



Bundesamt für Energie
Office fédéral de l'énergie
Ufficio federale dell'energia
Swiss Federal Office of Energy

Programm

Wasserstoff/Solarchemie und Photovoltaik

Photochemische, Photoelektrochemische und Photovoltaische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie

- **Solarchemische Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff**
- **Entwicklung einer Dünnschicht-Antennen-Solarzelle**

ausgearbeitet durch

Gion Calzaferri, Antonio Currao

Universität Bern, Departement für Chemie und Biochemie

Freiestrasse 3, 3012 Bern

im Auftrag des

Bundesamtes für Energie

Dezember 2000

Zwischenbericht

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin die beiden Funktionen

Photokatalytische Wasserspaltung mit Ag/AgCl-(SnO₂:F/Au) als Photoanode und einer Halbleiter Photokatode

bzw.

Antennen von mit Farbstoff 1 (blau), Farbstoff 2 (grün) und Farbstoff 3 (rot) beladenen Zeolith L Nanokristallen

zu brauchbaren Vorrichtungen für die photokatalytische Speicherung von Sonnenenergie in Form von Wasserstoff, bzw. für den Einsatz als neue Generation von photovoltaischen (Festkörper-) Solarzellen zu entwickeln.

Solarchemische Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff: Ag/AgCl Schichten, die auf mit Gold und SnO₂:F beschichteten Glassupports elektrochemisch hergestellt werden, können in Gegenwart von Ag⁺ als Photokatalysator für die Oxidation von Wasser in Sauerstoff benutzt werden. Dabei entstehen Silbercluster auf der AgCl Schicht, die durch Anlegen einer Polarisationsspannung quantitativ wieder zu Ag⁺ oxidiert werden. Diese Silbercluster sind auch für die Eigensensibilisierung des Systems verantwortlich, das dem System erlaubt auch Licht im sichtbarem Wellenlängenbereich zu absorbieren.

Ein besseres theoretisches Verständnis des Ag/AgCl Systems ist wichtig, wenn unsere Photoanode zusammen mit einer geeigneten Photokatode für die Anwendung in einer wasserspaltenden Anordnung benutzt werden soll. Dies hat uns motiviert theoretische Untersuchungen durchzuführen, insbesondere die elektronische Struktur von AgCl Clustern und den Einfluss von Silber-Ionen oder Silber-Cluster adsorbiert auf deren Oberfläche genauer zu studieren.

Die wichtigste Voraussetzung, die eine geeignete Photokatode erfüllen muss um mit einer Ag/AgCl Photoanode kombiniert zu werden ist: Die Kante des Valenzbandes der Photokatode sollte eine tiefere Energie haben als die Unterkante des Potentialbereichs der Silber-Cluster, so dass keine externe Spannung von aussen angelegt werden muss um diese zu oxidieren. Vom energetischen Standpunkt her betrachtet, gibt es einige Halbleiter die diese Voraussetzung erfüllen und die gleichzeitig in der Lage sind Protonen zu Wasserstoff zu reduzieren (z.B. Si, SiC, Cu₂O, CdS, Ag₂S, GaInP₂). Die Hauptschwierigkeiten liegen aber in der Stabilität des Material gegen Photokorrosion und den kinetischen Voraussetzungen um die Reaktion durchzuführen. Es werden deshalb neue Untersuchungen mit einer Ag/AgCl Photoanode in Kombination mit einer Halbleiter Photokatode durchgeführt, um die Möglichkeiten eines solchen Systems für die Spaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zu untersuchen. Die Experimente werden in einer Apparatur durchgeführt, die aus zwei getrennten Zellen besteht welche über eine Salzbrücke miteinander verbunden sind. Eine Zelle wird für die Ag/AgCl Photoanode und die andere für die Photokatode benutzt.

Die Menge an Sauerstoff, die vom Ag/AgCl System produziert wird hängt hauptsächlich von der beleuchteten Oberfläche ab. Um eine Vergrößerung dieser zu erreichen, werden zwei Wege

Diese Arbeit ist im Auftrag des Bundesamtes für Energie entstanden. Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts verantwortlich.

verfolgt: Die Kanäle von Zeolith A werden mit Ag/AgCl beladen und eine strukturierte Glasoberfläche wird als Support für die Ag/AgCl-Schicht benutzt.

Die experimentelle und theoretische Untersuchung der Eigenschaften von Ag⁺-haltigem Zeolith A hat zu genauer Information über die Natur der Farbzentren geführt. Ausgehend von diesem Verständnis konnten erstmals stabilisierte, farbige und lumineszierende Silbersulfid-Teilchen (Größenquantisierung) hergestellt und spektroskopisch untersucht werden.

Entwicklung einer Dünnschicht-Antennen-Solarzelle: Wir haben durch gezielten Einbau von lumineszierenden Farbstoffen in die Kanäle von Zeolith L Kristallen (300 nm bis 3000 nm) ein ausgezeichnet funktionierendes Antennensystem aufgebaut, das in der Lage ist, Licht im Volumen zu absorbieren, strahlungslos über viele Moleküle an vorgegebene Stellen molekularer Dimension zu transportieren und strahlungslos auf einen (molekularen) Akzeptor zu übertragen. Gemischte Systeme bestehend aus neutralen und kationischen Farbstoffen wurden hergestellt und charakterisiert. Die Präparationsmethode ist von allgemeiner Art, so dass Material jeder Farbe in Absorption und Emission vom nahen UV bis ins nahe IR hergestellt werden kann.

Abstract

Photocatalytic water splitting with Ag/AgCl as photoanode and a semiconductor as photocathode: Thin AgCl layers photocatalytically oxidize water to O₂ under appropriate conditions. The nanostructured silver chloride layer acts as photocatalyst in the presence of a small excess of silver cations, with a maximum evolution rate between pH 4 and 6. The photoactivity of AgCl extends from the UV into the visible light region in a process known as self-sensitization, which is due to the formation of silver during the photoreaction. The reaction occurs in two steps. Water is oxidized to oxygen plus protons, and silver cations are reduced to silver upon irradiation. These reduced silver species produced during the photocatalytic oxidation of water to O₂ on Ag/AgCl electrodes can be quantitatively reoxidized electrochemically by anodic polarization of the electrode. Electrochemical reoxidation can be performed simultaneously with the photochemical water oxidation reaction, making it feasible that a thin AgCl layer deposited on a conducting substrate can be used as a photoanode for water splitting if coupled with an appropriate photocathode. Many catalytic turnovers with respect to the total amount of AgCl can experimentally be realized. Very stable photoelectrodes have been obtained on SnO₂:F-coated glass plates modified with a very thin gold layer. Such electrodes will be employed in the anodic part in a photoelectrochemical cell for light-assisted water splitting.

A better theoretical understanding of the Ag/AgCl system is important if we are to realize it as a photoanode in a water splitting device. This has motivated us to undertake a number of theoretical investigations of the system, in particular the electronic structure of AgCl clusters and the influence of silver ions and silver clusters adsorbed on its surface.

