

191104

Nationaler-Energie-Forschungs-Fonds NEFF

Schlussbericht zum Projekt 329/329-1

1. März 1986 - 30. Juni 1989

PHOTOCHEMISCHE PROZESSE ZUR ERZEUGUNG VON STROM
UND ZUR CHEMISCHEN UMWANDLUNG UND SPEICHERUNG
VON SONNENENERGIE

Gion Calzaferri

Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität
CH-3000 Bern 9

Allgemeine Überlegungen und Zielsetzung

Reduktion von Kohlendioxid

$\{Ag/AgCl \parallel Cl^-/Cl_2\}$ Photozelle mit Kurzzeitspeicher, 1.1 Volt Leerlaufspannung und hoher Klemmspannung

Photolyse von Wasser mit Hilfe in Serie geschalteter Elektroden

Zusammenfassung

Publikationen, Vorträge und Konferenzbeiträge 1986-1989

Finanzieller Schlussbericht

Allgemeine Überlegungen und Zielsetzung

Licht, das auf einen Körper fällt und von diesem absorbiert wird, führt sehr oft zu einer stofflichen Veränderung desselben. Man spricht von einer photochemischen Reaktion. So wird zum Beispiel die Bildinformation auf einem fotografischen Film durch eine Photoreaktion festgehalten. Wie es der Name sagt, ist der erste Schritt in der Photosynthese der grünen Pflanzen eine Reaktion, die nach Absorption von Licht durch das Blattgrün ausgelöst wird. Diese Reaktion hält die ganze Nahrungskette für Menschen und Tiere in Gang. Auf Erd- und Wasseroberfläche spielen sich in anorganischen, organischen und biologischen Systemen viele durch Absorption von Licht ausgelöste Reaktionen ab, die noch weitgehend unbekannt sind. Für photochemische Prozesse an der Menschenhaut, die nicht nur deren beliebte Bräunung bewirken, interessieren sich die medizinische Forschung und die pharmazeutische Industrie. Beim Sehvorgang wird durch Absorption von Licht eine Änderung der Proteinstruktur eingeleitet, die für die Weiterleitung der Information verantwortlich ist. - Photoreaktionen spielen bei der Herstellung von modernen elektronischen Bauteilen eine wichtige Rolle. Technisch von grosser Bedeutung ist auch die in der Regel wenig erfreuliche, durch Licht ausgelöste Veränderung von Kunststoffmaterialien und Farbstoffen auf Geweben, Gemälden, Hausfassaden usw. Hingegen ist die Helligkeitsanpassung von Sonnenbrillengläsern eine angenehme Erscheinung, die dank einer durch Sonnenlicht ausgelösten chemischen Veränderung zustande kommt. Diese Reaktion ist voll reversibel. Das heisst, dass das Glas im Dunkeln seine ursprüngliche Färbung wieder annimmt. Die Tatsache, dass es solche reversible Reaktionen gibt, kann man dazu ausnützen, die Photosynthese von Pflanzen mit künstlichen Systemen in dem Sinn nachzuahmen, als einfallendes Sonnenlicht dazu verwendet wird, Wasser in Wasserstoff plus Sauerstoff zu zerlegen oder ein Gemisch von Wasser und Kohlendioxid in einen flüssigen Brennstoff umzuwandeln. Auf indirektem Weg ist eine solche Nutzung von Sonnenenergie bereits heute möglich. Man kann mit Hilfe von photovoltaischen Zellen (Solarzellen) oder mit Hilfe von solargetriebenen Dampfturbinen elektrischen Strom erzeugen und mit diesem Strom Wasser in einer sogenannten Elektrolysezelle in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegen. Für solche Anwendungen geeignete Elektrolyseapparate sind heute bekannt. Viel eleganter wäre es, dasselbe Ziel, unter Umgehung einer derartigen Elektrolyseeinrichtung, auf direktem Weg zu erreichen. Geeignete Systeme, die die Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff oder die Umwandlung von Kohlendioxid plus Wasser in einen Brennstoff bewerkstelligen, können gefunden werden. Bis auf einen Schritt sind heute alle dazu notwendigen Teilreaktionen bekannt.

