzeptormolekül; (6) Einfangen eines Loches durch ein Donormolekül (aus [49] nach [21]).

3. Photoelektrolytische Wasserspaltung

Durch Photoanregung kommt es zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren und zur Migration von Elektronen (Abb. 3.6 (1)) bzw. Löchern (Abb. 3.6 (2)). Dabei konkurrieren die Elektron- und Lochleitung mit unterschiedlichen Vorgängen der Rekombination. Diese Vorgänge können sowohl an der Oberfläche des Halbleiters (vgl. Abb. 3.6 (3)) als auch in dessen Volumen (Abb. 3.6 (4)) stattfinden. Gelangt ein Elektron an die Oberfläche so kann ein dort vorhandener Elektronenakzeptor (z.B. Sauerstoff) gemäß Gl. (3.12) reduziert werden (vgl. Abb. 3.6 (5)) und es entsteht ein Sauerstoff-Radikalanion.



Migriert stattdessen ein Loch an die Oberfläche, so kann von einem Donator ein Elektron auf dieses Loch übertragen werden. Der Donator wird gemäß Gl. (3.13) oxidiert, was zur Bildung eines hoch reaktiven Hydroxylradikals führt. [21]



Dieses Radikal verfügt über ein ungepaartes Elektron und kann daher, unter Bildung weiterer Radikale, schnell mit zahlreichen organischen Substanzen reagieren. [51, 52]

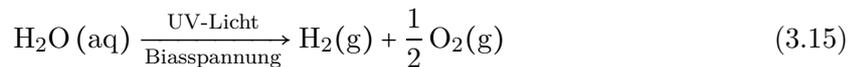
Das gemäß Gl. (3.12) gebildete Sauerstoffradikal reagiert mit einem Proton unter Bildung eines weiteren Radikals nach Gl. (3.14)



Dieses Hydroperoxyradikal desorbiert von der Oberfläche des Halbleiters und kann als primäres Oxidationsmittel bei Abbauprozessen dienen. [53] Möglich ist die vollständigen Oxidation organischer Substanzen zu Wasser, Kohlenstoffdioxid und anorganischen Säuren bzw. Salzen. [54]

3.3.2. Photoelektrolyse an Titandioxid-Schichten

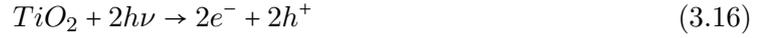
Wie bereits in Kap. 3.1 erläutert, wird bei der Photoelektrolyse mit Hilfe von Lichtenergie Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff gespalten. Bei Verwendung von Titandioxid erfolgt die Absorption im UV-Bereich (vgl. Gl. (3.15))



Diese Reaktion findet im wässrigen Elektrolyten mit einer TiO_2 -Schicht als Photoanode und einer metallischen Gegenelektrode statt. Wird die Photoanode mit Licht einer definierten Wellenlänge bestrahlt, werden Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband gehoben, wobei im Valenzband eine leere Stelle, ein sog. Loch (h^+) entsteht. Voraussetzung dafür ist, dass die Energie des einfallenden Lichts größer oder gleich der Bandlücke E_g des bestrahlten

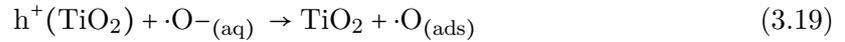
3.3. Photoanregung und Relaxation in Titandioxid-Halbleitern

Halbleiters ist.

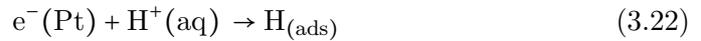
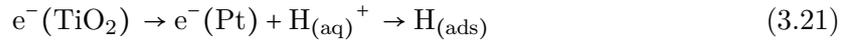


Zur elektrochemischen Initialisierung einer Wasserspaltungsreaktion muss das untere Ende des Leitungsbandes unter dem Reduktionspotential von H^+ zu H_2 sowie das obere Ende des Valenzbandes oberhalb des Oxidationspotentials von H_2O zu O_2 liegen. Für TiO_2 trifft dies unter neutralen Bedingungen nicht zu (vgl. Abb. 3.2), sodass die notwendige Potentialdifferenz durch Anlegen eines elektrischen Feldes oder durch Variation des pH-Wertes im Elektrolyten realisiert werden muss. [24]

So laufen im alkalischen Elektrolyten an der TiO_2 -Elektrode Vorgänge gemäß Gl. (3.17)-Gl. (3.20) ab (aus [55, S. 200]).



Die erzeugten Elektronen wandern über einen externen Stromkreis zur Gegenelektrode (Platin). Hier kommt es zu den in Gl. (3.21)-Gl. (3.23) dargestellten Teilreaktionen. [55, S. 201]



Die Sättigung des Anodenraums mit Sauerstoff verschiebt das Reaktionsgleichgewicht aus Gl. (3.20) auf die linke Seite, was dazu führt, dass die Reaktionen nach Gl. (3.17)-Gl. (3.19) unterdrückt werden. Der Überschuss an Löchern an der Anode führt zu vermehrter Rekombination, wodurch Elektronen verbraucht werden. Dies wiederum unterdrückt die Bildung von Wasserstoff an der Kathode. Das Anlegen einer externen Biasspannung wirkt diesem Effekt entgegen. Die Verwendung von Platin als Kathodenmaterial erhöht den Umsatz von Wasserstoff, da die Übertragung der Elektronen aus dem Leitungsband von TiO_2 auf Pt nach Gl. (3.21) bevorzugt wird. Desweiteren wird der Ablauf der Reaktionen nach Gl. (3.22) und Gl. (3.23) durch das geringe Überpotential beim Ausgasen von H_2 an der Platinelektrode sowie bei der Migration von atomarem Wasserstoff zur Platinelektrode erleichtert. [55, S. 201]

3.4. Zusammenhang zwischen Morphologie und Funktionseigenschaften von Titandioxid

Bei der Photokatalyse spielt die Reflexion der Strahlung an der Oberfläche des Halbleiters eine wichtige Rolle für die photonische Effizienz der eingesetzten Strahlung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden granulare und tubulare TiO_2 -Filme synthetisiert und eingesetzt. Beide Arten unterscheiden sich im Hinblick auf

- Phasenbestand
- spezifische Oberfläche
- Wellenleitereigenschaften

Für die Absorption von Licht an einem Halbleiter ist dessen Oberflächenbeschaffenheit von entscheidender Bedeutung. Mit steigender Oberfläche kann die Anzahl an absorbierten Photonen und damit auch die Anzahl an Elektron-Loch-Paaren erhöht werden. Daneben begünstigt eine größere Oberfläche die Adsorption von Akzeptor- und Donormolekülen.

Niedrige Primärpartikelgrößen sind daher für Halbleiterschichten auf Basis von TiO_2 von Vorteil. Für Partikel größer 35 nm stellt Rutil die thermodynamisch stabilste Phase dar [56], bei Partikeln kleiner 10 nm liegt in der Regel Anatas vor [57]. Für den Bereich dazwischen wurde Brookit als die thermodynamisch stabilste Phase identifiziert [56], wobei auch in diesem Größenbereich stabile Anatasphasen nachgewiesen werden konnten. [58, 59]

Es hat sich gezeigt, dass sich bei der Verwendung von nanoskaligem TiO_2 gegenüber Bulkmaterialien höhere Wirkungsgrade bei photokatalytischen Anwendungen erzielen lassen. [60] Ursache hierfür ist das Auftreten quantenmechanischer Effekte bei Kristallitgrößen von 10 nm und weniger. Dadurch erhöht sich die Bandlücke und die Bandkanten verschieben sich zu höheren Redox-Potentialen [53], während die freie Energie, die für den Ladungstransfer benötigt wird, gleich bleibt. Unter diesen Umständen erhöht sich der photokatalytische Wirkungsgrad, sofern der Ladungstransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Laut [30] verschiebt sich dabei die Absorptionskante mit abnehmender Partikelgröße zu niedrigeren Wellenlängen während das Redoxpotential der durch Absorption von Licht erzeugten Elektron-Loch-Paare ansteigt.

3.4.1. Gesinterte granulare Titanoxidfilme

Nanokristalline, partikuläre TiO_2 -Schichten stellen die Basis für Farbstoffsolarzellen dar und wurden bereits ausführlich untersucht. [61] Sie bestehen aus einem dreidimensionalen Netzwerk miteinander verbundenen Nanopartikel. Gegenüber Bulkmaterialien ergeben sich aufgrund der Größe der Nanopartikel neue optische und elektrochemische Eigenschaften (s. o.). [62, 63]

3.4. Zusammenhang zwischen Morphologie und Funktionseigenschaften von Titandioxid

In einem Dünnschicht Halbleiter kommt es zur Bildung einer Raumladungszone. Das entstehende interne elektrische Feld führt dann zu einer Trennung von Ladungsträgern. In nanokristallinen Schichten sind die Einzelpartikel aber zu klein um Raumladungszonen auszubilden. [64] Daher spielen interne elektrische Felder hier nur eine untergeordnete Rolle. Stattdessen dominiert die Kinetik an den Grenzflächen der Einzelpartikel den Ladungstransport. [62] Es hat sich gezeigt, dass nanokristallines Anatas bei relativ niedrigen Temperaturen (450–500 °C) gesintert werden kann, ohne dass es eine nennenswerte Bildung von Rutil stattfindet. [65] Allerdings erhöht sich die Partikelgröße bedingt durch die Festphasendiffusion beim Sintern. Es konnte gezeigt werden, dass die Porosität der Schicht bei diesem Vorgang erhöht wird, wodurch mehr Oberfläche für Adsorptionsvorgänge zur Verfügung steht. [65] Die Absorption von Licht zeigte bei diesen Schichten eine Blauverschiebung.

3.4.2. Tubulare Titanoxidfilme

Anodische Oxidation zur Herstellung von tubularen Titandioxidschichten

Durch anodische Oxidation von Titan lassen sich katalytisch aktive Schichten aus Titandioxid herstellen. [66] Dabei entstehen durch elektrochemische Anodisierung von Titan in fluoridhaltigen Elektrolyten selbstorganisierende Schichten aus TiO₂-Nanoröhren. [67–70] Diese Nanoröhren sind in Durchmesser und Wandstärke weitestgehend gleich, sind nach oben hin geöffnet und gegenüber dem Substrat durch eine Oxidschicht abgeschlossen.

Die Zusammensetzung des Elektrolyten wirkt sich dabei entscheidend auf das Aufwachsen [71] und die Morphologie [72], sowie die Wandstärke aus. [66] Daneben spielen aber auch Anodisierungszeit und -spannung eine wesentliche Rolle.

Ausschlaggebend für die Bildung einer TiO₂-Schicht ist zunächst die Wechselwirkung der Metalloberfläche mit OH⁻- bzw. O²⁻-Ionen. [73] Dabei stammen die OH⁻-Ionen aus dem Elektrolyten, die Sauerstoffionen entstehen bei der Spaltung des Wassers. Diese Anionen diffundieren durch die sich bildende Oxidschicht und reagieren an der Grenzschicht mit dem metallischen Substrat. Zur gleichen Zeit wandern TiO⁴⁺-Ionen im elektrischen Feld zur Grenzschicht zwischen Oxid und Elektrolyt, wie in Abb. 3.7 dargestellt. Dieses elektrische Feld polarisiert die Ti-O-Bindung, welche dadurch geschwächt wird. Die Oxidschicht wird abgebaut, die TiO⁴⁺-Ionen gehen im Elektrolyten in Lösung, während die O²⁻-Ionen zur Metall-Oxid-Grenzschicht wandern und dort mit dem Metall reagieren. [72, 74] Die ablaufenden Reaktionen sind in Gl. (3.24) und Gl. (3.25) beschrieben.



Des Weiteren kommt es im sauren Elektrolyten zur Korrosion von Metall und Oxid. Wird dem Elektrolyten Fluorid zugegeben kommt es neben der Bildung und Auflösung von TiO₂

3. Photoelektrolytische Wasserspaltung

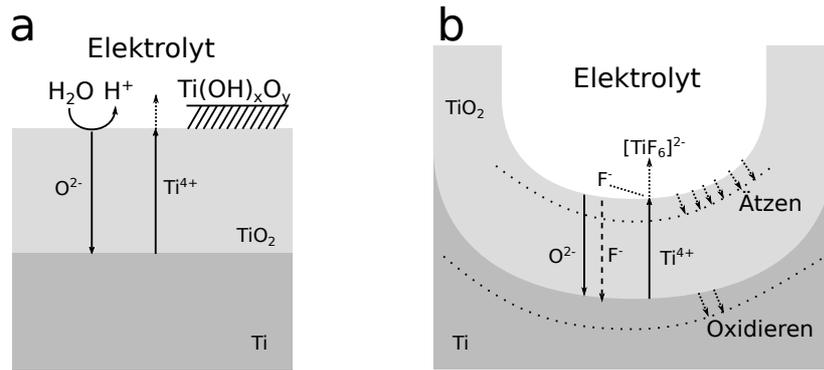
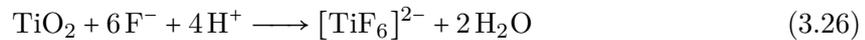


Abb. 3.7.: Schematische Darstellung der bei der anodischen Oxidation von Titan ablaufenden Prozesse: a) Bildung einer dichten Oxidschicht; b) Porenbildung und Röhrenwachstum in Gegenwart von Fluorid-Ionen (nach [70]).

zur Bildung von wasserlöslichen Hexafluoro-Komplexen gemäß Gl. (3.26) [70]



Diese Vorgänge spielen sich permanent ab. Durch das hohe elektrische Feld bilden sich lokal Poren in der Oxidschicht. Porengröße und -anzahl nehmen zu und verteilen sich gleichmäßig über die Oberfläche der Oxidschicht. Ursache dieses Porenwachstums in Richtung des metallischen Substrats sind die in Gl. (3.24)-Gl. (3.26) beschriebenen Reaktionen. Bedingt durch den geringen Abstand zum Metallsubstrat ist die elektrische Ladung am Grund der Pore am höchsten. Deshalb lagern sich hier bevorzugt negativ geladene Fluoridionen an und es bilden sich TiF_6^{2-} -Ionen. Bildung und Abbau der Oxidschicht erreichen ein Gleichgewicht, an dem die Schichtdicke konstant bleibt, wobei sich lediglich die Tiefe der Pore ändert. Die während der anodischen Oxidation ablaufenden Vorgänge lassen sich anhand der Stromtransienten verfolgen, wie in Abb. 3.8 dargestellt.

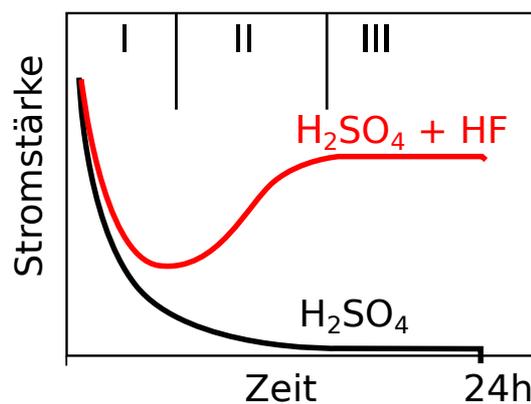


Abb. 3.8.: Charakteristische Stromtransienten für die anodische Oxidation in saurem Elektrolyten. Die schwarze Kurve entspricht dem Verlauf der Oxidation in einem fluordfreien Elektrolyten, die rote Kurve der in einem fluoridhaligen Elektrolyten. [70]

3.4. Zusammenhang zwischen Morphologie und Funktionseigenschaften von Titandioxid

Im Anschluss an eine initiale Phase exponentiellen Abfalls der Stromdichte (Phase I) erfolgt nach kurzer Zeit ein Wiederanstieg (Phase II). Hier unterscheidet sich die anodische Oxidation im fluoridhaltigen Elektrolyten wesentlich vom klassischen Modell der Oxidbildung an metallischen Oberflächen (vgl. Abb. 3.8, schwarze Kurve). Der Anstieg der Stromdichte führt zu einem stabilen Niveau (Phase III), welches im Vergleich zur Oxidation im fluoridfreien Elektrolyten deutlich höher liegt.

Diese Phasen korrelieren mit den Vorgängen zur Ausbildung poröser Oxidschichten, wie in Abb. 3.9 dargestellt.



Abb. 3.9.: Schematische Darstellung der Ausbildung von Nanoröhren. (I) Bildung der Oxidschicht; (II) Auflösen der Oxidschicht und Porenbildung; (III) Wachstum der Mulden zu Poren; (III) Ausbildung von Nanoröhren. [70]

In Phase I wird eine Barriereoxidschicht ausgebildet, der elektrische Widerstand steigt stark an, was zu einem Abfall der Stromdichte führt. Phase II ist gekennzeichnet durch lokales Auflösen der Oxidschicht und der Entstehung zufällig angeordneter Poren. Dadurch steigt die freie Oberfläche und somit auch die messbare Stromdichte an. Der Strom wird gleichmäßig auf die entstandenen Poren aufgeteilt, was zu einem Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Poren führt (Phase III). Daraus resultiert letztendlich die Selbstorganisation im Wachstumsverhalten der Nanoröhren. [70] Dieses Wachstum ist stark abhängig vom Gleichgewicht zwischen Bildung und Auflösung des Oxids. Dabei korreliert die Auflösungsrate mit dem pH-Wert des Elektrolyten. Dieser pH-Wert wird durch die bei der Oxidbildung entstehenden Protonen abgesenkt. An den Öffnungen der Nanoröhren werden diese Protonen durch Ionen aus dem Elektrolyten ausgetauscht. Am Grund der Nanoröhren ist dieser Ionenaustausch durch Diffusionslimitierung behindert, was zu einem deutlich niedrigerem pH-Wert, verglichen mit der Öffnung, führt. Dieser pH-Gradient bewirkt einen Unterschied in den Auflösungsraten an Grund und Öffnung der Nanoröhren um den Faktor 20. [69] Befinden sich Oxidbildung und -auflösung im Gleichgewicht, so wachsen die Nanoröhren in Richtung Metall weiter, während es an der Öffnung zu kontinuierlichem Abbau des Oxids kommt. Die Schichtdicke bleibt daher konstant. [70]

Ursache dieser Erniedrigung des pH-Wertes ist die Bildung von H⁺-Ionen durch Spaltung des im Elektrolyten enthaltenen Wassers. Durch Verwendung von nahezu wasserfreien Elektrolyten, z.B. auf Basis von Ethylenglykol, wird diese Spaltungsreaktion inhibiert. [75, 76] Infolgedessen werden weniger Protonen gebildet, die säurebedingte Auflösung der Nanoröhren bleibt aus. Dadurch lassen sich deutlich dickere Oxidschichten von bis zu 250 µm realisieren. [77, 78]

Phasentransformation tubularer Titandioxidschichten

Nach der anodischen Oxidation liegt die TiO_2 -Schicht in amorpher Form. Für eine Phasenumwandlung hin zu Anatas bedarf es zunächst einer Keimbildung. Nach [79] ist dafür eine Aktivierungsenergie 147 kJ/mol notwendig. Es kommt zu Umwandlung zweier amorpher Partikel zu einem kristallinen Anatas-Partikel. Im weiteren Verlauf kann durch Diffusion ein amorpher Partikel an der Oberfläche eines Anatas-Partikels kristallisieren oder aber es kommt zur Rekristallisation von zwei Anatas-Partikeln. Gemäß [57] ist Anatas für Partikel dispergiert in Wasser mit einem Durchmesser von bis zu 11 nm die thermodynamisch stabilste Form. Durch Simulationen konnte nachgewiesen werden, dass diese Annahme nicht unter Vakuum gilt und bei erhöhter Temperatur der Grenzdurchmesser von 11 nm verkleinert wird [80, 81], was zur Bildung von Brookit oder Rutil führen kann. Für TiO_2 -Nanoröhren mit Wandstärken um die 10 nm ist dies von entscheidender Bedeutung, da bereits moderate Temperaturen dazu führen können, dass sich Rutil-Phasen irreversibel ausbilden.

In der Regel erfolgt der Phasenübergang Anatas zu Rutil in einem Temperaturbereich zwischen 600 und $700 \text{ }^\circ\text{C}$. [82] Allerdings wird diese Transformation nicht allein von der Temperatur beeinflusst. Vielmehr spielen die Wahl des Prekursors, die Verarbeitungsbedingungen sowie Verunreinigungen und die Primärpartikelgröße der Anatasphase hierbei eine Rolle. [82] Eine große Oberfläche sowie eine hohe Kristallinität sind die Grundvoraussetzungen, die ein Halbleiter erfüllen muss, um eine hohe photokatalytische Aktivität zu erzielen. [83] Mit steigender Kristallinität sinkt die Wahrscheinlichkeit der Rekombination von Elektron-Loch-Paaren, eine hohe Oberfläche begünstigt die Adsorption von Donor- und Akzeptormolekülen. Diese Anforderungen lassen sich durch moderate Temperaturen bei der Wärmebehandlung erfüllen. Es hat sich gezeigt, dass die photokatalytische Aktivität nach Wärmebehandlung bei einer Temperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ am höchsten ist. [84]

Mathematischer Ansatz zur Bestimmung der freien Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche tubularer TiO_2 -Schichten ist mit herkömmlichen analytischen Methoden nur sehr schwer möglich. Unter bestimmten Voraussetzungen kann die physische Oberfläche aber auf mathematischem Wege ermittelt werden. Dazu wird in der Literatur der sogenannte Rauheitsgrad (engl.: Roughness Factor, RF) eingeführt. [78, 85, 86] Unter der Annahme einer idealen Anordnung der TiO_2 -Röhren sowie einer vollkommen glatten Röhrenoberfläche ergeben sich hexagonale Einheitszellen mit der Seitenlänge $a = D + W$, wobei D der Innendurchmesser der Einzelröhre und W dessen Wandstärke repräsentiert (vgl. Abb. 3.10).

3.4. Zusammenhang zwischen Morphologie und Funktionseigenschaften von Titandioxid

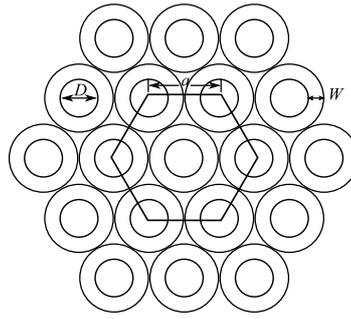
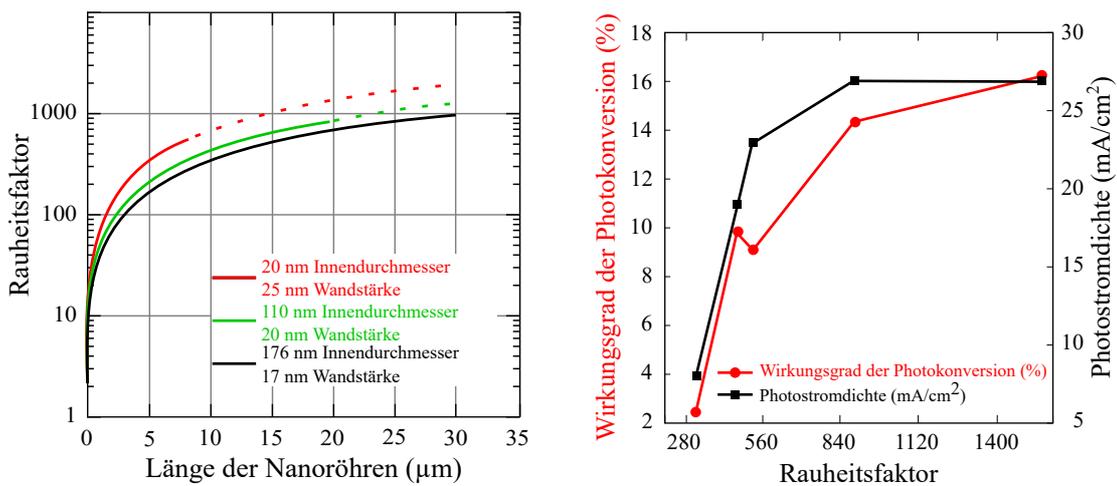


Abb. 3.10.: Schematische Darstellung einer idealen tubularen TiO_2 -Oberfläche zur Bestimmung des Rauheitsgrades nach [87]. Dabei ist D der Innendurchmesser der Einzelröhre, W deren Wandstärke sowie a die Seitenlänge der projizierten hexagonalen Einheitszelle.

Der Rauheitsgrad G berechnet sich über Gl. (3.27)

$$G = \frac{4\pi L(D + W)}{\sqrt{3}(D + 2W)^2} + 1 \quad (3.27)$$

und ist in Abb. 3.11a exemplarisch für tubulare TiO_2 -Schichten mit unterschiedlichen Wandstärken und Innendurchmessern dargestellt.



(a) Berechnete Rauheitsfaktoren als Funktion der Röhrenlänge für drei verschiedene Röhrengeometrien. (b) Wirkungsgrad der Photokonversion während der Photoelektrolyse von Wasser als Funktion des Rauheitsfaktors.

Abb. 3.11.: Rauheitswerte und korrelierende Wirkungsgrade der Photokonversion aus [87].

Die durchgezogenen Linien beziehen sich dabei auf tatsächlich hergestellte und gemessene TiO_2 -Schichten, die gestrichelten Linien geben extrapolierte Werte für höhere Schichtdicken wieder. Die Darstellung zeigt, dass höhere Oberflächen mit geringeren Innendurchmessern bereits bei kürzeren Nanoröhren erreichbar sind.

Dieser Wert ermöglicht es, die inneren aktiven Oberflächen von tubularen TiO_2 -Strukturen sowie den Einfluss Röhrengeometrie auf deren photokatalytische Aktivität zu vergleichen.

3. Photoelektrolytische Wasserspaltung

Abb. 3.11b zeigt Wirkungsgrade tubularer TiO_2 -Schichten in Abhängigkeit des Rauheitsfaktors. Hier zeigt sich, dass die gemessenen Werte zunächst rein stetig ansteigen, bei höheren Rauheitsfaktoren aber einen Grenzwert entgegen laufen.

Lichtausbreitung in tubularen Titandioxid-Schichten

Die besondere Struktur von TiO_2 -Nanoröhren bietet einzigartige Möglichkeiten für photoelektrochemische Anwendungen. So weisen sie u.a. ein hohes Maß an Absorptionsvermögen auf. Dabei ermöglicht die tubulare Form sowie ein Innendurchmesser im Nanometerbereich die Ausbildung von Lichtleitereigenschaften. [88] Das Prinzip ist in Abb. 3.12 dargestellt. Die

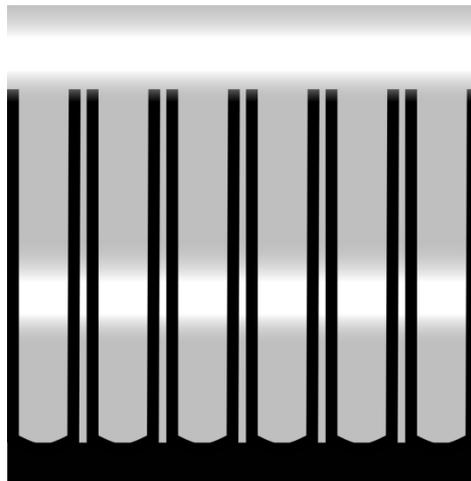


Abb. 3.12.: Lichtleitereffekt tubularer TiO_2 -Schichten: Lichtwellen treffen auf die Schicht und werden im Inneren der Röhren weitergeleitet (nach [88]).

Lichtwellen treffen von der Quelle kommend auf die Oberfläche der tubularen Struktur. Dabei werden bereits ein Teile des Lichts an den Rändern der Röhren absorbiert bzw. reflektiert, während der Großteil in den Innenraum transmittiert wird. An den Innenwänden der Röhren wird das Licht dissipiert, während es graduell absorbiert wird. Am Boden der Röhren trifft das verbliebene Licht auf das metallische Ti-Substrat und wird von diesem reflektiert. Auf dem Weg nach draußen finden wieder Absorptions- und Reflexionsvorgänge statt, sodass das Licht beim Verlassen der Schicht deutlich abgeschwächt ist. Dieses Phänomen korreliert offensichtlich mit der Schichtdicke und führt bei langen Nanoröhren zu sehr hohen Absorptionswerten.

4. Mikrobielle Elektrolyse

4.1. Funktionsprinzip von mikrobieller Elektrolyse und mikrobieller Brennstoffzelle

Die mikrobielle Elektrolyse ermöglicht die Umsetzung organischer Materie (z.B. Abwässer, Biomasse, etc.) zu Wasserstoff indem von elektrochemisch aktiven Mikroorganismen organisches Material abgebaut wird. [89–91] Es entstehen Elektronen und Protonen sowie Kohlendioxid. Während die Protonen dabei in im Nährmedium in Lösung gehen, werden die Elektronen auf eine Elektrode übertragen und wandern durch einen externen Stromkreis zur Gegenelektrode, wo sie mit den gelösten Protonen zu Wasserstoff kombinieren. [92] Der Elektronentransfer läuft jedoch nicht spontan ab, es bedarf einer externen Biasspannung. [89]

Die mikrobielle Brennstoffzelle stellt eine Erweiterung der mikrobiellen Elektrolyse um die technischen Aspekte der Brennstoffzellentechnologie dar. Hier erfolgt der Abbau organischen Materials zu Wasser und Kohlendioxid bei gleichzeitiger Erzeugung von elektrischer Energie. Beide Technologien werden unter dem Begriff der mikrobiellen elektrochemischen Systeme zusammengefasst. [93, 94]

In Abb. 4.1 ist die Funktionsweise einer mikrobiellen Brennstoffzelle schematisch dargestellt. [95, 96]

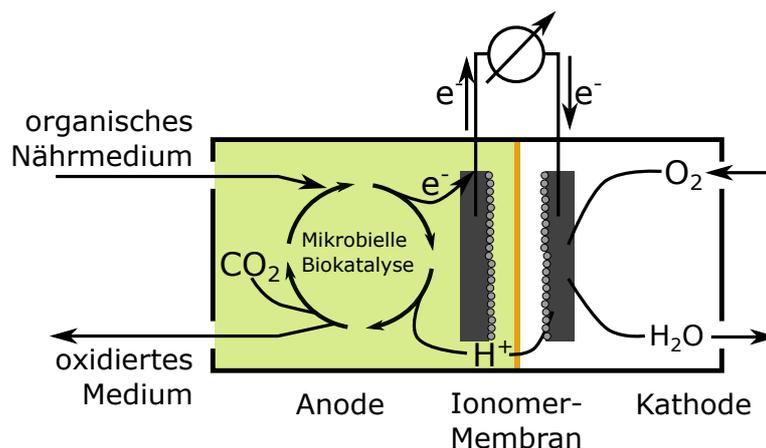


Abb. 4.1.: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer mikrobiellen Brennstoffzelle nach [95].

4. Mikrobielle Elektrolyse

Sie besteht in der Regel aus zwei separaten Reaktionsräumen, welche analog zur konventionellen Brennstoffzelle als Anode und Kathode bezeichnet werden und über ein Ionen-leitendes Medium voneinander getrennt sind. Hier werden häufig sog. Protonen-Austausch-Membranen (Proton Exchange Membran, PEM) eingesetzt, welche auch in der Brennstoffzellentechnologie eine wichtige Rolle spielen. [97] An der Anode wird organisches Material von Mikroorganismen oxidiert, wobei, analog zur mikrobiellen Elektrolyse, Protonen und Elektronen erzeugt werden. Die Protonen gelangen durch die PEM zur Kathode, während die Elektronen durch einen externen Stromkreis fließen. An der Kathode wird, analog zur konventionellen PEM-Brennstoffzelle, Luftsauerstoff katalytisch reduziert. Durch den entstehenden Überschuss negativ geladener O^{2-} -Ionen bildet sich eine Potentialdifferenz aus, welche den Transport von Protonen aus der Atmungskette der Mikroorganismen durch die Ionen-leitende Membran antreibt. [95]

Die Analogie zur konventionellen Brennstoffzellentechnologie ermöglicht es, die elektrochemischen Vorgänge im Inneren einer mikrobiellen Brennstoffzelle messtechnisch zu erfassen. Die konventionelle PEM-Brennstoffzelle im Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb stellt die Umkehrung des Prinzips der Wasserelektrolyse dar (vgl. Kap. 2.2.3). Dabei wird an der Anode Wasserstoff gemäß Gl. (4.1) oxidiert.



Protonen und Elektronen wandern zur Kathode und reagieren dort mit Sauerstoff nach Gl. (4.2) zu Wasser.



Daraus ergibt sich die Gesamtreaktion nach Gl. (4.3)



Die reversible Zellspannung der Reaktion lässt sich über Gl. (2.10) bestimmen. Unter der Annahme, dass während der Reaktion Wasser in flüssiger Form entsteht, beträgt die freie Gibbsche Enthalpie $\Delta_R G^\circ = 237,13 \text{ kJ/mol}$. Der Betrag der reversiblen Zellspannung für eine PEM-Brennstoffzelle im Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb berechnet sich damit zu 1,23 V. [98, S. 18] Im stromlosen Zustand wird an den Klemmen einer Brennstoffzelle das sog. Ruhepotential gemessen. Dieses liegt deutlich unter dem theoretischen Wert der reversiblen Zellspannung von 1,23 V für eine Wasserstoff/Sauerstoff-Reaktion. Ursache hierfür ist die Bildung eines Mischpotentials aufgrund der Reduktion von Sauerstoff an der Kathode sowie der Oxidation von Verunreinigungen. Technisch erreichbare Werte liegen im Bereich von etwas unter 1 V. [98, S. 29]

Zur Charakterisierung von Brennstoffzellen werden in der Regel sogenannte Strom-Spannungs- bzw. Strom-Leistungs-Kennlinien aufgezeichnet. Diese Kennlinien sind nicht linear, da der Innenwiderstand nicht konstant ist, sondern vom Stromfluss abhängt. In Abb. 4.2 ist ein solcher Kennlinienverlauf exemplarisch dargestellt.

4.1. Funktionsprinzip von mikrobieller Elektrolyse und mikrobieller Brennstoffzelle

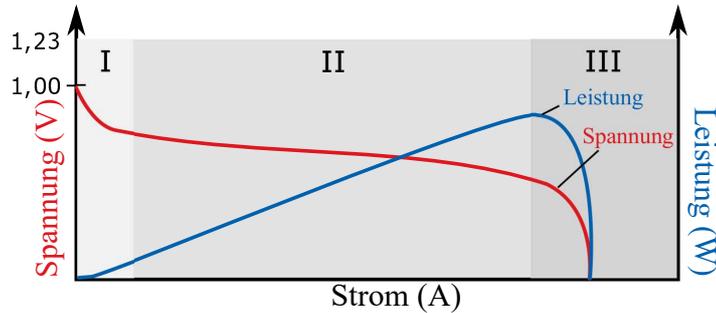


Abb. 4.2.: Charakteristische Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle nach [98, S. 29].

Bereich I wird als Aktivierungsbereich bezeichnet. Sobald ein Strom fließt treten Spannungsverluste durch den Ladungsdurchtritt an der Grenzschicht Elektrode-Elektrolyt auf. Dies wird als Durchtrittspolarisation bezeichnet. Die Sauerstoffreduktion an der Kathode bestimmt hier den Verlauf, während die Überspannung der an der Anode gegen Null geht. Der Arbeitsbereich (II) ist der Bereich in dem der ohmsche Widerstand des Elektrolyts dominiert. Hier steigt der Spannungsabfall in Elektrode und Elektrolyt proportional zur Stromstärke. Bei höheren Strömen schließlich knickt die Kennlinie ab (Bereich III). In diesem Bereich wird der Transport der Reaktionspartner der an den Elektroden stattfindenden Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend. Es treten also Massentransportverluste auf. [98, S. 28]

Das Prinzip, mithilfe von metabolischer Aktivität elektrischen Strom zu erzeugen, ist seit über hundert Jahren bekannt. [99, 100] Die Grundlage bilden anaerobe Stoffwechselvorgänge in Bakterien und Mikroorganismen. Diese nutzen dabei das Nährstoffangebot an Kohlenhydraten welche beispielsweise im Abwasser vorliegt. [101] Die Mikroorganismen sind in der Regel fakultativ anaerob und verwenden, im Gegensatz zur aeroben Metabolisierung, alternative Elektronenakzeptoren wie Nitrat, Sulfat, Kohlendioxid bzw. Eisen- oder Mangan-Ionen. In der mikrobiellen Brennstoffzelle oxidieren sie das angebotene Substrat und geben Elektronen an das Elektrodenmaterial der Anode ab. Diese muss, um als Elektronenakzeptor attraktiv zu sein, ein höheres Potential besitzen als das umgebende Medium. Der Elektronentransfer kann sowohl durch gelöste chemische Elektronenmediatoren [102], durch direkte Kontaktierung der Bakterien mit der Membran [103], als auch durch spezielle Bakterienstämme, die über teilweise genetische Veränderungen sog. Nanowires ausbilden, erreicht werden. [104]

4.2. Biologische/Biochemische Grundlagen mikrobieller elektrochemischer Systeme

Der Energiestoffwechsel von Mikroorganismen beruht auf der Übertragung von Elektronen eines Substrats mit niedrigem Potential (z.B. Glukose) hin zu einem Elektronenakzeptor mit hohem Potential (z.B. Sauerstoff). Dieser Mechanismus wird als Elektronentransportkette bezeichnet. Der dabei maximal mögliche Energiegewinn lässt sich über den in Gl. (2.9) dargestellten Zusammenhang bestimmen.

Ausgehend von NADH als ersten Elektronenakzeptor liegt die maximale Potentialdifferenz bis zum Sauerstoff bei ca. 1,2 V unter Standardbedingungen. [105, S. 197] Allerdings ist von diesem Betrag nur der Teil technisch nutzbar, der nicht von der Zelle für Wachstum, Erhaltung und Teilung verbraucht wird. In Abb. 4.3 stellt die Potentialdifferenz zwischen NAD⁺/NADH und Cytochrome c den im Bakterium umgesetzten Anteil dar, während jene von Cytochrome c zum finalen Akzeptor mit etwa 550 mV abgegriffen werden kann. [95]

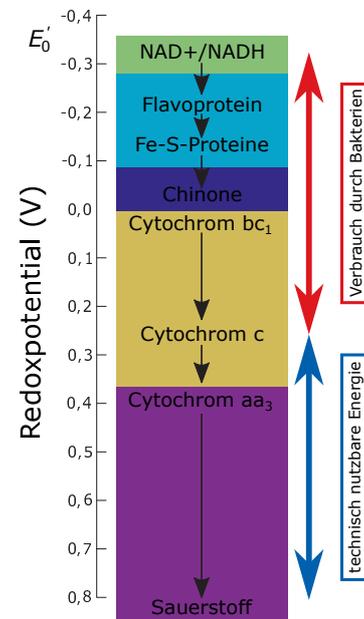


Abb. 4.3: Atmungskette des Bakteriums *Paracoccus denitrificans*. Dargestellt ist der Elektronentransport ausgehend von NAD⁺/NADH zum finalen Akzeptor O₂ sowie mögliche Stellen der Elektronenentnahme [95].

Aus dem Abbau von organischen Verbindungen gewinnen die Mikroorganismen Energie für Zellwachstum und -teilung. Diese Energie wird über eine Elektronentransportkette in der Cytoplasmamembran nutzbar gemacht, an deren Ende Sauerstoff als finaler Elektronenakzeptor steht. Daher laufen die Vorgänge während der mikrobiellen Elektrolyse unter anaeroben Bedingungen ab. [106] In Abwesenheit von Sauerstoff werden die Elektronen auf die elektrisch leitende Anode als energetisch günstigsten Akzeptor übertragen und werden somit technisch nutzbar.

Die Verwendung von Konsortien erweist sich in diesem Zusammenhang als sinnvoll, da die Kombination der Stoffwechselwege unterschiedlicher Organismen die kulturabhängigen Schwankungen von Monokulturen ausgleichen kann. Des weiteren kann der Einfluss von Kontamina-

tionen mit Bakterien aus der Umgebung minimiert werden. Da die Einhaltung von sterilen Bedingungen im Betrieb nicht immer gewährleistet werden kann, lässt sich durch den Einsatz eines gereiften, robusten Konsortiums ein Überwachsen mit Fremdkulturen inhibieren. [102]

4.2.1. In mikrobiellen elektrochemischen Systemen eingesetzte Arten von Mikroorganismen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Konsortien bestehen aus prokaryotischen Mikroorganismen, zu denen Bakterien und Archeaen gezählt werden. [105, S. 4] Im Verlauf ihrer evolutionären Entwicklung haben sich diese Organismen als äußerst anpassbar erwiesen und sind in der Lage ihren Energiebedarf aus unterschiedlichen Quellen zu decken. Bezüglich des Bedarfs an Sauerstoff unterteilt man Prokaryoten in

- obligat aerobe Organismen
- obligat anaerobe Organismen
- fakultativ anaerobe Organismen

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Mikroorganismen können unter anoxischen Bedingungen existieren. Sie nutzen dafür die anaerobe Gärung oder die Elektronentransportphosphorylierung. [107, S. 210]

4.2.2. Wachstumskinetik einer Bakterienkultur

Bei einer statischen, also diskontinuierlichen Bakterienkultur erfolgt der Anstieg der Zellzahlen unter idealen Bedingungen exponentiell. Zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit dient die spezifische Wachstumsrate μ , welche nach Gl. (4.4) unter Verwendung der Biomassekonzentration c_x und der Zuwachsrates r_x bestimmt werden kann. [108, S. 107]

$$r_x = \left(\frac{dc_x}{dt} \right) = \mu \cdot c_x \quad (4.4)$$

Durch Integration über den Zeitraum t_0 bis t gibt sich Gl. (4.5)

$$\ln(c_{xt}) = \ln(c_{x0}) + \mu(t - t_0) \quad (4.5)$$

Zur Bestimmung der spezifischen Wachstumsrate lässt sich Gl. (4.5) umformen zu Gl. (4.6)

$$\mu = \left(\frac{\ln c_{xt} - \ln c_{x0}}{t - t_0} \right) \quad (4.6)$$

Die Verdoppelungszeit t_d , also die für die Verdoppelung der Zellzahl notwendige Zeit, lässt sich gemäß Gl. (4.7) bestimmen

$$t_d = \left(\frac{\ln 2}{\mu} \right) \quad (4.7)$$

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich bei einer Wachstumsrate von 1 h^{-1} nach 0,693 h die Biomasse in einer Kultur verdoppelt. [108, S. 108]

4.2.3. Wachstumsphasen von Bakterienkulturen und Biofilmen

In statischen Bakterienkulturen lassen sich mehrere Wachstumsphasen unterscheiden. So stagniert die Zellzahl kurz nach dem Animpfen der Kultur. In dieser ersten sog. Anlauf- oder Adaptionsphase müssen zunächst für den Stoffwechsel notwendige Enzyme und Transportsysteme aufgebaut werden. [108, S. 110 ff.] Es kommt somit nicht zu einer Zunahme von Biomasse. In der zweiten Phase findet ein exponentielles Wachstum statt. Hier vermehren sich die Mikroorganismen mit konstanter Wachstumsrate und es wird viel Substrat umgesetzt. Dieses wird zunehmend aufgebraucht und es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der Neubildung und dem Absterben von Zellen. Dies wird als stationäre Phase bezeichnet. Überwiegt die Zahl toter Zellen, so spricht man von der Absterbephase. Hier ändert sich die Anzahl lebensfähiger Mikroorganismen in der Kultur negativ exponentiell. [108, S. 110 ff.]

In der Natur liegen Bakterienkulturen oft in Suspension vor, viele prokaryotische Mikroorganismen existieren aber in spezialisierten, an Oberflächen adherierten Aggregaten, welche als Flocken, Filmen, Schlämmen oder allgemein als Biofilme bezeichnet werden. [109, S. 943] Diese Lebensweise ermöglicht die Bildung synergetischer Lebensgemeinschaften, die Akkumulation von Nährstoffen sowie den Austausch von Signalstoffen und genetischem Material. [110] Folgende Faktoren sind ausschlaggebend für die Entstehung von Biofilmen:

- Mikroorganismen
- genügend Wasser
- Phasengrenzfläche
- Nährstoffe

Biofilme finden sich nicht nur an der Phasengrenzfläche flüssig/fest, also z.B. zwischen Wasser und festen Oberflächen, sondern auch an Grenzflächen gas/flüssig und gas/fest. Ein gemeinsamer Faktor der verschiedenen Arten von Biofilmen ist die Einbettung der mikrobiellen Aggregate in eine Matrix aus extrazellulären polymeren Substanzen (EPS).

Bei der Entstehung von Biofilmen unterscheidet man vier Phasen [111]:

- diffusiver Transport zur Oberfläche
- Adhäsion
- Befestigung
- Kolonialisierung

In der ersten Phase kommt es zu zufälligen Kontakten von planktonischen Mikroorganismen mit der Grenzfläche, gefolgt von reversibler Adhäsion in Phase 2. Durch intrazelluläre

Kommunikation, dem sogenannten „Quorum sensing“ können die einzelnen Mikroorganismen miteinander interagieren. Es folgt die Ausbildung irreversibler Mikrokolonien sowie die Produktion extrazellulärer polymerer Substanzen (EPS). Diese EPS bestehen in der Regel aus Polymeren und Polysacchariden und bilden eine stabile Matrix, die mit dem enthaltenen Wasser einen Volumenanteil von bis zu 90 % einnehmen kann. [110] Im Biofilm stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Abbau und Neubildung ein, was als Existenzphase bezeichnet wird. Wächst der Biofilm in den Fluidstrom hinein, so wird dessen Oberfläche vermehrt turbulenter Strömung ausgesetzt, was zu einem als *sloughing* bezeichneten Abreißen von Teilen des Biofilms führt. Dadurch gelangen sessile Organismen zurück in den Stoffstrom und bilden unter geeigneten Bedingungen an anderer Stelle erneut Biofilme aus.

Die heterogene Struktur des Biofilms ermöglicht verschiedenen Mikroorganismen gute Wachstumsbedingungen. So enthält er unter anderem aerobe und anaerobe Bereiche und ist in der Lage anorganische Substanzen aus dem umgebenden Medium aufzunehmen und zu binden. Des Weiteren bietet er Schutz vor äußeren Einflüssen wie etwa Toxinen oder Schwankungen von Temperatur und pH-Wert. Gerade dieser Aspekt macht deutlich, warum Biofilme in der Lage sind, in scheinbar lebensfeindlichen Umgebungen zu existieren. Es kommt daher nicht selten vor, dass Biofilme in technischen Systemen aufwachsen, wo sie etwa Membranprozesse stören (Biofouling) [112, S. 11 ff.][113] oder zu beschleunigter Korrosion (Biokorrosion) [114] führen.

4.2.4. Anaerober Abbau von organischen Verbindungen

Biofilme können aber auch eine bedeutende Rolle bei der Aufbereitung von Abwasser spielen. [115, 116] Besonders für stark belastete Abwässer mit hohem organischen Anteil, wie sie etwa in der Lebensmittelindustrie anfallen, ist die Biofilm-unterstützte Abwasseraufbereitung von besonderem Interesse. [117] Dabei können die im Abwasser enthaltenen organischen Stoffe, wie Proteine, Polysaccharide und Fette, über die anaerobe methanogene Nahrungskette verwertet werden. Die dabei möglichen Stoffwechselwege sind in Abb. 4.4 schematisch dargestellt.

Durch das Zusammenspiel fermentativer und acetogener Bakterien werden langkettige Biopolymere zu Wasserstoff, Kohlendioxid oder Acetat umgesetzt. Dabei werden diese komplexen organischen Polymere zunächst zu Oligomeren und anschließend zu Monomeren hydrolysiert. Diese Monomere können durch obligat Wasserstoff bildende acetogene Bakterien zu Wasserstoff und Essigsäure oxidiert werden. Dies beinhaltet auch Umsetzung von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Acetat über die sog. Acetogenese. Durch die acetoklastische Methanogenese wird dieses Acetat zu Methan und Kohlendioxid umgesetzt. Die Umsetzung von Wasserstoff zu Methan und Kohlendioxid erfolgt über die hydrogenotrophe Methanogenese. [119]

Ein großer Vorteil des Einsatzes der methanogenen anaeroben Umsetzung von organischem Material bei der Abwasseraufbereitung ist die Tatsache, dass sie gegenüber herkömmlichen

4. Mikrobielle Elektrolyse

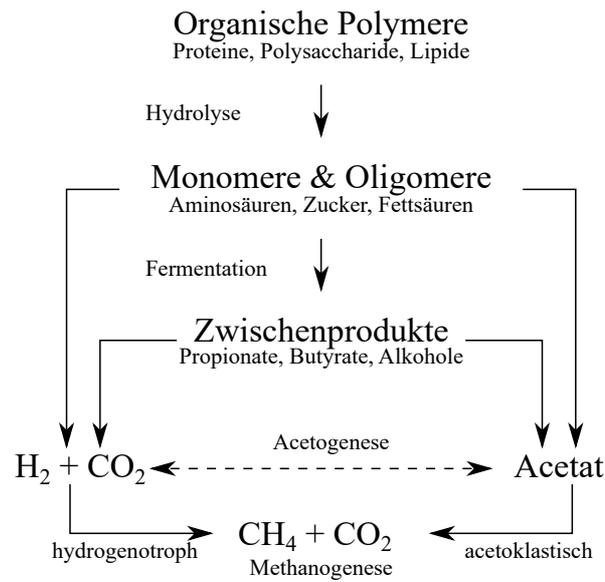


Abb. 4.4.: Schematische Darstellung der methanogenen Nahrungskette nach [118, 119] und [120, S. 266 ff.].

Systemen, wie etwa dem Belebtschlammverfahren, höhere Abbauraten aufweist. Zudem ist bei diesem Verfahren nicht nur der Energiebedarf des Prozesses niedriger, es besteht sogar die Möglichkeit der Energiegewinnung durch die Nutzung des entstehenden Methans. [118]

5. Bilanzierung

Sonnenenergie stellt eine nahezu unerschöpfliche Energiequelle dar. Die Nutzbarmachung dieser Energie ist zentraler Bestandteil des Lebens auf der Erde. Dabei findet die Aufnahme der Energie, welche primär in Form von Strahlung vorliegt, auf verschiedene Arten statt. Solare Energie wird beim Passieren der Erdatmosphäre zum Teil absorbiert. Hochenergetische Anteile des Spektrums werden dabei herausgefiltert (vgl. Abb. 5.1). Dieser Mechanismus hat unter anderem eine schützende Wirkung und ermöglicht erst die Entstehung von Leben.