The main requirement for a suitable photocathode to be combined with a Ag/AgCl photoanode is the following: The valence band edge of the photocathode should have a lower energy than the edge of the silver clusters redox potential range, so that no external bias for the reoxidation of the Ag clusters has to be applied. From the energetic viewpoint there are semiconductors which seem to be appropriate for use as photocathode together with a Ag/AgCl photoanode in a water splitting device (e.g. Si, SiC, Cu₂O, CdS, Ag₂S, GaInP₂). The main difficulties lie in the stability of the material against photocorrosion and the kinetic requirements to drive the reaction. To test its water splitting capability, the Ag/AgCl photoanode will be combined with other semiconductors suitable as a photocathode. Experiments will be carried out with an apparatus consisting of two separate

compartments connected through a salt bridge. One compartment is used for the Ag/AgCl photoanode and the other for the photocathode.

The amount of O₂ produced by the Ag/AgCl system depends principally on the illuminated surface area of the catalyst. Therefore, it is desirable to increase the area of the reaction substrate as much as possible. To achieve an increase of the amount of O₂ produced by the Ag/AgCl photoanode experiments with Ag/AgCl loaded in the cavities of zeolite A and layers deposited on a structured surface will be carried out.

Clusters of semiconductor materials are interesting considering their application as photoactive species in a device. Zeolite A is a convenient host material for silver sulfide nanoparticles. The cluster size and thus the spectroscopic behavior of the Ag₂S clusters can be varied by adjusting the preparation conditions. The silver sulfide zeolite A composites are luminescent in the visible region of the spectrum. The emission ranges from blue, to orange, to red, depending on the size of the clusters. The color of the silver sulfide zeolite A composites ranges from colorless (low loading) to yellow-green (medium loading) to brown (high loading). The variety of these optical properties offers challenging possibilities to obtain information about the electronic structure of the involved silver sulfide species. A tunable band gap in this semiconductor material would make it also very attractive for solar energy conversion.

Thin solar cell with artificial antenna system: Plants are masters of transforming sunlight into energy. In the ingenious antenna system of the leaf, sunlight is transported by chlorophyll molecules for the purpose of energy transformation. We have succeeded in reproducing a similar light transport in an artificial system on a nano scale. In this artificial system, zeolite crystals with a cylindrical shape adopt the antenna function. The light transport is made possible by specifically organized dye molecules that mimic the natural function of chlorophyll. Zeolites are materials with a 3-dimensional framework, comprising different cavities. Some of them occur in nature as a component of the soil. We use zeolite L crystals, which have a cylindrical morphology and infinite channels along the cylindrical axis (c-axis). We have succeeded in filling each individual channel with chains of joined but noninteracting dye molecules. Light shining on the cylinder is first absorbed and the energy is transported by the dye molecules inside the channels to the cylinder ends. We expect that our system can also contribute to a better understanding of the important light harvesting process which plants use for the photochemical transformation and storage of solar energy.

We have synthesized nano crystalline zeolite L cylinders ranging in length from 300 nm to about 3000 nm. A cylinder of 600 nm consists of, for example, about 96'000 parallel arranged channels. Single red emitting dye molecules (oxonine) were put at each end of the channels filled with green emitting dye (pyronine). This arrangement made an experimental proof of efficient light transport possible. Light of appropriate wavelength shining on the cylinder is only absorbed by the pyronine and moves along these molecules until it reaches the oxonine. The oxonine absorbs the energy by a radiationless energy transfer process, but it is not able to send it back to the pyronine. Instead it emits the energy in the form of red light, visible to the naked eye. The artificial light harvesting system makes it possible to realize a device in which the dye molecules inside the channels are arranged in such a way that the whole light spectrum can be used by conducting light from blue to green to red without significant loss. The extremely fast energy migration, the pronounced anisotropy, the geometrical constraints and the high concentration of monomers which can be realized have much potential in leading to useful photophysical phenomena. Attempts are being made to use the efficient zeolite-based light harvesting system for the development of a new type of thin layer solar cells in which the absorption of light and the creation of an electron-hole pair are

spatially separated as in the natural antenna system of green plants. New ideas led to the conclusion that the material is suitable for developing tandem cells.

Synthesis, characterization and applications of an artificial antenna for light harvesting within a certain volume and transport of the electronic excitation energy to a specific place of molecular dimension has been the target of research of many laboratories in which different approaches have been followed. However, to our knowledge our material is the first artificial antenna for light harvesting, transport and trapping which works well enough to deserve the name "artificial antenna system". It consists of a bipolar antenna. The problem of external trapping of excitation energy at a specific region of the antenna was the major gap waiting to be closed. We have recently made observations which show that this problem can be solved very soon.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	2
Abstract	3
1. Projektziele 2000 - 2003	7
2. Ergebnisse 2000 und weiteres Vorgehen	7
3. Perspektiven 2001	14
4. Literaturverzeichnis und Vorträge 1999, 2000	16

Bern, 11. Dezember 2000

Prof. Dr. Gion Calzaferri

Dr. Antonio Currao

1. Projektziele 2000 - 2003

Die Projektziele sind in unserem Gesuch wie folgt formuliert:

I) Photokatalytische Wasserspaltung mit Ag/AgCl-(SnO₂:F/Au) als Photoanode und einer Halbleiter Photokathode

bzw.

II) Entwicklung einer Dünnschicht-Antennen-Solarzelle

zu brauchbaren Vorrichtungen für die photokatalytische Speicherung von Sonnenenergie in Form von Wasserstoff, bzw. für den Einsatz als neue Generation von photovoltaischen (Festkörper-)Solarzellen zu entwickeln.

Die Arbeiten werden in 5 Teile aufgeteilt, die zum Teil in Zusammenarbeit mit anderen Gruppen bearbeitet werden.

Forschungsziel Ia: Photokatalytische Wasserspaltung mit Ag/AgCl-(SnO₂:F/Au) als Photoanode und einer geeignet gewählten Halbleiter-Photokathode durch Zusammenschaltung von zwei Halbzellen, die über eine Salzbrücke elektrisch verbunden sind.

Forschungsziel Ib: Direkte Kontaktierung der beiden Halbzellen. Der Photoanoden- und der Photokathodenraum werden über eine Membran getrennt.

Forschungsziel IIa: Sensibilisierung von Halbleitern mittels bipolarer Farbstoff-Zeolith Nanoantennen.

Forschungsziel IIb: Sensibilisierung von Halbleitern mittels monopolarer Farbstoff-Zeolith Nanoantennen.

Forschungsziel IIc: Technische Realisierung einer Dünnschicht-Antennen-Solarzelle.

Das Projekt ist voll in die übrigen in unserer Gruppe vom Nationalfonds (NF und NFP) und von der Universität Bern (Kanton Bern) unterstützten Forschungsarbeiten integriert.