Ein grosses Hindernis bei den Anwendung von Sonnenenergietechnologien in grossem Massstab liegt darin, dass im Sommer mehr Energie anfällt als wir benötigen und wir im Winter mehr benötigen als anfällt. Hinzu kommen Tag-/Nacht-Schwankungen, meteorologische Einflüsse und geographische Randbedingungen. Es lässt sich abschätzen, dass auch bei einer Erdbevölkerung von 10 Milliarden Menschen die Sonnenenergie allein zur Versorgung einer weltweit hochtechnisierten Gesellschaft ausreicht. Voraussetzung für eine vermehrte Nutzung in grossem Masstab sind allerdings je nach Klima technisch hoch bis sehr hoch entwickelte Systeme, sowohl für die Umwandlung als auch für die Speicherung der Energie. Diese Abschätzungen beruhen auf folgenden Überlegungen: Die Produktion von chemischer Energie bei der natürlichen Photosynthese der Pflanzen liegt in der Grössenordnung von $4 \cdot 10^{13}$ Watt oder 0.023 Prozent des solaren Energieflusses auf der Erde, der mit etwa $1.7 \cdot 10^{17}$ Watt anzusetzen ist. Das heisst, dass in der natürlichen Photosynthese etwa drei bis viermal mehr Energie gespeichert wird, als die Menschheit derzeit verbraucht. Diese Energie kann allerdings zum Teil nur schwer oder nur mit schlechtem Wirkungsgrad geerntet werden. Wenn man 10 Milliarden Menschen mit Hilfe eines photochemischen Speicherprozesses mit der komfortablen Leistung von 4 kW pro Kopf beliefern will, wird in der Zone zwischen dem nördlichen und südlichen 30. Breitengrad eine Fläche benötigt, die bei einem 10-prozentigen Speicherwirkungsgrad 18 Prozent der Sahara beträgt und bei einem 20-prozentigen Wirkungsgrad 9 Prozent. Bei dieser bildhaften Abschätzung ist zu bedenken, dass nur etwa 12 Prozent der Landfläche der Erde für konventionelle landwirtschaftliche Nutzung gut bis sehr gut geeignet sind und dass auch photochemische Speicherprozesse denkbar sind, die man mit Vorteil auf eine Wasserfläche verlegen könnte. Demzufolge wäre ein photochemischer Speicherprozess mit 10- bis 20-prozentigem Wirkungsgrad in der Lage, unsere Energieprobleme für immer zu lösen, vorausgesetzt, dass die Erdbevölkerung die Zehnmilliardengrenze nicht wesentlich überschreitet. Es ist aber auch klar, dass jedes Prozent Verbesserung im Wirkungsgrad eines Prozesses in einer Grossanwendung zu sehr wesentlichen Landeinsparungen führt. Es wäre deshalb falsch, die heute technisch machbare Erzeugung von Strom, mit Hilfe von photovoltaischen Zellen (Solarzellen) oder mit Hilfe von solargetriebenen Dampfturbinen, der dann dazu verwendet wird, in einer sogenannten Elektrolysezelle Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen, als endgültige Lösung hinzunehmen, ohne den Versuch zu unternehmen, nach besseren Lösungen zu suchen.

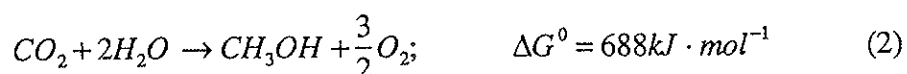
Ziel des vorliegenden Gesuches war es denn auch, zwei Beobachtungen, die in früheren Forschungsarbeiten in meinem Arbeitskreis gemacht worden waren, auf ihre Eignung zum

Aufbau einer photovoltaischen Zelle mit 1 Volt Leerlaufspannung und hoher Klemmspannung sowie zur Reduktion von Kohlendioxid zu Ameisensäure bis ev. hin zu Methanol zu untersuchen.