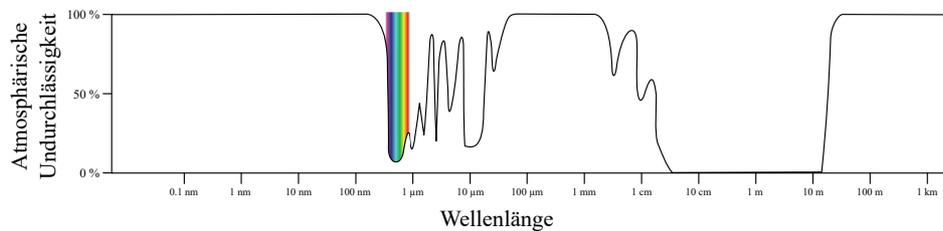


Abb. 5.1.: Spektrale Undurchlässigkeit der Atmosphäre für bestimmte Wellenlängenbereiche des solaren Spektrums.

Die von der Sonne stammende Energie wird zu etwa 50 % von der Erdoberfläche und zu etwa 20 % von der Erdatmosphäre absorbiert. Den restlichen Anteil von 30 % bildet die Albedo der Erde, das heißt, dieser Anteil wird von der Luft, dem Erdboden, aber auch von Wolken reflektiert. Dabei ist die einfallende Strahlung überwiegend kurzwellig und setzt sich nach Gl. (5.1) wie folgt zusammen [121, S. 68 ff.]:

$$G = I + D + R \quad (5.1)$$

Dabei ist

- G die die Erdoberfläche erreichende solare Strahlung,
- I die direkte Einstrahlung ohne Richtungsänderungen,
- D die diffuse Einstrahlung aus allen Richtungen aufgrund von Streuung in der Atmosphäre,
- R die reflektierte Strahlung oder Albedo, welche aufgrund von Reflexionen am Boden oder an vertikalen Oberflächen auftritt.

5. Bilanzierung

Der summierte Energiegehalt der auf die Erdoberfläche treffenden Sonneneinstrahlung entspricht in etwa 975 W/m^2 . Dabei treten die höchsten Energiedichten im sichtbaren Bereich des Lichts auf. Der Anteil ultravioletter Strahlung beträgt dabei in etwa 5%. Da die Strahlungsintensität von Tageszeit und Ort abhängt, wird in der Regel auf ein standardisiertes Referenzspektrum (s. Abb. 5.2) zurück gegriffen.

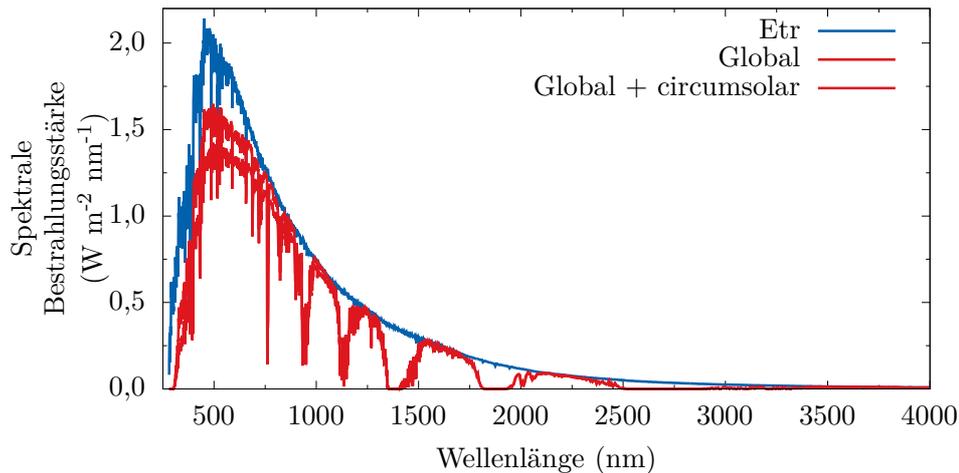


Abb. 5.2.: Standardisiertes Referenzspektrum der Sonneneinstrahlung (ASTM G173) nach [121, S. 69 ff.].

Der Verlauf der Kurve *Etr* gibt das Spektrum der extraterrestrischen Sonnenstrahlung wieder und hat eine summierte Energiedichte von 1366 W/m^2 . [121, S. 69 f.] Diese wird, wie bereits erwähnt, von der Atmosphäre je nach Wellenlänge mehr oder weniger stark absorbiert. Daher ergeben sich die Kurvenverläufe *Global* als Bezugsspektrum für planare Anwendungen, sowie *Global+circumsolar*, welches Streulicht in der Atmosphäre mit einbezieht und daher für Solarkonzentratoren definiert.

Die Sonne ist in guter Näherung ein schwarzer Strahler der Temperatur 5777 K , Ihre Energiedichte lässt sich mithilfe des Planckschen Strahlungsgesetzes darstellen nach Gl. (5.2) als

$$U_{\nu}^{\circ}(\nu, T) d\nu = 8\pi \frac{h\nu^3}{c^3(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1)} d\nu \quad (5.2)$$

oder in der Wellenlängenschreibweise gemäß Gl. (5.3)

$$U_{\lambda}^{\circ}(\lambda, T) d\lambda = 8\pi \frac{hc}{\lambda^5(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1)} d\lambda \quad (5.3)$$

5.1. Wirkungsgrad einer Photokonversionsreaktion

Für die Bestimmung des Wirkungsgrades einer Photokonversionsreaktion, also der Umwandlung von Lichtenergie zu elektrische Energie, existieren in der Literatur eine Reihe von möglichen Berechnungsmethoden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode nach [122] angewendet, welche von Berechnungen aus [53] in modifizierter Form adaptiert wurde.

Allgemein ist der Wirkungsgrad der Photokonversion nach [122] gemäß Gl. (5.4) definiert als:

$$\frac{\text{Gesamte Ausgangsleistung} - \text{Elektrische Ausgangsleistung}}{\text{Beleuchtungsstärke}} \cdot 100 \quad (5.4)$$

Der Wirkungsgrad stellt sich also dar als Differenz der gemessenen und der in Form einer Biasspannung in das System eingebrachten elektrischen Leistung im Verhältnis zu der durch die Lichtquelle zugeführte Strahlungsleistung.

Für die vorliegenden elektrochemischen Abläufe lässt sich der Zusammenhang aus Gl. (5.4) mathematisch gemäß Gl. (5.5) darstellen.

$$\% \eta = j_P \cdot \frac{E_{ref}^0 - |E_{app}|}{I_0} \cdot 100 \quad (5.5)$$

mit dem Zusammenhang nach Gl. (5.6)

$$E_{app} = (E_{meas} - E_{aoc}) \quad (5.6)$$

sowie

j_P	Photostromdichte (mA/cm ²)
E_{ref}^0	Standardpotential (0.99V/SCE)
E_{meas}	Potential (vs. SCE) bei Beleuchtung
E_{aoc}	Ruhepotential (vs. SCE) bei Beleuchtung
I_0	Beleuchtungsstärke

Der Wirkungsgrad von Photokonversionsreaktionen gibt Aufschluss über die Effizienz eines photoelektrochemischen Systems. Durch geeignete Auftragung lassen sich solche Systeme anhand ihres Wirkungsgrades miteinander vergleichen (s. Abb. 5.3). Ferner kann er herangezogen werden um den Einfluss verschiedenster Prozessparameter auf die Reaktion zu bewerten.

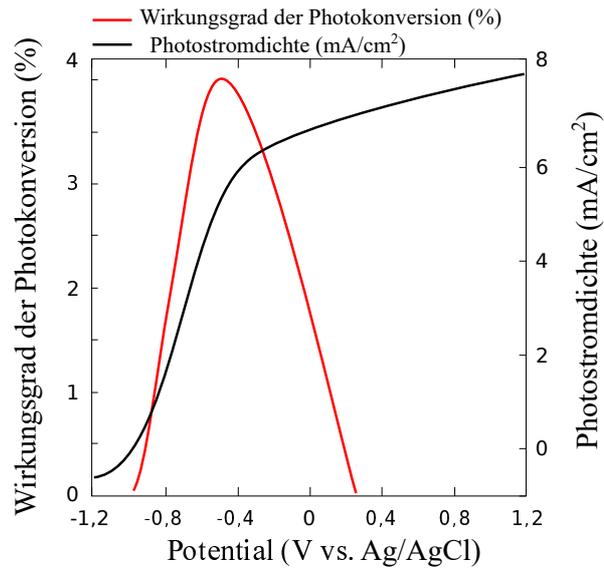


Abb. 5.3.: Effizienz der Photokonversion und Photostromdichte aus 5 μm langen Nanotubes (in 1 M KOH). Beispiel aus [123].

5.2. Wirkungsgrad einer Photovoltaik-Zelle

Der Wirkungsgrad konventioneller Solarzellen mit einem einzelnen pn-Übergang hängt ab von der Bandlücke sowie dem Spektrum des angebotenen Lichts (vgl. Abb. 5.4). Sie wird durch die sogenannte Shockley-Queisser-Grenze limitiert und wird über das Verhältnis von Absorptions- und Remissionsvorgängen definiert. Bei unkonzentriertem Sonnenlicht ergibt sich für eine für Silizium typische Bandlücke von 1,3 eV ein Maximum von ca. 31 %. [124] Eingängig ergibt sich die frequenzabhängig Energie der Sonnenstrahlung aus der Photonenenergie $h\nu$ multipliziert mit der Gesamtanzahl an Photonen $f(\nu)$ bei eben dieser Frequenz. Das Integral dieses Produktes über das gesamte Spektrum erscheint nach Gl. (5.7) als

$$E_{\text{Strahlung}} = \int_0^{\infty} h\nu \cdot f(\nu) d\nu \quad (5.7)$$

Aufgrund der Bandlückenstruktur des Halbleiters können nur Photonen mit einer Energie $E_p > E_g$ absorbiert werden und Elektron-Loch-Paare erzeugen. Die Elektron-Loch-Paare verlieren bereits kurz nach ihrer Entstehung (10^{-12} s) einen Großteil ihrer Energie durch Emission von Phononen bis sie die Temperatur des Gitters erreicht haben [125] und genau die Energie E_g besitzen (vgl. Gl. (5.8)).

$$E_e = \int_{E_g/h}^{\infty} E_g \cdot f(\nu) d\nu \quad (5.8)$$

Setzt man Gl. (5.8) und Gl. (5.7) zueinander ins Verhältnis, so ergibt sich der Wirkungsgrad der PV-Zelle.

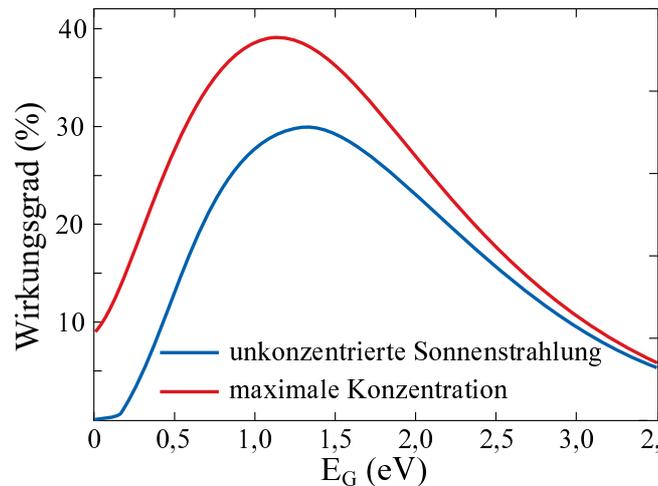


Abb. 5.4.: Shockley-Queisser-Grenze für unkonzentrierte und konzentrierte Strahlung eines schwarzen Körpers mit $T_S = 5800\text{ K}$ (nach [125]).

Der Hauptgrund dieser geringen Wirkungsgrade für konventionelle Solarzellen liegt also vor allem in einem hohen Energieverlust bei der Thermalisierung der generierten Elektron-Loch-Paare. Zwar verringern sich diese Verluste bei größeren Bandlücken, jedoch bleiben so weite Teile des solaren Spektrums ungenutzt.

In der Photovoltaik werden Halbleitermaterialien zur Erzeugung elektrischer Energie aus Sonnenlicht eingesetzt. Durch Absorption von Photonen werden Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband gehoben. Diese können durch einen äußeren Stromkreis entnommen werden und dort Arbeit verrichten. Grundsätzlich ist dies aber dann nur möglich, wenn die erzeugten Elektronen nicht vorher mit den Löchern im Valenzband rekombinieren. Der durch eine Solarzelle zur Verfügung gestellte Strom ist demnach die Differenz von Generations- zu Rekombinationsrate gemäß Gl. (5.9).

$$j_{\text{eh}} = G_{\text{eh}} - R_{\text{eh}} \quad (5.9)$$

Im Prinzip stellen Solarzellen Wärmekraftmaschinen dar, welche die Wärmestrahlung der Sonne in elektrische umwandeln. In diesem Zusammenhang können die von Photonen erzeugten Elektron-Loch-Paare als Arbeitsgas betrachtet werden. Die Rekombination von Elektronen und Löchern kann als chemische Reaktion aufgefasst werden, deren Reaktionsprodukt Photonen und Phononen darstellen. Das chemische Potential dieser Reaktion entspricht der Differenz der Fermi-Energien der für Valenz- und Leitungsband geltenden Verteilungen gemäß Gl. (5.10)

$$\mu = \eta_e + \eta_n \quad (5.10)$$

und kann als nutzbare chemische Energie angesehen werden.

Geht man davon aus, dass die Absorption eines Photons stets ein Elektron-Loch-Paar ge-

5. Bilanzierung

neriert, bzw. bei dessen Rekombination wieder genau ein Photon emittiert wird, lassen sich die Generations- und Rekombinationsrate durch den absorbierten und emittierten Photonenstrom darstellen. Dieser hat die analog zum Planckschen Strahlungsgesetz nach Gl. (5.11) die Form

$$dj_\gamma = \alpha(\hbar\omega) \frac{\Omega}{4\pi^3 \hbar^3 c_0^3} \frac{(\hbar\omega)^2}{e^{\left(\frac{\hbar\omega - (\eta_e + \eta_n)}{kT}\right)} - 1} \quad (5.11)$$

Der von der Sonne kommende Photonenstrom erhält man unter der Bedingung, dass $\eta_e + \eta_n = 0$ und $T = T_s$, also der Annahme, dass die Sonne ein rein thermischer Emittor der Temperatur T_s ist. Dies entspricht der Generationsrate. Die Rekombinationsrate erhält man durch Berechnung des emittierten Photostromes unter Angabe der entnommenen chemischen Energie ($\eta_e + \eta_n > 0$) und der Temperatur $T = T_A = 300\text{ K}$ des Absorbers. Aus Gl. (5.9) lässt sich die Entnahme von Elektron-Loch-Paaren als Funktion von $\eta_e + \eta_n$ bestimmen. Die entnehmbare chemische Leistung $j_{eh}(\eta_e + \eta_n)$ hat bei einem bestimmten Wert ein Maximum. Der Wirkungsgrad für die Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie ergibt sich als Quotient dieses Maximums und dem Energiestrom $E_{\text{Strahlung}}$ (s. Abb. 5.5)

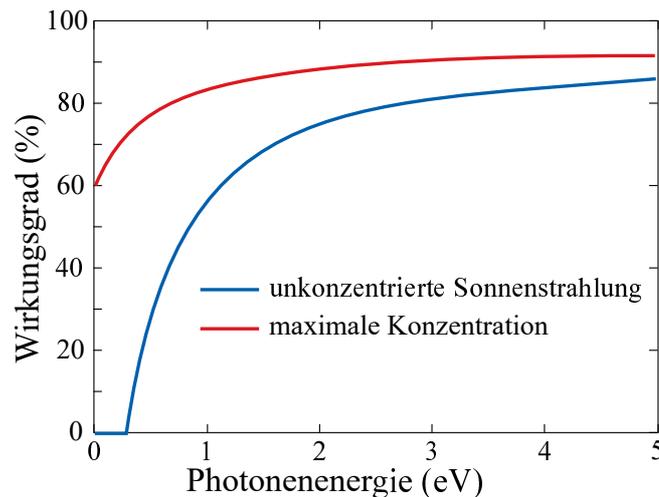


Abb. 5.5.: Wirkungsgrad für die Entnahme chemischer Energie aus einem Halbleiter bei monochromatischer Belichtung [125].

Da die Sonne am Himmel einen sehr kleinen Raumwinkel von $\Omega = 6,8 \cdot 10^{-5}$ einnimmt, wird dieser mithilfe von Konzentratoren auf maximal $\Omega = \pi$ erweitert (vgl. Abb. 5.4). In diesem Fall würde von einem ebenen PV-Element, welches per se den kompletten Halbraum abdeckt, die gesamte Sonnenstrahlung absorbiert und entspricht einem Konzentrationsfaktor von 46200. Korreliert man den Wirkungsgrad aus Abb. 5.5 mit dem tatsächlichen Anteil des solaren Spektrums bei dieser Energie so erhält man für unkonzentrierte Strahlung einen Wert von 67%, für maximal konzentrierte Strahlung ergibt sich ein Wert von 86%. [125]

5.3. Wirkungsgrad der Photosynthese

5.3.1. Aufbau von D-Glucose

Unter dem Begriff Biomasse werden alle Stoffgemische zusammengefasst, die in Organismen gebunden sind und/oder von ihnen erzeugt werden. Zur Abgrenzung vom ökologischen Biomassenbegriff soll im folgenden nur energetisch nutzbare Biomasse betrachtet werden. Damit verbindet man in erster Linie pflanzliche (und tierische) Erzeugnisse, deren Verwertung energetisch möglich ist. Der Aufbau von Biomasse erfolgt in der Regel durch die Herstellung endogener Substanzen aus exogenen Edukten. [126, S. 401 f.] Diesen Prozess bezeichnet man als Assimilation, wobei die bedeutendste Form die Kohlenstoffassimilation darstellt. Diese C-Assimilation existiert in zwei verschiedenen Modifikationen:

Heterotroph Organismen nehmen den Kohlenstoff als organische Substanz aus der Umgebung auf (Tiere, Pilze, Bakterien). Damit stellen sie wiederum für andere eine potentielle Kohlenstoffquelle dar.

Autotroph Organismen produzieren einfache organische Verbindungen durch Reduktion von CO_2 unter Zufuhr von externer Energie (grüne Pflanzen, Blaualgen). Diese einfachen Verbindungen werden im Stoffwechselkreislauf zu komplexeren Molekülen umgewandelt.

Im Bereich der autotrophen Organismen wird zusätzlich nach der Art der für die Assimilation notwendigen Energie zwischen photo- und chemoautotroph unterschieden. Im weiteren Verlauf soll lediglich der photoautotrophe Prozess betrachtet werden. Diese Form der Assimilation nutzt das Licht der Sonne und wird als Photosynthese bzw. Phototrophie bezeichnet. Der Ablauf der Photosynthese ist in zwei funktionell und räumlich getrennte Bereiche unterteilt [126, S. 403 f.]:

Die Energieumwandlung beinhaltet den photochemischen Reaktionsbereich, also die lichtinduzierten Reaktionen.

Die Substanzumwandlung beschreibt die biochemischen Abläufe bei der Umsetzung von CO_2 zum Kohlenhydrat ohne Beteiligung von Sonnenlicht.

Zwar stellen Pflanzen als Metabionta höher entwickelte Lebewesen dar, dennoch kann die organismische Primärproduktion mittels Photosynthese als prokaryontische Stoffwechselleistung gesehen werden. Deren einzelne Abläufe finden bei Pflanzen auf den pigmenttragenden Thylakoiden der Chloroplasten statt. Dies sind Abfaltungen der inneren Chloroplastenmembran. Als Pigmente dienen bei grünen Pflanzen immer Chlorophyll *a/b*. Sie geben Pflanzenzellen deren charakteristische Färbung (durch eine Folge konjugierter Doppelbindungen des Porphyrinringsystems) und ermöglichen die Absorption elektromagnetischer Strahlung zwischen 400 und 700 nm. Daneben finden sich noch eine Reihe Carotinoide, wie etwa β -Carotin. Diese

5. Bilanzierung

bilden zusammen mit den membrangebundenen Chlorophyllmolekülen sogenannte Lichtsammelkomplexe (light harvesting complex, LHC), welche die Energie absorbiertes Lichtquanten sammeln und an ein Reaktionszentrum abgeben. Lichtsammelkomplexe und Reaktionszentren bilden Photosysteme, welche nach ihren Absorptionsmaxima unterschieden werden und miteinander interagieren. Sie werden mit Photosystem I (PS I, P₇₀₀, Absorptionsmaximum bei 700 nm) und Photosystem II (PS II, P₆₈₀, Absorptionsmaximum bei 680 nm) bezeichnet, wobei PS I im Reaktionsverlauf auf PS II folgt. Im PS II werden die Photonen genutzt, um Protonen und Elektronen von Wassermolekülen abzuspalten (Wasserphotolyse), PS I liefert zusätzliche Energie zu diesen Ladungsträgern und ermöglicht so die Assimilation von Kohlenstoff aus CO₂. Ein typisches Produkt dieser Kohlenstoff-Assimilation ist Glukose. [127] Für die Umwandlung des absorbierten Lichts gilt



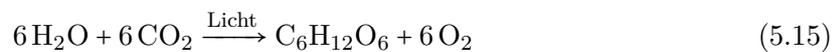
Die Reduktion von CO₂ erfolgt analog



Beide Gleichungen lassen sich zusammenfassen zu:



Oder in der vereinfachten Form



Aus diesen sogenannten Van-Niel-Gleichungen lässt sich die verbrauchte Energie zu $\Delta G'_m = 2875 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmen. [128] [126, S. 407 f.]

Bei der Absorption von Lichtquanten wird das Chlorophyll des PS II angeregt (P₆₈₀*). Aufgrund seines hohen negativen Redoxpotentials zum Elektronendonator stellt P₆₈₀* ein starkes Reduktionsmittel dar und gibt im Verlauf der Reaktion das energiereiche Elektron an den nachgeschalteten Elektronenakzeptor Pheophytin ($\text{Ph} + e^- \longrightarrow \text{Ph}^-$) ab. Dadurch wird P₆₈₀* zu P₆₈₀⁺ und damit zu einem starken Oxidationsmittel mit einem Redoxpotential von etwa +1 V. Das Elektronendefizit von P₆₈₀* wird dadurch ausgeglichen, dass nach



über einen Mn₄Ca-Komplex dem Wasser Elektronen entzogen werden, wobei die kurzlebigen OH[•]-Radikale nach



zu Wasser und Sauerstoff weiter reagieren (oxigene Photosynthese).

Durch die Übernahme eines Elektrons von P_{680}^* wird Pheophytin zu einem starken Reduktionsmittel mit einem Redoxpotential von etwa -600 mV . Dieses Reduktionsequivalent wird über eine Elektronentransportkette an das PS I abgegeben, wodurch sich an der Thylakoidmembran ein Protonengradient von etwa $3,5\text{ pH-Einheiten}$ einstellt, was wiederum einer freien Enthalpie von $\Delta G = -20\text{ kJ mol}^{-1}$ entspricht. Dieser Konzentrationsunterschied treibt eine ATP-Synthase an und führt somit zur Bildung von Adenosintriphosphat (ATP) aus Adenosindiphosphat (ADP) und anorganischem Phosphat (P_i) nach Gl. (5.18)

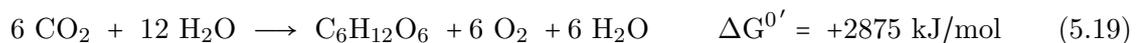


Bei dieser als Photophosphorylierung bekannten Reaktion wird die absorbierte Lichtenergie in einem chemischen Energieträger gespeichert. Für die Freisetzung der vier Elektronen müssen 8 Photonen absorbiert werden. Es entstehen dabei 1 mol Sauerstoff und etwa 3 mol ATP, wobei pro Mol ATP 3 mol Protonen übertragen werden. [126, S. 408 f.]

Im Photosystem I finden ähnliche Vorgänge statt. Durch Absorption von Photonen wird das Reaktionszentrum P_{700} zum Reduktionsmittel P_{700}^* . Dieses gibt ein Elektron an ein Akzeptormolekül ab ($A^{\circ} + \text{e}^- \longrightarrow A^{\circ-}$). Das dabei gebildete P_{700}^+ erhält ein Elektron aus dem PS II, welches zuvor von Ph^- an eine Elektronentransportkette abgegeben wurde, und geht damit wieder in seinen Grundzustand über. Vom angeregten Primärakzeptor $A^{\circ-}$ wird ein Elektron auf eine FAD-haltiges Enzym übertragen, welches die Reaktion NADP^+ zu NADPH katalysiert. Die molare freie Standardbildungsenthalpie hierfür beträgt $\Delta G^{0'} = +220,0\text{ kJ/mol}$.

5.3.2. Wirkungsgrad

Der Gesamtenergiebedarf zur Umsetzung von Kohlendioxid zu einem Mol D-Glucose beträgt 2875 kJ mol^{-1} .



Die dafür notwendige Energie stammt aus der Lichtreaktion und wird mittels ATP und $\text{NADPH} + \text{H}^+$ übertragen. Zur Bildung von Glucose werden 12 Mol NADPH sowie 18 Mol ATP umgesetzt, was einen Energieaufwand von 3190 kJ pro Mol Sauerstoff bedeutet. Hierfür müssen wiederum in jedem Photosystem jeweils mindestens 4 Mol Photonen der jeweiligen Wellenlänge absorbiert werden. Für die Energiebilanz heißt das

$$\begin{aligned} E_{\text{abs}} &= 4 \cdot E_{680\text{nm}} + 4 \cdot E_{700\text{nm}} \\ &= 4hc \cdot \left(\frac{1}{680\text{nm}} + \frac{1}{700\text{nm}} \right) \\ &= 14,376\text{ eV} \end{aligned}$$

5. Bilanzierung

bzw.

$$E_{\text{abs}} = 1392,24 \text{ kJ/mol}$$

Zur Bildung von einem Mol Glucose werden 6 Mol Wasser gespalten, weshalb die absorbierte Gesamtenergie bei $8353,46 \text{ kJ mol}^{-1}$ liegt. Der Wirkungsgrad liegt daher bei 38 %.

Tatsächlich liegt der Wirkungsgrad je nach Tageszeit und Standort der Pflanze bei unter 20 %. [129]

5.4. Chemischer Sauerstoffbedarf

Bei der Quantifizierung von Abwasserlasten wird in der Regel der Wert des Chemischen Sauerstoffbedarfs angegeben. Dieser Wert gibt an, welche Menge an Sauerstoff (in mg/l) zur Oxidation der im Abwasser vorhandenen oxidierbaren Stoffe verbraucht würde. Er wird aber u. a. auch eingesetzt, um Stoffströme organischer Verbindungen bei Kläranlagen zu beschreiben. Allerdings lassen sich damit nach Gl. (5.20) im Prinzip alle in Wasser gelösten organischen Verbindungen quantifizieren:



Der CSB wird in der Regel im sauren Milieu unter Verwendung des Oxidationsmittels Kaliumdichromat bestimmt. Die organischen Verbindungen werden zu CO_2 umgesetzt und es entsteht Cr_3^+ aus dessen Mengenanteil sich das verbrauchte Kaliumdichromat und damit die äquivalente Menge an Sauerstoff errechnen lässt.

Die Verwendung des CSB als Einheit der Beladung mit organischer Materie ist nicht unproblematisch, auch anorganische Stoffe (Chloride, Nitrite, etc.) auf diese Weise oxidiert werden und damit das Messergebnis verfälschen können.

Durch Untersuchung von Abwässern in einer kalorimetrischen Bombe konnte einem CSB von 431 mg/l ein Energiewert von $3,2 \text{ kJ/g}$ Trockenmasse zugerechnet werden, was einem Betrag von $6,3 \text{ kJ/l}$ Abwasser entsprach [130]. Daraus etablierte sich ein fester Wert von $14,7 \text{ kJ/gCSB}$ [131], dessen Akkuranz aufgrund der verwendenden Messmethode sowie der Heterogenität der Zusammensetzung von Abwässern angezweifelt wird. [132] Da er nach wie vor besonders in Bezug auf mikrobielle Brennstoffzellen immer wieder Verwendung findet [93, 104, 133, 134], soll dieser Wert als Referenz herangezogen werden.

5.5. Vergleich der Wasserstoffumsätze

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Verfahren untersucht, welche die Synthese von Wasserstoff ermöglichen. Die Bilanzierung der Wasserstoffausbeute erfolgt indirekt aus der Messung

der verrichteten elektrischen Arbeit. Um beide Systeme miteinander sowie mit gängigen Verfahren der Wasserstoffproduktion vergleichen zu können werden die H_2 -Umsätze aus den gemessenen Leistungsdichten errechnet. Wie bereits in der Ergebnisdarstellung sollen auch hier die gewonnenen elektrochemischen Kenngrößen auf die geometrische Fläche der jeweiligen Elektroden referenziert werden. Bei der Photoelektrolyse werden zunächst an der Arbeitselektrode Protonen durch Spaltung von Wasser generiert und an der Gegenelektrode zu Wasserstoff reduziert.



Die im Inneren der mikrobiellen Brennstoffzelle freiwerdenden Protonen werden durch eine katalysierte Oxidationsreaktion an der Kathode zu Wasser umgesetzt.



Die benötigten Elektronen werden über einen externen Stromkreis zugeführt. Aus der Anzahl übertragener Elektronen lässt sich auf die Menge verbrauchten Wasserstoffs rückrechnen:

$$1 \text{ mol } \text{H}_2 \cong 2 \text{ mol } \text{e}^- \quad (5.23)$$

$$\Rightarrow m_{\text{H}_2} = M_{\text{H}_2} \cdot \frac{1}{2} n_e \quad (5.24)$$

Die Stoffmenge n_e an Elektronen ist mit deren Teilchenzahl N_e verknüpft über die Avogadro-Konstante N_A :

$$N_A = \frac{N}{n} \quad (5.25)$$

Es gilt also:

$$n_e = \frac{N_e}{N_A} \quad (5.26)$$

Die Ladung eines Elektrons entspricht der Elementarladung e ($1e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$). Das Produkt aus Elementarladung und Teilchenzahl ist definiert als Ladung Q :

$$Q = N_e \cdot e \quad (5.27)$$

oder

$$Q = n_e \cdot N_A \cdot e \quad (5.28)$$

Die Stromstärke I ist im allgemeinen Fall definiert als eine Anzahl Ladungen die innerhalb eines Zeitintervalls durch einen Querschnitt fließen:

$$I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} \quad (5.29)$$

Daraus ergibt sich für die Ladung Q :

$$dQ(t) = I(t)dt \quad (5.30)$$

5. Bilanzierung

oder vereinfacht für den stationären Fall konstanter Stromstärke

$$Q = I \cdot t \quad (5.31)$$

bzw.

$$Q = j \cdot A \cdot t \quad (5.32)$$

In Kombination mit Gl. (5.28) ergibt sich:

$$n_e \cdot N_A \cdot e = j \cdot A \cdot t \quad (5.33)$$

Umgestellt nach n_e und eingesetzt in Gl. (5.24) ergibt sich:

$$m_{H_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_{H_2}}{N_A \cdot e} \cdot j \cdot A \cdot t \quad (5.34)$$

Die Zusammenhänge in Gl. (5.34) ermöglichen eine direkte Bestimmung der Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit der gemessenen Stromdichte und erlauben den Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme.

6. Experimentelle Arbeiten

6.1. Photoelektrolytische Wasserspaltung

6.1.1. Probenpräparation

Herstellung der granularen Titandioxidfilme

Pastenpräparation Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Herstellung granularer Titanoxidfilme zwei unterschiedliche Pulver verwendet. Zum einen Aeroxide P-25, ein thermisch hergestelltes kommerzielles TiO_2 der Evonik Degussa GmbH, Deutschland, zum anderen CMH- TiO_2 , ein experimentelles Titanoxidpulver, welches am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung mittels eines Colloidal-Microwave-Hydrolysis Prozesses hergestellt wurde.[135] Als Substrat dienten Titanfolien mit Abmessungen von 15x15x0,25 mm. Zur Kontaktierung der Proben wurde ein Golddraht mit einer geringen Menge an Goldpaste befestigt und bei 500 °C für 5 h unter Argon gesintert.

Das Aufbringen der Filme erfolgt im Siebdruckverfahren. Dabei werden TiO_2 -haltige Pasten auf organischer Basis verwendet. Zur Präparation der Pasten wird TiO_2 -Pulver ($m = 4 \text{ g}$) in Ethanol dispergiert und das entstehende Gemisch für eine Stunde mit einer Ultraschall-Sonotrode (Amplitude: 50 %, Puls/Pause: 3s/3s) behandelt. Anschließend werden 4 g α -Terpineol und 2 g eines Gemisches aus Ethylcellulose und α -Terpineol (3,5 % Ethylcellulose) zugegeben. Das Gemisch wird für eine Stunde bei 60 °C gerührt, bevor das Ethanol im Rotationsverdampfer abgezogen wird, um eine viskose Paste zu erhalten [136].

Schichtherstellung Die Pasten werden im Siebdruckverfahren auf die Titanfolien aufgetragen. Das Verfahren ist in Abb. 6.1a schematisch dargestellt. Das Sieb besteht aus einem mit Gewebe bespannten Rahmen. Darauf ist das zu druckende Muster in Form einer Schablone appliziert, welche den Pastenauftrag nur an den gewünschten Stellen zulässt. Der Auftrag erfolgt durch eine Gummirakel, mit der die Paste durch das Gewebe hindurch auf das Substrat gedrückt wird.

Nach dieser Methode werden Filme von 10x10 mm mit einer Schichtdicke von 5 μm im Siebdruckverfahren hergestellt. Dabei dienen Tianbleche (cp-Titan, 99,6 %, chemPUR, Karlsruhe) als Substrat. Die Proben werden bei 150 °C für eine Stunde getrocknet, anschließend bei

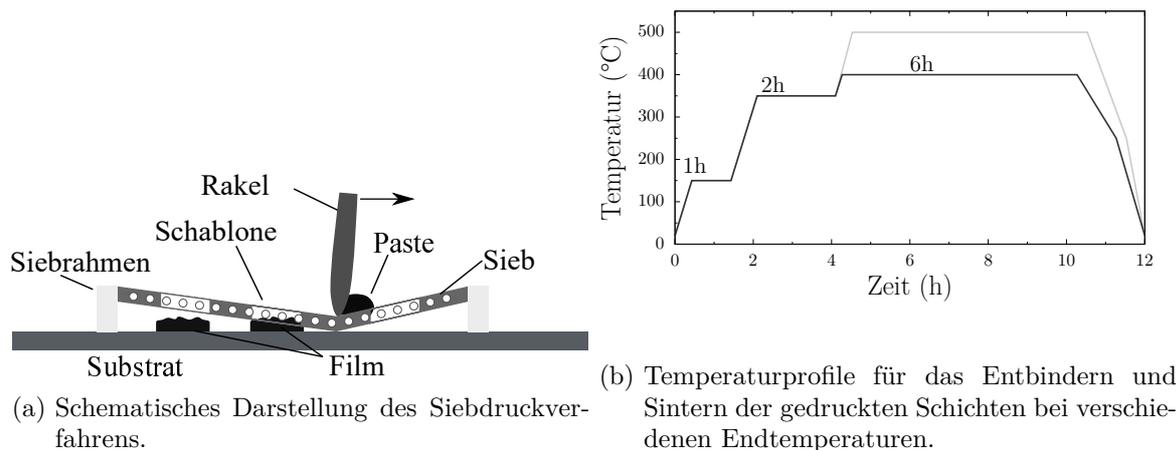


Abb. 6.1.: Schematische Darstellung des Siebdruckes und Sinterprofile der gedruckten granularen TiO_2 -Schichten.

350 °C für zwei Stunden unter Luft entbindert und schließlich für sechs Stunden bei 400 bzw. 500 °C unter Argon bzw. Argon/Wasserstoff gemäß dem in Abb. 6.1b dargestellten Temperaturrampen gesintert. Die inerten bzw. reduzierenden Bedingungen sollen eine Oxidation des Substratmaterials verhindern.

Präparation tubularer Titanoxidschichten

Wie bereits in Kap. 3.4.2 beschrieben hat der Einsatz fluoridhaltiger Elektrolyte einen entscheidenden Einfluss auf die Morphologie der Oxidschicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Elektrolyte verwendet: Ein Elektrolyt auf Wasserbasis mit 0,5 M Phosphorsäure sowie 0,12 M Natriumfluorid als Fluorid-Quelle sowie ein organischer Elektrolyt auf Basis von 2-Propanol mit 0,2 M Fluorwasserstoffsäure.

Die anodische Oxidation wird an Titanblechen (cp-Titan, 99,6 %, chemPUR, Karlsruhe) durchgeführt. Analog zum Substrat der granularen TiO_2 -Schichten betragen die Abmessungen der Titanbleche 10x10x0,25 mm. Zum Entfernen der TiO_2 -Passivierungsschicht werden die Oberflächen der Substrate zunächst geschliffen und anschließend poliert. Vor dem Versuch werden die Proben mit Ethanol für 30 Minuten im Ultraschallbad gereinigt.

Die anodische Oxidation findet in einer galvanischen Zelle gemäß Abb. 6.2 statt.

Das metallische Titan wird als Anode an die Spannungsquelle angeschlossen. Die Kathoden bestehen aus Platinblech und werden im Abstand von 2 cm parallel zur Anode ausgerichtet. Als Spannungsquelle dient ein Labor-Netzteil (EA-PS9300-25, Elektroautomatik). Die Spannungsquelle wird über einen PC angesteuert, was neben der Einstellung der Spannung die Aufzeichnung von Strom-Zeit-Charakteristika ermöglicht.

Im Anschluss an die anodische Oxidation werden die Proben mit Ethanol gespült, im Luft-

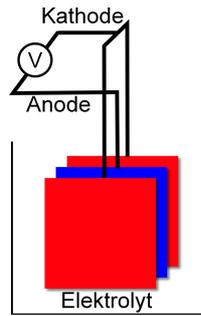


Abb. 6.2.: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur anodischen Oxidation.

strom vorgetrocknet und anschließend für 24 h bei 80 °C ausgelagert. Die TiO₂-Schichten liegen nach der Synthese in der Regel amorph vor. Daher werden die Proben im Anschluss an den Trocknungsschritt für 6 h bei 400 bzw. 500 °C im Rohofen unter Argon/Wasserstoff wärmebehandelt um eine möglichst vollständige Umwandlung der amorphen Kristallstruktur hin zu Anatas zu gewährleisten.

6.1.2. Charakterisierung der Oxidschichten

Morphologische und strukturelle Charakterisierung

Gasadsorption zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche Die spezifische Oberfläche der granularen TiO₂-Schichten wird mittels Gasadsorption bestimmt. Dazu werden die Schichten mehrerer Proben nach dem Sintern vom jeweiligen Substrat abgetragen. Die Probenvorbereitung erfolgt bei 80 °C unter Vakuum, um bereits an der Probenoberfläche adsorbierte Gasmoleküle zu entfernen. Im Anschluss daran wird die Probe in flüssigem Stickstoff auf 77 K abgekühlt und mit gasförmigen Stickstoff beaufschlagt. Durch die Physisorption der Gasmoleküle an der Probenoberfläche sinkt der Druck im Messraum ab, wobei die Differenz zwischen aufgegebenen und gemessenem Gasdruck Rückschlüsse auf das adsorbierte Gasvolumen ermöglicht. Über das Modell von Brunauer, Emmett und Teller (BET) lässt sich die molekulare Belegung der Oberfläche sowie die Füllung von Poren und Zwischenräumen errechnen.

Geometrische Bestimmung der spezifischen Oberfläche Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Gasadsorption erfordert ein Minimum an messbarer Gesamtoberfläche (10m² lt. Herstellerangabe). Wo diese aufgrund zu geringer Probenmenge nicht zur Verfügung stand, wurde auf ein mathematisches Modell zur Berechnung der spezifischen Oberfläche herangezogen (modifiziert nach [137]). Hierzu werden folgende Annahmen getroffen:

- Die TiO₂-Röhren bestehen aus dichtem Anatas (3,94 g/cm³)
- Die Grundfläche der Röhren ist kreisförmig

6. Experimentelle Arbeiten

- Die Wandstärke ist konstant.

Aus dem Volumen einer Einzelröhre sowie der angenommenen Dichte lässt sich die spezifische Oberfläche einer nanotubularen Schicht bezogen auf ihre Masse nach Gl. (6.1) bestimmen.

$$B = \frac{\left(1 + \sqrt{1 - \frac{4k}{\pi}}\right)}{\rho \cdot k \cdot d} \cdot \pi \quad (6.1)$$

Dabei ist k eine dimensionslose Größe und beschreibt das Verhältnis der mit TiO_2 bedeckten Oberfläche im Vergleich zur gesamten Probenoberfläche. Dieser Wert wird über eine Bildanalyse aus einer REM-Aufnahme bestimmt (vgl. Abb. 6.3). Hierzu wird die originale Aufnahme

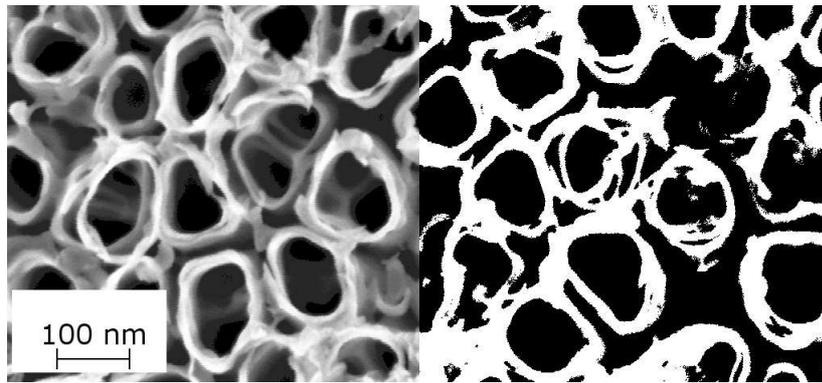


Abb. 6.3.: Bestimmung der spezifischen Oberfläche tubularer TiO_2 -Schichten aus dem Kontrastverhältnis einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme.

auf eine 1-Bit-Farpalette projiziert. Es entsteht ein Schattenmuster der Probenoberfläche, wobei die der TiO_2 -Röhren als weiße Flächen, das Innere der Röhren sowie die Zwischenräume als schwarze Flächen dargestellt sind. Die dimensionslose Größe k ist das Verhältnis der Flächen zueinander.

Dieses Verfahren ermöglicht es auch, die Oberfläche der TiO_2 -Röhren auf die gesamte Substratoberfläche zu beziehen. Das Modell ist in Gl. (6.2) beschrieben.

$$M = \frac{l\pi}{d} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4k}{\pi}}\right) \quad (6.2)$$

Die Größe M beschreibt die spezifische Probenoberfläche bezogen auf deren geometrische Abmessungen. Ein Wert von $M = 1$ bedeutet also beispielsweise eine innere und äußere Röhrenoberfläche von 1 m^2 pro m^2 Substratfläche. Dieses Verhältnis ermöglicht ein klareres Bild, welchen Einfluss die gesamte Oberfläche der TiO_2 -Nanoröhren auf die Photoaktivität der Probe nimmt.

Rauheitsgrad Einen ähnlichen Ansatz stellt der sogenannte Rauheitsgrad (engl.: Roughness Factor, RF) dar. [78] Dabei wird von einer hexagonalen Einheitszelle aus parallel ausgerichteten Nanoröhren ausgegangen Abb. 3.10. Die Bestimmung des Rauheitsgrades erfolgte analog Kap. 3.4.2 über Gl. (3.27).

Optische Eigenschaften und Bandlückenbestimmung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die optische Emissionsspektroskopie (Avantes AvaSpec 2048) zur Bestimmung des Absorptions- und Reflexionsverhaltens herangezogen. Dabei werden die Oberflächen mit Licht eines bestimmten Wellenlängenbereichs (300-800 nm) bestrahlt und das von der Oberfläche der Probe reflektierte Licht mit Hilfe einer Integrationskugel erfasst. Dabei wird zunächst die Intensität I_0 der Reflexion eines Referenzmaterials (PTFE) aufgezeichnet, sowie eine Dunkellinie I_{dunkel} erstellt, um etwaige Einflüsse, etwa durch Streulicht, herausfiltern zu können. Dieser wird sowohl vom Verlauf der Referenzmessung als auch von der Intensität I des von der Probe reflektierten Lichts abgezogen. Das wellenlängenabhängige Reflexionsvermögen R berechnet sich über Gl. (6.3)

$$R_{\text{Probe}} = R_0 \cdot \frac{I(\lambda) - I_{\text{dunkel}}(\lambda)}{I_0(\lambda) - I_{\text{dunkel}}(\lambda)} \quad (6.3)$$

Unter der Annahme, das Referenzmaterial im zu messenden Spektrum vollständig reflektiert, folgt $R_0 = 1$. Über die in Kap. 3.2.2 dargestellten Berechnungsmethoden lassen sich die gewonnenen Reflexions- bzw. Absorptionsverläufe über Gl. (3.7) und Gl. (3.9) in einen Tauc-Plot übertragen. Dieser ermöglicht die direkte Bestimmung der Bandlücke über ein Tangentenverfahren.

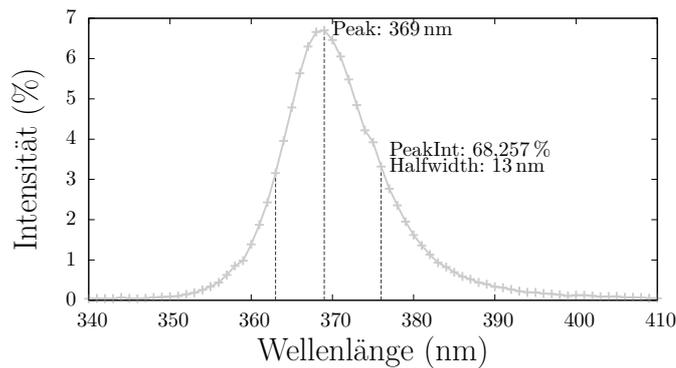
6.1.3. Photoelektrolytische Untersuchungen

Die Versuche zur Photokonversion finden in einer Photomesszelle (s. Abb. 6.4a) analog Schema 3.1a statt. Die Zelle besteht aus zwei Kammern, die über eine Glasfritte miteinander verbunden sind. Die Zelle wird zur Lampe hin durch eine UV-transparente Quarzglasscheibe abgeschlossen. Als Arbeitselektroden dienen die zuvor durch anodische Oxidation bzw. Siebdruck hergestellten Titandioxidschichten, die Gegenelektrode besteht aus Platin. Die Kontaktierung erfolgt über Platindrähte, die durch den Deckel der Messzelle nach außen geführt und über Steckkontakte mit dem Potentiostaten verbunden werden. Der bei den mit granularen TiO_2 -Filmen bedruckten Proben freien Rand mit einer Breite von 5 mm wird vor dem Versuch vollständig abgeklebt, um eine unerwünschte photoelektrochemische Reaktion des Titans bzw. der Passivierungsschicht zu vermeiden. Über eine UV-Lichtquelle mit einem definierten Spektrum (vgl. Abb. 6.4b) wird die Arbeitselektrode mit Licht bestrahlt. Das Licht ist quasi-monochromatisch, die Wellenlänge beträgt im Maximum 369 nm bei einer Halbwertsbreite von 13 nm. Die Intensität der Lichtquelle kann zwischen 0 und 40 W/m^2 variiert

6. Experimentelle Arbeiten



(a) Zahner CIMPS-System modifiziert für photoelektrolytische Untersuchungen.



(b) Kalibrationskurve der UV-Lichtquelle.

Abb. 6.4.: Aufbau der photoelektrochemischen Messzelle und charakteristisches Emissionsspektrum der monochromatischen Lichtquelle.

werden.

Die Probe wird in die Messzelle eingesetzt und über einen Golddraht kontaktiert. Anschließend wird die Zelle dicht verschraubt und mit Elektrolyt (1 M KOH) befüllt. Als Referenz dient eine SCE-Elektrode.

Die Proben werden mit UV-Licht unterschiedlicher Leistung bestrahlt und dabei der generierte Photostrom in Abhängigkeit der Spannung von einem Potentiostat aufgezeichnet.

6.1.4. Absorbierbare spektrale Leistung

Bedingt durch den quasi-monochromatischen Charakter der UV-Quelle und der Streuung der Bandlücken der hergestellten TiO₂-Oberflächen stimmt das Maximum der Emission nicht vollständig mit dem der Absorption überein, sodass die Quantenausbeute der Schichten nicht vollständig mit deren tatsächlichem Absorptionsvermögen korreliert.

Die untersuchten Titanoxidschichten unterscheiden sich neben der Morphologie auch in der Schichtdicke sowie der Kristallinität. Letzteres hat entscheidenden Einfluss auf die Bandkante

und damit auch die Absorptionsfähigkeit des Halbleiters über das gesamte Spektrum. Dieser Zusammenhang wird über den Absorptionskoeffizienten α als Funktion der Wellenlänge λ ausgedrückt. Die zur Untersuchung der photoelektrolytischen Eigenschaften verwendete Lichtquelle emittiert Licht quasi-monochromatisch (vgl. Abb. 6.4b) mit einem Maximum von $6,702 \cdot 10^{-2}$ bei 369 nm. Dies bedeutet, dass das Licht bei dieser Wellenlänge eine Beleuchtungsstärke von 6,7 % der Gesamtintensität aufweist. Letztere ergibt aus dem Produkt der an der Lichtquelle eingestellten Sollintensität I_0 in mW/cm² und dem Integral des Intensitätsverlaufs. Dieser Verlauf stellt in erster Näherung eine asymmetrische Peak-Funktion dar und genügt einem Pseudo-Voigt-Profil der in Gl. (6.4) angegebenen Form

$$v(\lambda) = y_0 + A \cdot (\mu \cdot l(\lambda) + (1 - \mu) \cdot g(\lambda)) \quad (6.4)$$

mit den Teilfunktionen

$$g(\lambda) = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w_G} \cdot e^{-\frac{4 \ln 2}{w_G^2} (\lambda - \lambda_c)^2} \quad (6.5)$$

$$l(\lambda) = \frac{2}{\pi} \frac{w_L}{4(\lambda - \lambda_c)^2 + w_L^2} \quad (6.6)$$

Die Intensitätsverteilung sowie deren Näherung sind in Abb. 6.5 dargestellt.