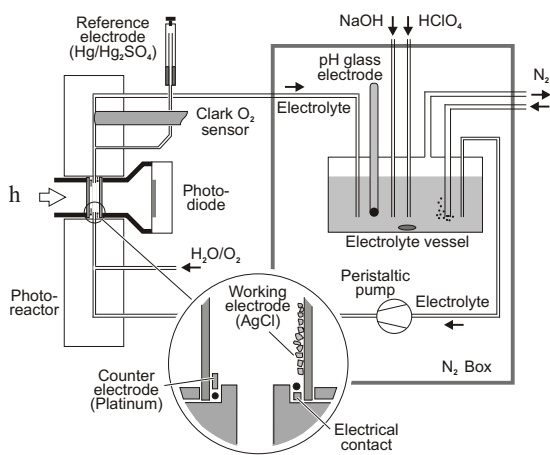
2. Ergebnisse 2000 und weiteres Vorgehen

Zu Forschungsziel I

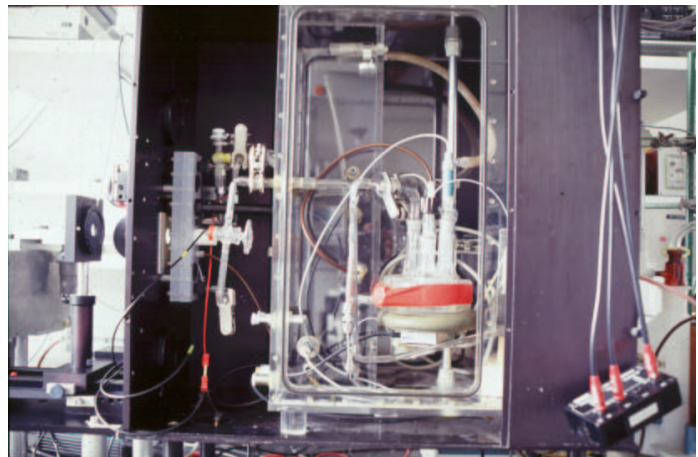
Als Photoanode wird das in unserem Labor entwickelte Ag/AgCl-(SnO₂:F/Au) Material verwendet, das im Rahmen der Doktorarbeit von David Schürch genauer untersucht und weiterentwickelt wird. Die photoaktiven Schichten werden auf die folgende Weise hergestellt: Auf einem Glassupport, der mit einer leitenden SnO₂:F-Schicht versehen ist, wird eine dünne Goldschicht aufgedampft (ca. 10 - 50 nm). Auf dieser gut leitenden Goldschicht wird eine Silberschicht, wieder durch aufdampfen, aufgetragen (ca. 50 - 150 nm). Die Silberschicht wird dann in einer chloridhaltigen Lösung elektrochemisch oxidiert, so dass eine nanokristalline AgCl-Schicht entsteht.

Die Versuchsanordnung 1 wurde im Rahmen eines früheren Projekts geplant und entwickelt. Eine schematische Darstellung sowie ein Photo ist in Abbildung 1a und 1b zu sehen. Auf der rechten

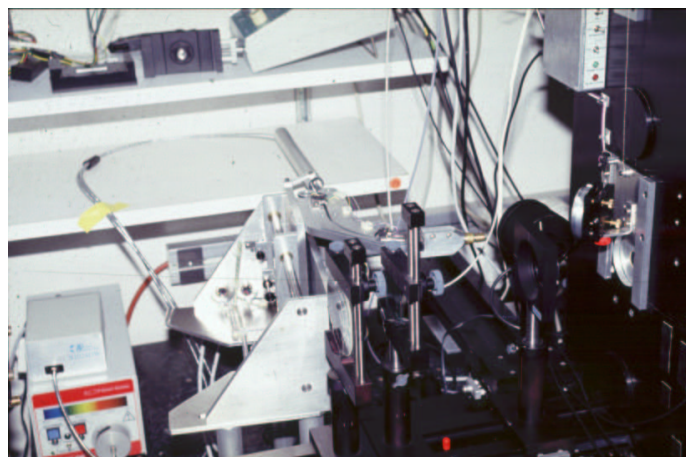
Seite ist das Hauptreservoir mit Elektrolyten zu sehen. Eine peristaltische Pumpe ist für einen konstanten Durchfluss durch die Zelle auf der linken Seite verantwortlich. Für weitere, detailliertere Angaben verweisen wir auf unsere Publikation 3. Die Apparatur 1 wird nun im Rahmen dieses Projektes ausgebaut. In situ UV/Vis Messungen von Ag/AgCl Schichten werden Informationen über das Absorptionsverhalten liefern. Die Bildung und die Reoxidation von Ag^0 im Verlauf einer Reaktion führt zu einer Änderung in der Absorption der Schichten. Das Verfolgen dieser Änderung wird Hinweise auf die Rate der Ag^0 -Bildung liefern, und eine Korrelation mit der Sauerstoffproduktion und dem Photostrom erlauben. Diese Messungen werden mit einem Spektrometer durchgeführt, das mit einer Faseroptik als Sensor ausgestattet ist. Die diffuse Reflektion der Ag/AgCl Schicht soll damit erfasst und ausgewertet werden. Der Sensor befindet sich auf einem beweglichen Roboterarm, der jederzeit in Position gefahren werden kann um eine Messung durchzuführen. Die Datenerfassung, wie auch die Bewegung des Sensors sollen durch einen Computer gesteuert werden. In Abbildung 1c ist der momentane Stand des Aufbaus des beweglichen Roboterarms mit Faseroptik und Spektrometer zu sehen.



a



b



c

Abbildung 1: Schematischer (a) und realisierter Aufbau (b) der Versuchsanordnung 1. In (c) ist der momentane Stand des Aufbaus des beweglichen Roboterarms mit dem Spektrometer und Faseroptik zu sehen.

Von Interesse ist auch die Abhängigkeit der Photoreaktion von der Wellenlänge. Für diese Untersuchungen wird im Strahlengang eine Filterrad montiert, das mit verschiedenen Filtern ausgestattet werden kann. Somit kann der Wellenlängenbereich, der auf die Probe einfällt, verändert werden. Auch das Filterrad wird computergesteuert sein.

Es ist auch wichtig, dass die Quantenausbeute der Reaktion genau bestimmt werden kann. Für diesen Zweck wurde ein neues Leistungsmessgerät angeschafft. Das Gerät soll in der Messanordnung 1 integriert werden, um so die Überwachung der auf die Probe einfallenden Lichtleistung zu kontrollieren.

Zu Beginn des laufenden Projektes war unsere Versuchsanordnung 2 ganz neu fertiggestellt worden. Diese ist aus Plexiglas gebaut, und besteht aus zwei getrennten Halbzellen die über eine Salzbrücke miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 2). Die eine Halbzelle wird für die Photoanode, die andere für die Photokathode verwendet. Die vorhandenen Bohrungen werden für den O_2 - und H_2 -Sensor, pH-Elektroden, Argon Ein- und Auslass, Dosimateneinlass für die pH-Einstellung und die Referenzelektrode benutzt. Als Lichtquelle wird eine Xenonlampe verwendet. Mit Hilfe von Linsen, Teilerspiegel und Spiegel werden die beiden Zellen nebeneinander gleichzeitig beleuchtet.