Bei den Beobachtungen handelte es sich um die Bildung von Chlor aus Silberchlorid auf einem Zeolithen und die Bildung von Sauerstoff aus wässrigen Silberzeolithdispersionen, von denen wir gefunden hatten, dass sie unter geeigneten Bedingungen im ganzen sichtbaren Spektralbereich ablaufen.

Reduktion von Kohlendioxid

Obwohl die Photochemie viele Möglichkeiten zur Nutzung von Sonnenenergie bietet, ist man sich darüber einig, dass die Wasserspaltung (Gleichung 1), die Reduktion von Kohlendioxid (Gleichung 2) und die Reduktion von Stickstoff (Gleichung 3) die aussichtsreichsten Energiespeicherprozesse sind. Besonders attraktiv wäre es, einen direkten Weg zur Methanol- oder Ammoniaksynthese zu finden.

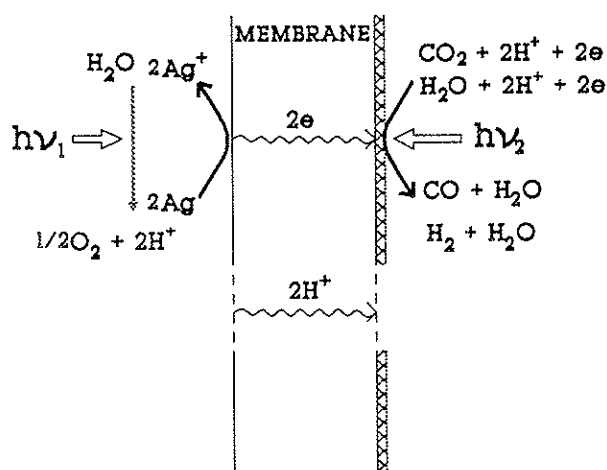


In all diesen Reaktionen muss Sauerstoff aus Wasser freigesetzt werden. Falls es gelingt, Chlorid zu Chlor zu reduzieren, so kann dies als gleichwertig mit der Oxidation von Wasser zu Sauerstoff gewertet werden, weil Chlor in neutraler Lösung in der Lage ist, Wasser spontan bis zum Sauerstoff zu oxidieren.

Die Freisetzung von Sauerstoff aus Wasser - mit sichtbarem Licht - stellte das grösste Hindernis für photochemische Speicherprozesse dar. Wichtige Beiträge aus meiner Arbeitsgruppe zu diesem Problem stellten die Grundlage des vorliegenden Forschungsprojektes dar (vgl. dazu G. Calzaferri, S. Hug, Th. Hugentobler and B. Sulzberger; *J. of Photochemistry* 26 (1984) 109 und G. Calzaferri and W. Spahni; *J. of Photochemistry* 32 (1986) 151). Ebenfalls bereits bekannt war eine Arbeit aus der Gruppe von J.M. Lehn, in der gezeigt worden war, dass u.a. ein Rheniumkomplex unter geeigneten Bedingungen in der Lage ist, auf photochemischem Weg Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid zu reduzieren (J. Hawecker, J.-M. Lehn and R. Ziessel; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 536). Wir haben diese und ähnliche Arbeiten, auch solche die zu Wasserstoffproduktion führen, nachgearbeitet und gefunden, dass sie etwa in der beschriebenen Art reproduziert werden können, was heisst, dass wir sie in unsere Arbeitshypothesen einbauen können. Die Reduktion von CO_2 zu CO ist vom thermodynamischen Standpunkt gesehen etwa gleich interessant wie die Photolyse von Wasser:



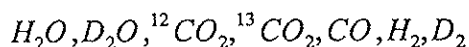
Das Ergebnis von experimentellen und theoretischen Studien - die im Publikationsverzeichnis aufgeführt sind - hat dazu geführt, dass wir heute der Meinung sind, dass das nachfolgende Reaktionsschema realisierbar ist (vgl. G. Calzaferri, "Energy Conversion in Solar Fuels and Chemicals", Proceedings 'Solar Energy '88').