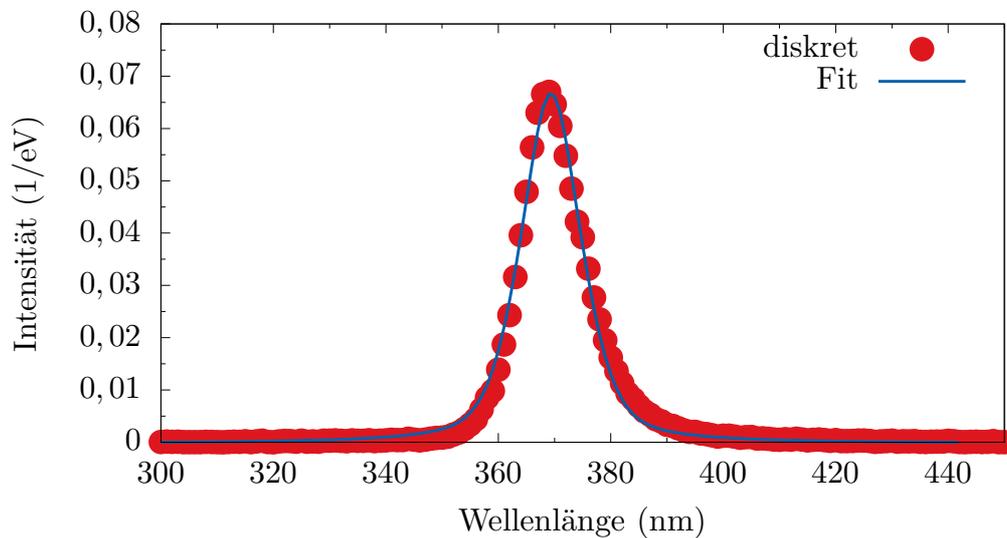


Abb. 6.5.: Verteilung der Intensität der UV-Lichtquelle über das Spektrum.

Der angenäherte Verlauf gibt den tatsächlichen sehr gut wieder. Die Intensität des emittier-

6. Experimentelle Arbeiten

ten Lichts ergibt sich durch Integration der Verteilungsfunktion und liegt beim ermittelten Pseudo-Voigt-Profil bei $0,9952 \cdot I_0$ für den Bereich 300 nm bis 450 nm. Außerhalb dieses Intervalls kann die Emission der Lichtquelle vernachlässigt werden.

6.2. Mikrobielle Brennstoffzelle

6.2.1. Verwendete Materialien

Elektrodenmaterialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Elektrodenmaterialien als Substrat für den Biofilmbewuchs und den Betrieb in einer mikrobiellen Brennstoffzelle verwendet. Primär kam dabei *A-6 ELAT/SS* der Firma E-Tek (später NuVant) zum Einsatz. Dieses Material findet breite Verwendung als Gasdiffusionselektrode in konventionellen PEM-Brennstoffzellen und besitzt eine Katalysatorbeladung von $0,5 \text{ mg/cm}^2$ Platin auf Vulcan-Ruß geträgert. Die Oberfläche ist durch eine PTFE-Schicht hydrophobiert, um eine Kondensation von Wasser im Inneren der Brennstoffzelle zu verhindern. Insgesamt hat es eine Dicke von $410 \mu\text{m}$ und einen Volumenwiderstand von $< 13 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Die Porosität beträgt 63 %. Dieses Material diente im Rahmen dieser Arbeit für alle untersuchten Brennstoffzellen als Kathode, sowie bei ausgewählten Messungen (s. u.) zusätzlich als Anodenmaterial.

Bei dem Elektrodenmaterial *Sigracet® GDL 10 BB* der Firma SGL handelt es sich um ein nicht gewebtes Kohlenstoffvlies. Es wurde entwickelt zum Einsatz in PEM-Brennstoffzellen in Verbindung mit Katalysator-beschichteten Membranen. Es besitzt eine Dicke von $454 \mu\text{m}$ und eine Porosität von 84 %. Der Volumenwiderstand liegt bei $< 15 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Die Oberfläche der GDL ist zusätzlich mit PTFE hydrophobisiert ($w_{\text{PTFE}} = 5 \%$).

Das Material *ELAT 1400* der Firma NuVant bildet die Basis für das oben beschriebene *A-6 ELAT/SS*. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine speziell hydrophilierte Modifikation des Materials eingesetzt. Das gewebte Kohlenstoffvlies hat eine Dicke von $406 \mu\text{m}$, eine Porosität von 80 %. Der Volumenwiderstand liegt bei $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$.

6.2.2. Ionomermembran

Als Elektrolyt wurde für alle Messungen an der mikrobiellen Brennstoffzelle eine Nafion® 117-Membran von DuPont verwendet. Zur Protonierung wurde die Membran vor der Montage für 2 h in 3N Schwefelsäure gekocht, anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen und 1 h bei 80°C getrocknet.

6.2.3. Zelldesign und Anlagenkonzept

Das Design der mikrobiellen Brennstoffzelle orientiert sich an dem konventioneller PEM-Brennstoffzellen. So besteht die Zelle aus zwei baugleichen Platten aus Polycarbonat mit einem mäanderförmigen Kanal in der Mitte der Stirnfläche. Diese Anordnung dient dem gleichmäßigen Fluidaustausch zwischen dem Kanal und dem darüber liegenden Elektrodenmaterial. Der Kanal hat eine Länge von $71,4 \text{ mm}^2$, Breite und Tiefe belaufen sich auf jeweils 1 mm. Das Leervolumen des Anodenraums beträgt $181,6 \text{ mm}^2$. Daraus ergibt sich ein Gesamtvolumen von 253 mm^3 . Zu- und Abfluss erfolgen über seitliche Bohrungen mit entsprechenden Passstücken für eine 6 mm-Verrohrung. Die elektrische Kontaktierung der Elektrode wird über einen Graphitrahmen realisiert, welche über eine Fahne mit einem äußeren Steckkontakt verbunden ist. Die Elektrode wird von einer Flachdichtung aus PTFE umgeben. Die zwischen den beiden Zellhälften liegende Ionermembran separiert beide Kompartimente und dichtet sie gegeneinander ab. Die komplette Zelle wird mittels eines Spannrahmens gegen eine Grundplatte gepresst und durch Verschraubungen auf diese fixiert.

Die Zelle wird über Silikonschläuche mit den flüssigkeitsführenden und über PTFE-Schläuche mit den gasführenden Anlagenteilen verbunden. Die Gaszufuhr erfolgt für Stickstoff und Druckluft über die Hausleitung, Wasserstoff und Sauerstoff werden über Gasflaschen zugeführt. Die Dosierung der Gasströme erfolgt über Rotameter.

Zu- und Abfluss des Mediums erfolgt in einer Kreislaufführung; als Vorratsbehälter dient ein 500 ml Tropftrichter. Dieser ist mit einer regelbaren Zahnradpumpe verbunden, welche das Medium durch die Brennstoffzelle und zurück in den Vorratsbehälter befördert. Die Feineinstellung des Volumenstroms erfolgt über ein Flüssigkeitsrotameter. Der Vorratsbehälter verfügt über ein Tauchrohr mit Diffusor zur Inertisierung des Mediums mit Stickstoff, um anaerobe Bedingungen über die gesamte Laufzeit zu gewährleisten. Die entstehende Abluft wird über einen Ausgleichsbehälter geführt, der eventuellen Überstand auffangen soll.

Während des Zellbetriebs wurden elektrische Spannung und Stromstärke mithilfe eines Zahner IM6e Potentiostat und der Software Thales 4.0 aufgezeichnet und ausgewertet.

6.2.4. Betrieb als konventionelle Membran-Elektrode-Einheit

Wie bereits in Kap. 6.2.3 beschrieben, ist das Konzept der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messzelle von dem einer konventionellen PEM-Brennstoffzelle abgeleitet. Diese Membran-Elektrode-Einheit bietet also die technischen Möglichkeiten einer kalten Verbrennung. Zur Evaluierung wurden Untersuchungen im Wasserstoff/Sauerstoff- bzw. Wasserstoff/Luft-Betrieb durchgeführt. Als Elektrodenmaterial wurde sowohl für Anode als auch für Kathode *A-6 ELAT/SS* verwendet.

Zunächst wurde, analog zum Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle, Wasserstoffgas bei 1013 mbar und $21 \text{ }^\circ\text{C}$ durch einen Sättiger geleitet und mit Feuchtigkeit angereichert. Der im Gasstrom mitgeführte Wasserdampf verhindert das Austrocknen der Ionermembran. Die Kathode

6. Experimentelle Arbeiten

wurde sowohl mit Luft als auch mit reinem Sauerstoff versorgt. Die Volumenströme wurden auf 3 NI/h Wasserstoff an der Anode und 8 NI/h Luft bzw. 1 NI/h Sauerstoff auf der Kathodenseite eingestellt.

Um den Einfluss der eingesetzten Nährmedien in Anwesenheit eines Katalysators auf der GDE zu untersuchen, wurde diese in einer Reihe von Blindmessungen als Brennstoff eingesetzt. Um mikrobielle Einflüsse durch etwaige Kontamination zu vermeiden, wird die Brennstoffzelle dabei stets unter sterilen Bedingungen betrieben. Dazu wurde der Vorratsbehälter mit 500 ml sterilem LB-Medium gefüllt und für 1 h mit Stickstoff gespült um gelösten Sauerstoff auszutreiben. Anschließend wurde das Medium durch den Anodenraum der Brennstoffzelle geleitet und der Volumenstrom zwischen 4, 40, 80 und 125 ml/min variiert. Auf der Kathodenseite wurde Luft mit 8 NI/h zugeführt.

Als Kombination aus beiden Versuchsreihen wurde in LB-Medium gelöster Wasserstoff als Brennstoff eingesetzt. Im zirkulären Betrieb reichert sich das Medium im Vorratsbehälter mit planktonischen Mikroben an. Diese verstoffwechseln zwar die vorhandenen Nährstoffe, tragen aber nichts zum elektrochemischen Wirkungsgrad der mikrobiellen Brennstoffzelle bei. Dadurch sinkt die Konzentration an Nährstoffen im sonst konstanten Volumenstrom durch die Zelle bei gleichzeitiger Anreicherung des Mediums mit Stoffwechselprodukten, wie etwa durch die Mikroben produzierter Wasserstoff. Besonders im Betrieb mit Platin-beladener Anode kann ein Einfluss dieses im Medium gelösten Wasserstoffs auf die Messung nicht ausgeschlossen werden. Analog zur oben beschriebenen zweiten Messreihe wurden 500 ml LB-Medium zunächst für 1 h mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde es für 2 h bei 1013 mbar und 21 °C mit Wasserstoff gespült, um so viel Wasserstoff wie möglich im Medium zu lösen. Auch hier wurde der Volumenstrom zwischen 4 und 125 ml/min variiert, die Kathode wurde mit 8 NI/h Luft versorgt.

6.2.5. Biofilmanzucht

Grundsätzlich wurden zwei Methoden der Biofilmanzucht auf Brennstoffzellenelektroden untersucht.

Die erste, eine Ex-situ Methode, basiert auf dem Prinzip eines Anzuchtreaktors. Dabei werden zunächst Substrat und Mikroorganismen in ein mit Medium gefülltes Gefäß eingebracht. Durch das reiche Nährstoffangebot kommt es zu einem exponentiellen Wachstum der Organismen. Wie in Kap. 4.2.3 beschrieben bildet sich bevorzugt an strukturierten Oberflächen, daher auch auf dem zur Verfügung gestellten Elektrodenmaterial, Biofilme aus. Die bewachsenen Elektroden werden nach 14 Tagen Kultivierungszeit entnommen und in das Anodenkompartiment der Brennstoffzelle eingebaut.

Beim zweiten Ansatz, der In-situ-Methode, wird die mikrobielle Brennstoffzelle mit unbewachsener, steriler Elektrode gebaut und in Betrieb genommen. Dem durch die Zelle fließenden Nährmedium werden Organismen einer entwickelten Stammkultur zugegeben. Diese

liegen zunächst planktonisch vor und durchwandern mit dem Medium sämtliche Anlagenteile. An der Anode der Brennstoffzelle findet eine Querstromfiltration statt, bei der Organismen in die Poren der Elektrode gedrückt werden und dort anhaften. Diese bilden anschließend den Biofilm aus.

Stammkultur

Die Anzucht der Stammkultur erfolgte durch eine anaerobe Kompositierung. Dazu wurden 50 g Kompost mit 100 ml LB-Medium vermischt und anschließend durch einen 10 µm Filter abfiltriert. Das Filtrat wurde in eine 500 ml Laborflasche gegeben, mit LB-Medium aufgefüllt und bei 37 °C unter sterilen Bedingungen im Wasserbad gehalten. Um anaerobe Bedingungen sicher zu stellen wurde das Gefäß permanent mit Stickstoff beaufschlagt. Dazu wurde das Gas aus der Hausleitung zunächst durch einen 0,2 µm Sterilfilter und anschließend durch eine Wasser gefüllte Waschflasche geführt. Durch das Anfeuchten des Stickstoffs wurde ein Austrocknen des Ansatzes verhindert.

Der durch Verstoffwechslung auftretende sukzessive Nährstoffmangel wurde durch regelmäßiges Austauschen des Mediums ausgeglichen. Dazu wurden jeweils 200 ml des Ansatzes durch ein Septum abgezogen und durch frisches LB-Medium ersetzt. Starke Schwankungen des pH-Wertes wurde durch Zugabe von 1 M NaOH bzw. 1 M HCl begegnet.

Ex-situ bewachsene Elektrodenmaterialien

Wie bereits erwähnt erfolgt die Ex-Situ-Kultivierung der Elektrode in einem Anzuchtreaktor. Dazu wurden das Elektrodenmaterial zunächst auf 20x20 mm² geschnitten. Zusätzlich wurden jeweils Materialproben mit 5x20 mm² zur Untersuchung des Biofilmwachstums vorbereitet. Die Einzelteile des Reaktors wurden zunächst steril zusammengesetzt, dieser anschließend mit 2 l LB-Medium gefüllt und mit 20 ml der Stammkultur angeimpft. Die Suspension wurde abgedunkelt und unter ständigem Rühren mit Stickstoff mit einem Volumenstrom von 12 l/h gespült.

Nach zwei Tagen wurden die Proben in die Suspension gehängt und gegen Auftrieb beschwert. Die Suspension wurde alle drei Tage auf optische Dichte und Gesamtzellzahl untersucht.

Die Entnahme der Materialproben zur Evaluierung der Biofilmdicke erfolgte im Abstand von jeweils drei Tagen zueinander. Die bewachsene Elektrode wurden nach 14 Tagen entnommen und in das Anodenkompartiment der mikrobiellen Brennstoffzelle eingebaut. Als Nährmedien für den Einsatz in der mikrobiellen Brennstoffzelle wurden Acetat, Glukose, Stärke, und LB-Medium getestet. Über einen Zeitraum von sechs Stunden wurden im Abstand von jeweils einer Stunde Strom-Spannungs-Charakteristika aufgezeichnet.

In-Situ bewachsene Elektrodenmaterialien

Für die Untersuchungen der in-situ gewachsenen Biofilme wurden sämtliche Anlagenteile der mikrobiellen Brennstoffzelle inkl. Elektroden und Ionomer-Membran sterilisiert, zusammengesetzt und analog Kap. 6.2.3 in den Messstand eingebaut. Der Vorratsbehälter wurde mit 500 ml sterilem Wasser gefüllt und verschlossen. Dies erfolgte zum einen, um bereits im Vorfeld der Messungen eine gleichmäßige Durchfeuchtung der Elektrode im Anodenkompartiment sicher zu stellen, zum anderen konnte der Aufbau dadurch auf eventuelle Undichtigkeiten überprüft werden. Nach 30 Minuten wurde das Wasser entfernt und durch 500 ml steriles Medium ersetzt. Der Vorratsbehälter wurde mit Stickstoff begast um im Medium gelösten Sauerstoff auszutreiben und anaerobe Bedingungen einzustellen. Gleichzeitig wurde mit der Kreislaufführung des Nährmediums durch die mikrobielle Brennstoffzelle begonnen. Der Volumenstrom des Mediums wurde auf 4 ml/min eingestellt, der Stickstoff zur Interisierung auf 5 l/h. Nach zwei Stunden wurde das Medium im Vorratstank mit 20 ml Suspension der Stammkultur angeimpft. Dies markierte den Zeitpunkt Null für alle weiteren Untersuchungen. Die Messung von Potential und Stromstärke erfolgten voltametrisch am Potentiostaten. Die Vitalität der Organismen wurde stetig mittels optischer Dichte sowie pH-Messungen verifiziert.

6.2.6. Messung der optische Dichte zur Bestimmung der Mikrobienkonzentration

Die Messung der optischen Dichte bei 600 nm erfolgte in einem BioPhotometer plus (Eppendorf, Hamburg). Als Standard diente das jeweilige Substrat in steriler Form. Dem Anzuchtreaktor wurden zunächst 5 ml an Suspension entnommen und je nach Konzentration auf 1:5 bzw. 1:10 verdünnt. Die verdünnte Suspension wurde in eine 1 ml Küvette gegeben und die optische Dichte bei 600 nm gemessen. Unter Berücksichtigung der Verdünnung entspricht ein OD_{600} -Wert von 1 einer Anzahl von $8 \cdot 10^8$ Zellen pro ml Suspension.

6.2.7. Elektrochemische Messungen

Die Durchführung der elektrochemischen Messungen erfolgte am Potentiostaten Zahner IM6e. Die Anode der Brennstoffzelle wurde hierbei als Gegenelektrode, die Kathode als Arbeitselektrode geschaltet.

Die Messung der Kennlinie erfolgte ausgehend vom sich einstellenden Ruhepotential bis zu einer Spannung von 0 V. Die Spannung wurde in Intervallen von 20 mV abgesenkt, die jeweilige Haltezeit pro Messpunkt betrug 20 s, um Schwankungen in der Stromdichte zu minimieren. Bei sehr kleinen Ruhepotentialen (>100 mV) wurde die Intervallbreite auf 5 mV reduziert. Die Messungen wurden abgebrochen, wenn die Spannung in den negativen Bereich umschlug.

7. Ergebnisse

7.1. Morphologie und Kristallinität granularer Titandioxidschichten aus dem Siebdruckverfahren

Aus der Geometrie der für die Herstellung der granularen TiO_2 -Schichten verwendeten Siebe ergaben sich für alle Schichten Nassschichtdicken im Bereich von 25-26 μm (vgl. Tab. 7.1). Nach Entbindern und Sintern betrug die Dicke der fertigen Schicht basierend auf CMH-Pulver 7 μm , bei jenen auf Basis von P25-Pulvern lag die Schichtdicke bei etwa 5 μm . Die spezifi-

Tab. 7.1.: Spezifische Oberflächen gesinterter granularer TiO_2 -Schichten.

	CMH-Schicht	P25-Schicht
Nassschichtdicke (μm)	25-26	25-26
Schichtdicke nach Sintern (μm)	7	5
BET-Oberfläche (m^2/g)	32,3	45,3

sche Oberfläche wurde dem Modell von Brunauer, Emmett und Teller mittels Physisorption bestimmt. Dabei betrug die spezifische Oberfläche der TiO_2 -Schichten aus CMH-Pulver 32,3 m^2/g , jene basierend auf P25-Pulver wiesen eine leicht höhere spezifische Oberfläche von 45,3 m^2/g auf.

Makroskopisch unterscheiden sich beide im Siebdruck hergestellten Schichtsysteme kaum voneinander. Analog dem Erscheinungsbild der Ausgangsstoffe erscheinen die gesinterten Schichten als homogen weiße Oberflächen. Vergleicht man die Schichten unter dem Stereomikroskop (s. Abb. 7.1) bei siebenfacher Vergrößerung, so fällt zunächst auf, dass die Oberfläche der aus CMH-Pulver hergestellten Schicht wesentlich gleichmäßiger wirkt. Auch die Kanten der Schicht erscheinen bei dieser Vergrößerung sauber und scharf abgegrenzt. Die P25-Schicht hingegen zeigt stark ausgefranste Kanten und gibt zudem sehr genau die Strukturierung des verwendeten Siebes wieder. Dies lässt sich auf eine höhere Viskosität der aus diesem Pulver hergestellten Pasten zurück führen. Da sich bereits gezeigt hat, dass das P25-Pulver stärker zu Agglomeration neigt, lässt dies in Zusammenhang mit dem entstandenen Druckbild den Schluss zu, dass bei gleicher Pastenpräparation die Dispersion von P25 in Ethanol nicht homogen war oder, bedingt durch die höhere Agglomerationsneigung, Reagglomeration beim Abziehen des Lösemittels auftrat.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (s. Abb. 7.2) der zu vergleichenden Sinterschichten zeigen in beiden Fällen eine poröse Oberflächenmorphologie. Die Schicht aus P25-Pulver

7. Ergebnisse

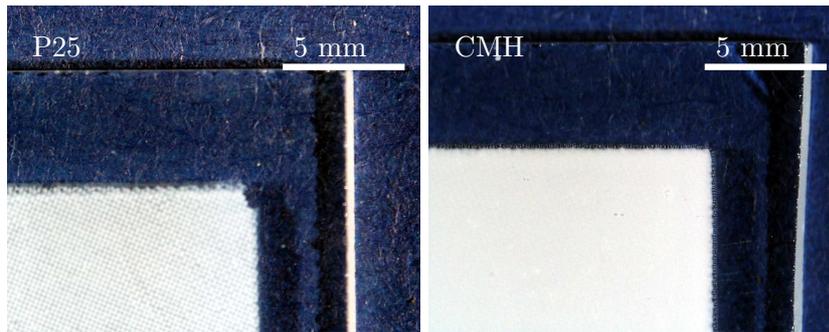


Abb. 7.1.: Vergleich stereomikroskopischer Aufnahmen von gedruckten Schichten aus Pasten basierend auf P25-Pulver (links) und CMH-Pulver (rechts).

zeigt eine regelmäßige Struktur mit sehr fein verteilten Partikeln, kaum Kornwachstum und wenigen eindeutig erkennbaren Versinterungen. Bei den aus CMH-Pulver gesinterten Schich-

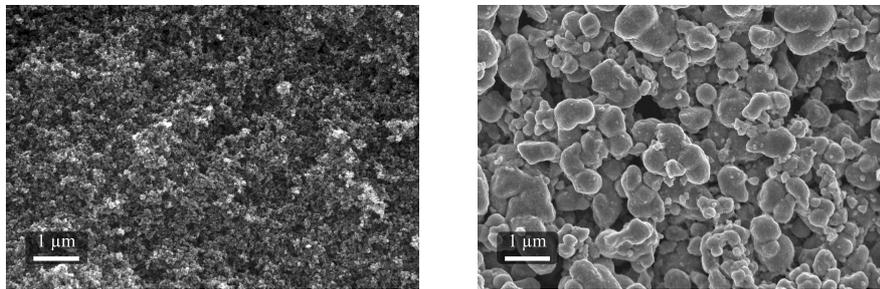


Abb. 7.2.: REM-Aufnahme der Oberflächenmorphologie granularer TiO_2 -Filme nach dem Sintern (500°C , Ar). Links: P25, Rechts: CMH.

ten zeigt sich eine Vergrößerung der Schicht bedingt durch die Ausbildung einer bimodalen Sinterstruktur. Agglomerierte Sekundärpartikel mit Durchmessern von bis zu $1\ \mu\text{m}$ zeigen ein deutliches Sinterverhalten.

Bei Variation der Sintertemperatur ($400\text{-}600^\circ\text{C}$) ergab sich keine sichtbare Änderung der Struktur auf den Oberflächen der gesinterten Schichten (vgl. Abb. 7.3). Eine Auswirkung der

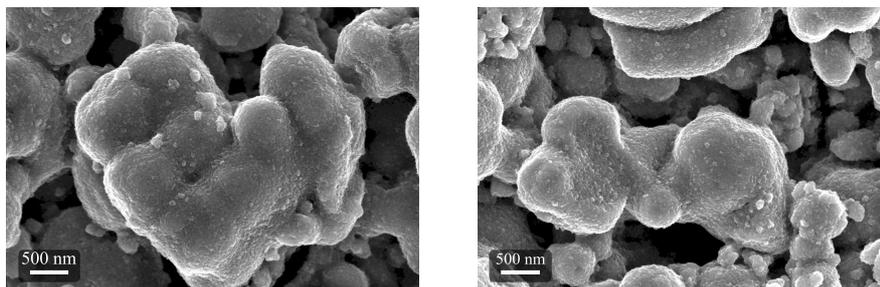


Abb. 7.3.: REM-Aufnahmen granularer TiO_2 -Schichten aus CMH-Pulver nach dem Sintern bei 500°C (links) und 600°C (rechts).

Temperatur auf die hergestellten Schichten lässt sich mittels Röntgendiffraktometrie nachweisen. So zeigen die XRD-Spektren von kommerziellem P25-Pulver im unbehandelten Zustand

7.1. Morphologie und Kristallinität granularer Titandioxidschichten aus dem Siebdruckverfahren

des Pulvers allgemein eine sehr geringe Intensität (vgl. Abb. 7.4). Dennoch sind die für Ana-

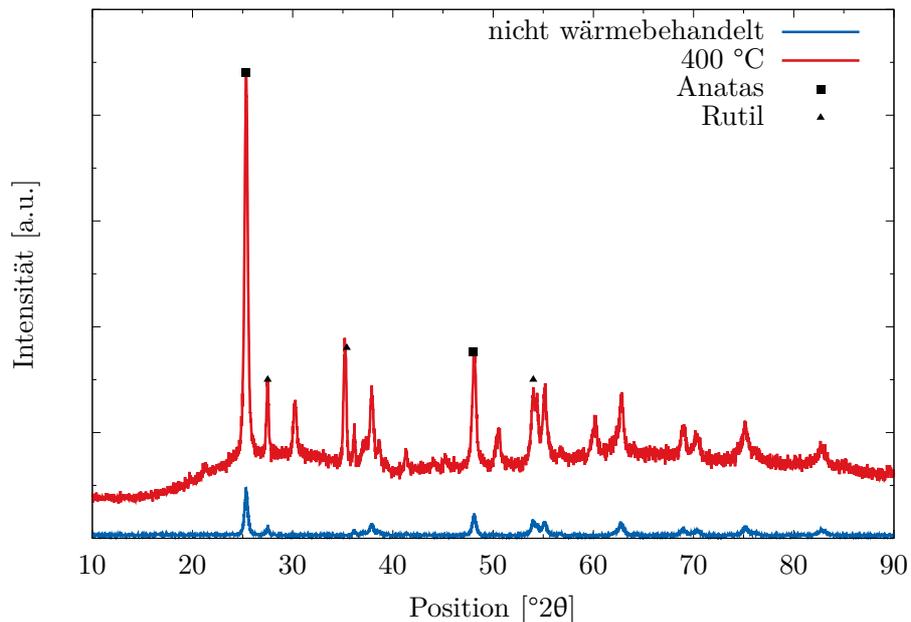


Abb. 7.4.: Röntgendiffraktometrischer Vergleich einer gesinterten P25-Probe (400 °C, Ar) mit dem unbehandelten Pulver.

tas und Rutil typischen Beugungsmuster zu erkennen.

Die deutliche Zunahme der Peak-Intensitäten nach der Wärmebehandlung (hier exemplarische für 400 °C) weist auf eine Erhöhung der Kristallinität sowie Kornwachstum hin. Im Vergleich dazu lassen sich in den Beugungsmustern der CMH-Schichten bei einer Temperatur von 400 °C keine Rutil-Phasen nachweisen. Wie Abb. 7.5 zeigt, weisen die charakteristischen Peak-Muster auf das Vorliegen einer reinen Anatas-Modifikation bei dieser Sintertemperatur hin. Eine Erhöhung der Temperatur auf 500 °C führt zu einer stärkeren Versinterung und somit zu einer Zunahme der Kristallinität des Materials. Erste Anzeichen der Hochtemperaturphase Rutil finden sich im Bereich zwischen 500 °C und 700 °C. Zu erkennen ist eine Abnahme der Intensität von für Anatas charakteristischen Peaks bei 25 und 48 °2θ zugunsten einer Zunahme von Rutil-Peaks bei 27, 36 und 54 °2θ.

7. Ergebnisse

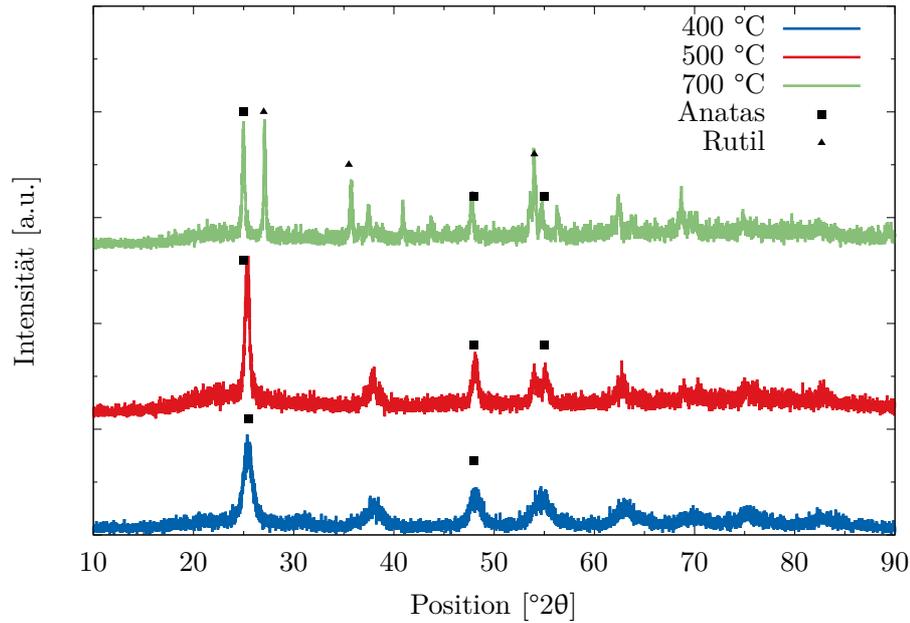


Abb. 7.5.: Röntgendiffraktometrische Charakterisierung granularer TiO₂-Schichten auf Basis von CMH-Pulver nach dem Sintern bei unterschiedlichen Temperaturen.

7.2. Tubulare Titandioxidschichten

Die Herstellung tubularer Titandioxidschichten erfolgte mittels anodischer Oxidation in Wasser- bzw. 2-Propanol-basierenden Elektrolyten. In Tab. 7.2 sind die wichtigsten Prozessparameter der Synthese (Spannung U in V, Anodisierungszeit t in h) von TiO₂-Nanoröhren sowie die erreichten Röhrendurchmesser und -längen angegeben. Die beim Oxidationsprozess auftretenden elektrischen Ströme sowie die Temperatur des Elektrolyten sind in Abb. 7.6 exemplarisch dargestellt. Entgegen Abb. 3.8 ist für keinen der beiden hier gezeigten Fälle die Bildung ei-

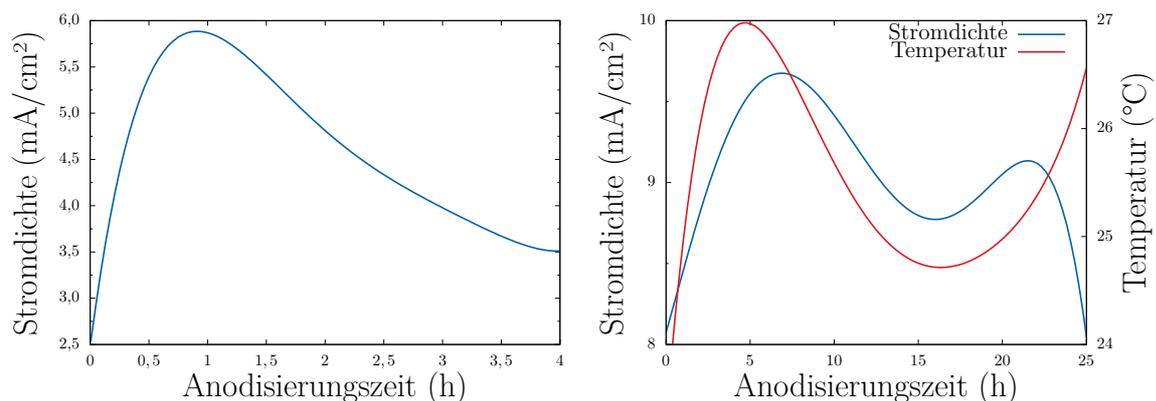


Abb. 7.6.: Stromdichte und Elektrolyt-Temperatur während des Oxidationsvorganges (Links: wässriger Elektrolyt, 0,5 M H₃PO₄, 0,12 M NaF; Rechts: organischer Elektrolyt, C₃H₈O, 0,2 M HF).

Tab. 7.2.: Parameter der Schichtherstellung und Geometrien der TiO₂-Nanoröhren.

Parameter				Ergebnisse	
Basis	Fluoridquelle	U (V)	t (h)	Röhrendurchmesser (nm)	Röhrenlänge (nm)
Salpetersäure (0,5 M)	NaF	20	1	-	-
			2	30-100	230
			4		860
			15		860
			25		860
2-Propanol	HF	20	4	-	-
			8	-	-
		30	4	-	-
			8	-	-
		40	15	80-100	2900
			25		3400

ner initialen Oxidschicht zu Beginn der Anodisierung zu erkennen. Stattdessen kommt es zu einem konstanten Anstieg der Stromdichte, was auf Ausbildung einer Schicht hindeutet. Im Falle des wässrigen Elektrolyten wird nach etwa einer Stunde ein Maximum erreicht.

Bei der Stromdichte-Zeit-Kurve der Oxidation im organischen Elektrolyten weist der deutliche Anstieg der Stromdichte auf eine Erniedrigung des ohmschen Widerstands im elektrochemischen System hin. Nach ca. 5 h bricht die Stromdichte, bedingt durch die Bildung einer homogenen Oxidschicht, ein. Diese wird analog zu Abb. 3.9 nach einiger Zeit unter Bildung von Poren aufgelöst. Nach ca. 14 h setzt ein Aufwachsen von Nanoröhren ein.

Im Rasterelektronenmikroskop lassen sich diese tubularen Schichtstrukturen deutlich erkennen. Die sonst sehr gleichmäßigen Oberflächen wurden angeritzt, um eine seitliche Ansicht der Schicht zu ermöglichen. Auf diese Weise erkennt man in Abb. 7.7 eine homogene Röhrenstruktur an der Oberfläche einer in wässrigem Elektrolyten hergestellten Probe. Die Oxidationszeit

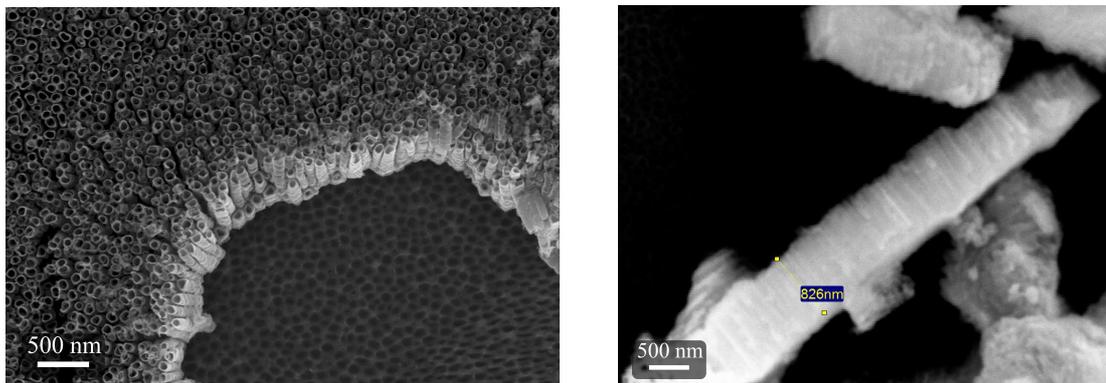


Abb. 7.7.: REM-Aufnahmen einer in wässrigem Elektrolyten generierten TiO₂-Schicht (0,5 M H₃PO₄, 0,12 M NaF, 20 V, 4 h).

7. Ergebnisse

beträgt in diesem Fall 4 Stunden bei einem angelegten Potential von 20 V. Die Schichtdicke bestimmt sich in diesem Fall zu ca. 860 nm.

Im organischen Elektrolyten ist die Bildung von Nanoröhren zunächst gehemmt. Abb. 7.8 zeigt REM-Aufnahmen einer bei 40 V für 4 h anodisierten Schicht bei verschiedenen Vergrößerungen. Auffällig ist dabei die starke Strukturierung der Oberfläche bei geringer Vergröße-

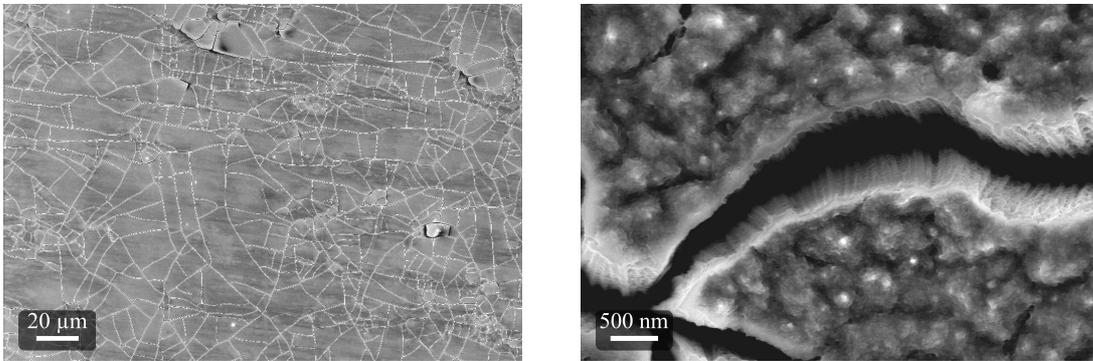


Abb. 7.8.: REM-Aufnahmen von Oberfläche und Struktur einer TiO₂-Schicht aus anodischer Oxidation nach 4 h in organischem Elektrolyten (C₃H₈O, 0,2 M HF, 40 V, 4 h).

rung (Abb. 7.8 links). Diese Strukturierung entsteht durch Rissbildung in der Oxidschicht. In Abb. 7.8 (rechts) sind diese Risse im Detail zu erkennen. In diesem Stadium der anodischen Oxidation kommt es noch nicht zur Ausbildung von Poren und damit auch nicht zum Aufwachsen von Nanoröhren.

Im Vergleich dazu ist in Abb. 7.9 die Seitenansicht einer in organischem Elektrolyten oxidierten Probe nach 15 h zu sehen. Die Morphologie der Röhrenwand wirkt stark strukturiert,

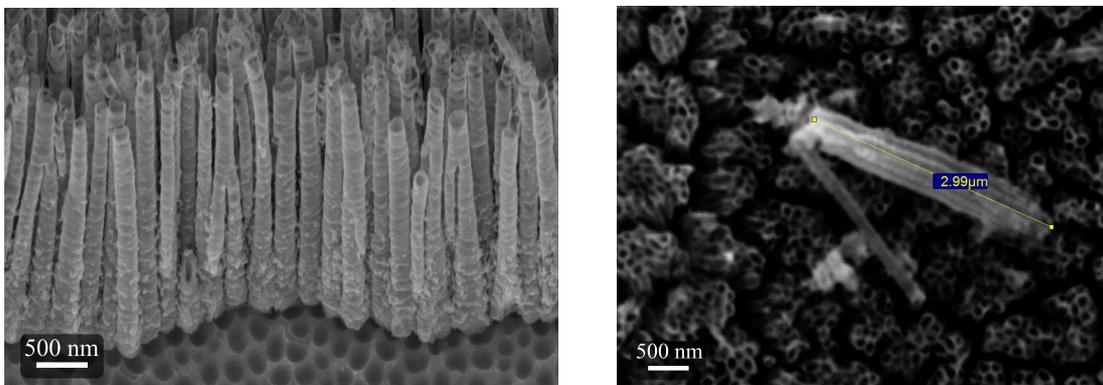


Abb. 7.9.: REM-Aufnahmen von Oberfläche und Struktur einer TiO₂-Schicht aus anodischer Oxidation nach 15 h in organischem Elektrolyten (C₃H₈O, 0,2 M HF, 40 V, 15 h).

was auf ein ungleichmäßiges Wachstum zurück geführt werden kann. Die Nanoröhren werden während der Oxidation, wie in Kap. 3.4.2 beschrieben, schichtweise aufgebaut, wobei die Bildung der Nanoröhren stark vom Materialtransport im Elektrolyten abhängt. Ist dieser gehemmt, so kommt es zu einer inhomogenen Redeposition von in Lösung befindlichem TiF₆²⁻. Dieser Prozess wird mit zunehmender Schichtdicke erschwert. Ferner ist in der Aufsicht kei-

ne homogene Verteilung der Nanoröhren zu erkennen, es kommt vielmehr zu einer für diese Schichten typische Inselbildung. Hier wurde die Schichtdicke durch Vermessen von einzelnen Nanoröhren auf etwa $2,9\ \mu\text{m}$ bestimmt. Der Topographiekontrast am Grund der abgetragenen Oxidschicht lässt Rückschlüsse auf die in Kap. 3.4.2 beschriebene Porenbildung bei der anodischen Oxidation zu.

Abb. 7.10 zeigt die Ergebnisse der XRD-Analyse von TiO_2 -Nanoröhren. Diese Röhren wurden bei verschiedenen Temperaturen unter Argonatmosphäre wärmebehandelt.

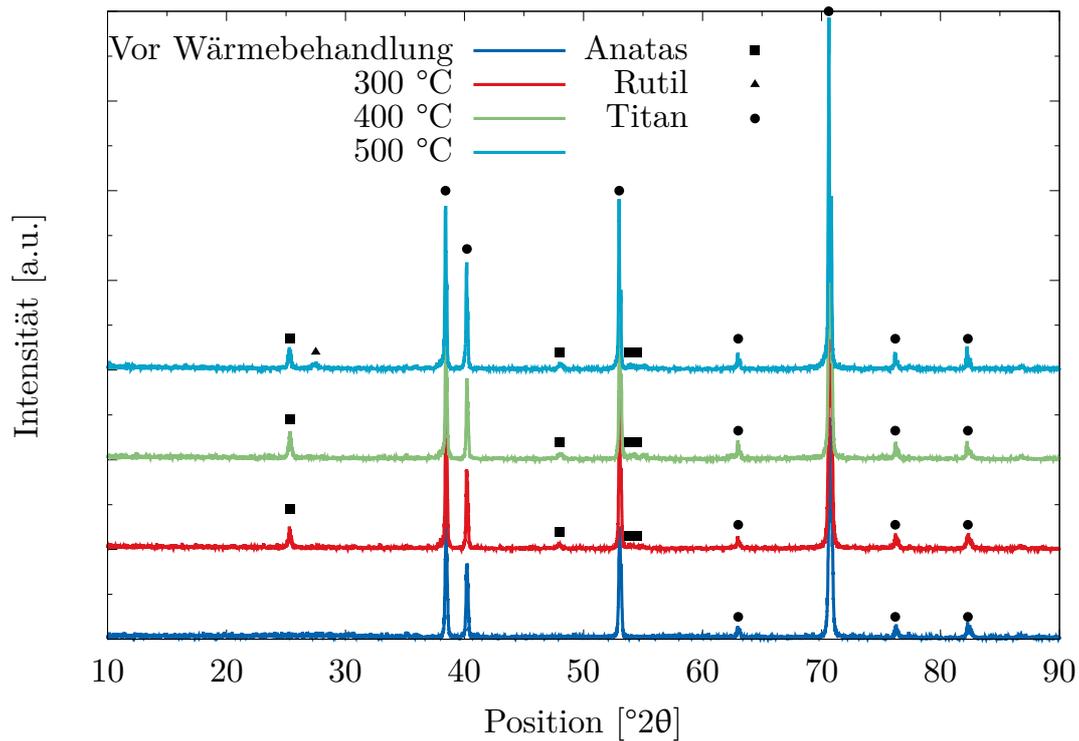


Abb. 7.10.: Röntgendiffraktogramme von tubularen TiO_2 -Schichten (wässriger Elektrolyt, $0,5\ \text{M}\ \text{H}_3\text{PO}_4$, $0,12\ \text{M}\ \text{NaF}$); vor Wärmebehandlung und nach Wärmebehandlung bei $300\ ^\circ\text{C}$, $400\ ^\circ\text{C}$ und $450\ ^\circ\text{C}$.

Es wird ersichtlich, dass die tubularen TiO_2 -Schichten nach der Herstellung amorph vorliegen, so dass lediglich die Beugungsmuster der darunter liegenden metallischen Titanoberfläche erkennbar sind. Aufgrund der hohen Porosität sowie der geringen Dicke der Oxidschicht finden sich diese Muster bei allen gemessenen Proben wieder.

Bei $300\ ^\circ\text{C}$ sind erste Anzeichen der Anatas-Phase zu sehen, welche mit steigender Temperatur deutlicher hervor treten, während Rutil erst bei höheren Temperaturen (ab $500\ ^\circ\text{C}$) gebildet wird. Analog zu den granularen Schichten wird die Anatas-Phase oberhalb $450\ ^\circ\text{C}$ zu Rutil umgewandelt.

7.3. Absorption von Licht an TiO₂-Schichten

Es hat sich bereits gezeigt, dass die Kristallinität der Schichten stark von der Wärmebehandlung bzw. den Sinterbedingungen abhängt. Da Modifikation und Kristallitgröße die Absorptionsfähigkeit des Materials beeinflussen, wurde diese im Rahmen dieser Arbeit eingehender untersucht. Die Messungen wurden analog zu Kap. 6.1.2 mithilfe einer Integrationskugel in einem Wellenlängenbereich von 300 - 800 nm durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 7.11 exemplarisch für eine bei 500 °C unter Argonatmosphäre gesinterte CMH-Schicht dargestellt. Der Verlauf der Absorptionskurve beginnt auf einem relativ hohem Niveau und bricht bei

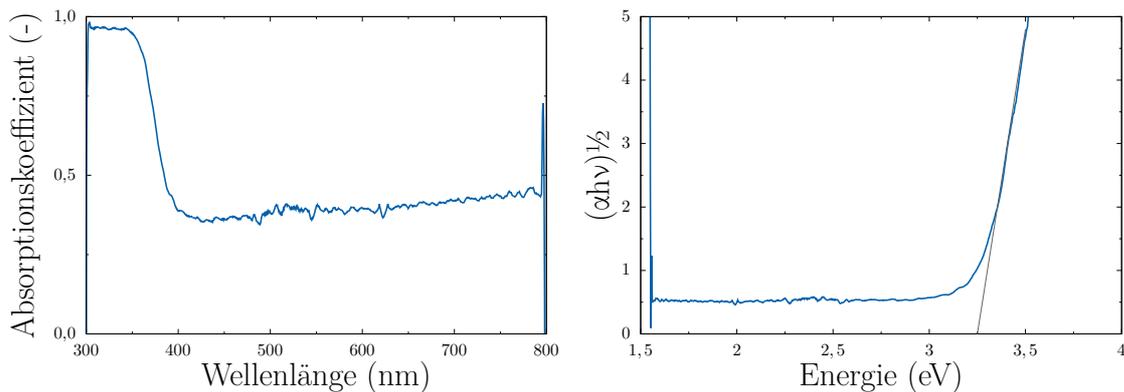


Abb. 7.11.: Links: Absorptionskurve einer granularen TiO₂-Schicht (CMH-Pulver auf Titansubstrat, 500 °C Ar-Atmosphäre). Rechts: Bestimmung der Bandlücke nach Kubelka-Munk im Tauc-Plot.

350 nm stark ein. In diesem Bereich kommt es zur Ausbildung einer scharf abgegrenzten Absorptionsbande. Ab einer Wellenlänge von etwa 400 nm verläuft die Absorption linear auf konstant niedrigem Niveau über das gesamte sichtbare Spektrum des Lichts. Unter Verwendung von Gl. (3.6) lässt sich aus der Absorption die Bandenergie bestimmen. Diese wurde im Tauc-Plot ($\sqrt{\alpha h\nu}$ über $h\nu$) aufgetragen (vgl. Abb. 7.11). Die Bandlücke erhält man, indem man eine Gerade durch die maximale Steigung der Absorptionskante legt und diese bis zur x-Achse verlängert. Im vorliegenden Fall beträgt der Wert 3,25 eV. Es ist anzumerken, dass laut XRD-Analyse die Schicht bei dieser Sintertemperatur in einer reinen Anatas-Phase vorliegt und kein Rutil nachgewiesen werden konnte, was die Änderung der Bandlücke hätte erklären können.

Dies gilt analog für granulare Schichten, die unter Ar/H₂-Atmosphäre gesintert wurden. Gleichwohl unterscheiden sich diese in ihrem Absorptionsverhalten von unter Argonatmosphäre gesinterten, wie Abb. 7.12 zeigt. Im Vergleich zur in Abb. 7.11 gezeigten Schicht findet man hier eine schmalere Absorptionskante. Die Absorptionskurve beginnt auf niedrigerem und endet auf einem höheren Niveau verglichen mit dem vorhergehenden Beispiel. Die Absorption im sichtbaren Bereich ist hier nicht linear sondern konvergiert bis etwa 600 nm zu einem konstanten Wert. Überträgt man die gemessenen Werte in eine Tauc-Auftragung und bestimmt

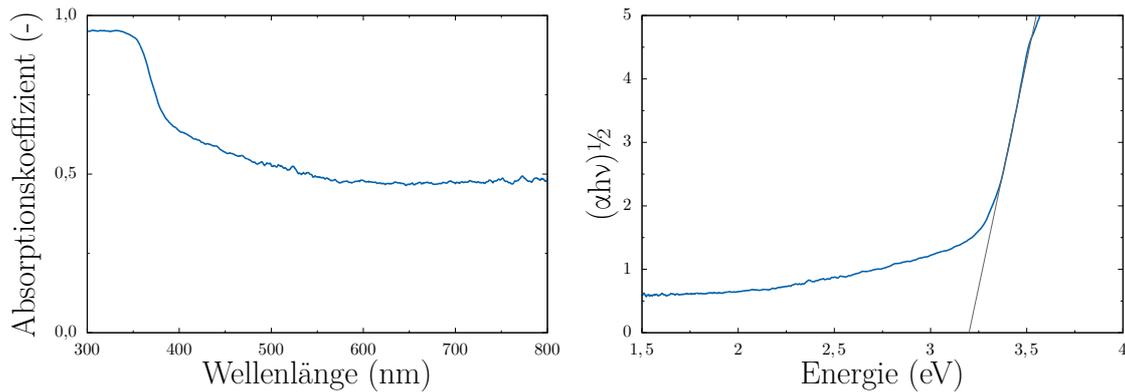


Abb. 7.12.: Links: Absorptionskurve einer granularen TiO₂-Schicht (CMH-Pulver auf Titan-substrat, 500 °C Ar/H₂-Atmosphäre). Rechts: Bestimmung der Bandlücke nach Kubelka-Munk im Tauc-Plot.

darüber die Bandlücke, so wird ersichtlich, dass der ermittelte Wert (3,25 eV) etwas höher liegt als der für Anatas in der Literatur angegebene.

Eine vollständige Übersicht über die Bandlücken der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten granularen TiO₂-Schichten ist in Tab. 7.3 dargestellt.