An der Vorder- und Rückseite jeder Zelle können Glas- oder Quarzrondellen ($\varnothing = 45$ mm) mit Hilfe eines Schraubverschlusses fixiert werden. Die verwendeten Rondellen sind einseitig mittels F-dotierten SnO_2 -Beschichtungen (ca. $1 \mu m$) elektrisch leitend. Mit dieser ursprünglich geplanten Halterung wurden die getesteten Ag/AgCl-Schichten von der Rückseite beleuchtet. Dies erwies sich in der ersten Testphase als nicht geeignet, denn die gemessenen Photoströme und O_2 - und H_2 -Signale waren sehr schwach. Die Halterung wurde deshalb mit Halterarmen so modifiziert, dass nun die Proben durch die Lösung von der Vorderseite beleuchtet werden können.

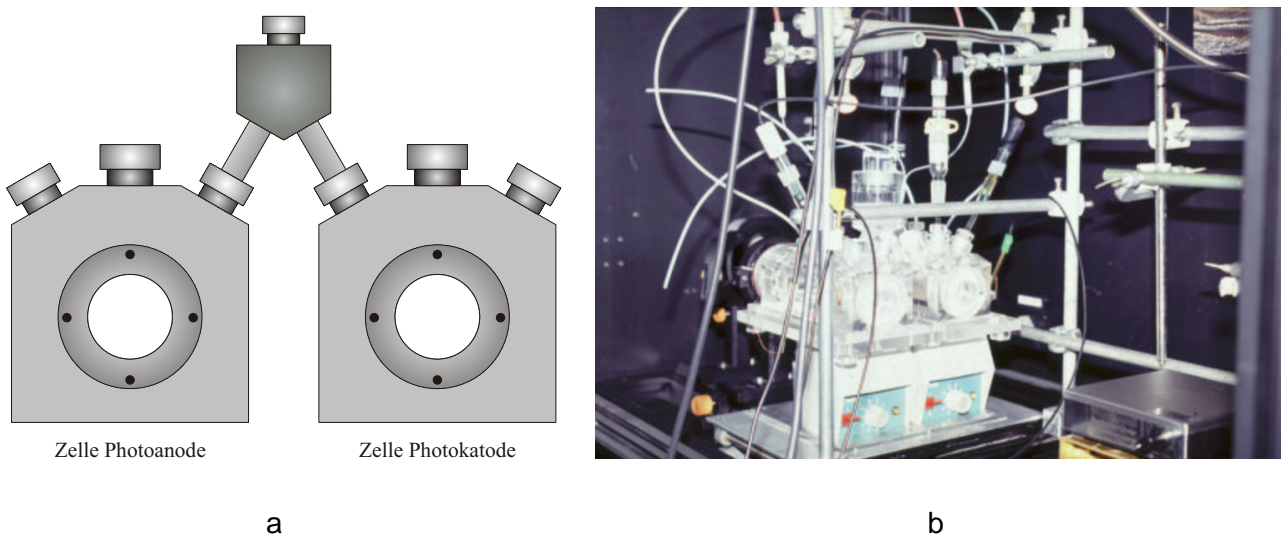


Abbildung 2: Schematischer (a) und aus Plexiglas realisierter Aufbau (b) der Versuchsanordnung 2.

Die erste Phase der Versuchsanordnung 2 konnte erfolgreich abgeschlossen werden. In der einen Zelle wird für die Wasseroxidation unsere Ag/AgCl-($SnO_2:F/Au$) Photoanode verwendet, während in der anderen Zelle eine Platin Gegenelektrode zum Einsatz kommt. Sowohl die Präparation der Schichten als auch die Reaktionsbedingungen konnten für die Apparatur 2 soweit verbessert werden, dass ein guter Photostrom wie auch gute O_2 - und H_2 -Signale gemessen werden können. Ein erfolgreich durchgeführtes Experiment kann in Abbildung 3 betrachtet werden.