In diesem Schema machen wir auf der reduktiven Seite - also bei der Bildung von CO oder H₂ - Gebrauch von den oben erwähnten Ergebnissen anderer Forschungsgruppen. Auf der oxidativen Seite verwenden wir die in unserem Labor ausgearbeitete Methode zur Sauerstoffentwicklung. Thermodynamische Abschätzungen zeigen, dass dieses Schema vom energetischen Standpunkt gesehen selbst mit den pessimistischsten Annahmen noch realisierbar ist. Das zu lösende Problem besteht somit darin, die Übertragung der Elektronen vom Ag⁰ auf die reduktive Seite zu gewährleisten. Im Verlauf des vorliegenden Projektes konnten sehr aufschlussreiche Experimente zu diesem Problem angestellt werden. So konnte auf experimentellem Weg die schon immer von mir gehegte Vermutung bestätigt werden, dass die reduktiven und oxidativen Teilschritte über eine wenn möglich anorganische Membran, modifizierter Zeolith, getrennt werden müssen. Es ist somit gelungen, sehr klare Arbeitsgrundlagen auszuarbeiten und das zu lösende Problem auf einen Teilschritt zu begrenzen, nämlich den spezifischen Transport der Elektronen von der oxidativen zur reduktiven Seite. An diesem Teil wird zur Zeit in meiner Gruppe gearbeitet. Wir haben sehr grosse Fortschritte erzielt, auch wenn es im

Rahmen dieses NEFF Projektes noch nicht gelungen ist, einen vollständigen Photoredoxzyklus zur Reduktion von CO_2 auszuarbeiten. Die Resultate sind transparent und reproduzierbar, so dass sie eine solide Basis für unsere jetzigen Arbeiten darstellen.

Damit diese Ergebnisse erreicht werden konnten, musste viel methodische Arbeit geleistet werden. Besonders erwähnenswert ist die von uns entwickelte Messtechnik, mit der Transmissionsspektren an sehr dünnen (15-20 μm Dicke), selbsttragenden Zeolithpresslingen im Spektralbereich von 20-13'000 cm^{-1} gemessen werden können. Die Proben können gasförmigen Reaktanden und verschiedenartigen Reaktionsbedingungen ausgesetzt werden. Es wurden zahlreiche Experimente mit Silberzeolithen in Gegenwart von