Tab. 7.3.: Übersicht über die mittels Kubelka-Munk-Methode im Tauc-Plot ermittelten Bandlücken granularer TiO₂-Schichten bei verschiedenen Prozessparametern.

Ausgangspulver	Sintertemperatur (°C)	Atmosphäre	Bandlücke (eV)
CMH	400	Ar	3,24
CMH	400	Ar/H ₂	3,26
CMH	500	Ar	3,25
CMH	500	Ar/H ₂	3,25
P25	400	Ar	3,1
P25	400	Ar/H ₂	3,12
P25	400	Ar	3,09
P25	400	Ar/H ₂	3,15

Insgesamt schwanken die Werte nur geringfügig um den für Anatas in der Literatur angegebenen Wert von 3,2 eV.

Die Absorption an tubularen Schichten, in Abb. 7.13 exemplarisch dargestellt für eine Probe mit einer Schichtdicke von 3,4 μm, hergestellt in organischem Elektrolyten (C₃H₈O, 0,2 M HF) bei 40 V für 25 h mit anschließender Wärmebehandlung bei 400 °C unter Ar/H₂-Atmosphäre zeigt einen kurzen, nicht-linearen Abfall im UV-Bereich, welcher auf vergleichsweise hohem Niveau beginnt und endet. Anders als in den vorangegangenen Diagrammen zeigt sich kein linearer Bereich sondern ein kurvenförmigen Verlauf über das Spektrum des sichtbaren Lichts mit einem Maximum bei etwa 650 nm (rot-orange). Die Bandlücke bestimmt sich in diesem Fall zu 3,05 eV. In Tab. 7.4 ist eine vollständige Übersicht über die Bandlücken der untersuchten tubularen TiO₂-Schichten gegeben. Ähnlich wie schon bei den granularen Schichten zeigen

7. Ergebnisse

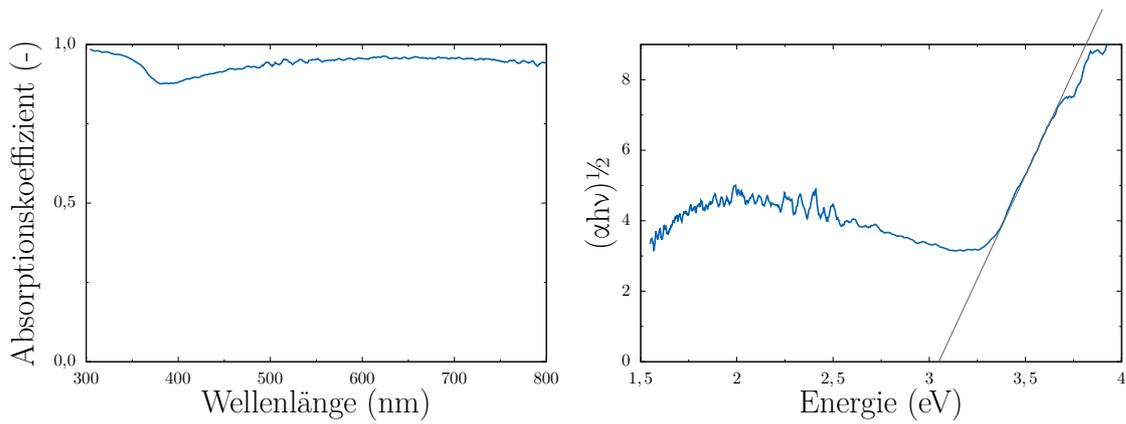


Abb. 7.13.: Links: Absorptionskurve einer tubularen TiO_2 -Schicht ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 0,2 M HF, 40 V 25 h; Wärmebehandlung bei 400 °C unter Ar/ H_2 -Atmosphäre). Rechts: Bestimmung der Bandlücke nach Kubelka-Munk im Tauc-Plot.

Tab. 7.4.: Übersicht über die mittels Kubelka-Munk-Methode im Tauc-Plot ermittelten Bandlücken tubularer TiO_2 -Schichten bei verschiedenen Prozessparametern.

F-Quelle	Schichtdicke (nm)	Temperatur (°C)	Atmosphäre	Bandlücke (eV)
HF	3400	400	Ar	3,18
HF	3400	400	Ar/ H_2	3,05
HF	3400	500	Ar	2,5
HF	3400	500	Ar/ H_2	3,07
HF	2900	400	Ar	3,19
HF	2900	400	Ar/ H_2	3,08
HF	2900	500	Ar	3,12
HF	2900	500	Ar/ H_2	3,07
NaF	860	400	Ar	3,19
NaF	860	400	Ar/ H_2	3,2
NaF	860	500	Ar	3,13
NaF	860	500	Ar/ H_2	3,15

sich nur geringe Abweichungen der Bandlücken bei unterschiedlichen Syntheseparametern.

7.4. Photoelektrolytische Wasserspaltung

7.4.1. Photoelektrochemische Messungen

Die Messungen zur Photoaktivität wurden, wie in Kap. 6.1.3 beschrieben, durchgeführt. Dabei wurde die Beleuchtungsintensität im Bereich 0 - 40 W/m² variiert. Zur Evaluierung der photoelektrolytischen Aktivität des Substratmaterials wurden zunächst nicht oxidierte Titanbleche mittels Cyclovoltametrie in 1 M KOH untersucht (s. Abb. 7.14). Die Messungen

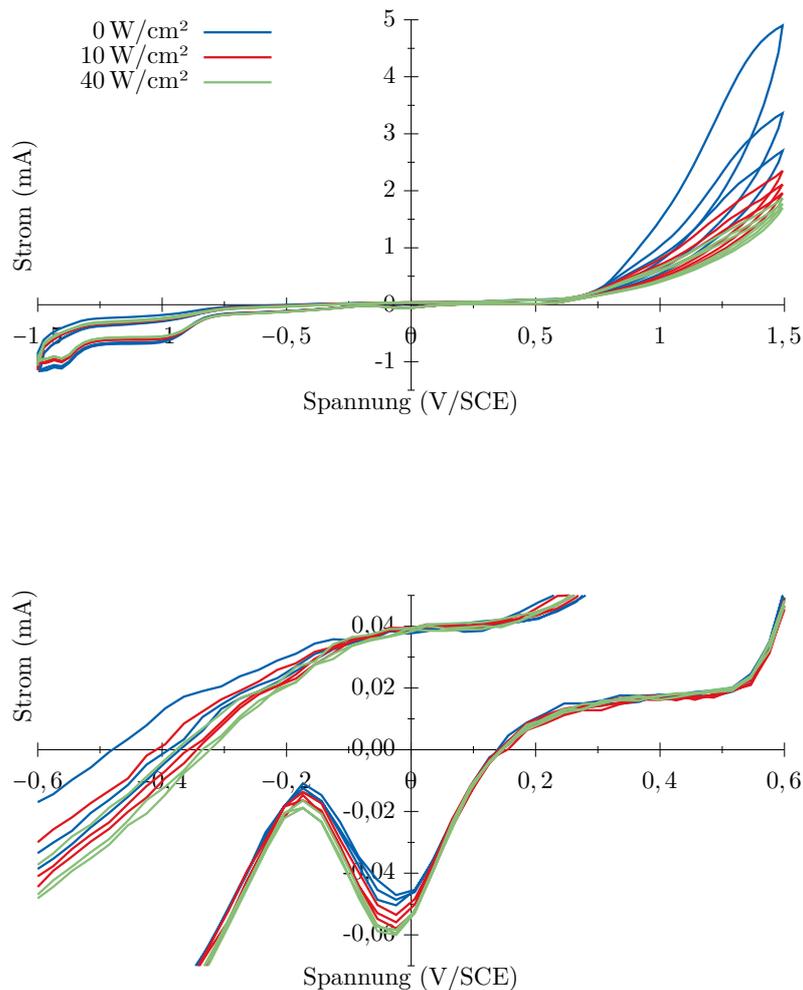


Abb. 7.14.: Cyclovoltamogramm einer nicht oxidierten Titanoberfläche. Oben: Gesamtansicht, Unten: Vergrößerter Ausschnitt.

bei unterschiedlicher Beleuchtungsintensität zeigen auf den ersten Blick für einen Potentialbereich von $-0,7\text{ V}$ bis $+0,5\text{ V}$ einen linearen Verlauf entlang der x-Achse. In diesem Bereich

7. Ergebnisse

fließt also sehr wenig Strom. Dies ändert sich bei einem Potential von etwa $+0,6$ V, wo ein starker Anstieg des Stromes zu verzeichnen ist. Dies ist charakteristisch für die Entstehung von Sauerstoff und deckt sich in etwa mit der Elektrolyse von Wasser in basischer Lösung. Zur Messung der Photoaktivität wird die TiO_2 -Oberfläche mit konstanter Intensität bestrahlt und die sich einstellende Stromdichte analog der Ergebnisse aus der Cyclovoltametrie ausgehend vom Ruhepotential bis zu einer Spannung von $+0,6$ V bestimmt. Abb. 7.15 vergleicht die Photoströme granularer Filme bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten. Ein Vergleich

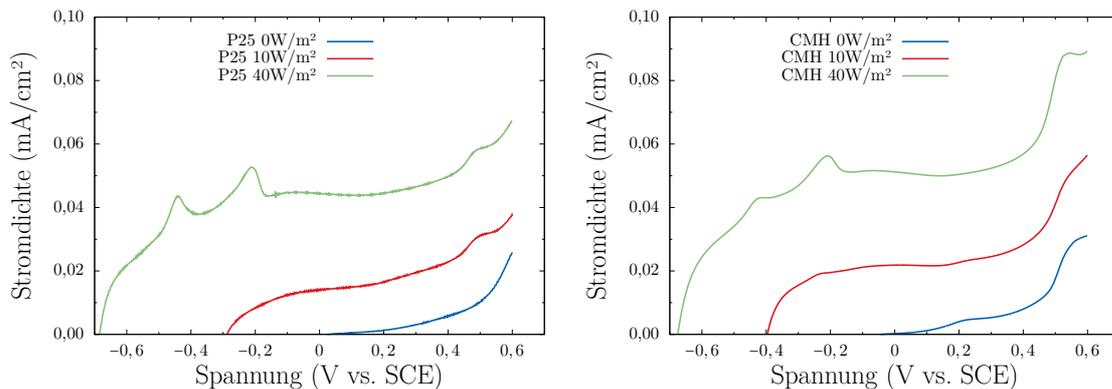


Abb. 7.15.: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien granularer TiO_2 -Schichten aus P25-Pulver (links) und CMH-Pulver (rechts) ohne Beleuchtung sowie bei konstanter Beleuchtung mit Intensitäten von 10 und 40 W/m^2 .

der Kurvenverläufe zeigt sowohl für P25- als auch für CMH-basierte Schichten eine geometrische Ähnlichkeit. Das Ruhepotential bei geringer Beleuchtungsintensität ist im Falle der CMH-Schicht mit $-0,4$ V etwas niedriger als bei der vergleichbaren Messung einer P25-Schicht ($-0,3$ V). Beide Kurven zeigen zunächst einen degressiven Verlauf bis zur einer Spannung von etwa 0 V, dem sich ein linearer Verlauf mit einer anschließenden Steigung bei etwa $+0,3$ V anschließt. Im Falle der CMH-Schicht deutet sich am Ende der Kurve ein Sättigungsverlauf bei einer Stromdichte von ca. $0,055 \text{ mA/cm}^2$ an. Die P25-Schicht erreicht eine Stromdichte von etwa $0,04 \text{ mA/cm}^2$.

Die Kurvenverläufe bei der Messung mit hoher Intensität beginnen in beiden Fällen bei einem Ruhepotential von $-0,7$ V und steigen, wenn auch auf höherem Niveau, analog denen der niedrigen Beleuchtungsstärke und erreichen maximale Stromstärken von $0,07 \text{ mA/cm}^2$ und $0,09 \text{ mA/cm}^2$ für P25- bzw. CMH-Schicht. Auffällig sind hier Peaks bei $-0,4$ V und $-0,6$ V, welche in beiden Kurvenverläufen auftreten und somit vom Material der Beschichtung unabhängig scheinen. Für tubulare Schichten sind in Abb. 7.16 exemplarisch Stromdichte-Potential-Kurven für zwei unterschiedliche Schichtdicken angegeben. Analog zu den Kennlinien der granularen Filme besteht auch hier eine geometrische Ähnlichkeit zwischen den Kurvenverläufen der Messungen bei niedriger und bei hoher Bestrahlungsintensität. Die Ruhepotentiale liegen für dünne Schichten bei $-0,4$ V und $-0,6$ V für niedrige bzw. hohe Bestrahlungsintensität. Die Ruhepotentiale für die dicken TiO_2 -Schichten liegen betragsmäßig

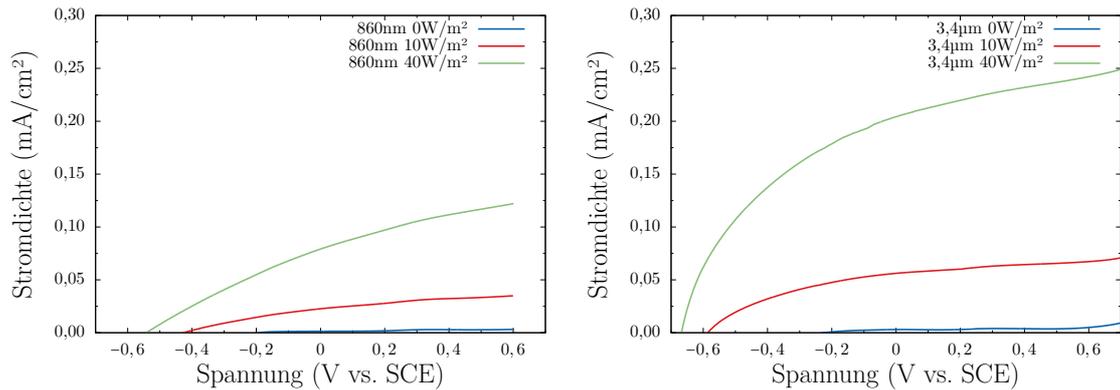


Abb. 7.16.: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien tubularer TiO_2 -Schichten aus wässrigem Elektrolyten (links) und organischem Elektrolyte (rechts) ohne Beleuchtung sowie bei konstanter Beleuchtung mit Intensitäten von 10 und 40 W/m^2 .

höher und erreichen $-0,55 \text{ V}$ bei geringer und $-0,65 \text{ V}$ bei höherer Bestrahlungsintensität. Die Messlinien verlaufen deutlich degressiv und weisen im Allgemeinen ein höheres Niveau auf, als die Ergebnisse der gemessenen granularen Schichten. So ergeben sich für dünne Schichten maximale Stromdichten von $0,04 \text{ mA}/\text{cm}^2$ und $0,13 \text{ mA}/\text{cm}^2$ für niedrige und hohe Intensitäten. Bei den dicken Schichten liegen die erreichbaren Stromdichten höher und erreichen $0,07 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bzw. $0,25 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Um die Abhängigkeit des Photostroms von der Bestrahlungsintensität zu untersuchen, wurde der Photostrom der verschiedenen TiO_2 -Schichten bei einer konstanten Spannung von 0 V bei steigenden Intensitäten gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.17 dargestellt. Die Steigung des Photostroms mit ansteigender Bestrahlung

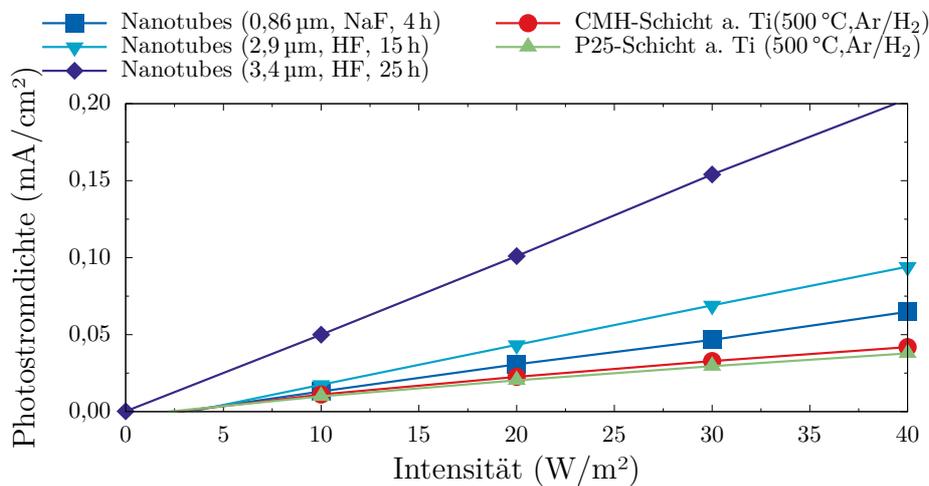


Abb. 7.17.: Maximal erreichter Photostrom in Abhängigkeit der Bestrahlungsintensität bei 0 V für tubulare und granuläre TiO_2 -Schichten.

erscheint linear. Die Kurvenverläufe der beiden granularen Filme unterscheiden sich dabei kaum im Verlauf. Interessant sind die Verläufe der tubularen Schichten. Hier zeigt sich deutlich ein Anstieg in der Steigung der Kurven mit höheren Schichtdicken. Dies lässt sich vor

7. Ergebnisse

allem auf den Lichtleitereffekt zurück führen, der eine bessere Ausnutzung der Röhrenwände ermöglicht und dadurch längere Röhren bevorzugt.

7.4.2. Photostabilität der Schichten

Ein wesentliches Merkmal eines Katalysators ist, dass er nicht als Reaktionspartner an der katalysierten Reaktion beteiligt ist und sich nicht verbraucht. Es ist jedoch bekannt, dass Katalysatoren beispielsweise durch Verblockung von Poren, Absorption von Edukt-/Produktstoffen oder mechanische und chemische Belastung inaktiv werden können. In Abb. 7.18 sind exemplarisch die Ergebnisse einer Versuchsreihe bei variabler Photointensität aufgetragen.

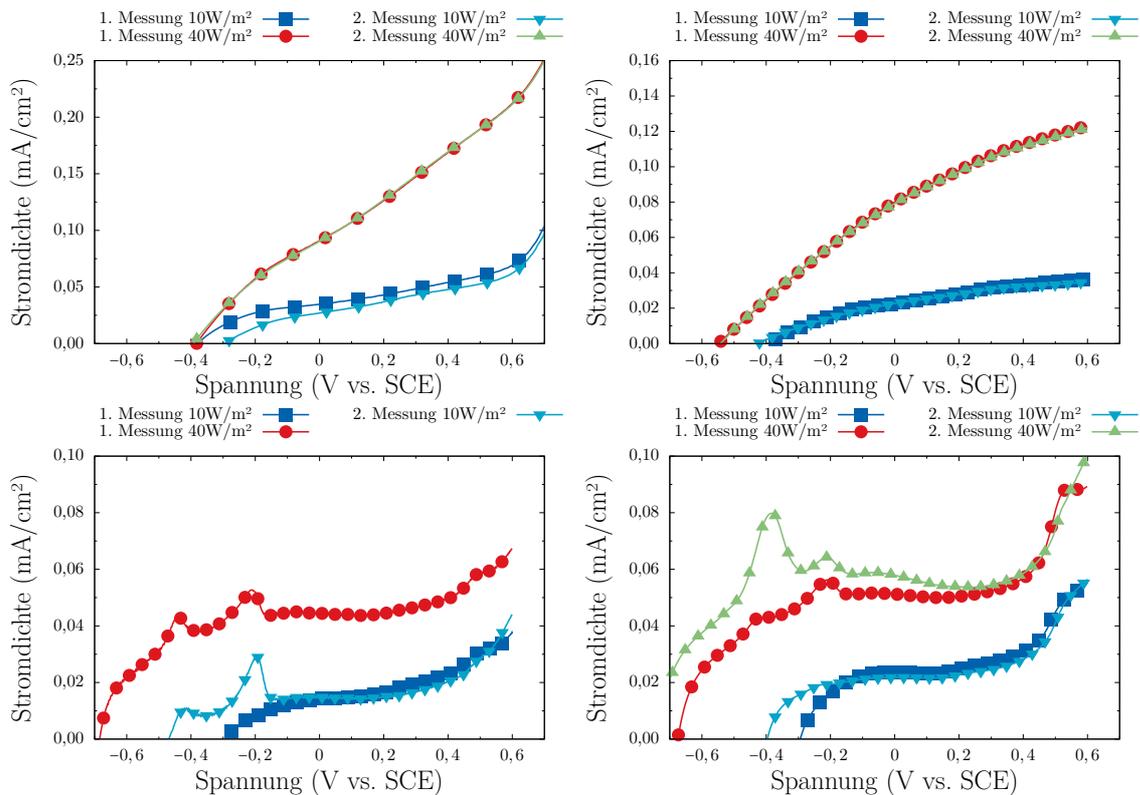


Abb. 7.18.: Stromdichte-Spannungs-Kurven aus photoelektrochemischen Messungen bei mehrmaligem Wechsel der Beleuchtungsintensität. Von links oben nach rechts unten: 3,4 μm tubular, 0,86 μm tubular, P25 granular, CMH granular.

Dabei wurden die Messungen in der Reihenfolge 10 W/m², 40 W/m², 10 W/m², 40 W/m² durchgeführt. Die dargestellten Graphen zeigen eine gute Übereinstimmung der Stromdichte-Spannungs-Kurven der ersten und zweiten Messreihe bei der jeweiligen Intensität. Gerade bei der Bestrahlung der tubularen Filme mit hoher Intensität liegen die Kurven übereinander. Die Abweichung der zweiten Messung mit niedriger Intensität liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an einer Polarisation der Probe durch die vorangegangene Messung und einer damit einhergehenden Verschiebung des Ruhepotentials.

Die Stromdichte-Potential-Kurven aus den Messungen der granularen Schichten zeigen deutliche Abweichungen in den Messläufen. So ergibt sich bei den zweiten Durchläufen ein geringeres Ruhepotential. Im positiven Spannungsbereich fallen die Kurven in der Regel wieder zusammen. Auffällig ist in diesem Zusammenhang, dass die Ergebnisse der zweiten Durchläufe gegenüber denen aus den ersten leicht höhere Stromdichten aufweisen. Dies lässt sich durch partielles Zersetzen der granularen Schicht erklären. So kann es während der Messung an einzelnen Stellen der Schicht zu Ablösungen kommen. Durch die plötzliche lokale Änderung der Schichtdicke ändert sich der Widerstand der Probe. Gleichzeitig kommt es durch den Übergang von TiO_2 -Partikeln in den Elektrolyten zu Schwankungen im elektrischen Feld. Insgesamt erscheinen die Messungen an granularen Filmen nicht reproduzierbar und es ist anzunehmen, dass aufgrund fehlender Haftung Material während des Versuchs vom Substrat abgelöst wird und verloren geht. Diese fehlende Haftung lässt sich auf unzureichende Sinterung zurückführen.

Dagegen erscheinen die tubularen TiO_2 -Schichten als durchweg stabil. Auch hier spielen Haftungsmechanismen eine entscheidende Rolle. Bedingt durch den Prozess des Aufwachsens auf dem Substrat besteht eine stabile Anbindung der Nanoröhren an das Titanblech. Ablösungen treten mit höherer Wahrscheinlichkeit beim Bruch von einzelnen Nanoröhren bzw. Röhrenbündeln auf.

7.5. Mikrobielle Elektrolyse

7.5.1. Anzucht der Vorkultur

Die Wachstumscharakteristik eines Kompostkonsortiums bei der Anzucht in LB-Medium ist in Abb. 7.19 dargestellt. Wie zu vermuten, bietet LB-Medium den Mikroorganismen auf-

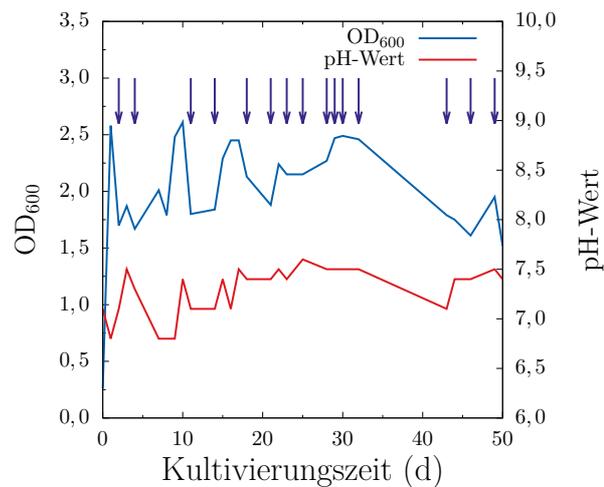


Abb. 7.19.: Wachstumskurve der Vorkultur. Die Zeitpunkte der Zufütterung sind durch Pfeile gekennzeichnet.

grund dessen reichhaltiger Zusammensetzung gute Wachstumsvoraussetzungen. Ohne dass eine Adaptionsphase durchlaufen wird, steigt die Zellzahl innerhalb der ersten 46 h und es beginnt nach kürzester Zeit die Phase exponentielle Wachstums. Aus der Messung der optischen Dichte bei 600 nm folgt eine spezifische Wachstumsrate von 0,095 1/h für die ersten 24 h, was einer Verdoppelungszeit von 7,3 h entspricht. Im weiteren Verlauf variieren die OD_{600} -Werte sehr stark. Der Mittelwert liegt bei etwa 2,0. Die Schwankungsbreiten liegen in etwa bei fünf bis sieben Tagen. Die Fluktuationen sind unabhängig von der Zufütterung und damit von der Konzentration des Nährmediums im Reaktor. So lässt sich im Anschluss an eine Zufütterung weder ein Anstieg des Zellwachstums beobachten, noch wird dieses durch das Medium inhibiert. Der pH-Wert schwankt in sehr engem Bereich zwischen 6,8 und 7,5 und folgt dem OD_{600} -Wert mit leichter Verzögerung. Das deutliche Absinken der Zelldichte nach etwa 30 Tagen lässt sich durch eine Anreicherung des Nährmediums mit toxischen Stoffwechselprodukten erklären, da, wie in Kap. 6.2 beschrieben, kein Wechsel des Mediums erfolgte. Eine in diesem Zusammenhang zu erwartende Ansäuerung des Mediums bleibt aus.

7.5.2. Anzucht in synthetischem Abwasser

Die Untersuchungen der mikrobiellen Brennstoffzelle im Betrieb mit synthetischem Abwasser setzen voraus, dass die eingesetzte Kultur gut an das entsprechende Medium adaptiert ist. Hierzu wurden die Mikroorganismen in Anzuchtreaktoren mit künstlichen Abwässern unterschiedlicher Zusammensetzung inkubiert. Die Wachstumskurven sind in Abb. 7.20 dargestellt.

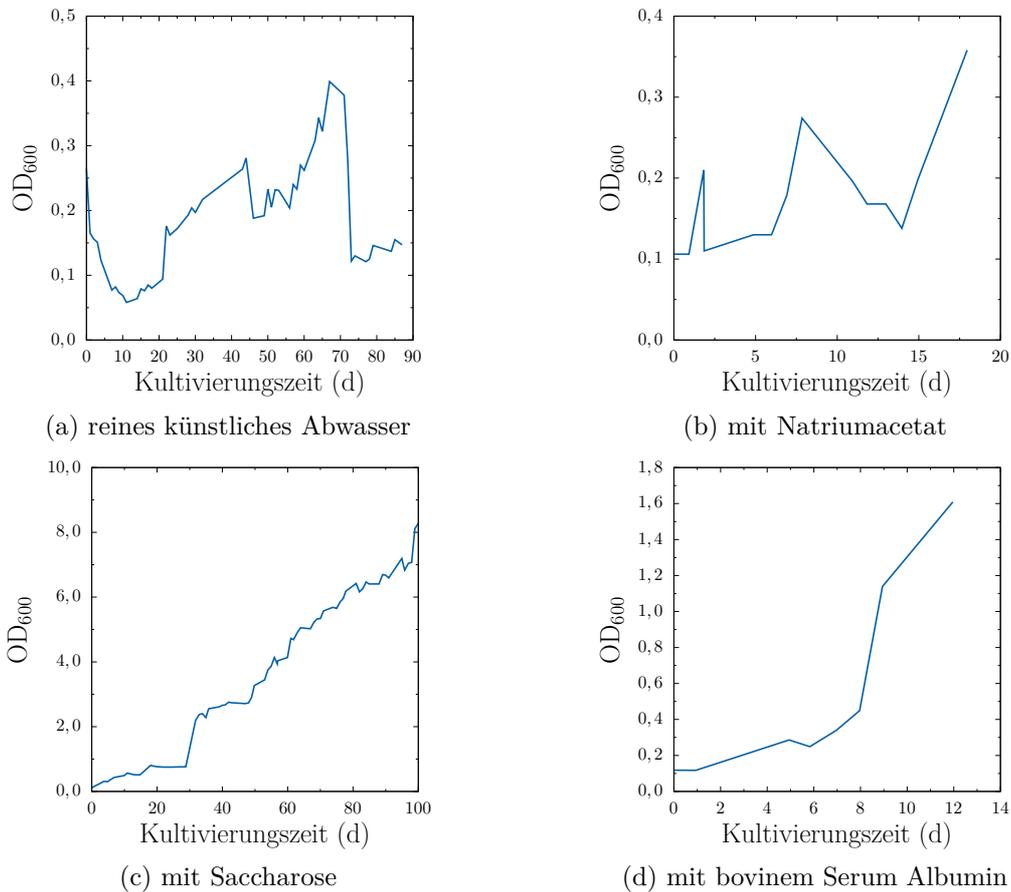


Abb. 7.20.: Wachstumskurven der Reaktorkulturen in synthetisches Abwässern.

Das Wachstum der Kultur in reinem künstlichen Abwasser (Abb. 7.20a) fällt trotz der hohen Laufzeit vergleichsweise gering aus. Der initiale OD_{600} -Wert liegt bei 0,26 gefolgt von einem deutlichen Abfall. Nach zwölf Tagen ist der OD_{600} -Wert bereits auf unter 0,05 gesunken. Dieser Abfall wird durch Zugabe einer Minerallösung nach 12 und einer Vitaminlösung nach 18 Tagen gestoppt. Es folgt zunächst ein sprunghafter gefolgt von einem kontinuierlichen Anstieg der Wachstumskurve auf einen OD_{600} -Wert von 0,28 nach 44 Tagen. Ein anschließender erneuter Abfall wird durch Zugabe einer weiteren Dosis Minerallösung stabilisiert, was wiederum zu einem steilen Anstieg der Wachstumsrate führt. Nach 67 Tagen wird ein OD_{600} -Wert von 0,4 erreicht, gefolgt von einem erneuten Abfallen des Wertes auf ein Niveau von etwa 0,12. Bis zu diesem Abfall zeigt die Wachstumskurve eine deutlich steigende Tendenz

7. Ergebnisse

mit lokalen Minima nach 12 bzw. 48 Tagen. Im Allgemeinen steigt die Zellzahl im Anschluss an Fütterungen an. Dieser Trend setzt sich gegen Ende jedoch nicht fort. Der pH-Wert der Lösung schwankt im Mittel um einen Wert von 7,0, steigt allerdings gegen Ende leicht an. Eine Verschiebung in den basischen Bereich könnte eine Erklärung für den plötzlichen Abfall des OD₆₀₀-Wertes sein.

Die in mit Natriumacetat angereichertem künstlichen Abwasser gezogene Kompostkultur zeigt der in reinem künstlichen Abwasser kultivierten Kompostkultur gegenüber geringere Wachstumsraten (vgl. Abb. 7.20b). Nach einer kurzen Initialphase in welcher der OD₆₀₀-Wert auf ca. 0,2 ansteigt, verbleibt er für einen langen Zeitraum oberhalb von 0,1. Nach Zugabe von frischem Medium nach 7 Tagen steigt der OD₆₀₀-Wert daher kurzfristig auf 0,28, fällt allerdings im Anschluss daran zurück und erreicht etwa 12 Tage nach Beginn der Anzucht einen OD₆₀₀-Wert von 0,17. Nach erneuter Zufütterung an Tag 14 nach Beginn der Anzucht steigt der OD₆₀₀-Wert auf etwa 0,36. Zu diesem Zeitpunkt erfolgte die Entnahme der Impfkultur für die elektrochemischen Messungen in der mikrobiellen Brennstoffzelle.

Die Kultur in mit Sacchararose angereichertem künstlichen Abwasser konnte am längsten betrieben werden. In Abb. 7.20c zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg des OD₆₀₀-Wertes über den gesamten Zeitraum. Der initiale OD₆₀₀-Wert liegt bei etwas 0,1. Über den Zeitraum von 20 Tagen steigt der Wert auf 0,75 und stagniert anschließend für etwa 10 Tage auf diesem Niveau. Ab Tag 32 nach Beginn der Anzucht steigt der OD₆₀₀-Wert kontinuierlich und erreicht gegen Ende der Anzucht nach 100 Tagen einen Wert von 8,6.

Auch die Anreicherung des künstlichen Abwassers mit bovinen Serum Albumin wirkte sich positiv auf das Wachstum im Anzuchtreaktor aus (s. Abb. 7.20d). So erfährt der OD₆₀₀-Wert nach einem Initialwert von 0,12 zunächst einen leichten Anstieg auf 0,26 nach 5 Tagen und erreicht nach etwa 12 Tagen einen OD₆₀₀-Wert von 1,6.

7.5.3. Bewuchs der Elektrodenmaterialien

Das Wachstumsverhalten sessiler Mikroorganismen wurde mithilfe der Fluoreszenz-Mikroskopie am Laserrastermikroskop untersucht. Die Methode ermöglicht durch gezielte Fokussierung ein höheres Auflösungsvermögen und bietet zudem die Möglichkeit, durch Variation der Probenlage in z-Richtung Signale im Volumen des gewachsenen Biofilms zu erfassen. Die daraus gewonnenen Aufnahmen werden zu Bildstapeln zusammengeführt und ermöglichen eine quasi-dreidimensionale Betrachtung des Objekts. Daraus lassen sich wiederum Rückschlüsse ziehen auf die geometrischen Dimensionen der Probe. In Abb. 7.21 ist die Änderung der Biofilmdicke auf den verwendeten Elektrodenmaterialien als Funktion der Zeit dargestellt.

Hier fällt auf, dass die mit Platin beladene Seite der Elektrode ein geringeres Wachstum im Vergleich zur Gegenseite aufweist. So liegt die Biofilmdicke nach einem Tag bei 3,8 µm, während die Rückseite bereits eine Dicke von etwa 6 µm zeigt. Allerdings stagniert der Bewuchs auf der Rückseite der Elektrode für mehrere Tage. Im Gegensatz dazu steigt sie auf der Platin-beladenen Seite stark an und liegt nach fünf Tagen bereits bei 5 µm. Der weite-

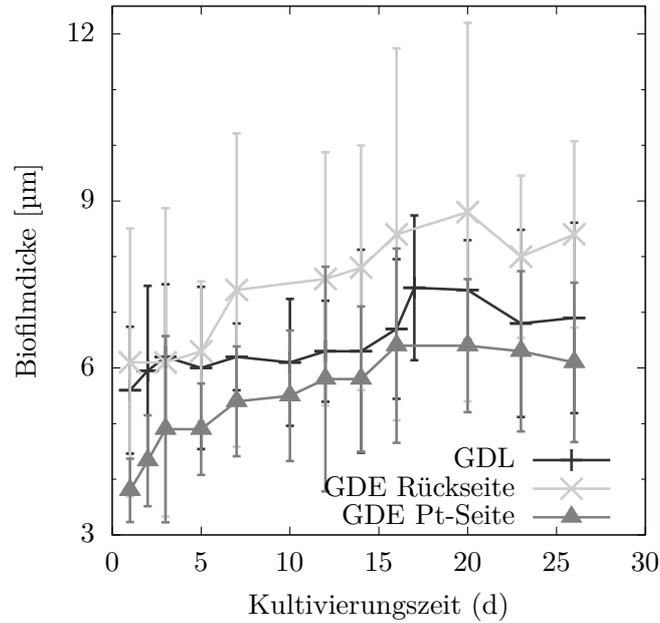


Abb. 7.21.: Zeitlicher Verlauf der Biofilmdicke ex-situ bewachsener Elektroden. Rohdaten entnommen aus [138].

re Verlauf der beiden Kurven ist rein steigend, wenn auch nicht gleichmäßig. Die Dicke des Biofilms nimmt auf beiden Seiten der Elektrode zu, bis das Wachstum nach 16 Tagen in eine Stagnation fällt. Mit leichten Schwankungen verbleiben die Werte auf Niveaus von 6,4 µm auf der Pt-Seite und 8,4 µm auf der Rückseite.

Für die platinfreie GDL zeigen sich vergleichbare Wachstumsverläufe. Ausgehend von einer Biofilmdicke von 5,6 µm nach einem Tag bewegt sich die Biofilmdicke auf dieser Elektrode in etwa zwischen denen der Pt-beladenen und der Pt-freien Seite der GDE.

7.5.4. Betrieb als Standard Membran-Elektrode-Einheit

Um die Ergebnisse aus den Brennstoffzellentests im mikrobiellen Betrieb einordnen zu können, wurde das in Kap. 6.2 beschriebene System im Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb eingefahren und die Kennlinien aufgezeichnet. Im Gegensatz zur metabolischen Aktivität in der mikrobiellen Brennstoffzelle ist der Betrieb mit Wasserstoff als Brennstoff und Luft bzw. Sauerstoff sehr definiert und lässt damit Schlüsse auf die Leistungsfähigkeit der Membran-Elektrode-Einheit zu. Auf der Anodenseite wurde gasförmiger Wasserstoff als Brennstoff eingesetzt, kathodenseitig kam Sauerstoff entweder pur oder in Form von Luftsauerstoff als Oxidationsmittel zum Einsatz. Das Resultat ist in Abb. 7.22 dargestellt. Die erzielten Werte liegen deutlich niedriger als es für eine PEM-Brennstoffzelle im H_2/O_2 -Betrieb zu erwarten wäre. So liegt das Ruhepotential bei etwa 415 mV für H_2 /Luft-Betrieb und 585 mV für H_2/O_2 -Betrieb. Technisch erreichbare Werte liegen unter den gleichen Bedingungen (H_2/O_2 , 1013 mbar) bei

7. Ergebnisse

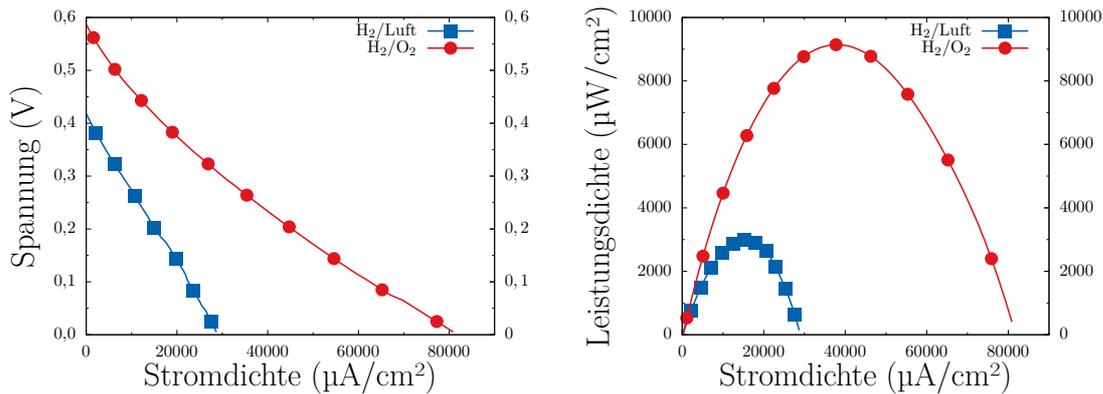


Abb. 7.22.: Stromdichte-Potential-Kurve und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve des Zellaufbaus mit Pt-beladener Elektroden als Anode und Kathode im konventionellen H_2/Luft - bzw. H_2/O_2 -Betrieb.

etwas unterhalb von 1 V (vgl. [98, S. 29]). Ein für diese Betriebsart typischer Kurvenverlauf wie in Abb. 4.2 ist nicht zu erkennen. Insgesamt wirkt die Kurve nach unten verschoben. Während der hyperbolische Verlauf der H_2/O_2 -Kurve auf hohe ohmsche Verluste schließen lässt, gibt es keine Anzeichen für eine Kathodenlimitierung des Prozesses.

Im Gegensatz dazu zeigt die Messung im H_2/Luft -Betrieb einen steilen Abfall. Die Steigung der Kurve verringert sich bei 20 mA/cm^2 weiter. Auch in diesem Fall spricht der Kurvenverlauf für hohe ohmsche Verluste, jedoch zeigt er auch ab diesem Punkt einen steileren Abfall, was auf eine kathodenseitige Limitierung zurück geführt werden kann. Der Kurzschlussstrom wird hier bereits bei einer Stromdichte von etwa 30 mA/cm^2 erreicht. Für die Leistungsdichten ergeben sich Kurvenverläufe mit steil steigender und fallender Flanke und ein Maximum von ca. 9,3 mW/cm^2 bei einer Stromdichte von 40 mA/cm^2 für die Brennstoffzelle im H_2/O_2 -Betrieb. Der Kurvenverlauf ist dem des H_2/Luft -Betriebes geometrisch ähnlich, wobei dieser mit einem Maximum der Leistungsdichte von 3 mW/cm^2 bei einer Stromdichte von 13,6 mA/cm^2 deutlich geringer ausfällt.

7.5.5. Evaluierung der Zelle im Flüssigkeitsbetrieb

Nährmedien

Um den Einfluss der eingesetzten Nährmedien in Anwesenheit eines Katalysators auf der Gasdiffusionselektrode zu untersuchen, wurde eine Reihe von Blindmessungen durchgeführt.

LB-Medium als Brennstoff Im Vorfeld der Messung wurde das sterile LB-Medium mit Stickstoff gespült. Der Volumenstrom des Mediums während der Messungen wurde zwischen 4 ml/min und 125 ml/min variiert, in der Reihenfolge von 80, 100, 40, 125, 4 und 60 ml/min . Der zeitliche Abstand zwischen den Messungen betrug jeweils 15 min, um stationäre Bedingungen zu gewährleisten. Als Oxidationsmittel wurde Sauerstoff mit 8 NI/h durch die

Kathodenseite der Brennstoffzelle geleitet. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.23 dargestellt. Die

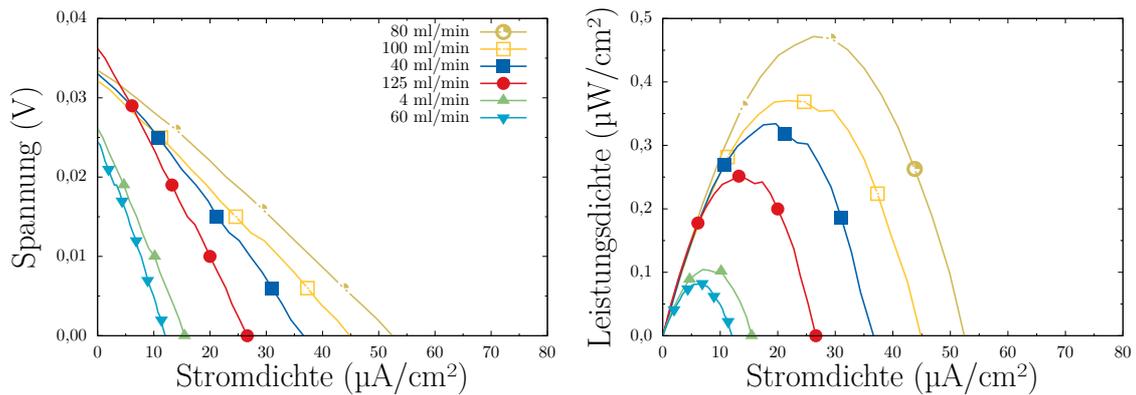


Abb. 7.23.: Stromdichte-Potential-Kurve und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve im sterilen Betrieb mit LB-Medium als Brennstoff bei unterschiedlicher Volumenströmen an Pt-beladener GDE.

Verläufe der Stromdichte-Potential-Kurven zeigen über den gesamten Messverlauf ein ähnliches Verhalten. Jedoch ist auffällig, dass die Kurven keine Relation zu den eingestellten Volumenströmen aufweisen. Das ohnehin sehr niedrige Ruhepotential sinkt über den Verlauf der Messreihe von 36 auf 25 mV. Die maximal erreichbaren Stromdichten liegen zu Beginn bei $53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und sinken auf etwa $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ab. Die erreichbaren Leistungsdichten liegen zu Beginn bei $0,47 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und fallen kontinuierlich auf $0,08 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ innerhalb des Messzeitraums von etwa 2 h.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde für nachfolgende Untersuchungen ein Zeitraum von 2 h zwischen dem Einleiten des Mediums in die mikrobielle Brennstoffzelle und dem Beginn der Messungen festgelegt.

Weitere Nährmedien Wie bereits in Kap. 6.2 erläutert, wurden mikrobielle Brennstoffzellen im Flüssigkeitsbetrieb mit unterschiedlichen Nährlösungen betrieben. Zu den eingesetzten Medien gehören Acetat, Glukose, Methanol und Stärke. Da in Anwesenheit eines Katalysators, wie im vorliegenden Fall Platin, Nebenreaktionen nicht ausgeschlossen werden können, sollen auch für diese Medien die Brennstoffzelle zunächst steril ohne Mikroorganismen betrieben werden. Hierzu wurde die Zelle mit den verschiedenen Einsatzstoffen beaufschlagt und Strom-Spannungs-Charakteristiken aufgenommen. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse ist in Abb. 7.24 dargestellt.

Die Messungen wurden jeweils nach Erreichen eines stationären Zustandes durchgeführt. Es zeigt sich, dass Strom- und Leistungsdichten für die verschiedenen Medien stark variieren. So erreicht die Brennstoffzelle mit Acetat oder Stärke eine maximale Stromdichte von $0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bzw. $0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, während mit Glukose und Methanol $2,5$ bzw. $3,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ möglich sind. Hinzu kommt, dass die Ruhepotentiale für alle eingesetzten Stoffe auf einem deutlich niedrigen

7. Ergebnisse

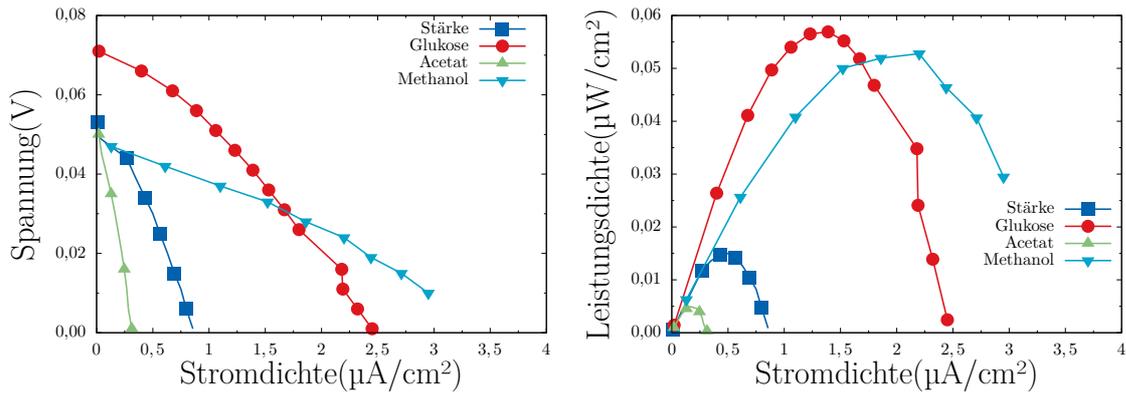


Abb. 7.24.: Stromdichte-Potential-Kurve (links) und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve (rechts) der Zelle im sterilen Flüssigkeitsbetrieb mit verschiedenen Nährmedien an Pt-beladener GDE. Rohdaten entnommen aus [138].

Niveau (50 - 70 mV) liegen, woraus sich wiederum geringe Werte für die Leistungsdichten ergeben. Diese liegen für Acetat und Stärke bei $0,005 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und $0,015 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, bei Glukose und Methanol ergeben sich $0,059 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ bzw. $0,053 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

In LB-Medium gelöster Wasserstoff als Brennstoff

Wie in Kap. 4.2.3 beschrieben werden Mikroorganismen aus einem Biofilm herausgelöst. Diese liegen dann wieder planktonisch vor und werden vom Stoffstrom abtransportiert. Dieser Vorgang findet sich auch innerhalb einer mikrobiellen Brennstoffzelle. Bei Kreisführung des Mediums lässt sich daher das Einbringen planktonischer Kulturen in den Vorratsbehälter nicht verhindern. Dort finden sie, bedingt durch das hohe Nahrungsangebot, sehr gute Wachstumsbedingungen vor. Dies führt zum einen dazu, dass Nährstoffe aufgebraucht werden, ohne dass dieser Abbau zum elektrochemischen Umsatz der mikrobiellen Brennstoffzelle beiträgt. Absolut gesehen führt dieser Nebeneffekt allerdings zum beschleunigten Abfall der Nährstoffkonzentration des durch die Brennstoffzelle fließenden Mediums. Andererseits wird dieses Medium mit Stoffwechselprodukten angereichert. Dazu kann unter bestimmten Bedingungen auch Wasserstoff zählen, welcher durch obligat Wasserstoff bildende acetogene Bakterien produziert wird (vgl. Kap. 4.2.4). Dieser im Medium gelöste Wasserstoff gelangt mit dem Stoffstrom zur Anode der Brennstoffzelle. Besonders unter Anwesenheit eines Reduktionskatalysators lässt sich ein Einfluss auf den elektrochemischen Umsatz nicht ausschließen.