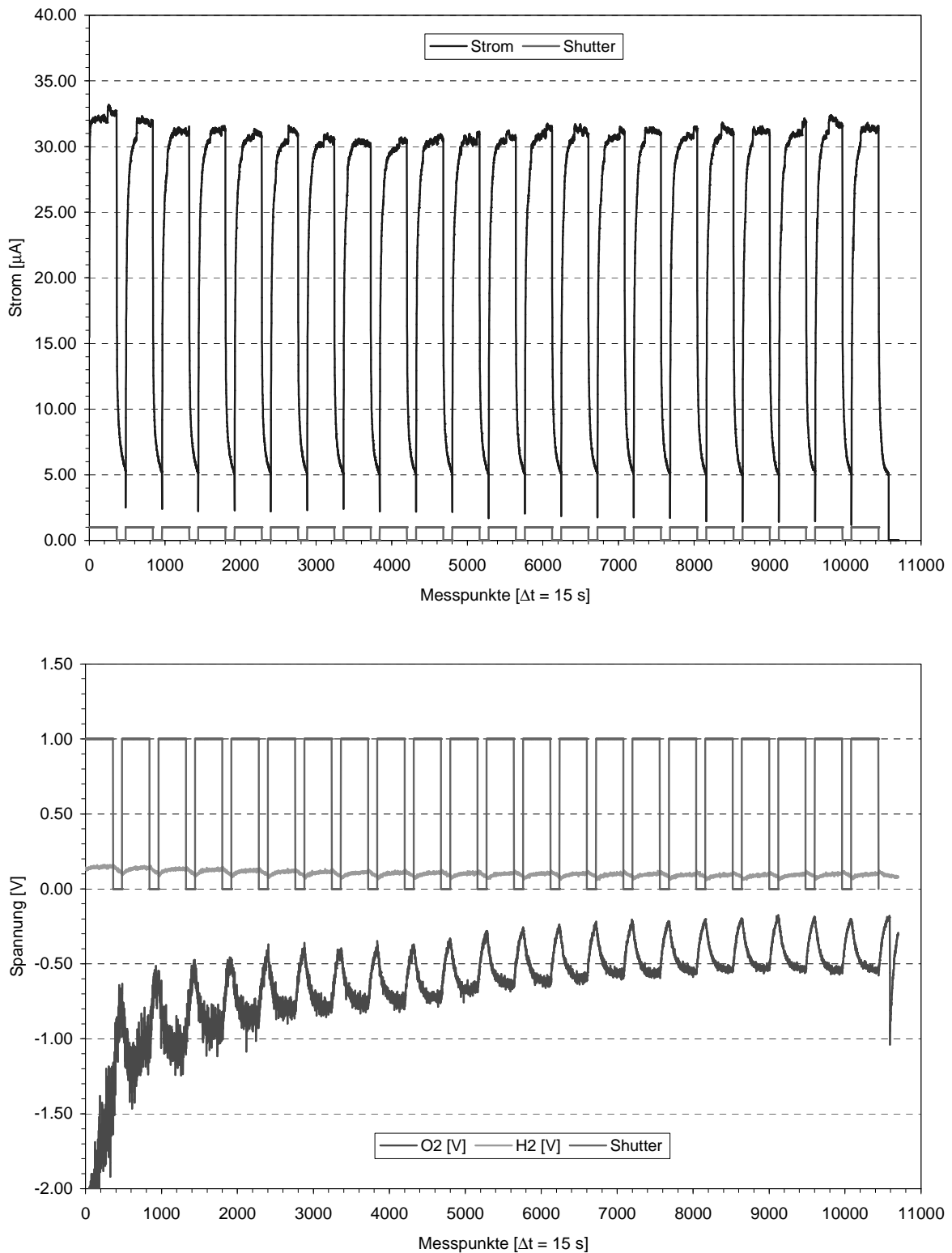


Abbildung 3: Strom- bzw. Sauerstoff- und Wasserstoffsignal eines Experiments mit einer Ag/AgCl-(SnO₂:F/Au) Schicht als Photoanode und einer Platin Gegenelektrode. Alle Signale korrelieren mit dem Öffnen und Schliessen des Shutters. Das letzte Signal in der O₂-Kurve stammt von der Kalibrierung, die durch Zugabe von O₂-gesättigtem Wasser erfolgt. Die relative Grösse des Sauerstoff- und Wasserstoffsignals dürfen nicht miteinander verglichen werden, weil die Kalibrierung der Sensoren nicht berücksichtigt wurde. Es handelt sich dabei um original Rohdaten.

Im Verlauf dieses Jahres konnten auch erste Experimente mit Silizium als Halbleitermaterial durchgeführt werden, das als Photokatode in Kombination mit unserer Ag/AgCl-(SnO₂:F/Au) Photoanode in Frage kommen könnte. Die momentan erhaltenen H₂-Signale sind aber teilweise kleiner oder vergleichbar mit denen an einer Pt-Gegenelektrode gemessenen. Es wird deshalb geplant, sowohl die Kontaktierung mit der Halterung, als auch die als Katalysator notwendige Pt-Schicht auf dem Halbleiter zu verbessern. Es sind auch weitere Experimente mit Halbleitermaterialien geplant, die eine geeignete Lage des Valenz- und des Leitungsbandes aufweisen, um als Photokatode die in der Ag/AgCl-(SnO₂:F/Au) Photoanode freiwerdenden Elektronen aufzunehmen und diese für die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff zu verwenden (z.B. SiC, p-GaInP₂).

Bei der photoelektrochemischen Oxidation von Wasser in Sauerstoff mit Ag/AgCl als Photoanode spielt die Oberfläche des Katalysators eine wesentliche Rolle. Um die aktive Oberfläche der Photoanode zu vergrößern, und somit auch die photokatalytisch produzierte Menge an O₂, werden die folgenden zwei Wege verfolgt:

- Zeolithe besitzen wegen ihres Kanalsystems eine grosse Oberfläche. Mit der Versuchsanordnung 1 werden deshalb Experimente mit Ag/AgCl beladenen Zeolith A Kristallen durchgeführt.
- Die aktive Oberfläche der Photoanode soll durch die Verwendung von strukturiertem Glas als Supportmaterial für die Ag/AgCl Schichten erhöht werden. Diese Experimente werden mit der Versuchsanordnung 2 durchgeführt.

Das elektrochemische Potential der Pt-Gegenelektrode, bzw. der Halbleiter Photokatode, relativ zur Ag/AgCl-(SnO₂:F/Au) Photoanode ist für das Verständnis der ablaufenden Reaktionen wichtig. Um die Messung dieses Potential zu ermöglichen, wird dazu die Versuchsanordnung 2 mit einer weiteren Referenzelektrode ergänzt. Für die Datenerfassung muss entsprechend auch das Programm zur Datenerfassung ergänzt werden.

Es ist uns als erste gelungen, die ersten farbigen und lumineszierenden Silbersulfidteilchen herzustellen, die stabil sind. Das Wachstum zu grösseren Teilchen wird durch die Platzverhältnisse in den Hohlräumen des Wirtsgitters verhindert. Erste Ergebnisse dazu haben wir in **"Quantum-Sized Silver Sulfide Clusters in Zeolite A"**, Ref. 7, publiziert. Das im Rahmen unseres NF-Projekts (Nr. 20-53414.98) angeschaffte Lasersystem hat sich hervorragend für die Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften dieses Materials geeignet. Diese Ergebnisse werden in der Dissertation von Dominik Brühwiler (Frühjahr 2001) beschrieben. Voraussetzung für diesen Erfolg war die richtige Deutung der Farben von Zeolith A. Einzelheiten dazu sind in der umfangreichen Arbeit **"Colors of Ag⁺-Exchanged Zeolite A"** (Ref. 13) beschrieben, von der hier die Kurzfassung wiedergegeben wird:

UV/Vis spectra of hydrated and activated Ag⁺_xNa⁺_{12-x}A, Ag⁺_xCa²⁺_{6-0.5x}A, and Ag⁺_{9.5}ZK-4 materials were studied. Any absorption band or color observed in silver zeolite A materials are due to the presence of silver ions. The marked site preference of ions in Ag⁺_xCa²⁺_{6-0.5x}A was found to offer the unique possibility of investigating different coordination sites of Ag⁺ ions in zeolite A. Observations we made lead to the result that Ag⁺ coordinated to 6- and 8-ring oxygens gives rise to electronic transitions in the near UV region. Only Ag⁺ coordinated to 4-ring oxygens leads to the 22'000 cm⁻¹ absorption responsible for the typical deep yellow color. The red color which is caused by a strong absorption band at 19'000 cm⁻¹ is observed if a 4-ring coordinated Ag⁺ has a second Ag⁺ as a

neighbour. We assume that the second Ag^+ is at a 6-ring site. Yellow and red colored materials turn colorless again, when exposed to humidity. The reversibility is complete for the yellow samples while a broad but weak absorption in the near UV remains after rehydration of the red samples. Molecular orbital calculations were carried out on a unit structure cell consisting of 1296 atoms. The occupied frontier orbital region consists mainly of two bunches of levels: the HOMO region which spreads from about -11 eV to -12.6 eV and the next lower lying levels below -13.6 eV. The HOMO region consists of oxygen lone-pairs $O(n)$. We find that 6-ring coordinated Ag^+ gives rise to near UV electronic transitions and 4-ring coordinated Ag^+ causes a band in the visible. These transitions can be interpreted as charge transfer from zeolite oxygen lone pairs to Ag^+ . We therefore denote them as $\text{Ag}^+(5s) \leftarrow O(n)$ LMCT.