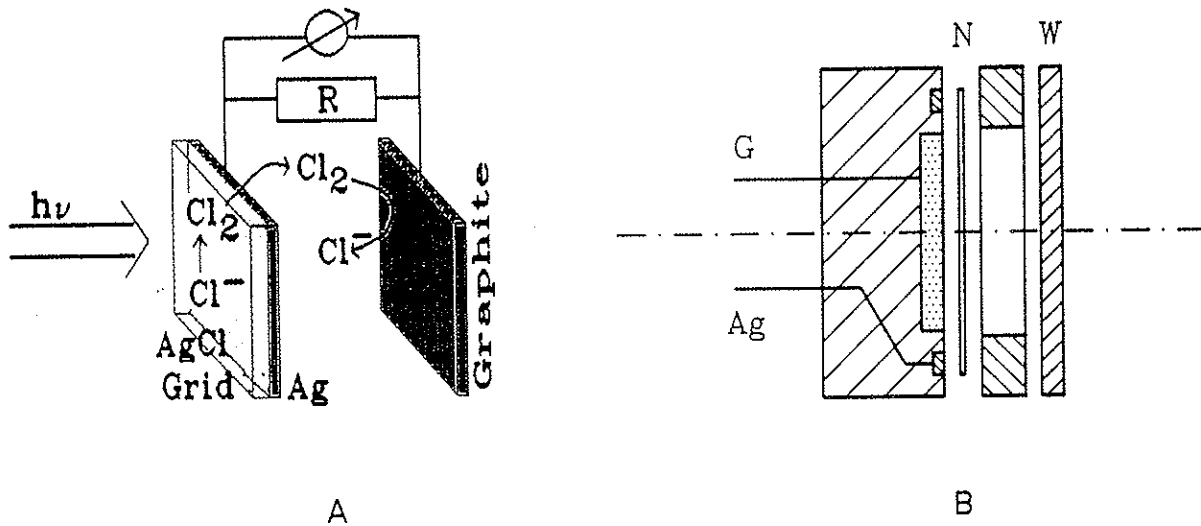


durchgeführt (vgl. Infrared Transmission Spectroscopy of Silver Zeolite A; J. Baumann, R. Beer, G. Calzaferri, and B. Waldeck, J. Physical Chemistry 93 (1989) 2292. Eine andere methodische Entwicklung, die im weiteren Verlauf unserer Arbeit wichtig sein wird, betrifft ein theoretisches Hilfsmittel für quantenchemische Berechnungen an Molekülen und Photoredoxsystemen. Ich verweise hier lediglich auf unsere Publikation "Molecular Geometries by the EHMO Method", G. Calzaferri, L. Forss and I. Kamber, J. Physical Chemistry, 93 (1989).

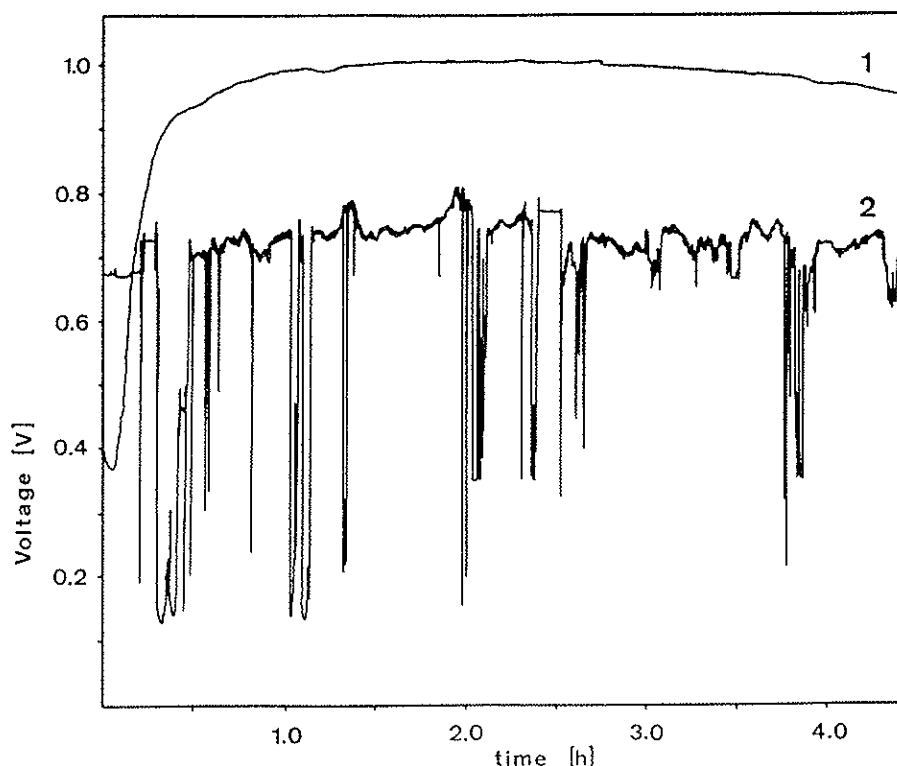
$\{Ag/AgCl \parallel Cl^-/Cl_2\}$ Photozelle mit Kurzzeitspeicher, 1.1 Volt Leerlaufspannung und hoher Klemmspannung

Wir hatten gefunden, dass in einer Dispersion von Silberzeolith in Wasser, nach Zugabe von Natriumchlorid in schwach saurem Milieu durch Belichtung im nahen UV, Silberchlorid in Silber und Chlor zerlegt werden kann und dass "Eigensensibilisierung" auftritt (G. Calzaferri und W. Spahni, J. Photochem. 32 (1986) 151). Zwischen einer Graphitelektrode und einem Silberblech, die in die Silberzeolith-Dispersion eintauchen, konnten wir unter Belichtung Potentialdifferenzen von mehr als 1000 mV messen. Am Silberblech stellt sich das Silber/Silberchlorid-Potential ein, während die Graphitelektrode als Chlorelektrode wirkt. Wir hatten auch beobachtet, dass ein Silberstab, den man in eine NaCl-Lösung taucht, nach Zutritt von Chlor weiterhin das Silber/Silberchlorid Potential annimmt, während sich an einer Graphit- oder Platinelektrode sofort das Chlorid/Chlor Potential einstellt. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit dem Befund, dass die Rückreaktion des photochemisch gebildeten Chlors mit dem Silber sehr langsam abläuft. Später hatten wir beobachtet, dass dieselbe Photoreaktion, wenn auch mit kleinerer Ausbeute bereits an einem porösen Silberchloridschwamm beobachtet werden kann (G. Calzaferri und W. Spahni, Chimia 41 (1987) 200).