Da sich vor allem letztgenannter Aspekt direkt auf die gemessenen Werte auswirkt und damit den Wirkungsgrad einer mikrobiellen Brennstoffzelle verfälschen kann, wurde die Brennstoffzelle mit LB-Medium im Kreislaufbetrieb evaluiert. Das Medium sowie Zellen- und Anlagenteile wurden vor ihrem Einsatz sterilisiert um Bewuchs während der Messungen ausschließen zu können. Das Medium wurde im Vorratstank für zwei Stunden mit Wasserstoff gespült, um eine ausreichende Sättigung des Gases in der Flüssigkeit zu erreichen. Die Gasspülung wurde

während der gesamten Versuchsdauer aufrecht erhalten und das Medium mit unterschiedlichen Volumenströmen durch die Brennstoffzelle geleitet. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.25 dargestellt. Es wird deutlich, dass der Volumenstrom des mit Wasserstoff angereicherten Me-

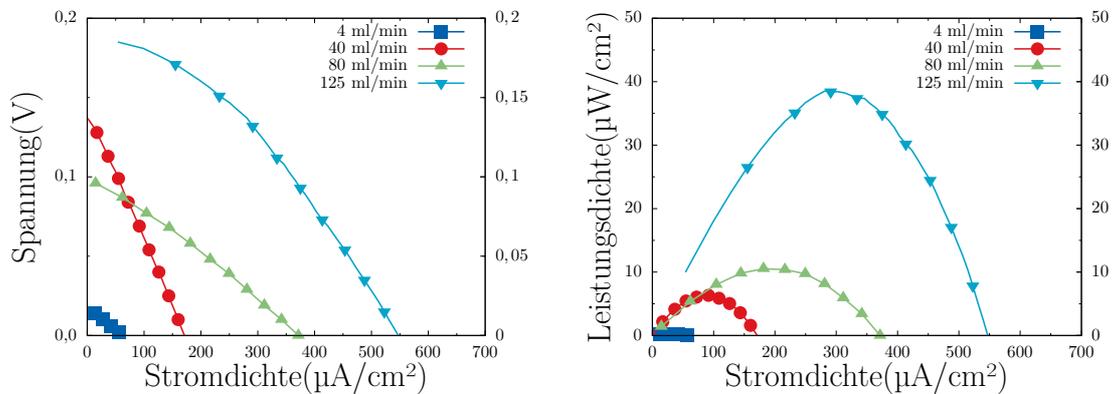


Abb. 7.25.: Stromdichte-Potential-Kurve (links) und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve (rechts) der Zelle im sterilen Flüssigkeitsbetrieb bei verschiedenen Volumenströmen mit LB-Medium als Brennstoff an Pt-beladener GDE.

diums einen deutlichen Einfluss auf den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle hat. So liegen die Ruhepotentiale aller Versuchsreihen auf niedrigem Niveau, unterscheiden sich jedoch deutlich voneinander. So erreicht die Zelle bei einem Volumenstrom von 4 ml/min ein Ruhepotential von 17 mV und eine maximale Stromdichte von $63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Leistungsdichte bei diesem Volumenstrom liegt bei $0,28 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Erhöht man die Durchflussmenge um den Faktor zehn auf 40 ml/min, steigt das Ruhepotential auf 133 mV und die maximale Stromdichte erreicht Werte um $170 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Leistungsdichte liegt hier bei $6,3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Eine weitere Erhöhung der Flussrate auf 80 ml/min lässt das Ruhepotential auf 96 mV absinken. Allerdings erhöht sich der Kurzschlussstrom in diesem Fall deutlich auf $370 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, während die Leistungsdichte einen Wert von $10,5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ erreicht. Der Anstieg des Volumenstroms auf 125 ml/min führt zu deutlich höheren Werten für das Ruhepotential (etwa 190 mV), Strom- und Leistungsdichte erreichen Werte von $550 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bzw. $38,5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

7.5.6. Zellmessungen

Die Messungen der Kennlinien der untersuchten Brennstoffzellensysteme wurden analog Kap. 6.2 durchgeführt. Die Ergebnisse werden im folgenden einzeln dargestellt.

Charakterisierung der mikrobiellen Brennstoffzelle im Betrieb mit Katalysator-freiem Anodenmaterial

In-situ-gewachsener Biofilm Für den konventionellen Betrieb einer mikrobiellen Brennstoffzelle, d.h. ohne Platin als zusätzlichen Katalysator auf der Anodenseite, wurde 10BB

7. Ergebnisse

von SGL als Elektrodenmaterial verwendet. Nach dem Zusammenbau der Zelle wurde diese zunächst mit sterilem Medium eingefahren und anschließend mit Mikroorganismen angeimpft. Abb. 7.26 zeigt ausgewählte Stromdichte- und Leistungsdichtecharakteristika über den Messzeitraum. Wie aus den Evaluierungsmessungen hervorgeht, lassen sich Messergebnisse ohne

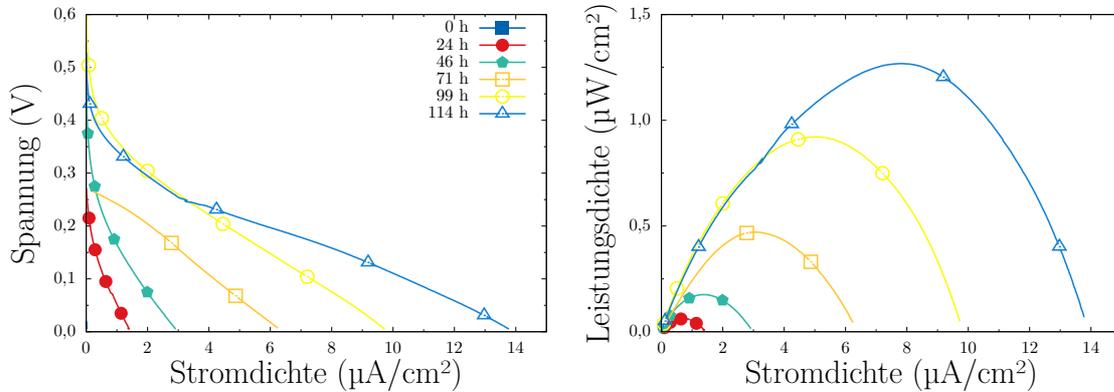


Abb. 7.26.: Strom- und Leistungsdichte einer Platin-freien mikrobiellen Brennstoffzelle mit 10BB (SGL) als Anodenmaterial im Betrieb mit LB-Medium.

Biofilm mit reinen Medien vernachlässigen. Nach 24 h liegt das Ruhepotential der Zelle bereits bei 280 mV, die Stromdichte erreicht $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und die maximale Leistungsdichte liegt bei $0,06 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Über den gesamten Messzeitraum steigen die Werte für die Stromdichte kontinuierlich an. Nach 46 h liegen diese bei $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, nach 71 h bei $6,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und nach 99 h bei $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Gegen Ende der Laufzeit nach 114 h erreicht die Zelle Stromdichten von etwa $14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dieser Anstieg lässt sich auch bei der Leistungsdichte beobachten. Die Kurven weisen ein hohes Maß an geometrischer Ähnlichkeit auf. Die Maxima verschieben sich dabei deutlich in den Bereich höherer Ströme. In Abb. 7.27 sind die maximalen Leistungsdichten als Funktion der Betriebszeit dargestellt. Innerhalb der ersten 24 h steigt diese deutlich an

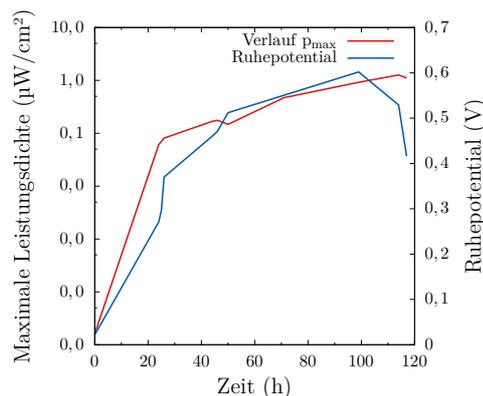


Abb. 7.27.: Maximale Leistungsdichten der Referenzzelle als Funktion der Zeit.

und erreicht Werte um $0,06 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Auch der weitere Verlauf ist stetig steigend, wenn auch etwas schwächer ausgeprägt. Der anschließende Anstieg verläuft relativ flach. So ergibt sich

nach etwa 46 h eine Leistungsdichte von $0,18 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und nach 71 h werden $0,47 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ erreicht. Nach 99 h bzw. 114 h liegen die Werte bei $0,92$ bzw. $1,26 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Gegen Ende des Zellbetriebs sinkt der Wert leicht ab auf $1,11 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ nach ca. 120 h. Es bildet sich kein deutlich sichtbares Maximum aus, zu erkennen ist allerdings eine Änderung des Krümmungsverhaltens der Kurve.

Ex-situ gewachsene Biofilme Die elektrochemischen Messungen wurden über einen Zeitraum von 6 h nach Entnahme der Elektrode aus dem Anzuchtreaktor durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.28 dargestellt. Das Ruhepotential beträgt nach 1 h Betriebszeit 150 mV

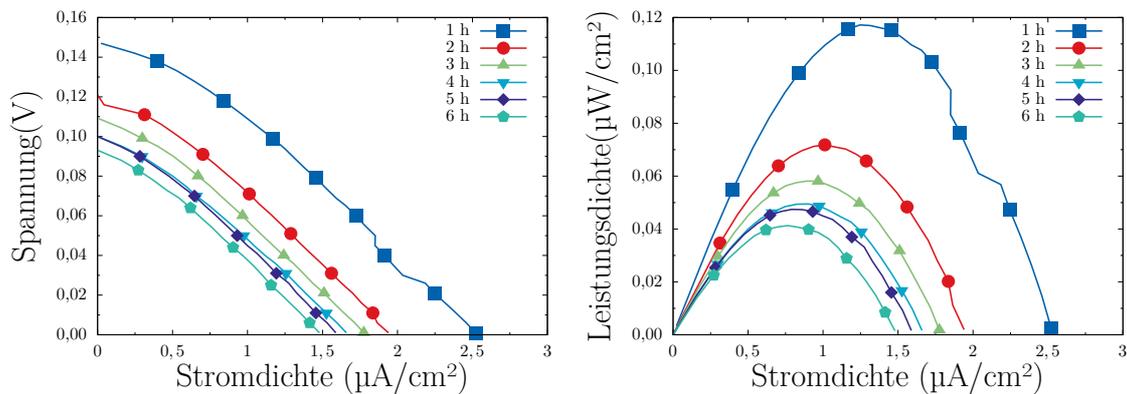


Abb. 7.28.: Strom- und Leistungsdichte einer Platin-freien mikrobiellen Brennstoffzelle mit 10BB (SGL) als Anodenmaterial im Betrieb mit LB-Medium. Rohdaten entnommen aus [138].

und sinkt im weiteren Verlauf der Messung leicht ab. So werden nach 6 h lediglich 90 mV Ruhepotential erreicht. Dies korreliert mit den gemessenen Stromdichten. Wird nach 1 h noch ein Wert von $2,52 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ gemessen, fällt dieser Wert auf $1,94 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nach 2 h, $1,78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nach 3 h, $1,66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nach 4 h und $1,59 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nach 5 h. Zum Ende der Messung nach 6 h liegt der Wert bei $1,48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die stetige Abnahme von sowohl Potential als auch Stromdichte wirkt sich direkt auf die Entwicklung der Leistungsdichte-Charakteristik aus. Auch hier erscheinen die Kurven geometrisch ähnlich. Die Leistungsdichte hat nach 1 h ihren höchsten Wert von $0,12 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ erreicht und fällt danach kontinuierlich über $0,07 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, $0,06 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und $0,05 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ nach 2, 3, und 4 h (vgl. Abb. 7.29). Gegen Ende der Betriebszeit ist der Abfall weniger stark ausgeprägt. So werden nach 5 h $0,047 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und nach 6 h $0,041 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ erreicht.

Charakterisierung der mikrobiellen Brennstoffzelle im Betrieb mit Katalysator

In-situ-gewachsener Biofilm Die Referenz bildet hier eine konventionelle Membranordnung, wie sie in kommerziellen Brennstoffzellen eingesetzt wird. Wie bereits im Vorfeld näher er-

7. Ergebnisse

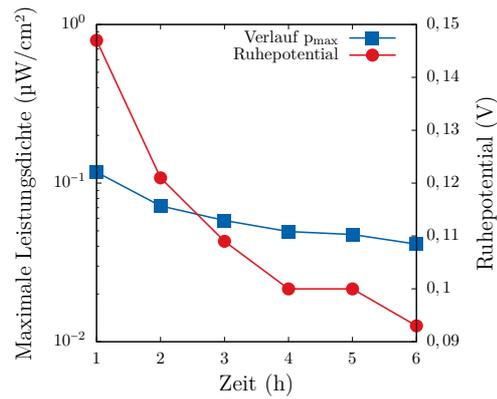


Abb. 7.29.: Maximal erreichte Leistungsdichten einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit Pt-freier Anode als Funktion der Zeit.

läutert, wurde in diese Zelle eine sterile, unbewachsene Membran eingebaut und mit LB-Medium als Nährstoffquelle gespült. Nach 30 min wurde das Medium mit einer Kultur aus dem Anzuchtreaktor angeimpft und die mikrobielle Brennstoffzelle in Betrieb genommen. Die Kennlinien sind in Abb. 7.30 dargestellt.

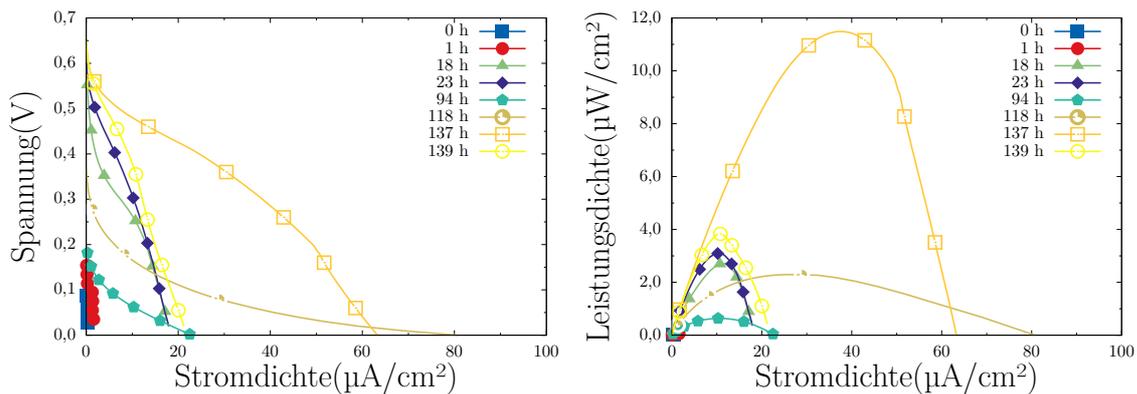


Abb. 7.30.: Stromdichte-Potential-Kurven (links) und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurven (rechts) einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit platinhaltigem A-6 ELAT/SS-Elektrodenmaterial auf Anoden- und Kathodenseite.

Dabei zeigt die linke Abbildung Stromdichte-Potential-Kurven zu unterschiedlichen Zeiten. Auffällig ist eine breite Verteilung der Kurvenverläufe. Die gemessenen Ruhepotentiale liegen in einem Bereich von 350 und 600 mV. Die erzielbaren Stromdichten streuen zwischen $0,14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ zu Beginn des Experiments und $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nach etwa zwei Drittel der Laufzeit. Das Ruhepotential steigt innerhalb von 24 h auf ein Niveau von etwa 650 mV, die maximale Stromdichte liegt bei $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, die Leistungsdichte erreicht zu diesem Zeitpunkt Werte um $3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Nach 94 h fällt der Umsatz der Zelle rapide ab. Zu diesem Zeitpunkt sind die Nährstoffe fast vollständig aufgebraucht. Nach Wechsel des Mediums steigt die abgegebene Leistung signifikant an und erreicht kurzzeitig Strom- und Leistungsdichten von $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bzw. $12 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Anschließend fallen beide Werte auf ein Niveau vergleichbar dem der ersten

24 h.

Die in Abb. 7.31 dargestellten Ergebnisse zeigen Stromdichte-Potential- und Stromdichte-Leistungs-Kurven einer weiteren Versuchsreihe unter Verwendung des gleichen Elektrodenmaterials. Hier schwanken die Werte zwischen zwei Niveaus. Einem niedrigen bei 40-50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ und 6-8 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ sowie einem höheren bei 120-140 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ und 15-20 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Analog zu Abb. 7.30 ist auch hier ein steiler Anstieg des Ruhepotentials innerhalb der ersten 24 h zu erkennen. Der Wert bleibt stabil bei 750 mV, während die Stromdichte von anfangs 70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ auf etwa 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ absinkt. Die Leistungsdichte fällt dabei von 16 auf 10 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Nach 95 h

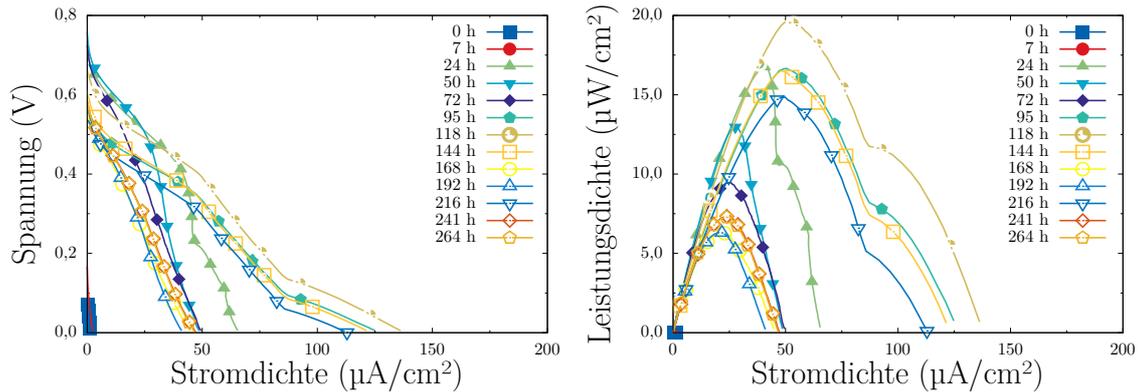


Abb. 7.31.: Stromdichte-Potential-Kurven (links) und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurven (rechts) einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit platinhaltigem A-6 ELAT/SS-GDE als Elektrodenmaterial auf Anoden- und Kathodenseite (Langzeitmessung).

verringert sich das Ruhepotential auf 600 mV und verbleibt auf diesem Niveau für den Rest der Laufzeit. Die Stromdichte erreicht nach 144 h Werte von 125 - 140 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, die Leistungsdichte liegt bei 16 - 19 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Dann wiederum brechen beide Werte ein und stabilisieren sich nach 168 h auf niedrigem Niveau bei 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ bzw. 6 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Ein erneuter Anstieg nach 216 h führt zu Werten von 120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ und 15 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Dieser Wechsel zwischen den beiden Niveaus setzt sich fort bis zum Ende der Messung.

Um den Einfluss des Platin-Katalysators auf die Leistung einer mikrobiellen Brennstoffzelle zu validieren, wird eine Variation des Zellaufbaus vorgenommen, bei der die Anode mit der Pt-freien Seite zur Membran hin eingesetzt wird. Das katalytisch aktive Material befindet sich so noch immer im System, kann aber aufgrund der Entfernung zum Elektrolyten nicht mehr direkt zum Umsatz der Brennstoffzelle beitragen. Wie Abb. 7.32 zeigt, steigt die Leistung, ähnlich vorangegangener Untersuchungen, innerhalb des ersten Tages steil an, obgleich auf einem wesentlich niedrigerem Niveau. So liegt das Ruhepotential während des gesamten Versuchszeitraums bei etwa 200 mV. Strom- und Leistungsdichten liegen nach 20 h bei 1,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ und 0,08 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Diese Werte repräsentieren gleichzeitig auch das Niveau, welches mit dieser Brennstoffzellenmodifikation erreichbar ist. Nach 47 h fällt die Stromdichte auf 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ die maximale Leistungsdichte zu diesem Zeitpunkt liegt bei etwa 0,005 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Es ist davon auszugehen, dass beide Niveaus die jeweiligen minimalen bzw. maximalen Betriebswerte

7. Ergebnisse

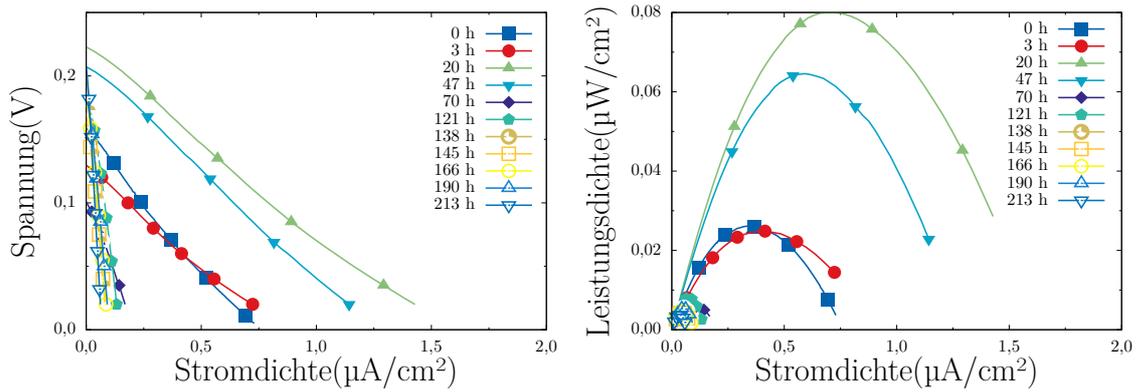


Abb. 7.32.: Stromdichte-Potential-Kurven (links) und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurven (rechts) einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit platinhaltigem A-6 ELAT/SS-GDE als Elektrodenmaterial auf Anoden- und Kathodenseite. Die platinbeschichtete Seite der Anode zeigt zum Verteilungsfeld und hat keinen Kontakt zur Ionomer-membran.

darstellen.

Zum Vergleich der Durchsätze der untersuchten Zellmodifikationen werden in Abb. 7.33 die maximal erreichten Leistungsdichten gegen die Betriebszeit aufgetragen. In allen Fällen kann

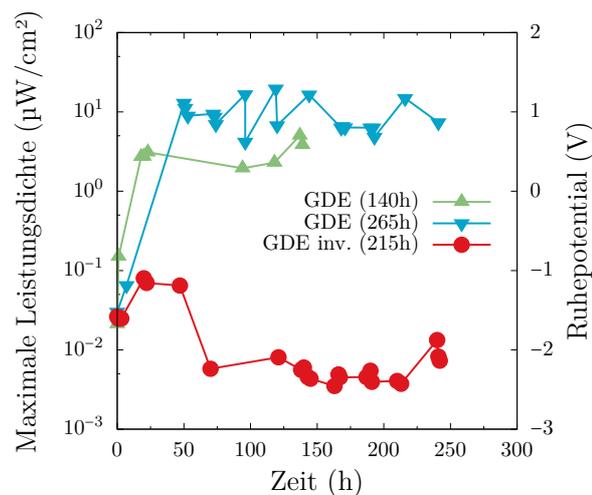


Abb. 7.33.: Maximal erreichte Leistungsdichten verschiedener Brennstoffzellenmodifikationen als Funktion der Zeit.

innerhalb des ersten Tages ein deutlicher Anstieg der maximalen Leistungsdichte beobachtet werden. Die beiden dargestellten Zellmodifikationen mit Platin auf der Membranseite der Anode zeigen dabei einen Anstieg über mehrere Größenordnungen. Die Maximalleistung der Zelle mit Platin auf der Gegenseite der Anode entspricht am Anfang der zuvor dargestellten Messung ohne Katalysator auf der Anodenseite. Hier sinkt die Leistung nach einer kurzen konstanten Phase nach etwa 50 h deutlich ab und verbleibt auf diesem Niveau bis zum Ende der Messung. Bei dieser Zellenmodifikation, wie auch bei den beiden anderen, ist ein

deutlicher Trend zu oszillierendem Verhalten zu erkennen. So dauert der Wechsel von einem Maximum zum nächsten in allen Fällen etwa 96 h.

Ex-situ-gewachsene Biofilme Zur Untersuchung der ex-situ gewachsenen Biofilme wurden die bewachsenen Elektroden in die mikrobielle Brennstoffzelle eingebaut und deren elektrochemisches Leistungsvermögen im Flüssigkeitsbetrieb mit unterschiedlichen Medien über einen Zeitraum von 6 h in einstündigen Intervallen gemessen.

Acetat Wie in Abb. 7.34 zu erkennen, stellt sich im Betrieb mit Acetat ein Ruhepotential von 100 mV ein. Sämtliche Stromdichte-Spannungs-Kurven weisen ein streng lineares Verhalten auf, wobei die Steigungen im Verlauf der Zeit größer werden. Die Stromdichte liegt nach einer Stunde bei $4,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und schwankt für die restliche Messdauer um einen Wert von etwa $3,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Demzufolge ergibt sich auch für die Leistungsdichte nach einer Stunde der

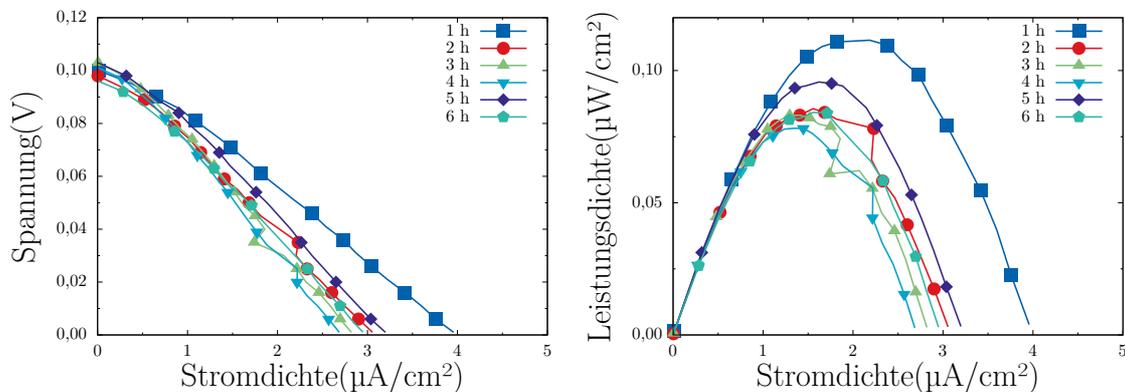


Abb. 7.34.: Stromdichte-Potential-Kurven (links) und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurven (rechts) einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit platinhaltigem A-6 ELAT/SS-GDE als Elektrodenmaterial auf Anoden- und Kathodenseite im Betrieb mit Acetat. Rohdaten entnommen aus [138].

höchste Wert von $0,11 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Dieser Wert sinkt im Laufe des Versuchszeitraumes auf etwa $0,08 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (4 h) ab. Nach 5 h wird ein leicht höherer Wert von etwa $0,1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ erreicht, nach 6 h ist dieser allerdings auf $0,09 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ zurück gegangen.

Glukose Im Vergleich zur vorangegangenen Messung mit Acetat liegen die Ruhepotentiale der mit Glukose betriebenen Zelle nur minimal höher (s. Abb. 7.35). Nach 1 h stellt sich ein Wert von 135 mV ein. Auch hier ist während der Messung ein Absinken zu erkennen. So schwankt das Ruhepotential zwischen 112 mV (2 h) und 94 mV (nach 5 h). Für die erreichten Stromdichten zeigt sich ein vergleichbarer Trend. Der größte Wert ($3,83 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) wird nach 1 h erreicht, der geringste nach 3 h ($2,67 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), was sich letztlich auch in der Leistungsdichte niederschlägt. Hier liegen die Werte nach 1 h und 3 h bei $0,13 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ bzw. $0,07 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, wobei letzterer Wert nur leicht über dem ohne Biofilm gemessenen Wert liegt (vgl. Abb. 7.24).

7. Ergebnisse

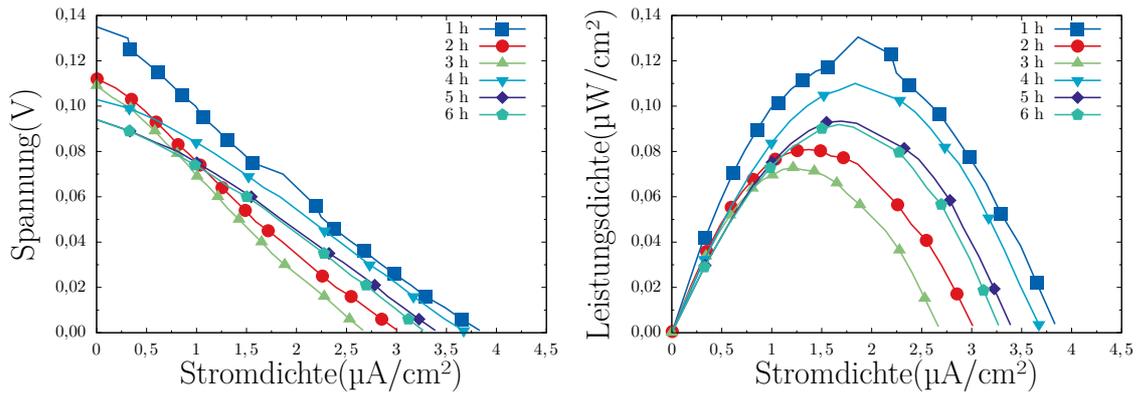


Abb. 7.35.: Stromdichte-Potential-Kurven (links) und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurven (rechts) einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit platinhaltigem A-6 ELAT/SS-GDE als Elektrodenmaterial auf Anoden- und Kathodenseite im Betrieb mit Glukose. Rohdaten entnommen aus [138].

Stärke Der für 14 Tage in LB-Medium gewachsene Biofilm zeigt in der mikrobiellen Brennstoffzelle im Betrieb mit Stärke die geringsten gemessenen Werte. Zwar liegt das Ruhepotential mit 120 mV nach einer Stunde noch auf einem Niveau, welches mit den anderen Ergebnissen vergleichbar ist (vgl Abb. 7.36). Dies gilt auch für die zu dieser Zeit gemessene maximale Stromdichte von $3,34 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Allerdings fallen sowohl Ruhepotential als auch Stromdichte während des Messverlaufs stetig ab und erreichen gegen Ende Werte von 93 mV bzw. $1,74 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Daraus resultiert auch der Verlauf der Leistungsdichte. Liegen die Werte

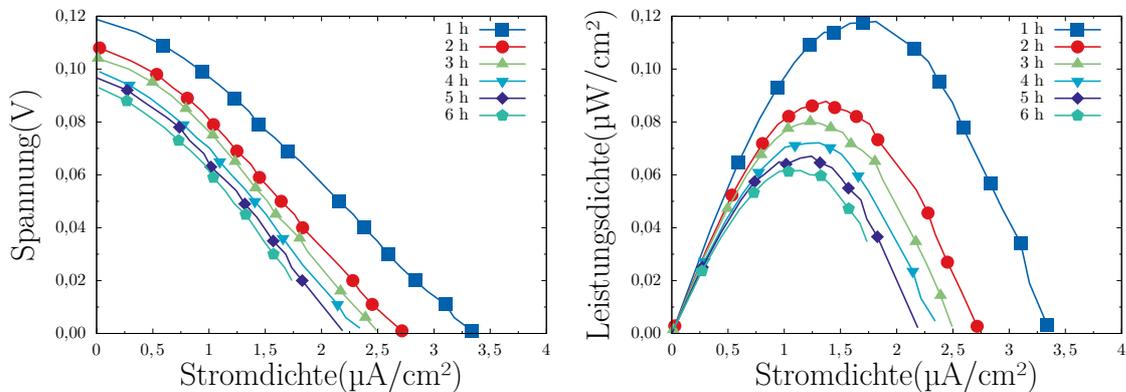


Abb. 7.36.: Stromdichte-Potential-Kurven (links) und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurven (rechts) einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit ex-situ bewachsene platinhaltigen A-6 ELAT/SS-GDE als Elektrodenmaterial auf Anoden- und Kathodenseite im Betrieb mit Stärke. Rohdaten entnommen aus [138].

nach 1 h noch bei $0,12 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ so sinken sie über den Zeitraum von 6 h auf $0,062 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ab.

Zum Vergleich wurde eine Brennstoffzelle aufgebaut, deren Anode für einen längeren Zeitraum (26 Tage) im Reaktor bewachsen wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.37 dargestellt.

Diese Zelle weist zu Beginn des Versuchs ein Ruhepotential von 190 mV auf und liegt damit

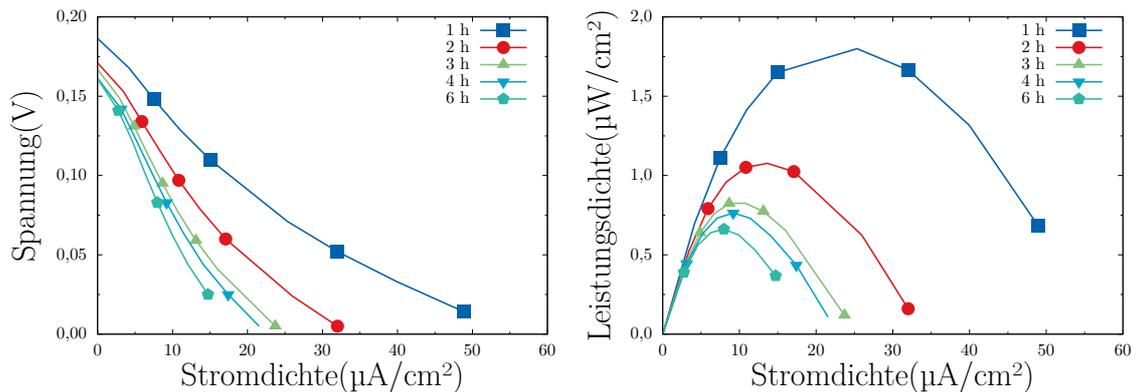


Abb. 7.37.: Strom- und Leistungsdichte der Zelle im Betrieb mit Stärke und einem 26 Tage alten Biofilm. Rohdaten entnommen aus [138].

über den bisher gemessenen Werten. Die Stromdichte erreicht zu diesem Zeitpunkt einen maximalen Wert von $48,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Jedoch ist auch hier eine stetige Abnahme der Messwerte zu erkennen. So sinkt das Ruhepotential nach 2 h auf 170 mV und pendelt sich nach 3 h auf einem Wert von 160 mV ein. Währenddessen sinken die maximalen Stromdichten auf $32,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nach 2 h, $23,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nach 3 h auf $14,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ zum Ende der Messung nach 6 h.

Analog verhalten sich auch die Werte der maximalen Leistungsdichte. So stellt sich nach einer Stunde ein Wert von $1,80 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ein, welcher über den Zeitraum der Messung stetig absinkt. So erreichte die Zelle nach 2 h eine maximale Leistungsdichte von $1,07 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und fiel nach 6 h auf $0,66 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ab.

LB-Medium Die Ergebnisse der Referenzmessungen mit LB-Medium sind in Abb. 7.38 darstellt. Es wird nicht nur deutlich, dass die gemessenen Werte im Betrieb mit LB-Medium über denen liegen, die mit anderen Medien gemessen wurden. Auch der Verlauf dieser Werte unterscheidet sich. So wird nach 1 h ein Ruhepotential von 261 mV gemessen, nach 3 h ein Wert von 269 mV, nach 5 h ist der Wert auf 294 mV gestiegen. Erst danach ist wieder ein leichter Abfall des Ruhepotentials zu erkennen. Ähnliches zeigt sich bei der maximalen Stromdichte. Liegt der Wert nach 1 h noch bei $11,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ so steigt er nach 3 h auf $13,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und erreicht nach 5 h einen Wert von $13,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ein Rückgang des Wertes nach 6 h ist auch hier zu beobachten.

Analog zu diesem Trend lässt sich auch beim Verlauf der Stromdichte ein Ansteigen des Maximalwertes beobachten. Dieser liegt nach 1 h bei $0,87 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, nach 3 h bei $1,12 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und nach 5 h bei $1,20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Danach beginnt die Leistungsdichte abzusinken und erreicht wieder das Niveau der Messung nach 3 h. Die Brennstoffzellen im Betrieb mit Acetat, Glukose und Stärke weisen deutlich geringere Leistungsdichten auf, als dies im Betrieb mit LB-Medium zu beobachten ist. Die Werte bleiben im Allgemeinen auf niedrigem Niveau, mit Ausnahme der mit Stärke betriebenen Zelle. Hier ist eine konstante Abnahme der Leistungsdichte über

7. Ergebnisse

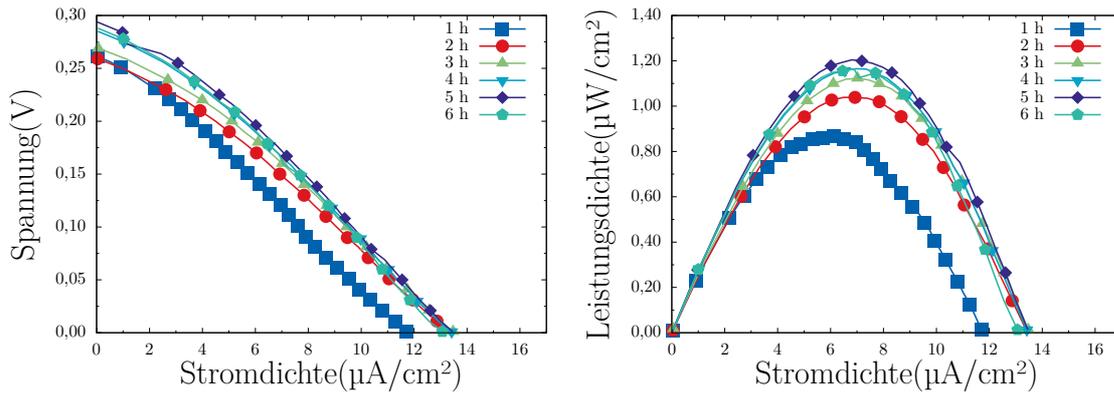


Abb. 7.38.: Stromdichte-Potential-Kurve Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve der Zelle im Betrieb mit LB-Medium. Rohdaten entnommen aus [138].

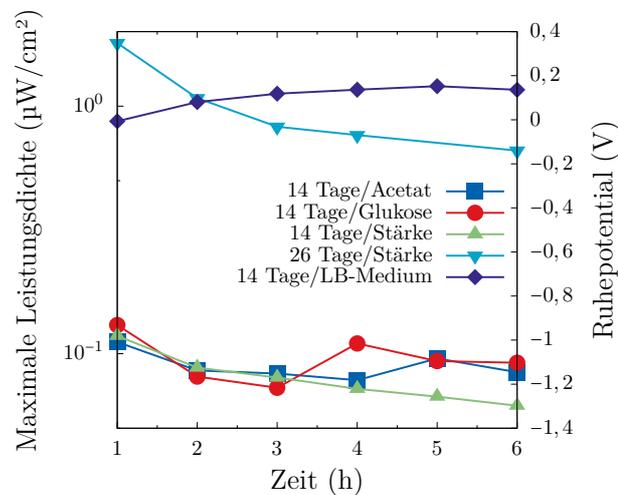


Abb. 7.39.: Maximal erreichte Leistungsdichten mikrobieller Brennstoffzellen mit ex-situ gewachsenen Biofilmen im Betrieb mit verschiedenen Medien als Funktion der Zeit.

den Messzeitraum zu beobachten.

Charakterisierung der mikrobiellen Brennstoffzelle im Betrieb mit Katalysator-freiem und hydrophiliertem Anodenmaterial

Das Kohlenstoffgewebe des hier verwendete Elektrodenmaterials ist mit den für den Betrieb konventionellen PEM-Brennstoffzellen verwendeten Gasdiffusionselektroden nahezu identisch. Die Unterschiede liegen zum einen im Fehlen eines Katalysators, zum anderen wurde der für den Einsatz in konventionellen Brennstoffzellen wichtige Prozessschritt der Oberflächenhydrophobierung bei der Herstellung übergangen. Dadurch erhält das Material ein für diese Art von Gewebe typisches Verhalten gegenüber flüssigen Betriebsstoffen und ist vor allem für den Einsatz in Methanol-Brennstoffzellen vorgesehen. Wie schon in Kap. 7.5.3 gezeigt, verhalten sich Mikroorganismen diesem hydrophilen Material gegenüber deutlich anders im als

bei hydrophobierten Elektrodenmaterialien. Als Nährmedien kommen künstliche Abwässer mit Natriumacetat, Saccharose und bovines Serum Albumin zu Einsatz.

Künstliches Abwasser mit Natriumacetat In Abb. 7.40 sind die Charakteristika einer mikrobiellen Brennstoffzelle im Betrieb mit Natriumacetat-reichem künstlichen Abwasser dargestellt. Zu Beginn der Aufzeichnung liegt das Ruhepotential noch leicht erhöht bei 350 mV,

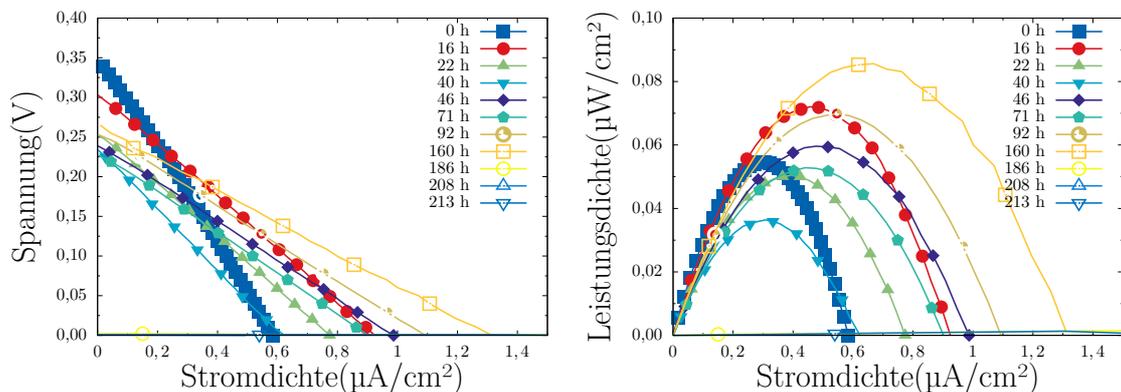


Abb. 7.40.: Stromdichte-Potential-Kurve Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit hydrophiler Platin-freier Anode im Betrieb mit synthetischem Abwasser (Natriumacetat).

der Kurzschlussstrom erreicht ein Niveau von $0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Während letzterer im Verlauf der Messung stetig auf etwa $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nach 162 h steigt, fällt das Ruhepotential binnen 24 h auf etwa 250 mV und schwankt während der gesamten Versuchsdauer um eben diesen Wert. Nach 180 h bricht das Ruhepotential komplett ein, die gemessenen Stromdichten erreichen Werte von bis zu $1,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dem gegenüber zeigt die Leistungsdichte keinen eindeutigen Trend. Die maximal erreichten Werte steigen innerhalb der ersten 16 h auf $0,07 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, brechen im Anschluss daran weitestgehend ein auf $0,035 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ nach 40 h. In der Folge schwanken die Werte um ein Niveau von $0,06 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und erreichen nach 160 h einen maximalen Wert von $0,09 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Diesem folgt ein weiterer Einbruch auf ein Niveau unterhalb $0,002 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, was bis zum Ende der Betriebszeit nicht mehr verlassen wird.

Künstliches Abwasser mit bovinem Serum Albumin Die in Abb. 7.41 dargestellten Kennlinien repräsentieren eine ebenfalls mit künstlichem Abwasser betriebene mikrobielle Brennstoffzelle. Hier wurde das künstliche Abwasser mit bovinem Serum Albumin angereichert. Anhand der dargestellten Diagramme lässt sich der Betrieb deutlich in drei Phasen aufteilen. In der ersten Phase von Beginn der Messung bis etwa 100 h liegen die Ruhepotentiale zwischen 200 mV und 300 mV. Zur gleichen Zeit steigen die maximal erreichbaren Stromdichten auf $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Kurvenverläufe weisen innerhalb der ersten 24 h hohe Steigungen auf, die

7. Ergebnisse

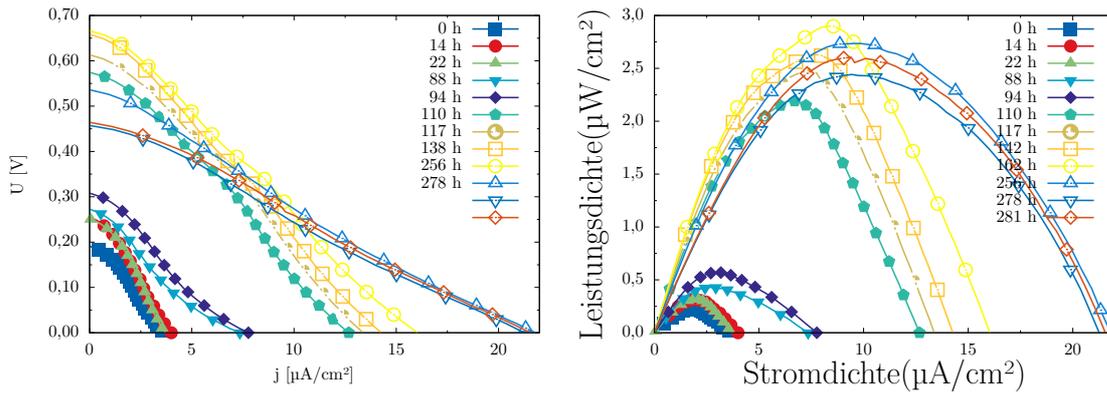


Abb. 7.41.: Stromdichte-Potential-Kurve Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit hydrophiler Platin-freier Anode im Betrieb mit synthetischem Abwasser (Bovines Serum Albumin).

im Laufe der Betriebszeit geringer werden. In der zweiten Phase erreichen die gemessenen Ruhepotentiale Werte zwischen 575 mV nach 110 h und 670 mV nach 138 h. Analog dazu steigen auch die maximalen Stromdichten auf $6,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bzw. $8,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Kurven weisen ein hohes Maß an geometrischer Ähnlichkeit auf. In der dritten Phase bis zum Ende der Betriebszeit steigt die maximale Stromdichte weiter an (ca. $9,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), während das Ruhepotential über 540 mV nach 252 h zu 460 mV nach 278 h abfällt. Entsprechend ähnlich zeigt sich der Verlauf der Stromdichte-Leistungsdichte-Kurven. Nach Ende der ersten Phase springt der Wert der Leistungsdichte von etwa $0,5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ auf ein Niveau um $2,5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und erreicht schließlich einen Wert von $2,9 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Bedingt durch die Abnahme der Spannung in der dritten Phase bei gleichzeitiger Zunahme der Stromdichte kommt es hier lediglich zu einem leichten Rückgang der Leistungsdichte. Die Kurven weisen innerhalb der jeweiligen Phase ein hohes Maß an geometrischer Ähnlichkeit auf.

Künstliches Abwasser mit Saccharose Im Betrieb mit künstlichem Abwasser, welches mit Saccharose als Kohlenstoffquelle versetzt wurde zeigen sich die in Abb. 7.42 zusammengefassten Charakteristika. Hier zeigt das Ruhepotential ein oszillierendes Verhalten. Nach kurzer Initialphase liegt das Niveau bei 150 mV und steigt im Anschluss auf 175 mV an. Insgesamt bewegt sich das Ruhepotential bis auf eine Ausnahme stets in einem Bereich zwischen 80 und 150 mV. Lässt man den kurzzeitigen Sprung auf 335 mV nach 46 h außer Acht, so erreicht das Ruhepotential nach etwa 173 h seinen minimalen Wert und steigt im Anschluss wiederum auf etwa 130 mV an. Es erfolgt ein erneuter Einbruch auf 105 mV nach 365 h, dem ein erneuter Anstieg auf 150 mV folgt. Nach 458 h liegt das Ruhepotential bei 124 mV, gegen Ende der Laufzeit bei 502 h werden 140 mV erreicht. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei der maximal erreichbaren Stromdichte. Hier liegen die Werte zu Beginn der Messung bei etwa $0,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, steigen dann zunächst auf 1,3 bis $1,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, gefolgt von einem Abfall auf $0,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nach 173 h. Der Wert steigt im Anschluss auf ein Niveau von $1,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nach 458 h und

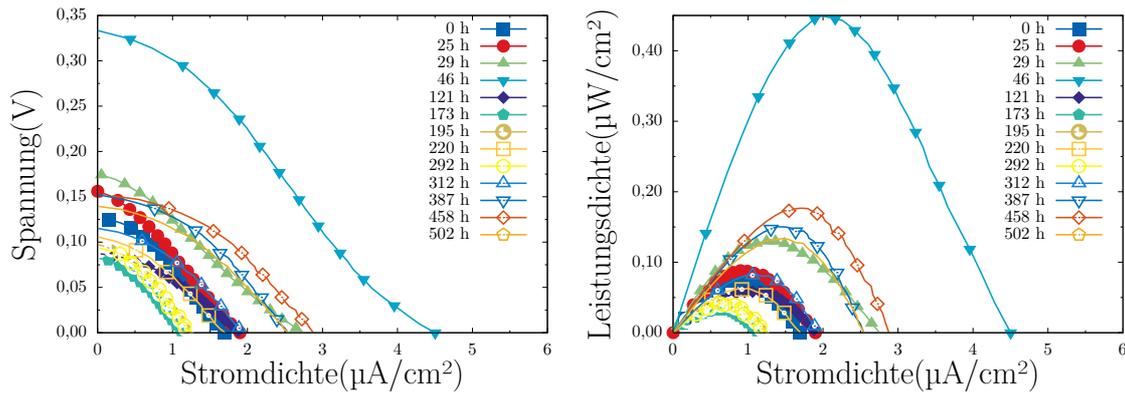


Abb. 7.42.: Stromdichte-Potential-Kurve Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit hydrophiler Platin-freier Anode im Betrieb mit synthetischem Abwasser (Saccharose).

fällt von da an bis zum Ende der Messung wieder kontinuierlich ab. Diese Schwankungen in den Messwerten spiegeln sich in den Verläufen der Stromdichte-Leistungsdichte-Kurven wider. Hier sind drei Kurvenscharen zu identifizieren, bei denen sich die Werte jeweils im gleichen Bereich bewegen, $0,02\text{-}0,04 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, $0,07\text{-}0,10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und $0,13\text{-}0,18 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Das Niveau steigt innerhalb der ersten 30 h auf $0,13 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ an und fällt nach der Leistungsspitze bei $0,45 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ stark ab auf $0,04 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ nach 124 h. Für einen Zeitraum von etwa 190 h verbleibt die Leistungsdichte auf diesem Niveau, was mit der gegenläufigen Oszillation von Potential und Stromdichte in diesem Intervall zu erklären ist. Im letzten Drittel der Laufzeit erreicht die Leistungsdichte nochmals höhere Werte und schwankt innerhalb der oben genannten Grenzen von $0,13 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und $0,18 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

8. Diskussion

8.1. Photoelektrolyse

8.1.1. Morphologie der Schichten

Im Vorfeld wurde bereits erläutert, dass sich die optische Erscheinung der verschiedenen Titandioxidschichten stark unterscheidet. In Abb. 8.1 sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächen stereomikroskopisch dargestellt. Die Oberflächen der im Siebdruck-

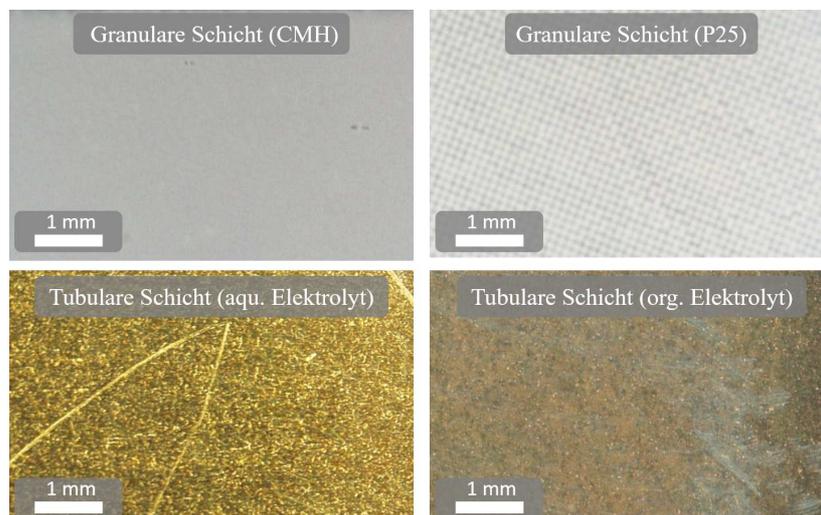


Abb. 8.1.: Vergleich der optischen Erscheinung verschiedener Titandioxidschichten bei siebenfacher Vergrößerung.

verfahren hergestellten TiO_2 -Schichten erscheinen in einem für Titandioxid typischen optisch reinem Weißton. Auffällig ist hierbei die deutlich gleichmäßigere Oberfläche der CMH- im Vergleich zur P25-Schicht. Letztere gibt die Struktur des zur Herstellung verwendeten Siebes wider, was auf eine höhere Viskosität der Paste schließen lässt.