Der Zusammenhang zwischen den experimentellen und theoretischen Ergebnissen an den verschiedenen silberhaltigen Materialien und ihren Kompositen ist in "**Quantum-Sized Silver, Silver Chloride and Silver Sulfide Clusters**" (Ref. 17) erklärt, von der hier ebenfalls die Kurzfassung beifügt wird:

Thin AgCl layers photocatalytically oxidize water to O_2 under appropriate conditions. The photoactivity of AgCl extends from the UV into the visible light region in a process known as self-sensitization, which is due to the formation of silver during the photoreaction. This silver can be almost quantitatively reoxidized electrochemically, making it feasible that a thin AgCl layer deposited on a conducting substrate can be used as a photoanode for water splitting if coupled with an appropriate photocathode. The silver chloride/silver cluster phase boundary plays a decisive role in the photocatalytic silver chloride electrode system. We have therefore studied this interphase by means of quantum chemical calculations from which we report first results, specifically for the $(\text{Ag})_{115}(\text{AgCl})_{192}$ composite. Clusters of semiconductor materials are interesting considering their application as a photocathode in such a device. We report the synthesis and properties of luminescent quantum-sized silver sulfide clusters in the cavities of zeolite A. The color of the silver sulfide zeolite A composites ranges from colorless (low loading) to yellow-green (medium loading) to brown (high loading). A low silver sulfide content is characterized by a blue-green luminescence and distinct absorption bands, while samples with medium or high silver sulfide content show an orange or red colored emission and a continuous absorption.

Zu Forschungsziel IIa und IIb

Wir haben sehr grosse Fortschritte erzielt. Diese Arbeiten werden auch im Rahmen meines NFP-47 Projektes "**Energy Collection, Transport, and Trapping by Supramolecular Organization of Dyes in Hexagonal Zeolite Nano Crystals**" durchgeführt. Wichtige Ergebnisse sind in den Publikationen 4, 6, 10 - 12, 15 und 16 beschrieben. "**Playing with Dye Molecules at the Inner and Outer Surface of Zeolite L**", Ref. 11, ist ein Review Artikel, der unsere Ergebnisse bis vor ca. einem Jahr beschreibt. In "**Dye-Loaded Zeolite L Sandwiches as Artificial Antenna Systems for Light Transport**", Ref. 12, konnten wir erstmals über die erfolgreiche Herstellung und Charakterisierung eines aus drei verschiedenen Farbstoffen aufgebauten Antennensystems berichten. Der von uns eingereichte Vorschlag für ein Titelbild wurde zusammen mit dem Artikel in der Septemerausgabe der Zeitschrift publiziert (siehe Abbildung 4). Für das Verständnis der

Energiemigration sind genauere Kenntnisse der Anisotropie der Lichtabsorption und Lichtemission wichtig. Eine ausführliche Untersuchung dazu ist in Ref. 16 beschrieben

CHEMISTRY

A EUROPEAN JOURNAL

6/18 2000

GET IT FIRST!
Wiley InterScience
EarlyView
Papers in this journal are available
ONLINE
ahead of the print edition.

Cover Picture
G. Calzaferri et al.

The cover picture shows a schematic view of a bipolar antenna for light harvesting and transport surrounded by fluorescence microscopy pictures of individual antenna crystals. Zeolite L microcrystals of cylinder morphology are used as host for organising several thousand dyes as monomers into well defined zones. The enlarged section shows the organisation of individual dye molecules at the domain boundary between dye2 and dye3. The microscopy pictures demonstrate the antenna behaviour: They show the red fluorescence of dye3, located at both ends of the crystals, after selective excitation of the blue dye1 in the middle. The synthesis and characterization of these dye loaded zeolite L sandwiches are described by G. Calzaferri et al. on p. 3456ff.

WILEY-VCH
6 · No.18 · September 15, 2000

Abbildung 4: Titelseite der Septemбераusgabe der Zeitschrift *Chemistry, a European Journal* das unsere publizierte Arbeit enthält (siehe Ref. 12).

Wir haben Bedingungen gefunden unter denen es möglich ist, die Einbaukinetik von zwei kationischen Farbstoffen aus Wasser mit Hilfe von Energietransport mit hoher räumlicher Auflösung (nicht Beugungslimitiert!) zu messen. Einzelheiten dazu sind in Ref. 15 "**Intrazeolite Diffusion Kinetics of Dye Molecules in the Nano Channels of Zeolite L monitored by Energy Transfer**" beschrieben, von der hier die Kurzfassung beigefügt wird:

Intracrystalline diffusion kinetics of oxonine (Ox^+) and pyronine (Py^+) was studied by means of energy transfer from electronically excited Py^+ (donor) to Ox^+ (acceptor). The dyes were ion exchanged in aqueous environment and the transport was observed by means of fluorescence spectroscopy. For sufficiently long crystals (1500 nm) an inverse square root of time behavior was observed. The diffusion coefficients in the one dimensional channels measured at different temperatures are: $1.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ (54 °C), $2.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ (67 °C), $6.7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ (83 °C), and $1.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ (88 °C). Different stages of the diffusion have been visualized by using fluorescence microscopy.

Zu Forschungsziel IIc

Die meisten unserer Untersuchungen werden an dünnen bis sehr dünnen Zeolith Schichten (teilweise Monoschichten, teilweise noch weniger) auf Quarz und andern Substraten durchgeführt. Die Ausrichtung, insbesondere von Zeolith L Mikrokristallen hat sich als weniger vordringlich herausgestellt als ursprünglich angenommen. Spezifische Untersuchungen dazu wurden deshalb zurückgestellt.

3. Perspektiven 2001

Zu Forschungsziel I

Im Rahmen dieses Projekts wird unsere Versuchsanordnung 1 für folgende Zwecke weiter ausgebaut:

- Um Informationen über das Absorptionsverhalten der Schicht zu erhalten, werden in situ UV/Vis Messungen von Ag/AgCl Schichten mit einem Spektrometer durchgeführt, das mit einer Faseroptik als Sensor ausgestattet ist.
- Um die Abhängigkeit der Photoreaktion von der Wellenlänge zu untersuchen soll im Strahlengang ein Filterrad montiert werden, um den auf die Probe einfallenden Wellenlängenbereich zu verändern.
- Um die Quantenausbeute der Reaktion genau zu bestimmen, wird ein neues Leistungsmessgerät in der Messanordnung integriert.
- Um die aktive Oberfläche der Photoanode zu erhöhen, und somit auch die photokatalytisch produzierte Menge an O_2 , werden Experimente mit Ag/AgCl beladenen Zeolith A Kristallen durchgeführt.

Mit der Versuchsanordnung 2 ist hingegen Folgendes für das kommende Jahr geplant:

- Weitere Experimente mit Silizium als Halbleitermaterial in der Photokathodenzelle in Kombination mit unserer Ag/AgCl-(SnO₂:F/Au) Photoanode werden durchgeführt. Die Kontaktierung mit der Halterung, sowie auch die als Katalysator notwendige Pt-Schicht auf dem Halbleiter sollen verbessert werden.
- Es werden weitere Experimente mit andern Halbleitermaterialien geplant, die als Photokathode für die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff verwendet werden können (z.B. SiC, p-GaInP₂).
- Die Menge an Sauerstoff, die vom Ag/AgCl System produziert wird hängt hauptsächlich von der beleuchteten Oberfläche ab. Um diese zu Vergrössern soll strukturiertes Glas als Supportmaterial für die Ag/AgCl Schichten verwendet werden.
- Das elektrochemische Potential der Pt-Gegenelektrode, bzw. der Halbleiter Photokathode, relativ zur Ag/AgCl-(SnO₂:F/Au) Photoanode wird mit Hilfe einer weiteren Referenzelektrode erfasst.
- Geplant ist auch unsere Ag/AgCl-(SnO₂:F/Au) Photoanode mit einer farbstoffsensibilisierten Zelle aus der Gruppe von Prof. M. Grätzel zu kombinieren.