Die Oberflächen der tubularen TiO_2 -Schichten erscheinen in keinem einheitlichen Farbton. Im Falle der im wässrigen Elektrolyten hergestellten Probe erscheint die Oberfläche braun bis golden, die der Probe auf organischem Elektrolyten weist eine von metallisch-grauen Bereichen durchzogenen Braunfärbung auf. Diese Färbung entsteht in erster Linie durch Interferenzeffekte in Abhängigkeit der Schichtdicke, sowie der Reflexion des Lichts an der metallische Oberfläche.[78, 88]

8. Diskussion

Wie in Abb. 7.9 zu erkennen, ist die äußere Oberfläche der Nanoröhren stark strukturiert. Dies lässt sich auf eine Diffusionshemmung während der anodischen Oxidation zurückführen. Wie in Kap. 3.4.2 beschrieben, wachsen die Röhren von unten nach oben auf, wobei sich immer Ti^{4+} -Ionen im Elektrolyten in Lösung befinden. Ist die Beweglichkeit dieser Ionen zu stark eingeschränkt, also z. B. durch zu hohen Spannungsabfall im Elektrolyten, erfolgt eine unregelmäßige Oxidation und Redeposition. [72] Analog zu den in [74] für Aluminiumdioxid beschriebenen Mechanismen haben TiO_2 -Nanoröhren eine konische Struktur. Der elektrische Widerstand der Probe steigt stetig mit anwachsender TiO_2 -Schicht. Dadurch kommt es mit zunehmender Anodisierungszeit zu erhöhtem Spannungsabfall und damit zu einer Verringerung des Materialtransports vom metallischen Substrat zur Oberfläche der Schicht. Dies führt zu der in Abb. 7.9 deutlich zu erkennenden Inselbildung. Abhilfe würde hier die schrittweise Erhöhung der Spannung schaffen. [72]

8.1.2. Wirkungsgrad der Photokonversion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Schichtmorphologien auf ihre photoelektrolytische Aktivität hin untersucht. Abb. 8.2 zeigt die aus den photoelektrolytischen Versuchen gewonnenen Erkenntnisse. Der Wirkungsgrad berechnet sich nach Gl. (5.4)-Gl. (5.6). Auffäl-

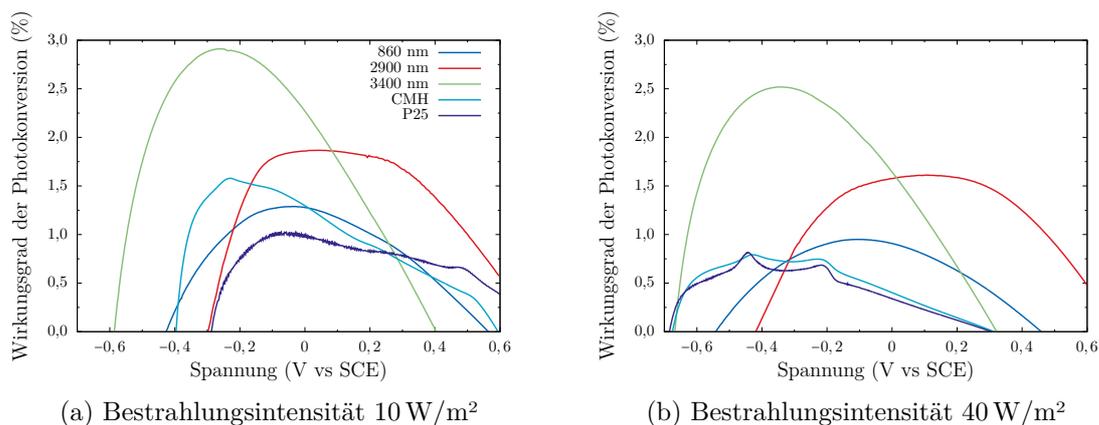


Abb. 8.2.: Vergleich des Wirkungsgrades der Photokonversion an unterschiedlicher Titandioxidschichten bei Bestrahlungsintensitäten von 10 und 40 W/m^2 .

lig sind die stark unterschiedlichen Ruhepotentiale, die gerade bei den tubularen Schichten im stark negativen Bereich liegen. Nach [139, 140] ist dies in der Tatsache begründet, dass längere Nanoröhren auch längere Diffusionswege aufweisen, über mehr Rekombinationszentren verfügen und einen höheren ohmschen Widerstand besitzen.

Dem widerspricht die Tatsache, dass die Ruhepotentiale der 860 nm-Schichten zwischen denen der beiden anderen liegen. Für die granularen Schichten ist dies wiederum plausibel, da hier die Schichtdicken von vorn herein wesentlich größer sind.

Vergleicht man die Maxima der Wirkungsgrade, so ist bei tubularen Schichten ein deutlich steigender Trend mit zunehmender Schichtdicke zu erkennen. Lediglich die Verschiebung der

Maxima zeigt keinen direkten Zusammenhang. Denkbar ist hier ein Einfluss des verringerten durchmessers der Röhren mit einer Länge von 860 nm und der damit verbundenen Diffusionslimitierung. Des weiteren scheint sich im direkten Vergleich eine Steigerung der Intensität negativ auf die Effizienz auszuwirken. Denkbar ist zudem, dass das Maximum an absorbierbaren Leistung in allen Fällen erreicht ist und es vermehrt zu Rekombinationen kommt.

Stellt man die Ergebnisse Werten aus der Literatur gegenüber (vgl. Abb. 5.3), so liegen die Wirkungsgrade für reine Anatas-Nanoröhren bei vergleichbarer Schichtdicke auf ähnlich hohem Niveau.

Wie bereits in Abb. 7.17 dargestellt, ergeben sich für die Photostromdichte in Abhängigkeit der Bestrahlungsintensität lineare Verläufe für alle untersuchten Schichten. Abb. 8.3 zeigt die zugehörigen Steigungen. Die Kurvenverläufe stellen die Ausbeute der Photostromdichte dar.

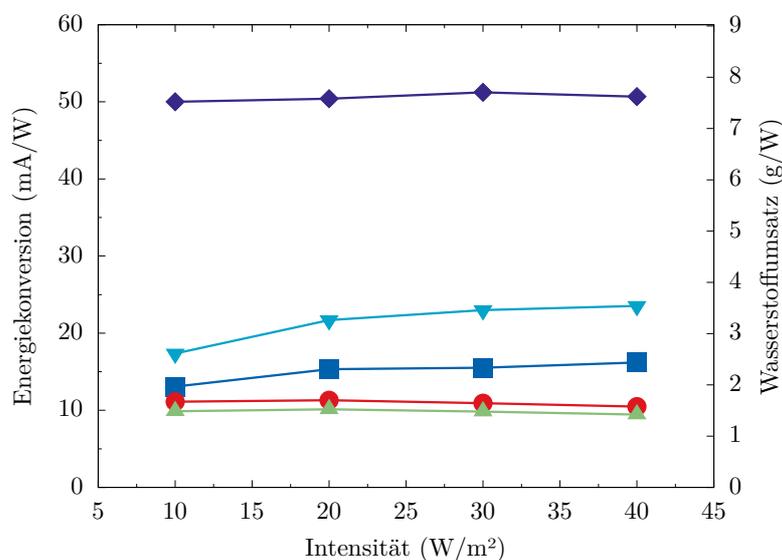


Abb. 8.3.: Ausbeute der Photostromdichte im Bezug auf die eingestrahelte Intensität unterschiedlicher Titandioxidschichten.

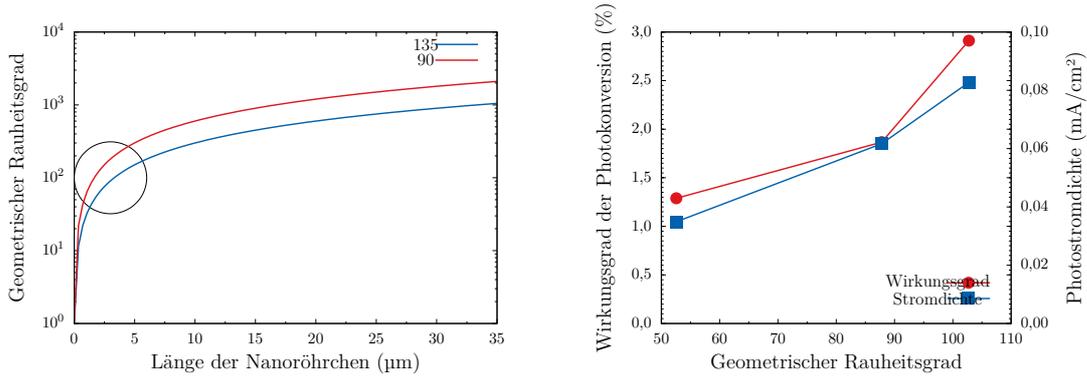
Es zeigt sich, dass die pro Intensität erzielbaren Photostromdichten im untersuchten Intervall von 10 W/m^2 bis 40 W/m^2 auf konstantem Niveau bleiben und überwiegend linear verlaufen. Dies lässt die Extrapolation für beliebige Werte innerhalb dieses Intervalls zu.

8.1.3. Geometriefaktoren

In Kap. 6.1.2 wurden verschiedene Ansätze beschrieben, um die Geometrie von tubularen TiO_2 -Schichten zu qualifizieren. In 8.4a sind die Rauheitswerte nach Gl. (3.27) für Röhrendurchmesser von 90 und 130 nm als Funktion der Schichtdicke dargestellt. Aus diesem Zusammenhang wird ersichtlich, dass kleinere Durchmesser eine größere Oberfläche begünstigen. Dies wird verständlich, wenn man sich das zu Grunde liegende Modell vor Augen führt. Nanoröhren mit kleinerem Durchmesser besitzen eine höhere Packungsdichte und füllen die in

8. Diskussion

Abb. 3.10 dargestellte Einheitszelle besser aus. Die in 8.4b dargestellte Auftragung des Wir-



(a) Rauheitsfaktoren zweier tubularer Schichten (b) Wirkungsgrad der Photokonversion als Funktion des Rauheitsfaktors

Abb. 8.4.: Rauheitsfaktoren sowie Wirkungsgrade der Photokonversions tubularer TiO_2 -Schichten.

kungsgrades zeigt deutlich den Zusammenhang zwischen einer großen geometrischen Oberfläche und hohen Wirkungsgraden bzw. Photostromdichten. Gemäß [7] ergibt sich aus einer größeren Oberfläche auch eine größere Anzahl aktiver Reaktionszentren für chemische Reaktionen, sowie einer größeren Anzahl absorbierter Photonen und erzeugter Löcher.

Zum Vergleich wurde der in [137] vorgestellte Geometriefaktor für tubulare Schichten bestimmt und zusammen mit den Werten für granulare Schichten in Abb. 8.5 dargestellt. Dieses

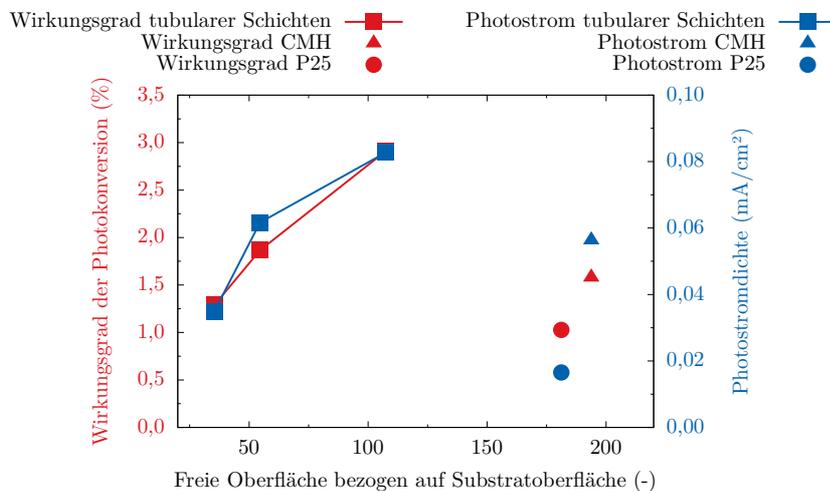


Abb. 8.5.: Effizienz der Photokonversion und Photostromdichte unterschiedlicher TiO_2 -Schichten als Funktion der flächenbezogenen spezifischen Oberfläche.

Verfahren der Bestimmung spezifischer Oberflächen ermöglicht den Vergleich der elektrochemischen Ausbeuten von granularen und tubularen TiO_2 -Schichten. Es zeigt sich, dass die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten in der gleichen Größenordnung bezogen auf ihre spezifische Oberfläche liegen. Im Vergleich zum Rauheitsfaktor erscheinen die Wir-

kungsgrade für ansteigende Schichtdicken tubularer Filme linear. Eine Gegenüberstellung der ermittelten Werte ist in Tab. 8.1 gezeigt. Der Rauheitsfaktor entspricht hier der spezifischen

Tab. 8.1.: Berechnete spezifische Oberflächen tubulare TiO₂-Schichten.

Länge (µm)	0,86	2,9	3,4
Durchmesser (nm)	90	130	130
Spezifische Oberfläche (m ² /g)	27	21	45,3
Spezifische Oberfläche bezogen auf geometrische Oberfläche	35	55	107
Rauheitsfaktor	53	88	102

Oberfläche bezogen auf die geometrische Oberfläche. Es ist zu erkennen, dass die Werte teilweise stark auseinander gehen und sich erst bei längeren Nanoröhren angleichen. Erklären lässt sich das über die zu Grunde liegenden Verfahren. Während für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche Ausschnitte tatsächlicher Schichtabbildungen verwendet werden, gehen in den Rauheitsfaktor stark idealisierte Geometrien des Röhrenquerschnittes ein. Gerade bei kurzen Nanoröhren sind die Querschnitte aber stark verformt und die Wandstärken und Durchmesser inhomogen.

8.1.4. Einfluss der Bandlücke

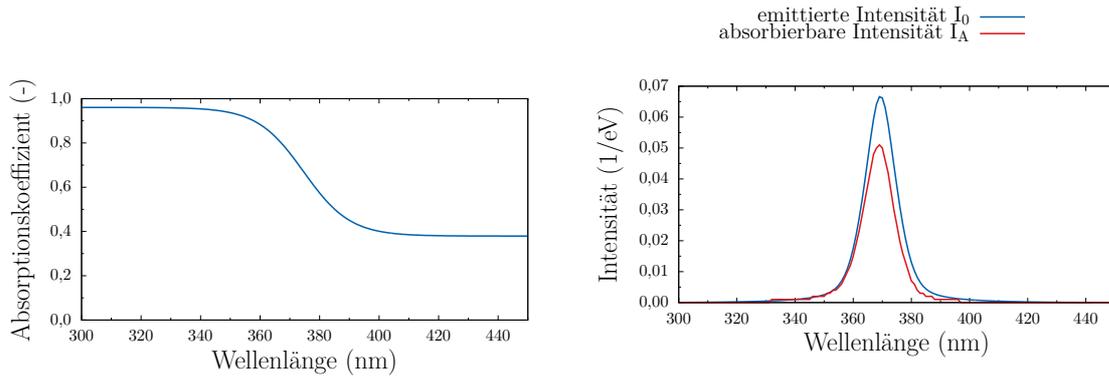
Die Bandlücken der untersuchten TiO₂-Schichten wurden mittels diffuser Reflexion bestimmt. Das Absorptionsvermögen einer TiO₂-Schicht ist wellenlängenabhängig und folgt bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten einem sigmoidalen Verlauf, welcher z.B. durch ein Boltzmann-Profil der Form nach Gl. (8.1)

$$\alpha(\lambda) = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(\lambda - \lambda_0)/d\lambda}} + A_2 \quad (8.1)$$

angenähert werden kann.

Abb. 8.6a zeigt den Verlauf einer gefitteten Funktion am Beispiel einer partikulären TiO₂-Schicht (CMH, 500 °C, Ar/H₂ auf Titansubstrat). Aus diesem Verlauf lässt sich das Verhältnis von Absorption und Remission einer Oberfläche ableiten. So wird im vorliegenden Fall ein hoher linearer Verlauf der Absorption bis 350 nm und ein niedriger linearer Verlauf ab 400 nm ersichtlich. Letzterer erstreckt sich über den gesamten sichtbaren Bereich und deutet auf ein hohes Reflexionsvermögen hin. Mit steigender Wellenlänge wird also auch ein steigender Anteil an Licht von der Oberfläche reflektiert. Ein Vergleich der Kurvenverläufe aus Abb. 6.5 und Abb. 8.6a zeigt eine Diskrepanz der Lage des Absorptionsmaximums der an der Oberfläche der TiO₂-Schicht zu der des Emissionsmaximums der verwendeten Lichtquelle. Ein Teil des emittierten Lichts wird an der Probenoberfläche reflektiert, die tatsächlich absorbierte Intensität I_A liegt also um diesen Anteil niedriger. Für die Bilanzierung des Wirkungsgrades aus den elektrochemischen Untersuchungen der TiO₂-Schichten lässt sich diese wellenlängenab-

8. Diskussion



(a) Absorptionsverlauf einer partikulären TiO_2 -Schicht im Bereich von 300-450 nm. (b) Von einer partikulären TiO_2 -Schicht absorbierbarer Anteil am Emissionsspektrum der Lichtquelle.

Abb. 8.6.: Verlauf des Absorptionskoeffizienten sowie absorbierbaren Anteil des eingestrahlenen Lichtes eines granularen TiO_2 -Schicht.

hängige Intensität aus dem Produkt der Verteilungsfunktion und des Absorptionskoeffizienten nach Gl. (8.2) bestimmen als

$$I_A(\lambda) = \alpha(\lambda) \cdot v(\lambda) \cdot I_0 \quad (8.2)$$

bzw. als Integral über den gesamten Verlauf des Emissionsspektrums gemäß Gl. (8.3)

$$I_A = I_0 \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \alpha(\lambda) \cdot v(\lambda) d\lambda \quad (8.3)$$

In Abb. 8.6b sind die Kurvenverläufe des von der Lichtquelle emittierten Intensitätsverlaufs I_0 sowie die von der TiO_2 -Schicht absorbierbaren Intensität I_A dargestellt. Wie zu erwarten weist die absorbierbare Intensität einen flacheren Verlauf auf und ist zudem gegenüber dem Emissionsspektrum geringfügig nach links verschoben. Unter Verwendung von Gl. (8.3) für das Intervall von 300 nm bis 450 nm erhält man einen Zusammenhang von $I_A = 0,765 \cdot I_0$ für das hier untersuchte Material.

Da in einem Halbleiter nur dann Elektron-Loch-Paare erzeugt werden, wenn die Energie der Photonen E_p größer oder gleich der Bandlücke des Materials E_g ist, muß Gl. (8.3) für die Betrachtung des elektrochemischen Umsatzes die obere Grenze λ_2 des Integrals die Bedingung

$$\lambda_2 = \frac{h \cdot c}{E_g} \quad (8.4)$$

erfüllen. Im vorliegenden Fall beträgt die Bandlücke 3,25 eV, was einer Wellenlänge von 381,6 nm entspricht. Dieser Wert liegt bereits sehr nahe an der oberen Grenze des Emissionsspektrums der UV-Quelle. Der Anteil an konvertierbaren Intensität unterscheidet sich daher nur marginal von dem der absorbierbaren. Der Korrekturfaktor liegt hier bei 0,73.

Analog ergeben sich Korrekturfaktoren für die weiteren untersuchten TiO_2 -Schichten gemäß

Tab. 8.2.: Bandlücken und Korrekturfaktoren für die Absorption von UV-Licht an granularen TiO₂-Schichten. Die Probenbezeichnung setzt sich wie folgt zusammen: *Ausgangspulver-Sintertemperatur-Sinteratmosphäre*.

Probe	Bandlücke	Korrekturfaktor
CMH-400 °C-Ar	3,24	0,731
CMH-400 °C-Ar/H ₂	3,26	0,729
CMH-500 °C-Ar	3,25	0,739
CMH-500 °C-Ar/H ₂	3,25	0,730
P25-400 °C-Ar	3,1	0,802
P25-400 °C-Ar/H ₂	3,12	0,799
P25-400 °C-Ar	3,09	0,808
P25-400 °C-Ar/H ₂	3,15	0,782

Tab. 8.2 und Tab. 8.3. Wie schon bei der Streuung der Bandlücken schwanken die Korrekturfaktoren für die absorbierbare Intensität bei unterschiedlichen Herstellungsparametern der Schichten. Photonen, deren Energie kleiner ist als der Bandabstand im Halbleiter, er-

Tab. 8.3.: Bandlücken und Korrekturfaktoren für die Absorption von UV-Licht an tubularen TiO₂-Schichten. Die Probenbezeichnung setzt sich wie folgt zusammen: *Fluorid-Schichtdicke(nm)-Temperatur der Wärmebehandlung-Atmosphäre*.

Probe	Bandlücke	Korrekturfaktor
HF-3400-400 °C-Ar	3,18	0,9
HF-3400-400 °C-Ar/H ₂	3,05	0,917
HF-3400-500 °C-Ar	2,5	0,765
HF-3400-500 °C-Ar/H ₂	3,07	0,761
HF-2900-400 °C-Ar	3,19	0,915
HF-2900-400 °C-Ar/H ₂	3,08	0,92
HF-2900-500 °C-Ar	3,12	0,713
HF-2900-500 °C-Ar/H ₂	3,07	0,78
NaF-860-400 °C-Ar	3,19	0,753
NaF-860-400 °C-Ar/H ₂	3,2	0,751
NaF-860-500 °C-Ar	3,13	0,758
NaF-860-500 °C-Ar/H ₂	3,15	0,757

zeugen keine Elektron-Loch-Paare, d.h. die absorbierte Energie wird entweder direkt transmittiert/reflektiert oder aber in Gitterschwingungen umgesetzt. Bei der Absorption eines Photons mit einer Energie $E_p > E_g$ entsteht genau ein Elektron-Loch-Paar mit der Energie E_g , wobei der Differenzbetrag wiederum in Form von Phononen freigesetzt wird. Wie bereits in Kap. 5 beschrieben, können diese Elektronen entnommen werden und durch einen äußeren Stromkreis fließen oder aber sie rekombinieren mit den vorhandenen Löchern. Unter der Annahme, dass die Rekombination rein strahlend ist, werden vom Halbleiter Photonen mit einer Energie $E_p \geq E_g$ emittiert. Aus diesem Zusammenhang lässt sich das Verhältnis von Generations- zu Rekombinationsrate bestimmen (vgl. Abb. 8.7). Der Anteil des Lichts

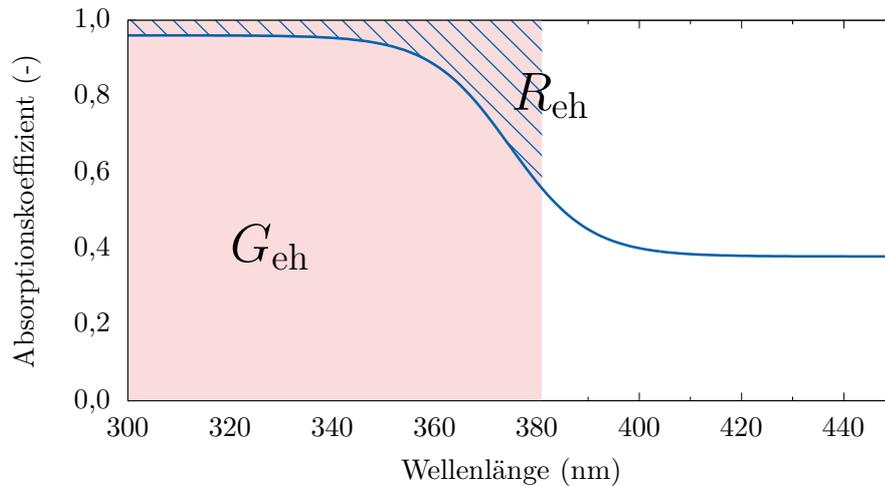


Abb. 8.7.: Absorptionsspektrum einer partikulären TiO_2 -Schicht als Funktion der Wellenlänge. Dargestellt sind die Bereiche der Absorption oberhalb einer Bandlücke von 3,25 eV (rot), die die Generation von Elektron-Loch-Paaren ermöglichen (G_{eh}) sowie die Anteile (R_{eh}), welche rein strahlend rekombinieren (schraffiert).

oberhalb der Bandlücke geht in der Regel als rein strahlender Anteil verloren, wobei der lineare Verlauf ab ca. 400 nm auf eine gleichmäßige Reflexion sichtbaren Lichts hindeutet. Die Oberfläche besitzt einen sehr reinen Weißton (vgl. Abb. 7.1).

Geht man davon aus, dass das Absorptionsverhalten der Schicht unabhängig von der eingestrahlten Intensität ist, so lässt die ermittelte Generationsrate Vorhersagen über das Absorptionsverhalten gegenüber beliebiger Spektren zu. In Abb. 8.8 ist die spektrale Bestrahlungsstärke des solaren Spektrums im Intervall zwischen 280 und 450 nm gezeigt. Blau dargestellt ist der Bereich von 300 bis 381,6 nm, analog Abb. 8.7, mit einer akkumulierten Bestrahlungsleistung von $20,4 \text{ W/m}^2$. Dies entspricht in etwa 2,3 % der Gesamtleistung des solaren Spektrums AM1.5 und liegt im Bereich, der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten UV-Quelle. Ausgehend von den in Abb. 8.3 dargestellten Zusammenhängen lässt sich daraus der durch die photokatalytisch aktive Schicht nutzbare Energieanteil bestimmen. Dabei entspricht das dargestellte Spektrum dem Intensitätsverlauf I_0 aus Gl. (8.3). Für das Integral der absorbierbare Leistung I_A ergibt sich eine akkumulierte Intensität von $17,8 \text{ W/m}^2$ und entspricht etwa 87,5 % der maximal möglichen Leistung im Bereich oberhalb der Bandlücke des Halbleiters. Bezogen auf die Bestrahlungsstärke des Gesamtspektrums liegt die Effizienz bei etwa 1,9 %. Eine Übersicht über die ermittelten Werte ist in Tab. 8.4 und Tab. 8.5 dargestellt. Entgegen der Vermutung, dass die Schichten mit niedrigeren Bandabständen höhere Werte aufweisen, zeigt sich, dass die Schichten auf Basis von P25 gegenüber denen aus CMH-Pulver

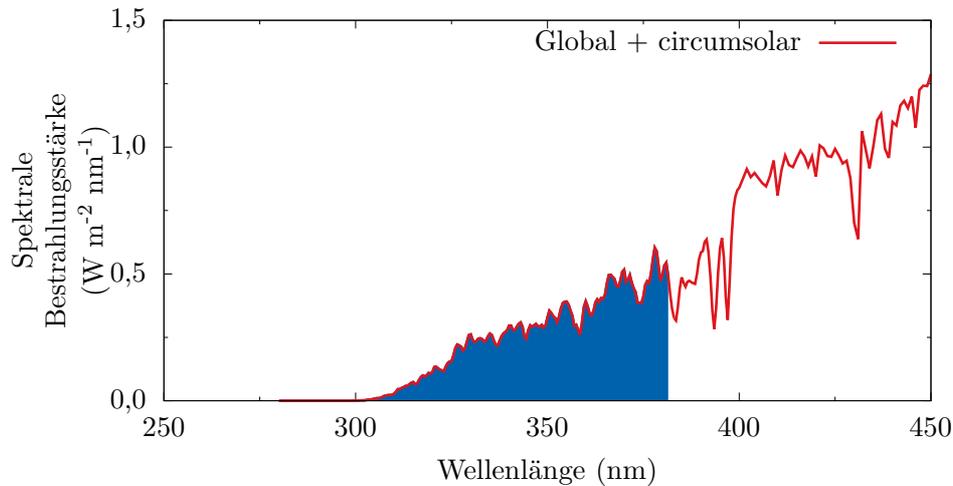


Abb. 8.8.: Spektrale Bestrahlungsstärke des solaren Spektrums (AM1.5) mit Streulichtanteilen im Bereich bis 450 nm. Dargestellt ist der durch TiO_2 -Photokatalysatoren nutzbare Anteil.

etwas niedriger liegen. Zwar kann durch die geringere Bandlücke ein größerer Anteil des Spektrums absorbiert werden, allerdings liegt der Absorptionskoeffizient der P25-Schichten auf insgesamt niedrigerem Niveau, weist also einen höheren Anteil an Remission auf. Die gegenüber den granularen Schichten erhöhten Werte für absorbierbare Leistungen tubularer TiO_2 -Schichten ergeben sich aus den Verläufen der Absorptionskoeffizienten. Diese bleiben über den untersuchten Bereich des Spektrums auf hohem Niveau. Ein Absinken des Wertes mit Verringerung der Schichtdicke ist zu erkennen. Dies zeigt deutlich, dass für die Absorption an TiO_2 -Nanoröhren nicht nur die rein geometrische Oberfläche der Schicht von Bedeutung ist. Viel mehr spielt die Länge der Röhren eine entscheidende Rolle. Dies steht im Einklang mit dem unter Kap. 3.4.2 beschriebenen Lichtleitereffekt. Dadurch werden Lichtwellen durch die Struktur der Nanoröhren ins Innere geleitet und können dort von den Innenwänden absorbiert werden.

Auffällig ist die gute Korrelation der absorbierbaren Strahlungsleistung mit den Wärmebehandlungstemperaturen der verschiedenen TiO_2 -Schichten. So erscheinen die Werte im allgemeinen nach niedrigerer Wärmebehandlung höher im Vergleich zu den Schichten, die bei höherer Temperatur wärmebehandelt wurden. Eine mögliche Erklärung wäre hier die beginnende Umwandlung von Anatas zu Rutil, bedingt durch den höheren Wärmeeintrag (vgl. Abb. 7.10), wodurch die Absorption verringert wird.

Tab. 8.4.: Von granularen TiO₂-Schichten absorbierbaren Anteil am Spektrum AM1.5. Die Probenbezeichnung setzt sich folgt zusammen: *Ausgangspulver-Sintertemperatur-Sinteratmosphäre*.

Probe	Bandlücke	absorbierbare Leistung (W/m ²)
CMH-400 °C-Ar	3,24	17,5
CMH-400 °C-Ar/H ₂	3,26	18,1
CMH-500 °C-Ar	3,25	17,9
CMH-500 °C-Ar/H ₂	3,25	20,4
P25-400 °C-Ar	3,1	17,3
P25-400 °C-Ar/H ₂	3,12	16,9
P25-400 °C-Ar	3,09	17,5
P25-400 °C-Ar/H ₂	3,15	17,4

Tab. 8.5.: Von tubularen TiO₂-Schichten absorbierbaren Anteil am Spektrum AM1.5. Die Probenbezeichnung setzt sich folgt zusammen: *Fluorid-Schichtdicke(nm)-Temperatur der Wärmebehandlung-Atmosphäre*.

Probe	Bandlücke	absorbierbare Leistung (W/m ²)
HF-3400-400 °C-Ar	3,18	24,3
HF-3400-400 °C-Ar/H ₂	3,05	24,3
HF-3400-500 °C-Ar	3,25	24,2
HF-3400-500 °C-Ar/H ₂	3,07	23,2
HF-2900-400 °C-Ar	3,19	22,4
HF-2900-400 °C-Ar/H ₂	3,08	22,4
HF-2900-500 °C-Ar	3,12	22,7
HF-2900-500 °C-Ar/H ₂	3,07	22,6
NaF-860-400 °C-Ar	3,19	22,1
NaF-860-400 °C-Ar/H ₂	3,2	22,1
NaF-860-500 °C-Ar	3,13	21,8
NaF-860-500 °C-Ar/H ₂	3,15	21,8

8.2. Mikrobielle Brennstoffzelle

8.2.1. Leistungsfähigkeit der Membran-Elektrode-Einheit und Einfluss der eingesetzten Nährlösungen auf die Strom-Spannungs-Charakteristik

Der Aufbau der mikrobiellen Brennstoffzelle aus dieser Arbeit leitet sich von dem der PEM-Brennstoffzelle ab. Dennoch zeigen sich im Betrieb mit Wasserstoff und Sauerstoff deutliche Unterschiede. So liegt das Ruhepotential mit 580 mV bei lediglich 50 % des theoretischen Wertes. Es ist bekannt, dass für eine Absenkung des Ruhepotentials sowohl eine unzureichende katalytische Aktivität als auch eine geringe Gasdurchlässigkeit der Elektrode eine Rolle spielen können [141]. Der steile Abfall der Kennlinien bzw. das Fehlen eines Plateaus deuten auf einen Verlust aktiver Oberfläche an der Kathode hin. Dies lässt sich durch Kondensation von Wasser an der Katalysatoroberfläche der Elektrode und der damit einher-

gehenden Diffusionslimitierung erklären. Die höhere Leistungsdichte konventioneller PEM-Brennstoffzellen im H_2/O_2 -Betrieb im Vergleich zu jener aus dem H_2 /Luft-Betrieb resultiert aus dem höheren O_2 -Partialdruck. Die erreichbaren Leistungsdichten der untersuchten Zelle liegen mit etwa $0,9 \text{ mW/cm}^2$ beim H_2/O_2 -Betrieb um den Faktor 3 über denen des H_2 /Luft-Betriebs. Allerdings bleiben die Werte insgesamt weit unter denen technisch ausgereifter PEM-Brennstoffzellen mit Leistungsdichten um 1 W/cm^2 [142].

Ein weiterer Grund der verringerten Leistungsfähigkeit der Membran-Elektrode-Einheit stellt die unzureichende Befeuchtung der Membran dar. PEM-Brennstoffzellen werden typischerweise bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben. Der Wasserstoffstrom hat dabei die gleiche Temperatur und kann so mehr Feuchtigkeit aufnehmen. Durch den Betrieb bei $21 \text{ }^\circ\text{C}$ reduziert sich der Wassergehalt des Gasstromes von $40 \text{ mol/L}_{\text{H}_2}$ auf $1,44 \text{ mmol/L}_{\text{H}_2}$. Durch den Einsatz von reinem Sauerstoff auf der Kathodenseite lässt sich aufgrund der höheren Wasserproduktion das Austrocknen der Membran verlangsamen. Bei der Verwendung von Luft ist dies nicht möglich, sodass die Leistung der Ionomermembran stark abfällt, während ohmsche Verluste ansteigen. Da im mikrobiellen Betrieb mit wässrigen Lösungen gearbeitet wird, ist ein Austrocknen der Membran auszuschließen.

Neben elektrochemischen Aspekten spielt die Konstruktion der Messzelle eine wesentliche Rolle. Aufgrund der hohen Diffusionsneigung von Wasserstoff werden PEM-Brennstoffzellen in der Regel versiegelt oder aber gewährleistet durch geeignete Materialauswahl ein sehr gutes Abdichtverhalten. Das vorliegende System ist für den Flüssigkeitsbetrieb ausgelegt und bietet nur begrenzt Möglichkeiten einer Gasdichtigkeit. Dadurch kommt es während des Betriebs mitunter zu Leckagen auf der Anodenseite, womit weniger Wasserstoff für die Reaktion zur Verfügung steht.

Die Verwendung von LB-Medium als Betriebsstoff unter Anwesenheit von Platin als Katalysator zeigt keinen direkten Zusammenhang zwischen dem vorgegebenen Volumenstrom und der elektrochemischen Leistung des Systems. Stattdessen ergibt sich eine zeitliche Korrelation, wie in Abb. 8.9 zu erkennen. Der Verlauf der maximalen Leistungsdichte über die Zeit zeigt einen deutlichen Abfall innerhalb der ersten 120 min. Danach flacht der Verlauf ein wenig ab. Ursache dieses messbaren Umsatzes sind Reaktionen von im LB-Medium gelösten Verbindungen an der Katalysatoroberfläche. Diese sind besonders zu Beginn des Brennstoffzellenbetriebs noch stark ausgeprägt und können das Messergebnis verfälschen. Auch wenn diese Blindeffekte ein ausgeprägtes Abklingverhalten zeigen, können sie nicht ohne weiteres ignoriert werden. Besonders zu Beginn des mikrobiellen Brennstoffzellenbetriebs ist die Stoffwechselaktivität eher gering, so dass genannte Blindeffekte stärker ins Gewicht fallen würden. Um dies auszuschließen wurde die mikrobielle Brennstoffzelle vor der Animpfung mit Bakterien für zwei Stunden mit sterilem LB-Medium gespült.

Im Gegensatz dazu zeigt die Brennstoffzelle im Betrieb mit H_2 gelöst in LB-Medium eine deutliche Abhängigkeit vom elektrochemischen Umsatzes zum eingesetzten Volumenstrom. Dennoch erscheinen die Ruhepotentiale im Vergleich zu den in Abb. 7.22 gezeigten Ergebnissen der Brennstoffzelle im H_2/O_2 -Betrieb deutlich verringert. Sogar bei einem hohen Vo-

8. Diskussion

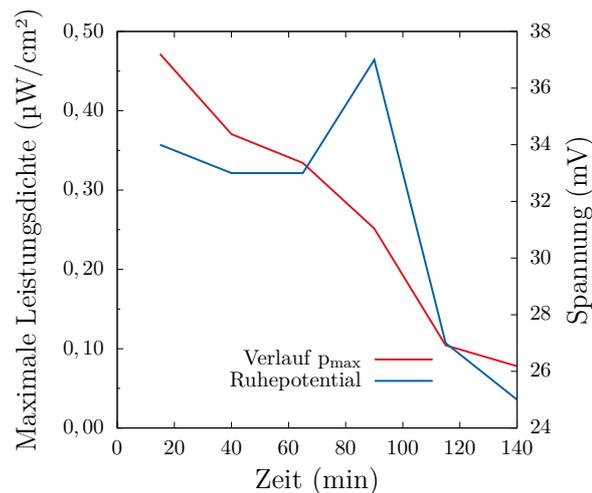


Abb. 8.9.: Zeitabhängiger Rückgang der maximalen Leistungsdichte einer Brennstoffzelle im sterilen Betrieb mit LB-Medium als Betriebsstoff.

lumenstrom von 125 ml/min liegt er um den Faktor 3 niedriger. Dies erklärt sich zum einen durch die stark unterschiedliche Konzentration an Brennstoffen im Volumenstrom. Lässt man den Einfluss des LB-Mediums außer acht, limitiert in beiden Fällen das Angebot an Wasserstoff die Anodenreaktion. Während im H_2/O_2 -Betrieb gasförmiger Wasserstoff mit einer Rate von 31,17 mmol/cm²/h zur Verfügung steht, sind es im Falle des im Medium gelösten Wasserstoffs unter günstigen Bedingungen (bei 125 ml/min) gerade einmal 47,64 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{h}$. Dieser Wert berechnet sich auf dem Volumenstrom des LB-Mediums bei vollständiger Absättigung mit Wasserstoff bei 20 °C zu 1,6 mg/l unter der Annahme, dass das Löslichkeitsverhalten dem in Wasser bei pH 7 ähnlich ist.

Des Weiteren ist die Diffusion von Wasserstoff aus dem Medium zu den aktiven Zentren des Katalysators durch das Medium selbst gehemmt. H_2 -Moleküle werden also bevorzugt mit dem Volumenstrom ausgetragen, ein Austausch mit der Elektrode findet nur in den Randbereichen der Strömung statt. Dieser Aspekt ist auch entscheidend für die Abhängigkeit des Ruhepotentials vom Volumenstrom. Während bei geringen Durchflussraten die raue Oberfläche der Elektrode gut benetzt werden kann, führt eine Erhöhung derselben zu einer unvollständigen Benetzung und damit zu einer Reduzierung der Austauschfläche. Bei weiterer Erhöhung des Volumenstromes werden mehr H_2 -Moleküle angeliefert, die diesen Effekt ausgleichen. In der Leistungsdichte macht sich dies durch eine geringe Steigung bei diesen Volumenströmen deutlich. Zur Veranschaulichung der Zusammenhänge sind in Abb. 8.10 (links) die maximal erreichten Leistungsdichten als Funktion des Volumenstroms und der Wasserstoffzufuhr dargestellt. Hier wird ersichtlich, dass der Anstieg der maximalen Leistungsdichte direkt mit der Zunahme des Volumenstroms korreliert, wobei anzunehmen ist, dass der weitere Verlauf linear ausfällt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei höheren Nenndurchflüssen eine größere Menge an gelöstem Wasserstoff zu den aktiven Zentren des Katalysators gelangt. Unter Durchflussbedingungen wie sie in der Zelle im mikrobiellen Betrieb üblich sind, wird

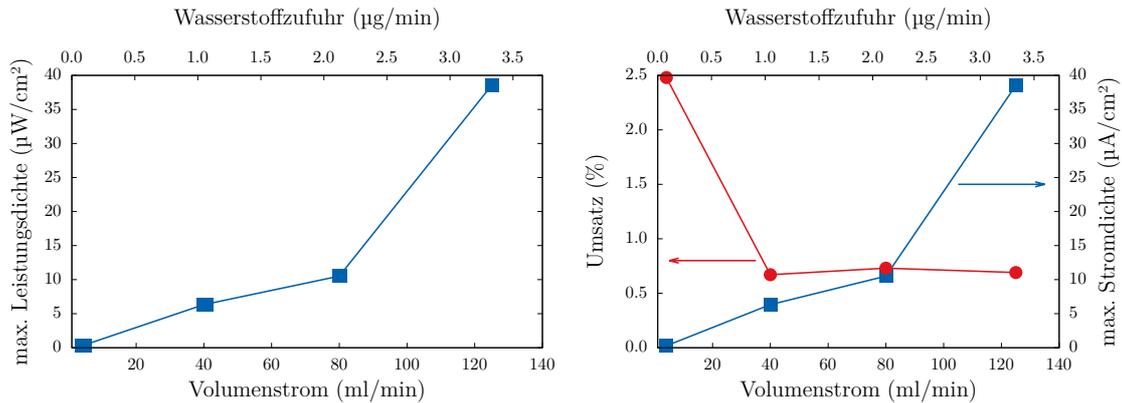


Abb. 8.10.: Links: Maximale Leistungsdichte einer mikrobiellen Brennstoffzelle im Flüssigbetrieb mit mit Wasserstoff gesättigtem Medium
Rechts: Maximale Stromdichte und Wasserstoffumsatz als Funktion der Durchflussrate.

lediglich eine geringe Leistungsdichte erzielt. So liegt der Wert für einen Volumenstrom von 4 ml/min bei etwa $0,3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, ein sogar für den mikrobiellen Betrieb geringer Wert. Neben Ladungsträgern aus dem Stoffwechsel der Mikroorganismen kann demzufolge nur jener Wasserstoff zum elektrochemischen Gesamtumsatz der mikrobiellen Brennstoffzelle beitragen, der innerhalb der Zelle, bevorzugt in unmittelbarer Nähe einer katalytisch aktiven Oberfläche, erzeugt wurde. Damit extern erzeugter Wasserstoff einen signifikanten Beitrag zur Gesamtleistung liefern könnte, müssten demnach die Volumenströme deutlich erhöht werden. Dies wiederum würde zu hoher Scherbelastung im Inneren der Brennstoffzelle führen, was eine Stabilisierung des Biofilmwachstums verhindern würde.

Die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser liegt unter Normbedingungen bei $1,6 \text{ mg}/\text{l}$. Unter der Annahme stationärer Stromdichten, lässt sich der Wasserstoff, welcher pro Zeiteinheit in der Brennstoffzelle verbraucht wird, nach Gl. (5.34) berechnen.

Abb. 8.10 (rechts) zeigt die maximal erreichten Stromdichten sowie den nach Gl. (5.34) berechneten Umsatzverlauf an Wasserstoff in Abhängigkeit des Volumenstromes. Für die Bestimmung des Umsatzes wurde die Stromdichte über eine Laufzeit von zehn Sekunden integriert. Es zeigt sich, dass bei höheren Strömen der Anteil umgesetzten Wasserstoffs geringer wird. Liegt der Umsatz bei geringen Flussraten noch bei etwa $2,5 \%$, so sinkt er bei höheren Volumenströmen auf ein konstantes Niveau von $\sim 0,7 \%$.

Bei der Untersuchung der weiteren Nährstoffe zeigt sich im Betrieb mit Methanol die höchste gemessene Stromdichte. Methanol wird in konventionelle Brennstoffzellen als Edukt verwendet. Voraussetzung ist der Einsatz eines Pt/Ru-Katalysators, da bei der Spaltung von Methanol an Platin Kohlenmonoxid entsteht, welches an Ruthenium zu Kohlendioxid umgesetzt werden muss [143]. Da letztere Reaktion im vorliegenden Aufbau nicht stattfinden kann, wird der Pt-Katalysator an der Anode durch Adsorption von CO desaktiviert. Dies erklärt die große Diskrepanz des gemessenen Ruhepotentials vom theoretisch möglich Wert von $1,2 \text{ V}$.

8. Diskussion

Gleiches gilt für den Betrieb mit Acetat. Auch hier wird durch die Oxidation CO gebildet, was den Katalysator sehr schnell deaktiviert und zu geringen Leistungsdichten führt.

Dagegen zeigt sich im sterilen Betrieb mit Glukose die höchste Leistungsdichte. Der Grund hierfür liegt in der Oxidation von Glucose am Platin-Katalysator zu Gluconolacton unter Freisetzung von zwei Elektronen und zwei Protonen [144]. Jedoch kommt es auch hier zu einer Deaktivierung des Katalysators durch die Adsorption von Reaktionsprodukten.

Die geringen Werte im Betrieb mit Stärke lassen sich in erster Linie durch die Komplexität des Moleküls und die bedingte Löslichkeit in Wasser erklären. So wurde während der Versuchsdurchführung eine Separation im Vorratsbehälter beobachtet. Die tatsächliche Konzentration an Stärke im Durchfluss lag also deutlich niedriger.

8.2.2. Wachstumsbedingungen

Um eine zeitliche Korrelation herzustellen, wurden ex-situ und in-situ gewachsene Biofilme für einen Zeitraum von mehreren Tagen kultiviert. Leitet man den Bewuchs von der messbaren elektrochemischen Aktivität ab, so stellt sich bei in-situ gewachsenen Biofilmen nach etwa 100 h ein stationärer Zustand ein. Auch die Dicke der ex-situ gewachsenen Biofilme schwankt nach dieser Zeit nur noch wenig. Die Kultivierungszeit der ex-situ auf Pt-freien Elektroden gewachsenen Biofilme betrug 14 Tage. Somit kann der Biofilm als ausgereift angesehen werden. Dennoch zeigt er im Betrieb in der mikrobiellen Brennstoffzelle eine sehr schwache Leistung. Die zu Beginn der Messung erzielten Leistungsdichten entsprechen denen von in-situ auf gleicher Elektrode gewachsenen Biofilmen nach 45 - 50 h. Die gemessenen Leistungsdichten sinken über den Messzeitraum von 6 h kontinuierlich um 15 % ab. Im Gegensatz dazu zeigt der in-situ gewachsene Film einen ansteigenden Kurvenverlauf mit leichten Schwankungen in der Steigung.

Ein vergleichbares Bild zeigt sich bei der Verwendung von Pt-beladenem Elektrodenmaterial. Ex-situ gewachsene Biofilme arbeiten auf niedrigem elektrochemischen Niveau (vgl. Abb. 7.39) und zeigen bis auf wenige Ausnahmen einen abfallenden Verlauf. Ein Grund für diesen Trend ist die Tatsache, dass diese Biofilme im Reaktor mit LB-Medium kultiviert wurden und daher an dieses Medium adaptiert sind. Im der mikrobiellen Brennstoffzelle aber werden diese Filme mit Medien anderer Zusammensetzung und vor allem niedrigerer Nährstoffkonzentration beaufschlagt. Die messbare Aktivität resultiert also nicht in erster Linie aus der Umsetzung des angebotenen Mediums. Vielmehr haben diese Biofilme selbst eine gewisse Menge an Nährstoffen eingelagert. Der Abfall der Leistungsdichte führt zu dem Schluss, dass eine Anpassung der Mikroorganismen an die veränderten Bedingungen über den Messzeitraum nicht stattgefunden hat und sich die Verarmung des Biofilms an gespeicherten Nährstoffen bemerkbar macht.

Beim Vergleich der maximalen Leistungsdichten ex-situ gewachsener Biofilme fällt auf, dass der Biofilm, der statt 14 Tage für 26 Tage gewachsen ist, zwar prinzipiell einen ähnlichen Verlauf aufweist, aber auf deutlich höherem Niveau. Das Alter des Biofilms scheint also einen

enormen Einfluss auf dessen Stabilität zu haben. Ein Wechsel der Umgebungsbedingungen wird besser ausgeglichen. Ein adäquater Vorrat an im Biofilm gespeicherten Nährstoffen verbessert die Überlebenschancen selbst unter erhöhtem elektrochemischen Stress.

8.2.3. Einfluss des Katalysators

Der Einsatz von Platin als Katalysator und dessen Einfluss auf Bewuchs und Leistung der Membran bzw. der Elektrode sollen hier anhand der maximalen Leistungsdichten diskutiert werden. Abb. 8.11 zeigt die erreichten zeitabhängigen Leistungsdichten von vier mikrobiellen Brennstoffzellen, die sich in der Art des Katalysatoreinsatzes unterscheiden. Zum Vergleich

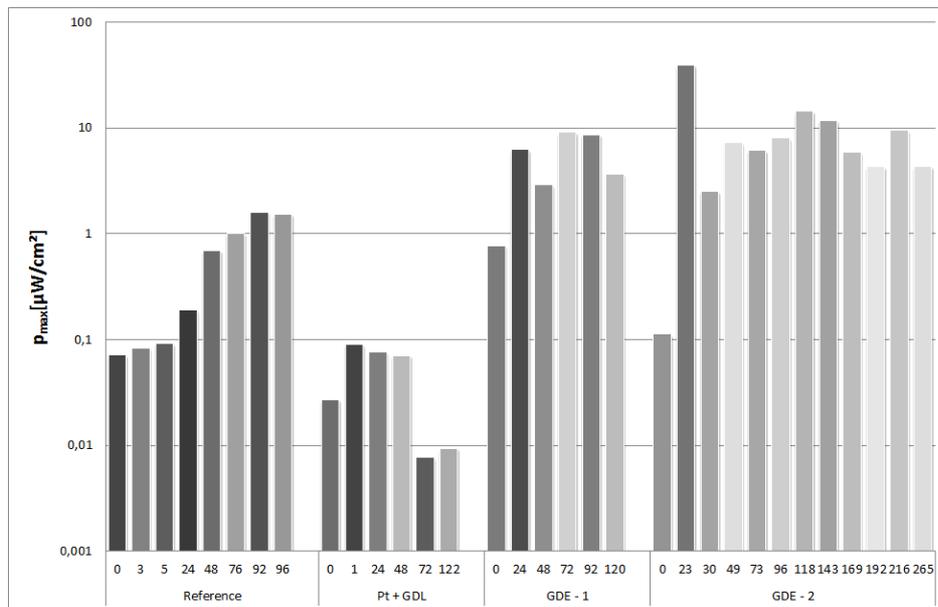


Abb. 8.11.: Vergleich der maximalen Leistungen der untersuchten MFC-Modifikationen. Die Unterschiede beziehen sich jeweils auf den Katalysator auf der Anodenseite der Brennstoffzelle, von links nach rechts: 1. Ohne Katalysator (Referenz), 2. nicht am Umsatz beteiligter Katalysator (Pt+GDL), 3. mit Katalysator (GDE-1), 4. mit Katalysator (GDE-2, Langzeitversuch).

der Wirkungsgrade in-situ gewachsener Biofilme auf GDL und GDE wurden zwei mikrobielle Brennstoffzellen im Betrieb mit LB-Medium herangezogen. Auf den ersten Blick fällt auf, dass die Leistungsdichte der Zelle mit GDE verglichen mit der mit GDL besetzten bereits nach 24 h um den Faktor 100 höher liegt. Die mit Platin als Katalysator betriebene Zelle verbleibt während der gesamten Versuchsdauer auf diesem hohen Niveau, obgleich mit leichten Schwankungen. Bei den mit GDE betriebenen Zellen (GDE -1 und GDE - 2) lässt sich fast über die gesamte Versuchsdauer ein Anstieg erkennen. Auch hier kommt es zu leichten Einbrüchen nach etwa 50 h sowie gegen Ende der Betriebszeit nach 117 h. Hier folgt der Verlauf dem der mit Platin betriebenen Zelle, das Niveau der Messwerte liegt hier noch um etwa

8. Diskussion

eine Größenordnung höher. Der starke Anstieg der Leistungsdichte der Zelle mit GDE deutet auf eine hohe metabolische Aktivität planktonischer Mikroorganismen hin. Diese werden mit dem Medium aus dem Vorratsbehälter in die mikrobielle Brennstoffzelle transportiert. Zu diesem Zeitpunkt ist die Elektrode noch frei von Bewuchs. Das mit Mikroorganismen versetzte Medium durchströmt das poröse Elektrodenmaterial, wobei die freie Oberfläche der Kohlenstoffasern als Elektronenakzeptor für den Metabolismus der Mikroben dienen kann. Die dabei frei werdenden Protonen können in diesem Stadium entweder durch die Membran zur Kathode wandern, oder aber sie rekombinieren mit vorhandenen Elektronen unter Bildung von gasförmigen Wasserstoff. Dieser wiederum wird entweder mit dem Fluidstrom ausgetragen und entweicht oder aber er wird, im Falle der mit Platin beladenen Elektrode, an aktiven Katalysatorpartikeln oxidiert. Eine gute Anbindung an die Protonenleitende Membran vorausgesetzt, kann dieser Wasserstoff dadurch zur Leistung der mikrobiellen Brennstoffzelle beitragen. Da dieser zusätzliche Mechanismus der Protonenerzeugung bei einer mikrobiellen Brennstoffzelle ohne Platin-katalysierter Anodenreaktion fehlt, fallen die Leistungsdichten zu Beginn der Betriebszeit wesentlich geringer aus.

Bei zunehmendem Wachstum des Biofilms wird der Unterschied in der Leistungsdichte der beiden Brennstoffzellenmodifikationen geringer. Wie in Kap. 7.5.3 dargestellt, entwickeln sich die Biofilme auf den Elektrodenmaterialien abhängig von der Beladung mit Platin unterschiedlich schnell. So erscheint die GDL im Vergleich zur GDE kompatibler (vgl. Abb. 7.21). Auch wenn die dort untersuchten Biofilme ex-situ, also nicht im Inneren einer mikrobiellen Brennstoffzelle gewachsen sind, lassen sie dennoch entsprechende Schlussfolgerungen zu. Ein erhöhtes Biofilmwachstum hat drei Konsequenzen: 1. Der Umsatz (und damit auch der Bedarf) an Nährmedium steigt. 2. Eine erhöhte metabolische Aktivität an der Elektrodenoberfläche führt zu einem Überangebot an Ladungsträgern und 3. mit der Dicke des Biofilms vergrößert sich auch der Abstand zwischen Elektronen- und Protonenleiter. Letzteres erhöht den inneren Widerstand der Zelle und führt zu einer Stagnation des Protonen- und Elektronenflusses und damit der Leistungsdichte. Dies gilt im Falle der Platin-katalysierten Reaktion in besonderem Maße. Zum einen führt ein fortwährendes Biofilmwachstum zum Überwuchern der katalytisch aktiven Zentren, zum anderen wächst mit dem Biofilm auch der Abstand der Platinpartikel zur Ionomermembran.

Die Untersuchung des Platineinflusses auf mikrobielle Brennstoffzellen lässt sich gut am Beispiel der mit Glukose betriebenen mikrobiellen Brennstoffzellen mit ex-situ gewachsenen Biofilmen erkennen. So ist zu Beginn der Untersuchung kein Einfluss des Katalysators auf die Leistungsdichte der Zelle zu erkennen. In beiden Fällen sinken die Werte zunächst konstant ab. Während sich dieser Trend in der Katalysator-freien Brennstoffzelle fortsetzt, beginnt in der Zelle mit Platin-beladener Anode nach 3 h ein leichter Anstieg der Leistung. Der Verlauf erreicht nach 4 h ein Maximum und verbleibt danach bis zum Ende der Betriebszeit leicht unter diesem Niveau. Zur selben Zeit ist die Leistungsdichte in der mikrobiellen Brennstoffzelle mit Platin-freier Anode weiter abgesunken und liegt zuletzt eine Größenordnung unter den Werten der Vergleichszelle.

Während sich bei den in-situ Untersuchungen der Biofilm bevorzugt an der zur Membran gewandten Seite der Elektrode bildet, liegen hier etablierte Biofilme auf beiden Seiten der Elektroden vor. Wie bereits in Abb. 7.21 dargestellt, ist die Dicke des Biofilms auf der Platin-beladenen Anode niedriger als auf der unbeladenen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass das unbeladene Elektrodenmaterial einen beidseitig gleichmäßigen Bewuchs aufweist, während bei der Elektrode mit Katalysatorbeladung der Biobewuchs der unbeladenen Seite deutlich erhöht ist. Dies bedeutet für die assemblierte Brennstoffzelle einen höheren Füllgrad des Anodenraumes zu Beginn der Messung, besonders auf der dem Verteilungsfeld zugewandten Seite. Hier resultiert die bewachsene Elektrodenoberfläche in einer verringerten Nährstoffaufnahme. Anstelle des zugeführten Mediums werden zunächst im Biofilm eingelagerte Reserven verstoffwechselt. Die Diffusion von Nährstoffen aus dem Medium zur Membranseite der Anode ist durch den etablierten Biofilm behindert, was wiederum das Zellwachstum inhibiert und eine erhöhte Mortalität zur Folge hat. Dies führt nach kurzer Zeit zu einem Einbruch der messbaren Leistungsdichte. Durch das Absterben von Mikroorganismen verringert sich die Stabilität des Biofilms und es kommt auf der Seite des Verteilungsfeldes vermehrt zum Ablösen, wobei Bruchstücke des Films mit dem Medienstrom ausgetragen werden. Auf der Membranseite geht die Biofilmdicke aufgrund abnehmenden Nährstoffgehaltes zurück. Dadurch verkürzen sich die Diffusionspfade der im Stoffwechsel generierten Ladungsträger, d.h. der innere Widerstand des Biofilms sinkt ab, was in einem flacheren Abfall der Leistungsdichte resultiert. Für die Platin-haltige Brennstoffzelle bedeutet dies zudem vor allem einen verbesserten Protonentransport von den katalytisch aktiven Zentren hin zur Membran (vgl. Kap. 8.2.5).

8.2.4. Hydrophilie der Substratoberfläche

Grundsätzlich weisen Elektrodenmaterialien für PEM-Brennstoffzellen einen stark hydrophoben Charakter auf, um die Kondensation von Wasser im Verteilungsfeld sowie im Inneren der Elektrode zu verhindern. Die Ansammlung von Flüssigkeit im Inneren der PEM-Brennstoffzelle führt zum Abriss der Gasversorgung und damit zur Unterbrechung der Reaktionen.

Im Gegensatz dazu arbeitet eine mikrobielle Brennstoffzelle anodenseitig in der Regel mit Medien auf wässriger Basis. Besonders in der Initialphase ist das Wachstumsverhalten der Biofilme von der Beschaffenheit der zur Verfügung stehenden Oberfläche abhängig. Im Idealfall wird das Elektrodenmaterial mit Nährstoff- und Mikroben-reichem Medium durchspült und Mikroorganismen siedeln an der Elektrodenoberfläche sowie in den Zwischenräumen des Gewebes. Eine gute Nährstoffversorgung vorausgesetzt, kann ein vollständiges Einwachsen in das Elektrodenmaterial erfolgen, wodurch der zur Verfügung stehende Raum komplett genutzt werden kann.

Durch die hydrophobe Oberflächen der verwendeten kommerziellen Elektrodenmaterialien wird das Durchströmen des Mediums durch die Elektrode erschwert. So siedeln sich Or-

ganismen zunächst auf der dem Verteilungsfeld zugewandten Seite der Elektrode an. Dies ermöglicht zwar einen guten Kontakt für die Leitung von Elektronen, jedoch werden die Diffusionswege für die Protonen hin zur Membran dadurch verlängert. Dies jedoch erhöht die Wahrscheinlichkeit von Rekombinationsreaktionen. Der entstehende molekulare Wasserstoff kann mit dem Nährstoffstrom aus der Zelle ausgetragen werden. Alternativ können diese Moleküle durch die Elektrode diffundieren und werden an den katalytisch aktiven Zentren erneut gespalten. Dies könnte die verbesserte Leistung Katalysator-haltiger Zellen gegenüber mikrobiellen Brennstoffzellen mit Platin-freien Anoden erklären. Da jedoch beide Materialien über hydrophobe Oberflächen verfügen, wird ein Einwachsen des Biofilms erschwert.

Bei Einsatz hydrophiler Elektrodenmaterialien zeigt sich ein anderes Bild. Die Leistungsdichten der untersuchten Zellen steigen bei allen verwendeten Nährmedien bereits kurze Zeit nach der Initialisierung stark an und verbleiben auf diesem Niveau. Der Nährstoffstrom durchdringt das hydrophile Material vollständig, Mikroorganismen siedeln sich im gesamten freien Volumen der Elektrode an. Aufgrund der geringeren Strömung auf der dem Verteilungsfeld gegenüber liegenden Seite werden sich Organismen bevorzugt im Bereich der Membranseite der Elektrode ansiedeln. Durch die unmittelbare Nähe zur Protonen-leitenden Membran steigt auch die Anzahl der Mehrphasenkontakte (vgl. Kap. 8.2.5) und damit die Wahrscheinlichkeit der Übertragung von Protonen und Elektronen.

8.2.5. Mehrphasenkontakte und Nährstoffverbrauch

Bei der kontinuierlichen Versorgung der mikrobiellen Brennstoffzelle mit Nährstoffen wird zwischen sequentiell und zirkularem Betriebsmodus unterschieden. Im sequentiellen Betrieb durchströmt das Medium die Brennstoffzelle nur einmal, d.h. im Medium verbleibende, nicht verbrauchte Nährstoffe werden entsorgt. Damit trägt nur ein kleiner Teil der Beladung zum eigentlichen Umsatz der mikrobiellen Brennstoffzelle bei. Der Vorteil liegt hier in der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, da die Ausgangskonzentration als konstant angenommen werden kann. Im zirkularen Betrieb wird das Medium aus einem Vorratsbehälter in die Brennstoffzelle und zurück transportiert. Dies hat zur Folge, dass zum einen die Nährstoffkonzentration stetig abnimmt und es zum anderen zu einer Anreicherung von Stoffwechselprodukten aber auch von abgestorbenen Zellen im Medium kommt. Zudem werden durch den zirkularen Betrieb Mikroorganismen mit dem Medienstrom aus der Brennstoffzelle in den Vorratsbehälter transportiert, was zu einem Anstieg planktonischer Population im Nährmedium führt. In beiden Fällen ist der Nährstoffumsatz durch zwei Mechanismen limitiert: Nicht vollständig entwickelte mikrobielle Aktivität und Verlust der Kontaktierung zwischen Membran und Elektrode.

Der Nährstoffumsatz in der mikrobiellen Brennstoffzelle lässt sich in drei Phasen unterteilen. Zu Beginn überwiegt der planktonische Anteil an Mikroorganismen. Zu diesem Zeitpunkt kann das Nährstoffangebot als unendlich angesehen werden, wobei dieses Überangebot nicht zwangsläufig zu einem beschleunigten Biofilmwachstum führt. Tatsächlich stellt die Zellteil-

lungsrates in dieser Phase den limitierenden Faktor dar, der Nährstoffumsatz folgt zu diesem Zeitpunkt einem sigmoidalen Verlauf, vergleichbar mit dem des bakteriellen Wachstums: Nach einer Anlauf- oder Latenzphase erfolgt ein exponentieller Anstieg im Zusammenhang mit der Ansiedlung erster Mikroorganismen auf der Oberfläche und in den Poren des Elektrodenmaterials und dem daraus resultierenden Biofilmwachstum. Bedingt durch die Bildung von Biofilm werden zunächst vermehrt Nährstoffe aus dem Medium entzogen und in der extrazellulären polymeren Substanz (EPS) eingelagert. Dies führt letztlich zu einer Sättigung und der Verlauf des Nährstoffumsatzes erreicht eine Stagnationsphase. Diese Phase ist abhängig von der Konzentration der Nährstoffe im Medium, d.h. der Nährstoffgehalt in der Matrix nähert sich dem des umgebenden Mediums immer mehr an, oder aber vom zur Verfügung stehenden Raum in der mikrobiellen Brennstoffzelle. Aufgrund der Art der limitierenden Faktoren spricht man hier auch von einem logistischen Wachstumsverlauf.

Im allgemeinen spielt für Stoffwechselprozesse unter anaeroben Bedingungen die räumliche Nähe zum finalen Elektronenakzeptor eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grund stellt der permanente Kontakt zum Elektrodenmaterial einen wesentlichen Faktor für die Mikroorganismen in einer mikrobiellen Brennstoffzelle dar. Die Protonenübertragung erfolgt in der Regel über die umgebende Matrix bzw. das Nährmedium an die Ionomer-Membran. Auch hier sind kurze Diffusionswege von Vorteil. Des Weiteren ist ein guter Kontakt zum Nährmedium die Voraussetzung für eine ausreichende Nährstoffversorgung sowie den Abtransport von Stoffwechselprodukten. Die Erzielung hoher Umsätze erfordert es also, dass Mikroben in der Brennstoffzelle simultan Kontakt haben zu Nährmedium, Elektrode und Membran. In Anlehnung an konventionelle Brennstoffzellen sollen diese als Dreiphasenflüssigkontakte (Liquid Triple Phase Boundaries, LTPB) bezeichnet werden. Die Anzahl solcher LTPB ist entscheidend für die Reaktionskinetik an der Anode und damit ausschlaggebend für die Effizienz der mikrobiellen Brennstoffzelle. Die Anzahl der Dreiphasenkontakte hängt bei konventionellen Brennstoffzellen in erster Linie von Morphologie und Verteilung der katalytisch aktiven Zentren ab. Das Analogon zu diesen Reaktionszentren stellen in mikrobiellen Brennstoffzellen die Bakterien im Biofilm dar. Deren Anzahl und Verteilung ist jedoch nicht konstant und hängt von oben genannten Faktoren ab. Ausgehend vom Betriebsmodus und der Art der Biofilmanzucht lassen sich vier Szenarien unterscheiden.

In-situ Bewuchs

Sequenzieller Betrieb Hier liegt die Anode zu Beginn des Brennstoffzellenbetriebs unbewachsen vor und wird von Nährmedium umspült. Es besteht ein guter Kontakt zwischen Flüssigphase, Elektrode und Ionomermembran. Die dem Medium zugegebenen planktonischen Mikroorganismen treiben im Stoffstrom durch den Anodenraum der Brennstoffzelle. Dabei wirkt das Kohlenstoffgewebe der Elektrode wie ein Querstromfilter, an dem Mikroben entlang gespült werden, wobei es lokal zu kurzzeitigen Kontakten oder aber zu Adhäsion und ersten Ansiedlungen kommt. In beiden Fällen ist der Kontakt zwischen den Mikroorganismen

und Elektrode-Elektrolyt-Verbund regellos, die Anzahl an LTPB daher gering. Diese steigt erst mit der Bildung von Mikrokolonien an der zur Membran gewandten Seite der Elektrodenoberfläche. Die Ausbreitung dieser Kolonien erfolgt strömungsabhängig und breitet sich nach allen Seiten aus, bis ein geschlossener Biofilm vorliegt. Das exponentielle Wachstum spiegelt sich in diesem Stadium auch in der Anzahl der LTPB wider. Das begrenzte Platzangebot im Anodenraum der Brennstoffzelle ermöglicht dem Biofilm kein weiteres Anwachsen in der Fläche. Stattdessen beginnt dieser, den Raum zwischen Elektrode und Membran zu füllen, welche dadurch wiederum weiter auseinander gedrückt werden, was zu einer Verringerung der LTPB führt. Zusätzlich werden durch das Dickenwachstum des Biofilms der innere Widerstand der mikrobiellen Brennstoffzelle erhöht und die Leitungspfade verlängert.

Währenddessen steigt der Nährstoffverbrauch aufgrund der Erzeugung zusätzlicher Biomasse weiter an. Dies hat zur Folge, dass neben dem Dickenwachstum des Biofilms auch Poren und Maschen des Elektrodenmaterials aufgefüllt werden. Die Diffusion von Nährstoffen durch die Elektrode wird dadurch gehindert, die Steigung des Nährstoffumsatzes flacht zunehmend ab. Parallel dazu bildet sich erster Biofilm auf der Seite des Verteilungsfeldes, bzw. bevorzugt in dessen Kanälen. Der Biofilm auf der Membranseite erfährt unterdessen einen Nährstoffmangel. Dies führt dazu, dass in der Matrix des Biofilms gespeicherte Nährstoffe abgebaut werden. Lässt sich der Nahrungsbedarf durch die im Biofilm gespeicherten Reserven nicht mehr decken, folgt eine Reduzierung der Mikrobenpopulation. Durch den Abbau des Biofilms reduziert sich zunächst dessen Dicke, die Leitungspfade werden verkürzt und die Wahrscheinlichkeit von Dreiphasenkontakten erhöht sich. Allerdings führt das zusätzliche Raumangebot wiederum zu einer Wachstumsphase des Biofilms, wodurch die Anzahl der LTPB nach einiger Zeit abermals leicht einbricht. Dieser Vorgang wiederholt sich gleichmäßig mit abklingender Amplitude bis sich ein Gleichgewicht zwischen Auf- und Abbau des Biofilms einstellt. Der Nährstoffverbrauch erreicht dabei ein Plateau, da aufgrund des geringen Platzangebotes kein weiteres Wachstum möglich ist, bzw. die Nährstoffkonzentration im Biofilm der im Medium entspricht.

Zirkulärer Betrieb Die prinzipiellen Vorgänge gleichen jenen des sequentiellen Betriebs. Doch im Gegensatz dazu sinkt die Konzentration an Nährstoffen im Medium mit der Zeit und es kommt zur Anreicherung von mitunter toxischen Stoffwechselprodukten im Medium. Des Weiteren findet der Nährstoffverbrauch nicht nur innerhalb der mikrobiellen Brennstoffzelle statt. Bedingt durch die Tatsache, dass permanent Mikroorganismen und Biofilmfetzen aus der Brennstoffzelle ausgetragen werden, bilden sich im Vorratsbehälter planktonische Kolonien. Diese tragen zu einer Erhöhung des Nährstoffverbrauchs bei, welcher dadurch schneller ansteigt. Zugleich wandern die planktonischen Mikroorganismen mit dem Medium kontinuierlich durch die Brennstoffzelle, welche dadurch mit frischer Biomasse versorgt wird. Bildung und Wachstum des Biofilms werden dadurch beschleunigt. Für die Ausbildung von LTPB spielt dies eine entscheidende Rolle. Analog dem sequentiellen Betrieb steigt deren Anzahl

bereits nach kurzer Zeit sehr stark an und wird lediglich vom Dickenwachstum des Biofilms unterbrochen. Auch hier wird das Wachstum von der Nährstoffdiffusion durch den Biofilm bestimmt. Durch den zusätzlichen Verbrauch außerhalb der mikrobiellen Brennstoffzelle sinkt die Nährstoffkonzentration im Medium immer weiter ab, wodurch der die Diffusion antreibende Gradient stetig kleiner wird. So kommt es auch hier zu einer erneuten Zunahme der LTPB-Anzahl durch den Abbau von Biofilm infolge von Nährstoffmangel und dem daraus resultierenden Absterben der Mikroorganismen. Allerdings führt der zunehmende Mangel an Nährstoffen zur Limitierung des Mikrowachstums, was die Bildung von LTPB nachhaltig beeinflusst. Daher wird hier, ähnlich dem Verhalten im sequentiellen Betrieb, ein abklingender oszillierender Verlauf angenommen, wenn auch mit einer negativen Steigung. Bedingt durch die erhöhte Mortalität aufgrund toxischer Anteile im Medium kommt es zu einem Rückgang der Population sowohl im Medium als auch in der Brennstoffzelle. Mit hoher Wahrscheinlichkeit setzt dieser Trend bereits ein, bevor der Nährstoff im Medium vollständig verbraucht ist.

Ex-situ Bewuchs

Die Anzucht im Bioreaktor führt dazu, dass die Elektrode zu Beginn der Brennstoffzellenbetriebs vollständig mit Biofilm bewachsen ist. Dies gilt nicht nur für die Oberflächen, sondern in besonderem Maße für die Zwischenräume und Maschen des Kohlenstoffgewebes. Es ist davon auszugehen, dass die Anzahl an Mikroben-Elektroden-Kontakten in diesem gut entwickelten Biofilm hoch sein wird. Allerdings bildet der Biofilmbewuchs zu beiden Seiten der Elektrode jeweils eine dicke Zwischenschicht zum Verteilungsfeld einerseits und der Membran andererseits und stellt damit eine Barriere sowohl für die Protonenleitung als auch für die Nährstoffdiffusion dar. Daher ist sowohl die Anzahl der Dreiphasenkontakte gering als auch die Menge umgesetzten Nährstoffes. Letzteres hängt von der Fähigkeit des Biofilms ab, weitere Nährstoffe entlang eines Konzentrationsgradienten aufzunehmen. Der Biofilm kann als ausgereift angesehen werden und hat, bedingt durch das Angebot im Anzuchtreaktor, einen hohen Vorrat an Nährstoffen in der Matrix gespeichert. In diesem Zustand kann der Biofilm ohne äußere Versorgung über einen längeren Zeitraum unabhängig existieren. Da im Gegensatz zum Reaktor die Versorgung in der Brennstoffzelle über das Verteilungsfeld und damit lediglich über eine Seite erfolgt, bedeutet dies für den Biofilm auf der Membranseite der Elektrode verlängerte Diffusionswege und damit zunächst den Beginn einer Stagnationsperiode. Diese geht einher mit einer Adaption des Konsortiums an die Bedingungen in der mikrobiellen Brennstoffzelle. Konnten diese im Anzuchtreaktor noch als ubiquitär angesehen werden, stehen die Mikroorganismen im Inneren der Brennstoffzelle unter einem elektrochemischen Selektionsdruck. Beide Aspekte führen zunächst zu einer Verringerung der Population und damit auch zu einem Schrumpfen des Biofilms. Dadurch verringert sich der Abstand zwischen Elektrode und Membran; die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Dreiphasenkontakten wird erhöht.

8. Diskussion

Während auf der Membranseite in erster Linie elektrochemische Limitierungen vorherrschen, sind die Bedingungen auf der dem Verteilungsfeld zugewandten Seite der Elektrode mechanischer Natur. Es ist davon auszugehen, dass der dort gewachsene Biofilm bereits beim Einbau in die Brennstoffzelle mechanischen Druck- und Scherbelastungen durch die Kanäle des Verteilungsfeldes ausgesetzt ist, was zu einer Kompression des Biofilms führt. Zusätzlich tritt durch das Nährmedium eine Scherströmung auf, die das Austragen von Biofilmfetzen aus der Brennstoffzelle begünstigt. Dieser Vorgang spült große Teile der Elektrode frei und begünstigt die Diffusion von Nährmedium an den Biofilm auf der Membranseite.

Sequentieller Betrieb Im Anschluss an diese Adaptionsvorgänge steigt der Nährstoffverbrauch stark an. Das exponentielle Wachstum der adaptierten Mikroorganismen auf der Membranseite resultiert in einer höheren Biofilmdicke und somit in einem Rückgang der LTPB. Die höhere Dicke des Biofilms wiederum bedingt eine Limitierung der Nährstoffdiffusion, weshalb es an der Membranseite der Elektrode zum Absterben der Mikroorganismen kommt. Das Resultat ist eine über die Betriebszeit oszillierende Anzahl an LTPB mit steigender Tendenz. Auch hier ist der Nährstoffverbrauch lediglich durch Raum- oder Diffusionslimitierung begrenzt.

Zirkulärer Betrieb Im Unterschied zum sequentiellen Betrieb kommt es hier zu einem kontinuierlichen Absinken des Nährstoffverbrauchs. Zusätzlich werden durch Scherbelastung abgetrennte Biofilmanteile aus der mikrobiellen Brennstoffzelle ausgetragen und im Nährmedium dispergiert. Es kommt zur Bildung planktonischer Kulturen, die den Nährstoffverbrauch weiter ansteigen lassen. Gleichzeitig steigt auch die Konzentration toxischer Stoffwechselprodukte, welche das Wachstumsverhalten der Mikroben in der Brennstoffzelle negativ beeinflusst und zur Schrumpfung des Biofilms führt. Diese geht einher mit der Ausbildung weiterer Dreiphasenkontakte, jedoch ist davon auszugehen, dass deren Anzahl, bedingt durch die Intoxikation des Mediums, mit steigender Mortalität der Mikroorganismen abnimmt. Der Nährstoffverbrauch sinkt infolge dessen ab.

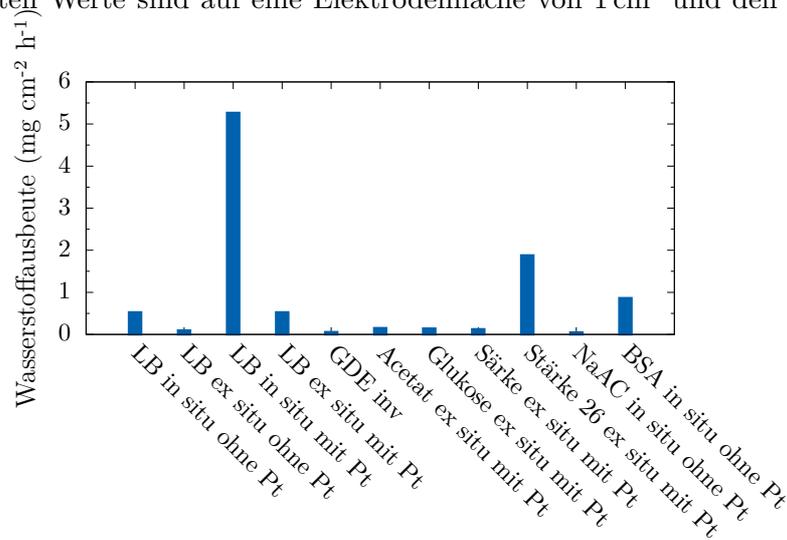
8.3. Bilanzierung der Wasserstoffausbeute

8.3.1. Vergleich der untersuchten Systeme

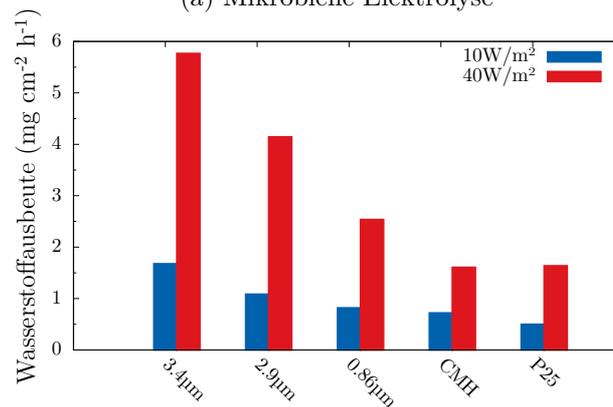
Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Systeme zur Wasserstoffherstellung untersucht. Die Wasserstoffausbeuten wurden indirekt bestimmt nach Gl. (5.34) (s. Kap. 5.5) und sind in Abb. 8.12 grafisch dargestellt. Wie bereits erwähnt erfolgte die Bestimmung der Wasserstoffumsätze über die Annahme, dass pro gemessenem negativen Ladungsträger ein positiver Ladungsträger von der Anoden- zur Kathodenseite wandert. Da für die Elektrolyse lediglich diejenigen Protonen von Bedeutung sind, die auch tatsächlich an der Anode ankommen,

werden Rekombinationseffekte bzw. die Formierung von molekularem Wasserstoff auf der Anodenseite vernachlässigt.

Die ermittelten Werte sind auf eine Elektrodenfläche von 1 cm^2 und den Zeitraum von 1 h



(a) Mikrobielle Elektrolyse



(b) Photoelektrolyse

Abb. 8.12.: Wasserstoffausbeuten der untersuchten Systeme.

normiert. Es zeigt sich, dass die beiden Prozesse trotz ihren unterschiedlichen Natur und technischen Voraussetzung miteinander vergleichbar sind. Die richtige Konfiguration vorausgesetzt, liegen die Ausbeuten auf etwa dem gleichen Niveau liegen. So erreichen sowohl die granularen TiO_2 -Schichten als auch die mikrobiellen Brennstoffzellen im Betrieb mit nährstoffreichem künstlichen Abwasser (Bovinen Serum Albumin) Werte von ca. $1 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, während die tubularen TiO_2 -Filme mit hohen Schichtdicken Werte von fast $6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ erreichen können. Setzt man dies in Relation zur eingestrahnten Leistung, so entspricht dies einem Wirkungsgrad von 0,5 % bezogen auf den Brennwert von Wasserstoff.

8. Diskussion

Berücksichtigt man die vom Absorptionskoeffizienten abhängige absorbierbare Leistung des solaren Spektrums (z.B. $24,3 \text{ W/m}^2$, vgl. Tab. 8.5), so ermöglichen diese Schichten die Herstellung von etwa $3,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ Wasserstoff. Auf ähnlichem Niveau bewegen sich auch die mikrobiellen Brennstoffzellen mit in-situ gewachsenem Biofilm und Platin-unterstützter Anodenreaktion.

8.4. Vergleich mit konventionellen Prozessen

8.4.1. Wasserelektrolyse

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die elektrolytische Wasserstofferzeugung in der derzeitigen Stromwirtschaft keine Rolle spielt. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass Strom zum großen Teil aus fossilen oder nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wird, und für diese Edukte geeignetere Prozesse der H_2 -Produktion zur Verfügung stehen. Geht man jedoch von regenerativer Energieerzeugung aus Wasser- bzw. Windkraft oder aber Sonnenenergie aus, so zeichnet sich ein anderes Bild. Die zur elektrolytischen Spaltung von Wasser notwendige elektrische Energie könnte also in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Bei den Wirkungsgraden derzeitiger Anlagen von etwa 75 % werden zur Herstellung von 1 kg Wasserstoff 45 kWh bzw. 162 MJ an elektrischer Energie benötigt. Bei der Betrachtung photokatalytischer bzw. photoelektrolytischer Prozesse liegt der Vergleich zur Photovoltaik als Prozess zur Gewinnung von elektrischem Strom für die Wasserelektrolyse am nächsten.

Wie bereits in Kap. 5.2 erläutert, liegen die derzeitig erreichbaren Wirkungsgrade von PV-Zellen bei etwa 20 % (monokristallines Silizium). Legt man das in Abb. 5.2 dargestellte Spektrum zugrunde, so ergibt sich ein Wert von 180 W/m^2 an elektrischer Energie, die technisch genutzt werden kann.

$$\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{Elektrolyse}} \cdot \eta_{\text{PV}} \quad (8.5)$$

$$= 0,74 \cdot 0,2 \quad (8.6)$$

$$= 0,148 \quad (8.7)$$

Damit ergibt sich ein Wirkungsgrad von ca. 15 %. Das bedeutet, dass bei serieller Schaltung von Photovoltaik und Wasserelektrolyse unter Vernachlässigung von Leitungsverlusten $0,0135 \text{ W/cm}^2$ PV-Fläche der eingestrahnten Sonnenenergie in Wasserstoff gespeichert werden können. Über einen Zeitraum von 1 h ergibt sich ein Wert von $48,6 \text{ J cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Bei einem mittleren Brennwert von Wasserstoff $141,8 \text{ kJ/g}$ entspricht dieser Wert $0,34 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

9. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit zwei Prozessen der Wasserstoffgewinnung, die zwar weitab der großtechnischen Anwendung liegen, unter geeigneten Bedingungen jedoch das Potential besitzen, einen Beitrag zur Wasserstoffwirtschaft zu leisten.

Photoelektrolytische Wasserspaltung

Photokatalytisch aktive Schichten wurden zum einen über anodische Oxidation von Titanoberflächen hergestellt, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Synthese tubularer TiO_2 -Schichten basierend auf sog. Titandioxid-Nanoröhren gelegt wurde. Die Erzeugung solcher Strukturen gelang unter Einsatz fluorhaltiger Elektrolyte. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Morphologie der TiO_2 -Nanoröhren stark von der verwendeten Fluorquelle abhängt, während Länge und Durchmesser bzw. Wandstärke in erster Linie mit der Anodisierungszeit bzw. -spannung korrelieren. Durch Parameterstudien konnten entscheidende Prozessparameter identifiziert sowie durch die wiederholte Herstellung definierter Schichtmorphologien verifiziert werden.

Zum anderen wurden granulare TiO_2 -Schichten im Siebdruckverfahren hergestellt, wobei als Ausgangsmaterial sowohl kommerziell erhältliches Titandioxid (Evonik P25) Verwendung fand, als auch ein experimentelles Material aus einem am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung entwickelten Syntheseprozess. Es konnte gezeigt werden, dass letzteres gegenüber dem in der Literatur als Quasi-Standard dienendem kommerziellen Produkt unter gleichen Verarbeitungs- und Prozessbedingungen eine höhere Photoaktivität aufweist.

Zur Charakterisierung dieser Schichten wurden insbesondere Rasterelektronenmikroskopie zur Analyse von Schichtdicke und Morphologie, sowie Röntgendiffraktometrie zur Bestimmung amorpher und kristalliner Phasen als Funktion der Wärmebehandlung der TiO_2 -Schichten eingesetzt. UV-Vis-Spektroskopie diente zur Messung von Absorption und Reflexion der erzeugten TiO_2 -Schichten. Die genaue Kenntnis der Absorptionseigenschaften der synthetisierten Schichten ermöglichte die Bildung eines Modells, durch welches eine Korrelation der photoelektrolytischen Aktivität und damit der Wasserstofferzeugung mit der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten monochromatischen Lichtquelle ermöglichte. So konnte gezeigt werden, dass für die untersuchten TiO_2 -Schichten ein quasi-linearer Zusammenhang zwischen der Intensität des eingestrahlteten Lichtes im Bereich von 10 W/m^2 und 40 W/m^2 und

9. Zusammenfassung

der erreichbaren Wasserstoffausbeute besteht. Die Erkenntnisse aus letztgenannter Methode dienten zudem zur Validierung der photoelektrochemischen Eigenschaften und bildeten die Basis für eine Modellierung der Absorptionsfähigkeit und des Wirkungsgrades solcher Schichten unter natürlicher Beleuchtung. Zwar liegt der Wirkungsgrad der Photokonversion bei den untersuchten Schichten unter dem kommerzieller Solarzellen, was vor allem auf die deutlich verbesserte Ausnutzung des solaren Spektrums durch Silizium-basierte Photovoltaik zurückzuführen ist. Die Notwendigkeit der Umwandlung und Speicherung in chemische Energie entfällt jedoch durch die Möglichkeit, Wasserstoff direkt zu produzieren.

Mikrobielle Elektrolyse

Die Wasserstoffgewinnung mittels mikrobieller Elektrolyse stellt einen praktischen Ansatz der Erzeugung von Energie aus organischen Reststoffen dar. Im Gegensatz zum derzeitigen Stand der Technik wurde für die Untersuchung der mikrobiellen Elektrolyse ein Aufbau analog einer kommerziellen PEM-Brennstoffzelle mit Platin-haltigem Elektrodenmaterial verwendet. Der kompakte Aufbau der PEM-Brennstoffzelle schränkte den Reaktionsraum und damit das zum Aufwachsen von Biofilmen zur Verfügung stehende Volumen stark ein, erhöhte jedoch zugleich die Raum-Zeit-Ausbeute. Anders als bisher angenommen wirkt sich die Anwesenheit von Platin nicht zwangsläufig negativ auf das Wachstum von Mikroorganismen aus. So konnte gezeigt werden, dass die bioelektrochemische Aktivität in mikrobiellen Brennstoffzellen mit Platin als anodenseitigem Katalysator der Aktivität in Platin-freien Zellen ebenbürtig, bei längerem Zellbetrieb sogar überlegen ist. Der Einsatz Platin-freien hydrophilen Elektrodenmaterials zeigte im Vergleich zu konventionellen Gasdiffusionsschichten eine deutliche Verbesserung der elektrochemischen Ausbeute. Ursache hierfür ist eine verbesserte Durchströmung der Elektrode mit Nährmedium und dadurch verbesserte Ausbildung von Dreiphasenkontakten zwischen Mikroorganismen, Elektrode und Ionermembran. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde ein Modell entwickelt, welches die Ausbildung eben jener Kontakte ausgehend von den jeweiligen Initialbedingungen beschreibt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ubiquitäre Kompostbakterien für die Züchtung von Biofilmen auf Elektrodenoberflächen verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass bereits während der Initialphase eines Adaption des Biofilms für bioelektrochemische Anwendungen stattfindet. So zeigen Filme, die ex situ in einem Bioreaktor gezüchtet wurden, eine hohe Vitalität, können nach dem Einbau in eine mikrobielle Brennstoffzelle aber nur sehr langsam an die neue Umgebung adaptiert werden. Dagegen erscheinen Biofilme, die bereits im Inneren der Zelle angesiedelt werden, kompakter im Aufbau, bedingt durch den zur Verfügung stehenden Anodenraum. Bedingt durch die Tatsache, dass bereits während der Initialphase des Biofilmwachstums den Mikroben Elektronen entzogen werden, entsteht ein elektrochemische Selektionsdruck. Dieser führt dazu, dass sich jene Mikroorganismen durchsetzen, die unter diesen Bedingungen noch reproduktionsfähig sind. Zusammensetzung und Konzentration des Nähr-

mediums zeigen einen signifikanten Einfluss auf die elektrochemischen Reaktionen innerhalb der mikrobiellen Brennstoffzelle und damit auf die abzugreifenden Ströme und Spannungen. Zwar ist dies für die kontinuierliche Produktion von Wasserstoff von Nachteil, eignet sich aber sehr gut zur Validierung von organischen Stoffströmen. Die Laser-Raster-Mikroskopie diente der Untersuchung von Vitalität, Zusammensetzung und vor allem Dicke der auf den Elektrodenmaterialien gewachsenen Biofilme. Durch die Wahl von Wasserstoff als Energieäquivalent war es möglich, die beiden Prozesse trotz ihrer unterschiedlichen technischen Voraussetzungen vergleichbar zu machen.

Eine genaue Bilanzierung der Wirkungsgrade der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten mikrobiellen Brennstoffzellen erwies sich als schwierig. Zwar ließ sich ein Zusammenhang zwischen der Nährstoffzusammensetzung bzw. -konzentration und der bioelektrochemischen Ausbeute nachweisen. Um quantitative Aussagen treffen zu können, ist jedoch eine systematische Untersuchung der Zusammensetzung von Edukt- und Produktströmen notwendig.

Summary

The objective of this work was the investigation of two processes suitable for hydrogen production. Even though those processes are still far from industrial application they yet show a high potential to contribute to hydrogen systems.

Photoelectrolytic water splitting

Photo catalytically active films were prepared via anodic oxidation of titanium surfaces, with the formation of tubular films based on titania nanotubes has been of special interest. The production of those structures could be achieved by the application of fluorine containing electrolytes. It could be shown that the morphology of TiO_2 nano tubes strongly depends on the type of fluorine source, while tube length is related to anodisation time. Diameter and wall thickness of the nano tubes correlate with the applied potential for anodisation. Crucial process parameters could be identified and have been verified by repeated production of well defined film morphologies.

Granular TiO_2 films have been prepared by screen printing of titania containing pastes. Those pastes were based on commercially available titania powder (Aeroxide P25, Evonik) as well as on an experimental material derived from a process developed at the chair of materials processing. It could be shown that the latter has a better photocatalytic activity compared to the commercial product which is widely used as a reference in literature.

For characterization of the produced films scanning electron microscopy was used to analyze film thickness and morphology. Determination of amorphous and crystalline phases as a function of heat treatment and sintering was achieved via X-ray diffraction. Ultraviolet–visible spectroscopy was used for measuring absorption and reflection behavior of the synthesized TiO_2 films. The knowledge of the absorption properties enabled the modeling to correlate the photo electrolytical activity and thereby the generation of hydrogen with the monochromatic light source used within this work. It could be shown that for the TiO_2 films investigated within this study the intensity of irradiated light in the range of 10 to 40 W/m^2 correlates almost linear to the achievable hydrogen yield. This knowledge was used for validation of photo electrochemical properties and formed the base for modeling the absorption ability as well as the yield of those films under natural irradiation. The photoconversion efficiencies of the films investigated within this work are much lower compared to those of commercial solar

cells, which in the first place is due to a much better utilization of the solar spectrum by silicon based photovoltaics. Nevertheless, the application of photo electrolysis for hydrogen production could make conversion of electrical to chemical energy unnecessary.

Microbial electrolysis

The production of hydrogen via microbial electrolysis is a promising application to produce energy out of organic residues. In contrast to the state of the art a setup comparable to commercial PEM fuel cells was used for investigation of microbial electrolysis. Hence, limiting the reaction room and the space available for biofilm growing, this could increase the space-time-yield. Despite the assumption the presence of platinum does not necessarily harm the growing of micro organisms. It could be shown that the bio electrochemical activity in microbial fuel cells is equal to platinum free cells. In long term operation those cells perform much better compared to platinum free ones. The use of platinum free hydrophilic electrode material showed an improvement of electrochemical yield compared to conventional hydrophobic gas diffusion layers. The reason is a improved flow of nutrient through the electrode promoting the formation of triple phase boundaries between microbes, electrode and the proton conductive membrane. On this finding a model describing the formation of those contacts based on the particular initial conditions was developed. Ubiquitous compost bacteria were used within this work for growing of biofilms on electrode materials. It could be shown that the suitability of micro organisms for bio electrochemical applications is already required in the initial phase of growing. While biofilms grown ex situ in a bio reactor show high thickness and vitality, they can heavily be adopted to the new conditions when assembled to a microbial fuel cell. In contrast biofilms grown inside the mikrobial fuel cell appear much more compact due to the limited space available. Within the fuel cell electrons are constantly withdrawn from the anode already performing a selection pressure during the initial phase of biofilm formation. This again leads to consortium of micro organisms capable of reproduction even under those conditions.

Composition and concentration of nutrient have a significant effect on the electrochemical reactions inside the microbial fuel cell and therefor on the electrical yield. While this appears to be a great disadvantage for hydrogen production it is quite suitable for the characterization of organic mass flows.

By choosing hydrogen as an energy equivalent both system could be made comparable despite their different nature.

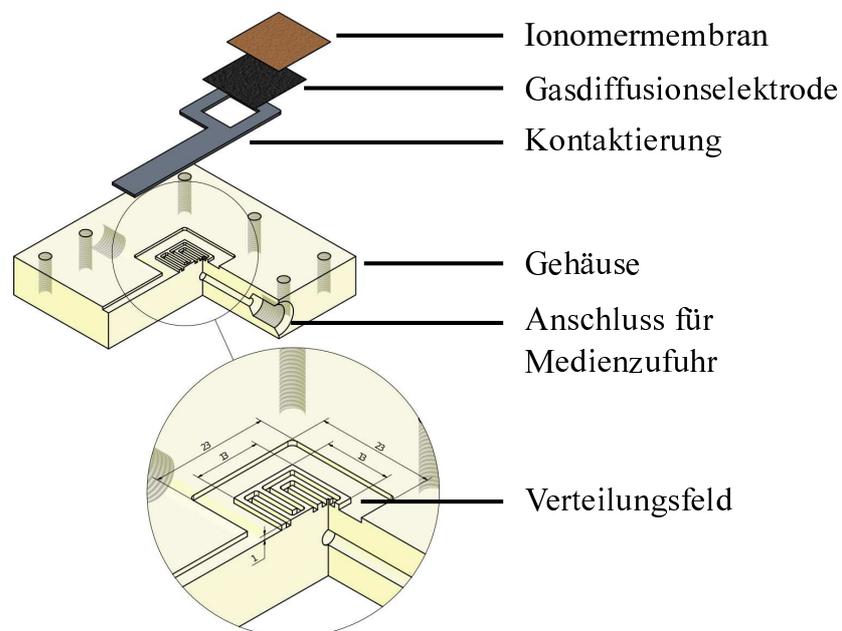
A balance of yield was difficult to perform within this work. Although a correlation between nutrient composition and concentration and the electrochemical yield could be shown. In order to achieve quantitative results a more systematic investigation of educt and product mass flows would be necessary.

A. Anhang

Aufbau der Messzellen

Mikrobielle Brennstoffzelle

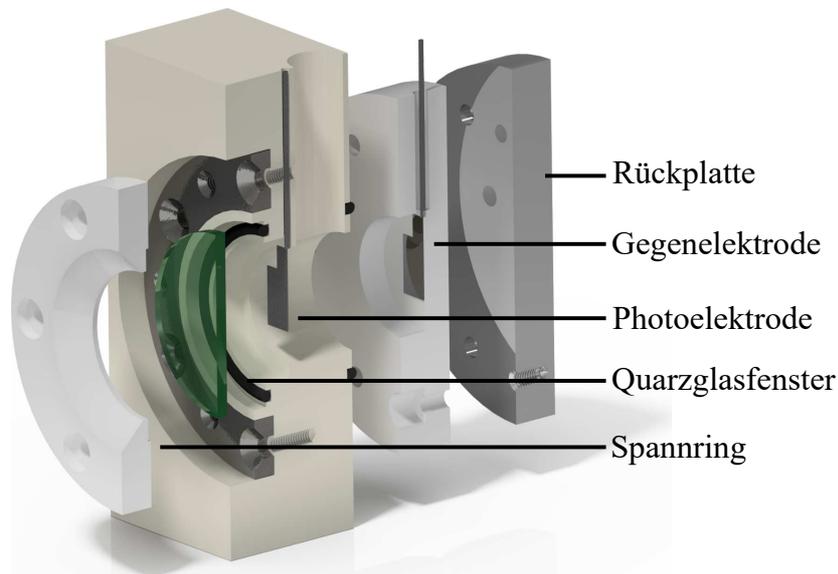
Schema und Bemaßung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten mikrobiellen Brennstoffzelle. Die Zeichnung stellt die Anodenseite der Zelle dar, die Kathode ist analog aufgebaut.



Das Gehäuse der Messzelle besteht aus zwei baugleichen Platten aus Polycarbonat. Die Außenmaße der Platten betragen 100x100x20 mm. Das Verteilungsfeld hat eine Grundfläche von 169 mm², der Kanal hat eine Länge von 71,4 mm², Breite und Tiefe des Kanals betragen jeweils 1 mm. Die Kontaktierung besteht aus Graphit und hat eine Dicke von 0,5 mm. Das Leervolumen beträgt beidseitig jeweils 181,6 mm². Das Gesamtvolumen der Zelle beträgt 253 mm².

Photoelektrolysezelle

Schema der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Photo-Elektrochemische Zelle (PECC-1, Zahner elektrik). Der Aufbau wurde modifiziert und an die Anforderungen photoelektrolytischer Analysen angepasst.



Das Grundmaterial der Zelle ist PTFE, Rückplatte und Verschraubungen sind aus Edelstahl. Das Gesamtvolumen der Zelle beträgt 10 ml. Anoden- und Kathodenraum sind durch eine Glasfritte getrennt. Zur Beleuchtungsquelle wird die Messzelle durch ein Quarzglasfenster abgeschlossen. Dieses hat einen Durchmesser von 20 mm und eine Dicke von 3 mm. Der Abstand zwischen Quarzglasfenster und Photoelektrode beträgt 10 mm. Die Zelle wird über einen Spannring an der Vorderseite und eine Rückplatte fest verschraubt. Die Kontaktierung der Elektroden erfolgt über Platindrähte.