Zu Forschungsziel II

Wir werden in erster Linie die Ankopplung unserer Antennen an einen geeigneten Halbleiter bearbeiten. Da die Lösung des Problems "externer Akzeptor zur Aufnahme und Weitergabe der Lichtquanten" in Reichweite ist, können wir uns ab Frühjahr voll dem Problem des Aufbaus einer farbstoffsensibilisierten Farbstoffzelle widmen. Dieses Projekt ist eng verknüpft mit dem NFP-47 Projekt. Für Einzelheiten wende man sich an Prof G. Calzaferri.

4. Literaturverzeichnis und Vorträge 1999, 2000

Publikationen

- 1 **Particle-Distribution in a Microporous Material**
Andreas Kunzmann, Roland Seifert and Gion Calzaferri
J. Phys. Chem. B 103 (1999) 18-26
- 2 **Oxidation Numbers**
Gion Calzaferri
J. Chem. Education 76 (1999) 362-364
- 3 **Photocatalytic Oxidation of Water to O₂ on AgCl-coated Electrodes**
Martin Lanz, David Schürch and Gion Calzaferri
J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry, 120 (1999) 105-117
- 4 **Fast Energy Migration in Pyronine-Loaded Zeolite L Microcrystals**
Niklaus Gfeller, Silke Megelski and Gion Calzaferri
J. Phys. Chem. B 103 (1999) 1250-1257
- 5 **Monosubstituted Octasilasesquioxanes**
Claudia Marcolli and Gion Calzaferri
Applied Organometallic Chemistry 13 (1999) 213-226
- 6 **Characterization of Methylviologene in the Channels of Zeolite L**
Brian Hennessy, Silke Megelski, Claudia Marcolli, Valery Shklover, Christian Bärlocher and Gion Calzaferri
J. Phys. Chem. B 103 (1999) 3340-3351
- 7 **Quantum-Sized Silver Sulfide Clusters in Zeolite A**
Dominik Brühwiler, Roland Seifert and Gion Calzaferri
J. Phys. Chem. B 103 (1999) 6397-6399
- 8 **Silver Chloride Clusters and Surface States**
Stephan Glaus and Gion Calzaferri
J. Phys. Chem. B 103 (1999) 5622-5630
- 9 **Oxidationszahlen in Kolenstoffverbindungen**
Gion Calzaferri
Chemie in unserer Zeit 33 (1999) 228-229
- 10 **Dye molecules in zeolite L nano crystals for efficient light harvesting**
Gion Calzaferri
Photofunctional Zeolites, Nova Science Publ., NY, editor M. Anpo (2000) 205-230
- 11 **Playing with Dye Molecules at the Inner and Outer Surface of Zeolite L**
Gion Calzaferri, Dominik Brühwiler, Silke Megelski, Michel Pfenniger, Marc Pauchard, Brian Hennessy, Huub Maas, André Devaux and Urs Graf
Solid State Sciences 2 (2000) 421-447
- 12 **Dye-Loaded Zeolite L Sandwiches as Artificial Antenna Systems for Light Transport**
Marc Pauchard, André Devaux and Gion Calzaferri
Chemistry, a European Journal 6 (2000) 3456-3470
- 13 **Colors of Ag⁺-Exchanged Zeolite A**
Roland Seifert, Ruedi Rytz and Gion Calzaferri
J. Phys. Chem. A 104 (2000) 7473-7483
- 14 **Quantum-Sized Silver, Silver Chloride and Silver Sulfide Clusters**
Gion Calzaferri, Dominik Brühwiler, Stephan Glaus, David Schürch, Antonio Currao

Proceedings of the IS&T/SPSTJ's International Symposium on Silver Halide Imaging: "Silver Halide in a New Millennium", September 11-14, 2000, Sainte-Adele, Quebec, Canada, page 59-62

- 15 ***Intrazeolite Diffusion Kinetics of Dye Molecules in the Nano Channels of Zeolite L monitored by Energy Transfer***
Michel Pfenniger and Gion Calzaferri
ChemPhysChem. 4 (2000) ...
- 16 ***Orientation of Fluorescent Dyes in the Nano Channels of Zeolite L***
Silke Megelski, Andreas Lieb, Marc Pauchard, Andreas Drechsler, Stephan Glaus, Christina Debus, Alfred J. Meixner and Gion Calzaferri
J. Phys. Chem. B 104 (2000) ...
- 17 ***Quantum-Sized Silver, Silver Chloride and Silver Sulfide Clusters***
Gion Calzaferri, Dominik Brühwiler, Stephan Glaus, David Schürch, Antonio Currao
J. Imag. Sci. and Technology 45 (2001) ...

Dissertationen

- 1 ***Die Farben von Silberzeolith A und Impedanzspektroskopie an Zeolith A Einkornschichten***
Roland Seifert, Juni 1999
- 2 ***Dye Molecules in the Channels of Zeolite L***
Brian Hennessy, Januar 2000
- 3 ***Efficiencies in Heterogeneous Photocatalysis***
Matthias Corboz, Juni 2000
- 4 ***Farbstoffe in Zeolith L. Charakterisierung eines künstlichen Antennensystems***
Silke Megelski, Juni 2000

Posterbeiträge

Herbstversammlung der Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel, 12. Oktober 1999:

- 1 ***Very Fast Energy Migration and Trapping by Supramolecular Organization of Dyes in Zeolite L Nanocrystals***
Silke Megelski, Michel Pfenniger, Huub Maas and Gion Calzaferri
Chimia 53 (1999) 383 (Abstract 232)
- 2 ***Quantum-Sized Silver Sulfide Clusters in Zeolite A***
Dominik Brühwiler, Roland Seifert and Gion Calzaferri
Chimia 53 (1999) 384 (Abstract 233)

Herbstversammlung der Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne, 12. Oktober 2000:

- 3 ***Diffusion Kinetics of Dye Molecules into the Channels of Zeolite L Monitored by Förster Energy Transfer***
Michel Pfenniger and Gion Calzaferri
Chimia 54 (2000) 456 (Abstract 260)