Medien

Tab. A.1.: LB-based media

LB medium Trypton Hefeextrakt NaCl	LB medium powder: Roth,#X964.1 10 5 5
LB medium 1x	[NaCl] _{end} = 170 mM, Dissolve 20 g powder (LB medium powder, Roth #X964.1) in 1 L {MilliQ®} water. Immediately, sterilize by autoclaving for 20min. at 15 psi on liquid cycle.
LB medium 5x	Dissolve 20g powder (LB medium powder, Roth #X964.1) in 500 mL {MilliQ®} water. Immediately, sterilize by autoclaving for 20min. at 15 psi on liquid cycle.

Tab. A.2.: PPU-Synthetic Sewage

Component	Amount (g)
Na ₂ HPO ₄	0,143
Urea	0,2
NaOH	0,05
Citric acid	0,1
Saccharose	0,5
	Add 1 l Millipore-H ₂ O, pH 7,0, Sterilise via autoclaving, then add (sterile) 1 ml Trace Mineral solution (s. Tab. A.3) and 1 ml Trace Vitamin solution (s. Tab. A.4)

Tab. A.3.: Trace Mineral solution (1000x)
Based on Balch et al. 1979[145]

Component	Amount (mg)
MgSO ₄ x 7 H ₂ O	3000
MnCl	290
NaCl	1000
FeSO ₄ x 7 H ₂ O	100
CoCl ₂ x 6 H ₂ O	180
CaCl ₂ x 6 H ₂ O	150
ZnSO ₄ x 7 H ₂ O	180
CuSO ₄	6,4
AlK(SO ₄) ₂ x 12 H ₂ O	10
Boric acid (H ₃ BO ₃)	10
Na ₂ MoO ₄ x 2 H ₂ O	17,5
NiCl ₂ x 1 H ₂ O	11,5
Sterilize via filtration (0,2 µm filter).	

Tab. A.4.: Trace Vitamin solution (1000x)

Component	Amount (mg)
Biotin (B7)	25
Pyridoxinhydrochloride (B6)	125
Thiaminhydrochloride (B1)	62,5
Riboflavin (B2)	62,5
Nicotinic acid (B3)	62,5
DL-Calcium Pentothenate (B5)	62,5
Vitamin B12	1,25
4-Aminobenzoic acid (H1)	62,5
Lipoic acid	62,5
Add 250 ml Millipore-H ₂ O Sterilize via filtration (0,2 µm filter)	

Geräteliste

UV-Vis-Spektrometer	Avantes	AvaSpec-2048-2
Vakuumsputter-Anlage	Balzers Union	SCD 004
Sonodrode	Branson Digital	W450 D
Röhrenofen	Carbolite	HST 12/400
Gleichspannungsquelle	Elektroautomatik	EA-PS9300-25,
Siebdruckgerät	Fleischle	
Rasterelektronenmikroskop	Jeol	JSM-840A
Feinwaage	Kern	870
Physisorption	Micromeritics	ASAP 2010
Quecksilber-Intrusion	Micromeritics	AutoPore III
Simultane Thermische Analyse	Netzsch	STA 449C
Röntgendiffraktometer	Philips	X'Pert-MPD XRA 465
Elektrochemische Arbeitsstation	Zahner elektrik	IM6e
Photo-Elektrochemische Zelle	Zahner elektrik	PECC-1
Photo-Spektroskopie	Zahner elektrik	CIMPS
Laser-Scanning-Mikroskop	Zeiss	LSM 510
Feldemission-Rasterelektronenmikroskop	Zeiss	VP150

Abkürzungsverzeichnis

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BSA	Bovines Serum Albumin
CE	Gegenelektrode (Counter Electrode)
CMH	Colloidale Microwave Hydrolysis
EDX	energie-disperse Elementanalyse der charakteristischen Röntgenstrahlen
GDE	Gas-Diffusions-Elektrode (Platin beschichtet)
GDL	Gas-Diffusions-Schicht
LSM	Laser-Scanning-Mikroskop
MEA	Membran-Elektroden-Anordnung
MFC	Mikrobielle Brennstoffzelle (Microbial Fuel Cell)
N117	Nafion 117-Membran
NaAC	Natriumacetat
PEC	Photoelektrochemische Zelle
PEM	Polymerelektrolyt-Membran
PFSA	Perfluorierte Sulfonsäure
PTFE	Polytetrafluoroethylen
PV	Photovoltaik
RE	Bezugselektrode (Reference Electrode)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCE	Standard-Calomel-Elektrode
TGA	thermogravimetrische Analyse
WE	Arbeitslektrode
XRD	Röntgen-Diffraktometrie

Symbolverzeichnis

Großbuchstaben

A	(aktive) Fläche		m^2
E	Potential		V
D	Innendurchmesser Einzelröhre		m
U	Spannung		V
E_g	Bandlücke		eV
F	Faraday-Konstante	$9,648 \cdot 10^4$	A s mol^{-1}
G	Gibbssche Enthalpie		J/molK
G	Geometrischer Rauheitsgrad		-
G_{eh} H	Entalpie		J/molK
I	Strom		A
K	spektraler Absorptionskoeffizient		-
N_A	Avogadro-Konstante	$6,022 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
S	spektraler Streukoeffizient		-
T	Temperatur		K
U	Energiedichte		$\text{W m}^{-2}\text{nm}^{-1}$
V	Volumen		m^3
I	Intensität		W/m^2
R	allg. Gaskonstante	8,314	J/molK
R_∞	Remissionsvermögen		-
E°	reversible Zellspannung		V
S	Entropie		J/K
Q	Ladung		C
W	Wandstärke Einzelröhre		m

Kleinbuchstaben

c	Lichtgeschwindigkeit	299 792 458	m/s
c_x	Konzentration an Biomasse		g/l
d	Dicke		m
e	Elementarladung	$1,602 \cdot 10^{-19}$	eV
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34}$	Js
j	Stromdichte		A/m ²
m	Masse		kg
n	Stoffmenge		mol
p	Partialdruck		bar
t	Zeit		s

Griechische Buchstaben

α	Absorptionskoeffizient	-
ΔG	Gibbsche Enthalpieänderung	J/mol
ΔH	Enthalpieänderung	J/mol
η	Wirkungsgrad	-
η_{th}	Thermodynamischer Wirkungsgrad	-
λ	Wellenlänge	nm
ν	Frequenz	Hz
μ	Wachstumsrate	h ⁻¹
ρ	Dichte	g/cm ³
ω	Kreisfrequenz	s ⁻¹
Ω	Raumwinkel	sr

Abbildungsverzeichnis

3.1. Schematische Darstellung einer photoelektrochemischen Zelle (links), Energie- diagramm der photoelektrolytischen Wasserspaltung (rechts).	11
3.2. Bandlückenenergien einiger Halbleitermaterialien	12
3.3. Kristallstrukturen des Titandioxids	13
3.4. Bandstrukturdiagramme	14
3.5. Remissionsspektren von Anatas und Ruti	15
3.6. Ladungsträgerdynamik eines Halbleiters unter Bestrahlung	17
3.7. Schematische Darstellung der bei der anodischen Oxidation von Titan ablauf- enden Prozesse	22
3.8. Charakteristische Stromtransienten für die anodische Oxidation in saurem Elektrolyten. Die schwarze Kurve entspricht dem Verlauf der Oxidation in einem fluoridfreien Elektrolyten, die rote Kurve der in einem fluoridhaliten Elektolyten. [70]	22
3.9. Schematisches Darstellung der Ausbildung von Nanoröhren	23
3.10. Schematische Darstellung einer idealen tubularen TiO_2 -Oberfläche zur Bestim- mung des Rauheitsgrades	25
3.11. Rauheitswerte und korrelierende Wirkungsgrade der Photokonversion	25
3.12. Lichtleitereffekt tubularer TiO_2 -Schichten	26
4.1. Schematische Darstellung der Funktionsweise einer mikrobiellen Brennstoffzelle	27
4.2. Charakteristische Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle	29
4.3. Atmungskette des Bakteriums <i>Paracoccus denitrificans</i>	30
4.4. Schematische Darstellung der methanogene Nahrungskette	34
5.1. Spektrale Undurchlässigkeit der Atmosphäre für bestimmte Wellenlängenbe- reiche des solaren Spektrums.	35
5.2. Standardisiertes Referenzspektrum der Sonneneinstrahlung (ASTM G173) nach [121, S. 69 ff.]	36
5.3. Effizienz der Photokonversion und Photostromdichte aus $5\ \mu\text{m}$ langen Nanotu- bes (in 1 M KOH)	38
5.4. Shockley-Queisser-Grenze für unkonzentrierte und konzentrierte Strahlung ei- nes schwarzen Körpers	39

5.5. Wirkungsgrad für die Entnahme chemischer Energie aus einem Halbleiter bei monochromatischer Belichtung	40
6.1. Schematische Darstellung des Siebdruckes und Sinterprofile der gedruckten granularen TiO ₂ -Schichten.	48
6.2. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur anodischen Oxidation.	49
6.3. Bestimmung der spezifischen Oberfläche tubularer TiO ₂ -Schichten aus dem Kontrastverhältnis einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme.	50
6.4. Aufbau der photoelektrochemischen Messzelle und charakteristisches Emissionsspektrum der monochromatischen Lichtquelle.	52
6.5. Verteilung der Intensität der UV-Lichtquelle über das Spektrum.	53
7.1. Vergleich stereomikroskopischer Aufnahmen von gedruckten Schichten aus Pasten basierend auf P25-Pulver (links) und CMH-Pulver (rechts).	60
7.2. REM-Aufnahme der Oberflächenmorphologie granularer TiO ₂ -Filme nach dem Sintern (500 °C, Ar). Links: P25, Rechts: CMH.	60
7.3. REM-Aufnahmen granularer TiO ₂ -Schichten aus CMH-Pulver nach dem Sintern bei 500 °C (links) und 600 °C (rechts).	60
7.4. Röntgendiffraktometrischer Vergleich einer gesinterten P25-Probe (400 °C, Ar) mit dem unbehandelten Pulver.	61
7.5. Röntgendiffraktometrische Charakterisierung granularer TiO ₂ -Schichten auf Basis von CMH-Pulver nach dem Sintern bei unterschiedlichen Temperaturen.	62
7.6. Stromdichte und Elektrolyt-Temperatur während des Oxidationsvorganges (Links: wässriger Elektrolyt, 0,5 M H ₃ PO ₄ , 0,12 M NaF; Rechts: organischer Elektrolyt, C ₃ H ₈ O, 0,2 M HF).	62
7.7. REM-Aufnahmen einer in wässrigem Elektrolyten generierten TiO ₂ -Schicht (0,5 M H ₃ PO ₄ , 0,12 M NaF, 20 V, 4 h).	63
7.8. REM-Aufnahmen von Oberfläche und Struktur einer TiO ₂ -Schicht aus anodischer Oxidation nach 4 h in organischem Elektrolyten (C ₃ H ₈ O, 0,2 M HF, 40 V, 4 h).	64
7.9. REM-Aufnahmen von Oberfläche und Struktur einer TiO ₂ -Schicht aus anodischer Oxidation nach 15 h in organischem Elektrolyten (C ₃ H ₈ O, 0,2 M HF, 40 V, 15 h).	64
7.10. Röntgendiffraktogramme von tubularen TiO ₂ -Schichten (wässriger Elektrolyt, 0,5 M H ₃ PO ₄ , 0,12 M NaF); vor Wärmebehandlung und nach Wärmebehandlung bei 300 °C, 400 °C und 450 °C.	65
7.11. Links: Absorptionskurve einer granularen TiO ₂ -Schicht (CMH-Pulver auf Titansubstrat, 500 °C Ar-Atmosphäre). Rechts: Bestimmung der Bandlücke nach Kubelka-Munk im Tauc-Plot.	66

7.12. Links: Absorptionskurve einer granularen TiO ₂ -Schicht (CMH-Pulver auf Titansubstrat, 500 °C Ar/H ₂ -Atmosphäre). Rechts: Bestimmung der Bandlücke nach Kubelka-Munk im Tauc-Plot.	67
7.13. Links: Absorptionskurve einer tubularen TiO ₂ -Schicht (C ₃ H ₈ O, 0,2 M HF, 40 V 25 h; Wärmebehandlung bei 400 °C unter Ar/H ₂ -Atmosphäre). Rechts: Bestimmung der Bandlücke nach Kubelka-Munk im Tauc-Plot.	68
7.14. Cyclovoltamogramm einer nicht oxidierten Titanoberfläche. Oben: Gesamtansicht, Unten: Vergrößerter Ausschnitt.	69
7.15. Stromdichte-Spannungs-Kennlinien granularer TiO ₂ -Schichten aus P25-Pulver (links) und CMH-Pulver (rechts) ohne Beleuchtung sowie bei konstanter Beleuchtung mit Intensitäten von 10 und 40 W/m ²	70
7.16. Stromdichte-Spannungs-Kennlinien tubularer TiO ₂ -Schichten aus wässrigem Elektrolyten (links) und organischem Elektrolyte (rechts) ohne Beleuchtung sowie bei konstanter Beleuchtung mit Intensitäten von 10 und 40 W/m ²	71
7.17. Maximal erreichter Photostrom in Abhängigkeit der Bestrahlungsintensität bei 0 V für tubulare und granulare TiO ₂ -Schichten.	71
7.18. Stromdichte-Spannungs-Kurven aus photoelektrochemischen Messungen bei mehrmaligem Wechsel der Beleuchtungsintensität. Von links oben nach rechts unten: 3,4 µm tubular, 0,86 µm tubular, P25 granular, CMH granular.	72
7.19. Wachstumskurve der Vorkultur	74
7.20. Wachstumskurven der Reaktorkulturen in synthetisches Abwässern.	75
7.21. Zeitlicher Verlauf der Biofilmdicke ex-situ bewachsener Elektroden	77
7.22. Stromdichte-Potential-Kurve und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve des Zellaufbaus mit Pt-beladener Elektroden als Anode und Kathode im konventionellen H ₂ /Luft- bzw. H ₂ /O ₂ -Betrieb.	78
7.23. Stromdichte-Potential-Kurve und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve im sterilen Betrieb mit LB-Medium als Brennstoff bei unterschiedlicher Volumenströmen an Pt-beladener GDE.	79
7.24. Stromdichte-Potential-Kurve und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve der Zelle im sterilen Flüssigkeitsbetrieb mit verschiedenen Nährmedien an Pt-beladener GDE	80
7.25. Stromdichte-Potential-Kurve (links) und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve (rechts) der Zelle im sterilen Flüssigkeitsbetrieb bei verschiedenen Volumenströmen mit LB-Medium als Brennstoff an Pt-beladener GDE.	81
7.26. Strom- und Leistungsdichte einer Platin-freien mikrobiellen Brennstoffzelle mit 10BB (SGL) als Anodenmaterial im Betrieb mit LB-Medium.	82
7.27. Maximale Leistungsdichten der Referenzzelle als Funktion der Zeit.	82
7.28. Strom- und Leistungsdichte einer Platin-freien mikrobiellen Brennstoffzelle mit 10BB (SGL)	83

7.29. Maximal erreichte Leistungsdichten einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit Pt-freier Anode als Funktion der Zeit.	84
7.30. Stromdichte-Potential-Kurven (links) und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurven (rechts) einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit platinhaltigem A-6 ELAT/SS-Elektrodenmaterial auf Anoden- und Kathodenseite.	84
7.31. Stromdichte-Potential-Kurven (links) und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurven (rechts) einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit platinhaltigem A-6 ELAT/SS-GDE als Elektrodenmaterial auf Anoden- und Kathodenseite (Langzeitmessung).	85
7.32. Stromdichte-Potential-Kurven (links) und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurven (rechts) einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit platinhaltigem A-6 ELAT/SS-GDE als Elektrodenmaterial auf Anoden- und Kathodenseite. Die platinbeschichtete Seite der Anode zeigt zum Verteilungsfeld und hat keinen Kontakt zur Ionomermembran.	86
7.33. Maximal erreichte Leistungsdichten verschiedener Brennstoffzellenmodifikationen als Funktion der Zeit.	86
7.34. Stromdichte-Potential-Kurven und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurven einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit platinhaltiger Anode im Betrieb mit Acetat	87
7.35. Stromdichte-Potential-Kurven und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurven einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit platinhaltiger Anode im Betrieb mit Glukose	88
7.36. Stromdichte-Potential-Kurven und Stromdichte-Leistungsdichte-Kurven einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit platinhaltiger Anode im Betrieb mit Stärke	88
7.37. Strom- und Leistungsdichte der Zelle im Betrieb mit Stärke und einem 26 Tage alten Biofilm	89
7.38. Stromdichte-Potential-Kurve Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve der Zelle im Betrieb mit LB-Medium	90
7.39. Maximal erreichte Leistungsdichten mikrobieller Brennstoffzellen mit ex-situ gewachsenen Biofilmen im Betrieb mit verschiedenen Medien als Funktion der Zeit.	90
7.40. Stromdichte-Potential-Kurve Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit hydrophiler Platin-freier Anode im Betrieb mit synthetischem Abwasser (Natriumacetat).	91
7.41. Stromdichte-Potential-Kurve Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit hydrophiler Platin-freier Anode im Betrieb mit synthetischem Abwasser (Bovines Serum Albumin).	92
7.42. Stromdichte-Potential-Kurve Stromdichte-Leistungsdichte-Kurve einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit hydrophiler Platin-freier Anode im Betrieb mit synthetischem Abwasser (Saccharose).	93
8.1. Vergleich der optischen Erscheinung verschiedener Titandioxidschichten bei siebenfacher Vergrößerung.	95

8.2. Vergleich des Wirkungsgrades der Photokonversion an unterschiedlicher Titan- dioxidschichten bei Bestrahlungsintensitäten von 10 und 40 W/m ²	96
8.3. Ausbeute der Photostromdichte im Bezug auf die eingestrahlte Intensität un- terschiedlicher Titandioxidschichten.	97
8.4. Rauheitsfaktoren sowie Wirkungsgrade der Photokonversions tubularer TiO ₂ - Schichten.	98
8.5. Effizienz der Photokonversion und Photostromdichte unterschiedlicher TiO ₂ - Schichten als Funktion der flächenbezogenen spezifischen Oberfläche.	98
8.6. Verlauf des Absorptionskoeffizienten sowie absorbierbaren Anteil des einge- strahlten Lichtes eines granularen TiO ₂ -Schicht.	100
8.7. Absorptionsspektrum einer partikulären TiO ₂ -Schicht als Funktion der Wel- lenlänge.	102
8.8. Spektrale Bestrahlungsstärke des solaren Sprechtrums (AM1.5) mit Streulicht- anteilen im Bereich bis 450 nm.	103
8.9. Zeitabhängiger Rückgang der maximalen Leistungsdichte einer Brennstoffzelle im sterilen Betrieb mit LB-Medium als Betriebsstoff.	106
8.10. Links: Maximale Leistungsdichte einer mikrobiellen Brennstoffzelle im Flüs- sigbetrieb mit mit Wasserstoff gesättigtem Medium Rechts: Maximale Strom- dichte und Wasserstoffumsatz als Funktion der Durchflussrate.	107
8.11. Verlgleich der maximalen Leistungen der untersuchten MFC-Modifikationen. Die Unterschiede beziehen sich jeweils auf den Katalysator auf der Anodenseite der Brennstoffzelle, von links nach rechts: 1. Ohne Katalysator (Referenz), 2. nicht am Umsatz beteiligter Katalysator (Pt+GDL), 3. mit Katalysator (GDE- 1), 4. mit Katalysator (GDE-2, Langzeitversuch).	109
8.12. Wasserstoffausbeuten der untersuchten Systeme.	117

Tabellenverzeichnis

2.1. Wasserstoff im Vergleich mit fossilen Brennstoffen bei 1 atm und 25 °C nach [9, S. 7].	6
7.1. Spezifische Oberflächen gesinterter granularer TiO ₂ -Schichten.	59
7.2. Parameter der Schichtherstellung und Geometrien der TiO ₂ -Nanoröhren.	63
7.3. Übersicht über die mittels Kubelka-Munk-Methode im Tauc-Plot ermittelten Bandlücken granularer TiO ₂ -Schichten bei verschiedenen Prozessparametern.	67
7.4. Übersicht über die mittels Kubelka-Munk-Methode im Tauc-Plot ermittelten Bandlücken tubularer TiO ₂ -Schichten bei verschiedenen Prozessparametern.	68
8.1. Berechnete spezifische Oberflächen tubulare TiO ₂ -Schichten.	99
8.2. Bandlücken und Korrekturfaktoren für die Absorption von UV-Licht an granularen TiO ₂ -Schichten.	101
8.3. Bandlücken und Korrekturfaktoren für die Absorption von UV-Licht an tubularen TiO ₂ -Schichten.	101
8.4. Von granularen TiO ₂ -Schichten absorbierbaren Anteil am Spektrum AM1.5.	104
8.5. Von tubularen TiO ₂ -Schichten absorbierbaren Anteil am Spektrum AM1.5.	104
A.1. LB-based media	127
A.2. PPU-Synthetic Sewage	127
A.3. Trace Mineral solution (1000x)	128
A.4. Trace Vitamin solution (1000x)	128

Literatur

- [1] Günther Brauner. „Nachhaltige zentrale und dezentrale Versorgungskonzepte“. In: *e&i Elektrotechnik und Informationstechnik*, Bd. 132(8) (Nov. 2015), S. 510–511.
- [2] Florian Ausfelder u. a. „Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung“. In: *Chemie Ingenieur Technik*, Bd. 87(1-2) (Jan. 2015), S. 17–89.
- [3] Jinqing Peng, Lin Lu und Hongxing Yang. „Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 19 (2013), S. 255–274. ISSN: 1364-0321.
- [4] Rengasamy Karthikeyan, Jin Xuan und Michael K. H. Leung. „Microbial Fuel Cell for Biomass Energy Conversion“. In: *Handbook of Clean Energy Systems*. Bd. 2. John Wiley & Sons, Ltd, 2015, S. 1–21. ISBN: 9781118991978.
- [5] D.P. Gregory. „Brief history of the hydrogen energy movement“. In: *Symposium Papers: Hydrogen for Energy Distribution*. Jan. 1978.
- [6] R. de Levie. „The electrolysis of water“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Bd. 476(1) (1999), S. 92–93. ISSN: 1572-6657.
- [7] Craig A Grimes, Oomman K Varghese und Sudhir Ranjan. *Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*. Springer, 2008.
- [8] Md Mamoon Rashid u. a. „Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis“. In: *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)*, Bd. 4 (2015), S. 2249–8958.
- [9] Krishnan Rajeshwar u. a. „Renewable Energy and the Hydrogen Economy“. English. In: *Solar Hydrogen Generation*. Hrsg. von Krishnan Rajeshwar, Robert McConnell und Stuart Licht. Springer New York, 2008, S. 1–18. ISBN: 978-0-387-72809-4.
- [10] Thomas Hamacher. „Wasserstoff als strategischer Sekundärenergieträger“. German. In: *Wasserstoff und Brennstoffzelle*. Hrsg. von Johannes Töpler und Jochen Lehmann. Springer Berlin Heidelberg, 2014, S. 1–23. ISBN: 978-3-642-37414-2.
- [11] X. D. Peng. „Analysis of the Thermal Efficiency Limit of the Steam Methane Reforming Process“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Bd. 51(50) (Dez. 2012), S. 16385–16392.

- [12] Bjørn Gaudernack und Steinar Lynum. „Natural gas utilisation without CO₂ emissions“. In: *Energy Conversion and Management*, Bd. 38 (Jan. 1997), S165–S172.
- [13] Holger Watter. „Wasserstoff als Energieträger“. In: *Regenerative Energiesysteme: Grundlagen, Systemtechnik und Analysen ausgeführter Beispiele nachhaltiger Energiesysteme*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015. Kap. 13, S. 359–369. ISBN: 978-3-658-09638-0.
- [14] Chenlin Li und Herbert H. P. Fang. „Fermentative Hydrogen Production From Wastewater and Solid Wastes by Mixed Cultures“. In: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Bd. 37(1) (Jan. 2007), S. 1–39.
- [15] Anwar Sattar u. a. „Steam gasification of rapeseed, wood, sewage sludge and miscanthus biochars for the production of a hydrogen-rich syngas“. In: *Biomass and Bioenergy*, Bd. 69 (2014), S. 276–286. ISSN: 0961-9534.
- [16] Holger Watter. „Biomasse“. In: *Regenerative Energiesysteme: Grundlagen, Systemtechnik und Analysen ausgeführter Beispiele nachhaltiger Energiesysteme*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015. Kap. 7, S. 175–226. ISBN: 978-3-658-09638-0.
- [17] Meng Ni u. a. „An overview of hydrogen production from biomass“. In: *Fuel Processing Technology*, Bd. 87(5) (2006), S. 461–472. ISSN: 0378-3820.
- [18] Andreas Jess und Peter Wasserscheid. *Chemical Technology : An Integral Textbook*. CourseSmart. Wiley-VCH, 2013. ISBN: 9783527304462.
- [19] Akira Fujishima. „Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode“. In: *nature*, Bd. 238 (1972), S. 37–38.
- [20] Roel Krol. „Principles of Photoelectrochemical Cells“. In: *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. Springer Science + Business Media, Sep. 2011, S. 13–67.
- [21] Amy L. Linsebigler, Guangquan. Lu und John T. Yates. „Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results“. In: *Chemical Reviews*, Bd. 95(3) (Mai 1995), S. 735–758.
- [22] Antonio Currao. „Photoelectrochemical Water Splitting“. In: *CHIMIA International Journal for Chemistry*, Bd. 61(12) (Dez. 2007), S. 815–819.
- [23] N. S. Lewis und D. G. Nocera. „Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Bd. 103(43) (Okt. 2006), S. 15729–15735.
- [24] Akira Fujishima, Tata N. Rao und Donald A. Tryk. „Titanium dioxide photocatalysis“. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Bd. 1(1) (2000), S. 1–21. ISSN: 1389-5567.

- [25] Craig A. Grimes, Oomman K. Varghese und Sudhir Ranjan. „Photoelectrolysis“. In: *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. Hrsg. von Craig A. Grimes, Oomman K. Varghese und Sudhir Ranjan. Boston, MA: Springer US, 2008. Kap. 3, S. 115–190. ISBN: 978-0-387-68238-9.
- [26] Kevin Sivula. „Nanostructured α -Fe₂O₃ Photoanodes“. In: *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. Hrsg. von Roel van de Krol und Michael Grätzel. Boston, MA: Springer US, 2012. Kap. 4, S. 121–156. ISBN: 978-1-4614-1380-6.
- [27] H Wang und J P Lewis. „Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO₂“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bd. 18(2) (2006), S. 421.
- [28] Gopal K. Mor u. a. „Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays“. In: *Nano Letters*, Bd. 5(1) (2005), S. 191–195.
- [29] Detlef W. Bahnemann, Marcus Hilgendorff und Rüdiger Memming. „Charge Carrier Dynamics at TiO₂ Particles: Reactivity of Free and Trapped Holes“. In: *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 101(21) (1997), S. 4265–4275.
- [30] Andrew Mills und Stephen Le Hunte. „An overview of semiconductor photocatalysis“. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Bd. 108(1) (1997), S. 1–35. ISSN: 1010-6030.
- [31] Shahed U. M. Khan. „Stability and Photoresponse of Nanocrystalline n-TiO₂ and n-TiO₂/Mn₂O₃ Thin Film Electrodes during Water Splitting Reactions“. In: *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 145(1) (1998), S. 89.
- [32] Teruhisa Ohno u. a. „Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases“. In: *Journal of Catalysis*, Bd. 203(1) (2001), S. 82–86. ISSN: 0021-9517.
- [33] J. Winkler. *Titandioxid*. European coatings literature. Vincentz Verlag, 2003. ISBN: 9783878701484.
- [34] Klaus Köhler und Carl Wilhelm Schläpfer. „Koordinationschemie an Oxidoberflächen“. In: *Chemie in unserer Zeit*, Bd. 27(5) (1993), S. 248–255. ISSN: 1521-3781.
- [35] William Lawrence Bragg u. a. *Atomic structure of minerals*. Cornell University Press; H. Milford, Oxford University Press, 1937.
- [36] Robin Jon Hawes Clark. *The chemistry of titanium and vanadium*. Elsevier, 1968.
- [37] Ulrike Diebold. „The surface science of titanium dioxide“. In: *Surface Science Reports*, Bd. 48(5–8) (2003), S. 53–229. ISSN: 0167-5729.
- [38] EP Meagher und George A Lager. „Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature“. In: *Canadian Mineralogist*, Bd. 17 (1979), S. 77–85.

- [39] Koichi Momma und Fujio Izumi. „VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data“. In: *J Appl Cryst*, Bd. 44(6) (Okt. 2011), S. 1272–1276.
- [40] Harald Ibach und Hans Lüth. „Halbleiter“. In: *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. Kap. 12, S. 403–492. ISBN: 978-3-540-85795-2.
- [41] Frank Thuselt. „Grundlagen der Mikrophysik“. In: *Physik der Halbleiterbauelemente: Einführendes Lehrbuch für Ingenieure und Physiker*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. Kap. 1, S. 1–44. ISBN: 978-3-642-20032-8.
- [42] J. Tauc. „Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors“. In: *Materials Research Bulletin*, Bd. 5(8) (1970), S. 721–729. ISSN: 0025-5408.
- [43] S. Banerjee u. a. „Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy“. In: *Current Science*, Bd. 90(10) (Mai 2006), S. 1378–1383.
- [44] Gaoling Zhao u. a. „Photoelectrochemical properties of sol-gel-derived anatase and rutile TiO₂ films“. English. In: *Journal of Materials Science*, Bd. 33(14) (1998), S. 3655–3659. ISSN: 0022-2461.
- [45] Paul Kubelka. „New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I“. In: *JOSA*, Bd. 38(5) (1948), S. 448–448.
- [46] A Murphy. „Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Bd. 91(14) (Sep. 2007), S. 1326–1337.
- [47] B. Ohtani. „Photocatalysis A to Z - What we know and what we do not know in a scientific sense“. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Bd. 11(4) (2010), S. 157–178. ISSN: 1389-5567.
- [48] B Ohtani u. a. „What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test“. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Bd. 216(2) (2010), S. 179–182.
- [49] Juan Manuel Coronado. „Photons, Electrons and Holes: Fundamentals of Photocatalysis with Semiconductors“. In: *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*. Springer Science + Business Media, 2013. Kap. 2, S. 5–33.
- [50] Michael A. Henderson. „A surface science perspective on photocatalysis“. In: *Surface Science Reports*, Bd. 66(6–7) (2011), S. 185–297. ISSN: 0167-5729.
- [51] Yoshio Nosaka u. a. „Photocatalytic OH radical formation in TiO₂ aqueous suspension studied by several detection methods“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 5(20) (2003), S. 4731–4735.

- [52] Akira Fujishima, Xingdong Zhang und Donald A. Tryk. „Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup“. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 32(14) (Sep. 2007), S. 2664–2672.
- [53] Michael R. Hoffmann u. a. „Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis“. In: *Chemical Reviews*, Bd. 95(1) (Jan. 1995), S. 69–96.
- [54] Wenny Irawaty, Felycia Edi Soetaredjo und Aning Ayucitra. „Understanding the Relationship between Organic Structure and Mineralization Rate of TiO₂-mediated Photocatalysis“. In: *Procedia Chemistry*, Bd. 9 (2014), S. 131–138.
- [55] Craig A. Grimes, Oomman K. Varghese und Sudhir Ranjan. „Oxide Semiconducting Materials as Photoanodes“. In: *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. Hrsg. von Craig A. Grimes, Oomman K. Varghese und Sudhir Ranjan. Boston, MA: Springer US, 2008. Kap. 4, S. 191–255. ISBN: 978-0-387-68238-9.
- [56] Hengzhong Zhang und Jillian F. Banfield. „Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂“. In: *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 104(15) (2000), S. 3481–3487.
- [57] M. R. Ranade u. a. „Energetics of nanocrystalline TiO₂“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Bd. 99(Supplement 2) (März 2002), S. 6476–6481.
- [58] V. Shklover u. a. „Structure of Nanocrystalline TiO₂ Powders and Precursor to Their Highly Efficient Photosensitizer“. In: *Chemistry of Materials*, Bd. 9(2) (1997), S. 430–439.
- [59] Shelly D. Burnside u. a. „Self-Organization of TiO₂ Nanoparticles in Thin Films“. In: *Chemistry of Materials*, Bd. 10(9) (1998), S. 2419–2425.
- [60] Hui Han und Renbi Bai. „Buoyant Photocatalyst with Greatly Enhanced Visible-Light Activity Prepared through a Low Temperature Hydrothermal Method“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Bd. 48(6) (März 2009), S. 2891–2898.
- [61] Tammy P. Chou u. a. „Titania Particle Size Effect on the Overall Performance of Dye-Sensitized Solar Cells“. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 111(17) (2007), S. 6296–6302.
- [62] Arthur J. Frank, Nikos Kopidakis und Jao van de Lagemaat. „Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties“. In: *Coordination Chemistry Reviews*, Bd. 248(13–14) (2004). Michael Graetzel Festschrift, a tribute for his 60th Birthday, Dye Sensitized Solar Cells, S. 1165–1179. ISSN: 0010-8545.

- [63] Ryuzi Katoh u. a. „Kinetics and mechanism of electron injection and charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline semiconductors“. In: *Coordination Chemistry Reviews*, Bd. 248(13–14) (2004). Michael Graetzel Festschrift, a tribute for his 60th Birthday, Dye Sensitized Solar Cells, S. 1195–1213. ISSN: 0010-8545.
- [64] Brian A. Gregg. „Interfacial processes in the dye-sensitized solar cell“. In: *Coordination Chemistry Reviews*, Bd. 248(13–14) (2004). Michael Graetzel Festschrift, a tribute for his 60th Birthday, Dye Sensitized Solar Cells, S. 1215–1224. ISSN: 0010-8545.
- [65] Myoung-Soon Lee, Ik-Chan Cheon und Yeong-Il Kim. „Photoelectrochemical Studies of Nanocrystalline TiO Film Electrodes“. In: *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Bd. 24(8) (2003), S. 1155–1162.
- [66] Dawei Gong u. a. „Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation“. In: *Journal of Materials Research*, Bd. 16 (12 Dez. 2001), S. 3331–3334. ISSN: 2044-5326.
- [67] V. Zwillling u. a. „Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy“. In: *Surface and Interface Analysis*, Bd. 27(7) (Juli 1999), S. 629–637.
- [68] R. Beranek, H. Hildebrand und P. Schmuki. „Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H₂SO₄/HF Electrolytes“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 6(3) (2003), B12–B14.
- [69] Jan M. Macák, Hiroaki Tsuchiya und Patrik Schmuki. „High-Aspect-Ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium“. In: *Angewandte Chemie International Edition*, Bd. 44(14) (Feb. 2005), S. 2100–2102.
- [70] J.M. Macak u. a. „TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications“. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Bd. 11(1-2) (2007), S. 3–18. ISSN: 1359-0286.
- [71] Qingyun Cai u. a. „The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self-Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation“. In: *Journal of Materials Research*, Bd. 20 (01 Jan. 2005), S. 230–236. ISSN: 2044-5326.
- [72] G.K. Mor u. a. „Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes“. In: *Journal of Materials Research*, Bd. 18 (2003), S. 2588–2593.
- [73] V P Parkhutik und V I Shershulsky. „Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 25(8) (1992), S. 1258.
- [74] G.E Thompson. „Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications“. In: *Thin Solid Films*, Bd. 297(1–2) (1997), S. 192–201. ISSN: 0040-6090.
- [75] Jan M. Macak u. a. „Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes“. In: *Angewandte Chemie International Edition*, Bd. 44(45) (Nov. 2005), S. 7463–7465.

- [76] Hiroaki Tsuchiya u. a. „Self-organized TiO₂ nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes“. In: *Electrochemistry Communications*, Bd. 7(6) (2005), S. 576–580. ISSN: 1388-2481.
- [77] Sergiu P. Albu u. a. „250 μm long anodic TiO₂ nanotubes with hexagonal self-ordering“. In: *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, Bd. 1(2) (März 2007), R65–R67.
- [78] Karthik Shankar u. a. „Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells“. In: *Nanotechnology*, Bd. 18(6) (2007), S. 065707.
- [79] Hengzhong Zhang und Jillian F Banfield. „Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation“. In: *Journal of Materials Research*, Bd. 15(02) (2000), S. 437–448.
- [80] Daoai Wang u. a. „Spontaneous Phase and Morphology Transformations of Anodized Titania Nanotubes Induced by Water at Room Temperature“. In: *Nano Letters*, Bd. 11(9) (Sep. 2011), S. 3649–3655.
- [81] Vishal N Koparde und Peter T Cummings. „Phase transformations during sintering of titania nanoparticles“. In: *ACS nano*, Bd. 2(8) (2008), S. 1620–1624.
- [82] Y Hu, H.-L Tsai und C.-L Huang. „Phase transformation of precipitated TiO₂ nanoparticles“. In: *Materials Science and Engineering: A*, Bd. 344(1–2) (2003), S. 209–214. ISSN: 0921-5093.
- [83] Bunsho Ohtani, Yoshimasa Ogawa und Sei-ichi Nishimoto. „Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions“. In: *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 101(19) (1997), S. 3746–3752.
- [84] Jiaguo Yu, Xiujian Zhao und Qingnan Zhao. „Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol–gel method“. In: *Materials Chemistry and Physics*, Bd. 69(1–3) (2001), S. 25–29. ISSN: 0254-0584.
- [85] Kunio Funakoshi und Toru Nonami. „Preparation of a Superhydrophilic Thin Film on Glass Substrate Surfaces with Titanium Alkoxide Solution“. In: *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 89(9) (Aug. 2006), S. 2782–2786.
- [86] Kai Zhu u. a. „Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO₂ Nanotubes Arrays“. In: *Nano Letters*, Bd. 7(1) (Jan. 2007), S. 69–74.
- [87] Karthik Shankar u. a. „Recent Advances in the Use of TiO₂ Nanotube and Nanowire Arrays for Oxidative Photoelectrochemistry.“ In: *J. Phys. Chem. C*, Bd. 113 (2009), S. 6327–6359.

- [88] Keat Ghee Ong u. a. „Numerical simulation of light propagation through highly-ordered titania nanotube arrays: Dimension optimization for improved photoabsorption“. In: *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Bd. 5(11) (2005), S. 1801–1808.
- [89] Hong Liu, Stephen Grot und Bruce E. Logan. „Electrochemically Assisted Microbial Production of Hydrogen from Acetate“. In: *Environmental Science & Technology*, Bd. 39(11) (2005). PMID: 15984815, S. 4317–4320.
- [90] Bruce E. Logan u. a. „Microbial Electrolysis Cells for High Yield Hydrogen Gas Production from Organic Matter“. In: *Environmental Science & Technology*, Bd. 42(23) (2008). PMID: 19192774, S. 8630–8640.
- [91] Rachel C. Wagner u. a. „Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells“. In: *Water Research*, Bd. 43(5) (März 2009), S. 1480–1488.
- [92] Abudukeremu Kadier u. a. „A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production“. In: *Alexandria Engineering Journal*, Bd. 55(1) (2016), S. 427–443. ISSN: 1110-0168.
- [93] B. E. Logan und K. Rabaey. „Conversion of Wastes into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technologies“. In: *Science*, Bd. 337(6095) (Aug. 2012), S. 686–690.
- [94] Uwe Schröder, Falk Harnisch und Largus T. Angenent. „Microbial electrochemistry and technology: terminology and classification“. In: *Energy Environ. Sci.* Bd. 8 (2 2015), S. 513–519.
- [95] Bruce E. Logan und John M. Regan. „Microbial Fuel Cells—Challenges and Applications“. In: *Environmental Science & Technology*, Bd. 40(17) (Sep. 2006), S. 5172–5180.
- [96] Bruce E. Logan u. a. „Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology †“. In: *Environmental Science & Technology*, Bd. 40(17) (Sep. 2006), S. 5181–5192.
- [97] Mostafa Ghasemi u. a. „Effect of pre-treatment and biofouling of proton exchange membrane on microbial fuel cell performance“. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 38(13) (2013), S. 5480–5484. ISSN: 0360-3199.
- [98] Peter Kurzweil. „Thermodynamik und Kinetik der Brennstoffzelle“. In: *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013. Kap. 2, S. 17–52. ISBN: 978-3-658-00085-1.
- [99] M. C. Potter. „Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds“. In: *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, Bd. 84(571) (Sep. 1911), S. 260–276.
- [100] B Cohen. „Thirty-second annual meeting of the society of american bacteriologists“. In: *J Bacteriol*, Bd. 21 (1931), S. 1–60.

- [101] Korneel Rabaey und Willy. Verstraete. „Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation.“ In: *Trends in Biotechnology*, Bd. 23 (2005), S. 291–298.
- [102] Korneel Rabaey u. a. „Biofuel Cells Select for Microbial Consortia That Self-Mediate Electron Transfer“. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Bd. 70(9) (2004), S. 5373–5382.
- [103] Daniel R. Bond und Derek R. Lovley. „Electricity Production by *Geobacter sulfurreducens* Attached to Electrodes“. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Bd. 69(3) (2003), S. 1548–1555.
- [104] Bruce E. Logan. „Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells“. In: *Nature Reviews Microbiology*, Bd. 7(5) (März 2009), S. 375–381.
- [105] Heribert Cypionka. „Mikrobiologie – Wissenschaft von unsichtbaren Lebewesen“. In: *Grundlagen der Mikrobiologie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. Kap. 1, S. 1–11. ISBN: 978-3-642-05096-1.
- [106] Walter Reinecke und Michael Schlößmann. *Umweltmikrobiologie*. Spektrum Akademischer Verlag, 2007.
- [107] „Elektronentransportphosphorylierung der Atmungskette“. In: *Allgemeine Mikrobiologie*. Hrsg. von Georg Fuchs. Thieme Publishing Group, 2007. Kap. 7.4, S. 210–213.
- [108] Heribert Cypionka. „Wachstum von Mikroben“. In: *Grundlagen der Mikrobiologie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. Kap. 8, S. 105–114. ISBN: 978-3-642-05096-1.
- [109] Jeremy M. Berg, John L. Tymoczko und Lubert Stryer. „Kontrolle der Genexpression bei Prokaryoten“. In: *Stryer Biochemie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. Kap. 31, S. 933–948. ISBN: 978-3-8274-2989-6.
- [110] Hans-Curt Flemming und Jost Wingender. „Biofilme - die bevorzugte Lebensform der Bakterien: Flocken, Filme und Schlämme“. In: *Biologie in unserer Zeit*, Bd. 31(3) (2001), S. 169–180. ISSN: 1521-415X.
- [111] MC Van Loosdrecht u. a. „Influence of interfaces on microbial activity.“ In: *Microbiological reviews*, Bd. 54(1) (1990), S. 75–87.
- [112] Hans-Curt Flemming. „Auswirkungen von Biofouling“. In: *Biofouling bei Membranprozessen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995. Kap. 2, S. 11–21. ISBN: 978-3-642-79371-4.
- [113] H-C Flemming u. a. „Biofouling - the Achilles heel of membrane processes“. In: *Desalination*, Bd. 113(2) (1997), S. 215–225.
- [114] G. Schmitt. „Der Korrosionsbegriff bei nichtmetallischen Werkstoffen“. In: *Materials and Corrosion*, Bd. 55(5) (Mai 2004), S. 367–372.

- [115] V. Lazarova und J. Manem. „Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment“. In: *Water Research*, Bd. 29(10) (1995), S. 2227–2245. ISSN: 0043-1354.
- [116] Fadi Gebara. „Activated sludge biofilm wastewater treatment system“. In: *Water Research*, Bd. 33(1) (1999), S. 230–238. ISSN: 0043-1354.
- [117] Kazuya Watanabe. „Recent Developments in Microbial Fuel Cell Technologies for Sustainable Bioenergy“. In: *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Bd. 106(6) (2008), S. 528–536. ISSN: 1389-1723.
- [118] Largus T. Angenent u. a. „Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater“. In: *Trends in Biotechnology*, Bd. 22(9) (Sep. 2004), S. 477–485.
- [119] Yuchen Liu und William B. Whitman. „Metabolic, Phylogenetic, and Ecological Diversity of the Methanogenic Archaea“. In: *Annals of the New York Academy of Sciences*, Bd. 1125(1) (2008), S. 171–189. ISSN: 1749-6632.
- [120] Ruth A. Schmitz u. a. „The Anaerobic Way of Life“. In: *The Prokaryotes: Prokaryotic Communities and Ecophysiology*. Hrsg. von Eugene Rosenberg u. a. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. Kap. 13, S. 259–273. ISBN: 978-3-642-30123-0.
- [121] Maria Dolores Hernandez-Alonso, Raquel Portela und Juan Manuel Coronado. „Turning Sunlight into Fuels: Photocatalysis for Energy“. In: *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*. Springer Science + Business Media, 2013. Kap. 4, S. 67–84.
- [122] Gopal K. Mor u. a. „Photoelectrochemical properties of titania nanotubes.“ In: *J. Mater. Res.* Bd. 19 (2004), S. 2989–2996.
- [123] Nageh K. Allam, Karthik Shankar und Craig A. Grimes. „A General Method for the Anodic Formation of Crystalline Metal Oxide Nanotube Arrays without the Use of Thermal Annealing“. In: *Adv. Mater.* Bd. 20(20) (Okt. 2008), S. 3942–3946.
- [124] William Shockley und Hans J. Queisser. „Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells“. In: *J. Appl. Phys.* Bd. 32(3) (1961), S. 510.
- [125] Peter Würfel und Thorsten Trupke. „Solarzellen der dritten Generation“. In: *Physik Journal*, Bd. 2(12) (2003), S. 45–51.
- [126] Horst Bannwarth, Bruno P Kremer und Andreas Schulz. „Photosynthese“. In: *Basiswissen Physik, Chemie und Biochemie*. Springer, 2013. Kap. 19, S. 401–420.
- [127] James Barber. „Photosynthetic energy conversion: natural and artificial“. In: *Chem. Soc. Rev.* Bd. 38 (1 2009), S. 185–196.
- [128] Heribert Cypionka. „Lithotrophie – Verwertung anorganischer Elektronendonatoren“. In: *Grundlagen der Mikrobiologie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. Kap. 16, S. 215–226. ISBN: 978-3-642-05096-1.

- [129] James R Bolton und David O Hall. „The maximum efficiency of photosynthesis“. In: *Photochemistry and Photobiology*, Bd. 53(4) (1991), S. 545–548.
- [130] Ioannis Shizas und David M. Bagley. „Experimental Determination of Energy Content of Unknown Organics in Municipal Wastewater Streams“. In: *Journal of Energy Engineering*, Bd. 130(2) (Aug. 2004), S. 45–53.
- [131] Bruce E. Logan. *Microbial Fuel Cells*. John Wiley & Sons Inc, 2008. ISBN: 0470239484.
- [132] E. S. Heidrich, T. P. Curtis und J. Dolfing. „Determination of the Internal Chemical Energy of Wastewater“. In: *Environ. Sci. Technol.* Bd. 45(2) (Jan. 2011), S. 827–832. ISSN: 1520-5851.
- [133] Bao-Qiang Liao, Jeremy T. Kraemer und David M. Bagley. „Anaerobic Membrane Bioreactors: Applications and Research Directions“. In: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Bd. 36(6) (Dez. 2006), S. 489–530.
- [134] Uwe Schröder. „From Wastewater to Hydrogen: Biorefineries Based on Microbial Fuel-Cell Technology“. In: *ChemSusChem*, Bd. 1(4) (Apr. 2008), S. 281–282.
- [135] Elke Rieß. *Synthese und thermische Phasenstabilität von nanoskaligem Titandioxid aus einem kolloidalen Prozess*. Shaker Verlag, 2013. ISBN: 3844021108.
- [136] C. S. Karthikeyan, M. Thelakkat und M. Willert-Porada. „Different mesoporous titania films for solid-state dye sensitised solar cells.“ In: *Thin Solid Films*, Bd. 511-512 (2006), S. 187–194.
- [137] Zeljko Pajkic. *Atmospheric Pressure Microwave Plasma Assisted Coating Processes for Particulate Materials*. Shaker Verlag, 2009. ISBN: 3832280561.
- [138] Katrin Lorenz. „Biofilm-basierte Katalysatoren für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen“. Diplomarbeit. Universität Bayreuth, 2006.
- [139] Andrei Ghicov u. a. „TiO₂ Nanotubes in Dye-Sensitized Solar Cells: Critical Factors for the Conversion Efficiency“. In: *Chem. Asian J.* Bd. 4(4) (Apr. 2009), S. 520–525.
- [140] James R. Jennings u. a. „Dye-Sensitized Solar Cells Based on Oriented TiO₂ Nanotube Arrays: Transport, Trapping, and Transfer of Electrons“. In: *J. Am. Chem. Soc.* Bd. 130(40) (Okt. 2008), S. 13364–13372.
- [141] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam und G. J. M. Janssen. „Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components“. In: *Fuel Cells*, Bd. 8(1) (2008), S. 3–22. ISSN: 1615-6854.
- [142] M. Brodt, R. Wycisk und P. N. Pintauro. „Nanofiber Electrodes with Low Platinum Loading for High Power Hydrogen/Air PEM Fuel Cells“. In: *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 160(8) (Jan. 2013), F744–F749.
- [143] Jens Thomas Müller. *Direktverstromung flüssiger Energieträger in Brennstoffzellen*. Shaker, 1999.

Literatur

- [144] JR Rao u. a. „The performance of glucose electrodes and the characteristics of different biofuel cell constructions“. In: *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, Bd. 3(1) (1976), S. 139–150.
- [145] William E Balch u. a. „Methanogens: reevaluation of a unique biological group.“ In: *Microbiological reviews*, Bd. 43(2) (1979), S. 260.

Persönliche Angaben

Lebenslauf

Name: Daniel Leykam
Wohnort: Bayreuth
Familienstand: Ledig, ein Kind
Staatsangehörigkeit: deutsch
Geburtsdatum: 16. Februar 1977
Geburtsort: Kulmbach
Eltern: Helmut Leykam
Marianne Leykam geb. Kolb

Schulbildung

1983 - 1987 Volksschule Kasendorf
1987 - 1988 Volksschule Thurnau
1988 - 1997 Caspar-Vischer-Gymnasium Kulmbach

Wehrdienst

1997 - 2000 5./Luftwaffenausbildungsregiment 3 Bayreuth

Studium

Okt. 2000 - Aug. 2007 Studium der Materialwissenschaft an der Universität Bayreuth

Berufliche Tätigkeit

Apr. 2003 - Nov. 2010 Selbständige Tätigkeit im EDV-Einzelhandel
Apr. 2005 - Aug. 2007 Werkstudent bei Future Carbon GmbH, Bayreuth
Aug. 2007 - Aug. 2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung
Universität Bayreuth
Sep. 2015 - Apr. 2016 Wissenschaftlicher Angestellter bei InVerTec e.V., Bayreuth