- 4 **Photoelectrochemical Water Splitting with AgCl as Photoanode?**
David Schürch, Stephan Glaus, Antonio Currao and Gion Calzaferri
Chimia 54 (2000) 457 (Abstract 261)
- 5 **Quantum-Sized Silver Sulfide Clusters in Zeolite A**
Dominik Brühwiler, Roland Seifert and Gion Calzaferri
Chimia 54 (2000) 459 (Abstract 270)
- 6 **Artificial Dye-Zeolite L Antenna Systems**
Marc Pauchard, André Devaux and Gion Calzaferri
Chimia 54 (2000) 461 (Abstract 277)
- 7 **Light Harvesting by Pyronine loaded Zeolite L**
Silke Megelski, Huub Maas and Gion Calzaferri
Chimia 54 (2000) 461 (Abstract 278)
- 8 **Quantum Chemical Investigations of Metal/Semiconductor Contacts**
Stephan Glaus
Chimia 54 (2000) 462 (Abstract 281)

Vorträge

- 1 **Dye Molecules in Zeolite L as Artificial Antenna**
Gion Calzaferri
Universität Karlsruhe, Seminar in anorganischer und physikalischer Chemie, 25. Januar 1999
- 2 **Photocatalytic Oxidation of Water to O₂ on AgCl Coated Electrodes**
David Schürch und Stephan Glaus
SGPP Graduate Student Spring Symposium at the University of Fribourg, 1. + 2. März 1999
- 3 **Quantum-Sized Silver Sulfide Clusters in Zeolite A**
Dominik Brühwiler
SGPP Graduate Student Spring Symposium at the University of Fribourg, 1. + 2. März 1999
- 4 **Artificial Antenna Systems**
Gion Calzaferri
10th Workshop on Frontiers in Quantum Solar Energy Conversion, Photovoltaics and Photoelectrochemistry, Quantsol99, Wildhaus, 15. - 19. März 1999
- 5 **Silver Chloride Clusters and Surface States**
Stephan Glaus
10th Workshop on Frontiers in Quantum Solar Energy Conversion, Photovoltaics and Photoelectrochemistry, Quantsol 99, Wildhaus, 15. - 19. März 1999
- 6 **Dye Molecules in Zeolite L as Artificial Antenna**
Gion Calzaferri
Universität Konstanz, Seminar an der Abteilung für Festkörperchemie, 25. Mai 1999
- 7 **Dye Molecules in Zeolite L as Artificial Antenna**
Gion Calzaferri
Universität Karlsruhe, Seminar am Lehrstuhl für Umweltmesstechnik der Universität, Karlsruhe, 5. Juli 1999
- 8 **Playing with Dye Molecules at the Inner and Outer Surface of Zeolite L**
Gion Calzaferri
3ième Cycle, Advanced Materials: Crystal Engineering and Properties, Champéry 5. - 9. September 1999
- 9 **Energy Migration in Dye-Loaded Zeolite L**

Gion Calzaferri

VIIth European Conference on Solid State Chemistry 99, Madrid, 14. - 18. September 1999

- 10 ***Very Fast Energy Migration and Trapping by Supramolecular Organization of Dyes in Zeolite L Nanocrystals***

Silke Megelski

Herbstversammlung der *Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft* in Basel, 12. Oktober 1999, *Chimia* 53 (1999) 383 (Abstract 232)

- 11 ***Quantum-Sized Silver Sulfide Clusters in Zeolite A***

Dominik Brühwiler

Herbstversammlung der *Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft* in Basel, 12. Oktober 1999, *Chimia* 53 (1999) 384 (Abstract 233)

- 12 ***Antennen basierend auf organisierten Farbstoffmoleküle in Zeolith L Nanokristallen***

Gion Calzaferri

Physikalisch-chemisches Kolloquiums Universität Stuttgart, 25. November 1999

- 13 ***Dye Molecules in the Nanochannels of Zeolite L for Light Harvesting***

Gion Calzaferri

Quantsol 2000, 12. - 17. März 2000

- 14 ***Quantumchemical Investigations of Metal/Semiconductor Contacts***

Stephan Glaus

Quantsol 2000, 12. - 17. März 2000

- 15 ***Artificial dye-zeolite L antenna systems***

Marc Pauchard

EPA Graduate Student Symposium 2000, University of Fribourg, 24. - 26. Februar 2000

- 16 ***Dye Molecules in the Nanochannels of Zeolite L for Light Harvesting, Transport and Trapping***

Gion Calzaferri

Annual Meeting of French Photochemists, CACHAN, 27. + 28. April 2000

- 17 ***Dye Molecules in the Nanochannels of Zeolite L for Light Harvesting, Transport and Trapping***

Gion Calzaferri

European Patent Office, Den Haag, 10. Mai 2000

- 18 ***Dye Molecules in the Nanochannels of Zeolite L for Light Harvesting, Transport and Trapping***

Gion Calzaferri

University of Wageningen, Holland, 11. Mai 2000

- 19 ***Dye Molecules in the Nanochannels of Zeolite L for Light Harvesting, Transport and Trapping***

Gion Calzaferri

University of Utrecht, Debey Institute, Holland, 12. Mai 2000

- 20 ***Dye Molecules in the Nanochannels of Zeolite L for Light Harvesting, Transport and Trapping***

Gion Calzaferri

Laboratoire de Chimie, d'Electronique et de Photonique Moléculaires ECPM/ULP, Strassbourg, 24. Mai 2000

- 21 ***Dye Molecules in the Nanochannels of Zeolite L for Light Harvesting, Transport and Trapping***

Gion Calzaferri

Ecole Normale Supérieure de Cachan (CNRS), Dep. de Chimie/UMR, 7. Juli 2000

22 ***Photoelectrochemical Watersplitting with AgCl as Photoanode?***

Gion Calzaferri

IPS2000 (Thirteenth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy), Snowmass, Colorado, 30. Juli - 4. August 2000

23 ***Dye Molecules in the Nanochannels of Zeolite L for Light Harvesting, Transport and Trapping***

Gion Calzaferri

NREL (National Renewable Energy Laboratory), Golden, Colorado, 9. August 2000

24 ***Quantum-Sized Silver, Silver Chloride and Silversulfide Cluster***

Gion Calzaferri

Cornell University, Baker Laboratory, 31. August 2000

25 ***Dye Molecules in the Nanochannels of Zeolite L for Light Absorption, Transport and Trapping***

Gion Calzaferri

Cornell University, Baker Laboratory, 7. September 2000

26 ***Quantum-Sized Silver, Silver Chloride and Silversulfide Clusters***

Gion Calzaferri

AgX-2000, Mont Gabriel, Canada, 10. - 14. September 2000

27 ***Dye Molecules in the Nanochannels of Zeolite L for Light Harvesting, Transport and Trapping***

Gion Calzaferri

Belgian Royal Society Meeting, 6. Oktober 2000

28 ***Quantum Chemical Investigations of Metal/Semiconductor Contacts***

Stephan Glaus

Herbstversammlung der *Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft* in Lausanne, 12. Oktober 2000, *Chimia* 54 (2000) 462 (Abstract 281)

29 ***Quantum-Sized Silver, Silver Chloride and Silversulfide Clusters***

Gion Calzaferri

Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud ORSAY, 24. November 2000

30 ***Organisch-Anorganische Compositematerialien zur Herstellung von optischen Antennensystemen***

Gion Calzaferri

Technische Universität Darmstadt, 11. Dezember 2000