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde im Rahmen des vorliegenden Gesuchs der Versuch unternommen, eine photoelektrochemische Zelle mit Kurzzeitspeicher, 1.1 Volt Leerlaufspannung und hoher Klemmspannung zu realisieren. Das Prinzip einer solchen Zelle (A) und deren schematischer Aufbau (B) sind unten skizziert. Ein feines Silbernetz N dient als Silberelektrode, auf der eine poröse Silberchloridschicht durch anodische Oxidation hergestellt wird. Die Distanz zwischen der Graphit Gegenelektrode und der Ag/AgCl Photoelektrode beträgt etwa 1 mm. Als Fenster W wurde eine Quarzscheibe gewählt.



Wird die so präparierte Zelle dem Sonnenlicht ausgesetzt, so kann das in der nachfolgenden Figur skizzierte Verhalten beobachtet werden. Nach einigen Minuten stellt sich ein Photopotential von etwa 1 Volt ein (Kurve 1). Vergleicht man dieses Verhalten mit demjenigen einer Silizium-Solarzelle (Kurve 2), die allen Schwankungen der Strahlungsleistung folgt, so wird der Unterschied in den beiden Funktionsprinzipien offensichtlich. Im Fall der Photoelektrochemischen Zelle dient ein kleiner Vorrat an chemischer Substanz - im vorliegenden Fall Chlor - als Puffer. Für weitere Einzelheiten vgl. R. Beer, G. Calzaferri und W. Spahni, *Chimia* 42 (1988) 134.



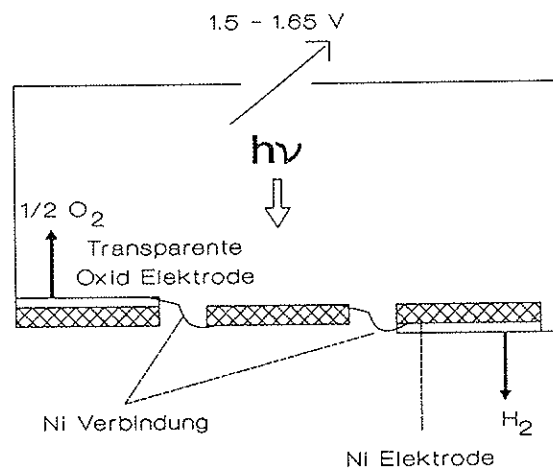
Als nächstes stellten sich die Fragen, ob dieselbe Zellanordnung auch mit Silberbromid und mit Silberiodid funktioniert und was die theoretisch maximal zu erwartende Leistung bei optimaler spektraler Empfindlichkeit sei. Versuche zeigten mit einer AgBr Zelle Photopotentiale von 0.7-0.8 V und mit AgI solche von 0.5-0.6 V. Dies zeigt, dass ein Aufbau von Tandemzellen vom Prinzip her nicht unmöglich erscheint. Die Frage nach der maximalen Leistungsdichte führte zu etwa 40 mW/cm² bei einem maximalen Strom von 40 mA/cm². 40 mA/cm² stellt die oberste Grenze für den Strom dar, der bei Bestrahlung mit unkonzentriertem Sonnenlicht möglich ist. Die maximale Leistung kann nur bei Elektrodenabständen von weniger als 0.07 mm erreicht werden. Aufgrund noch nicht gelöster experimenteller Probleme waren in unseren Anordnungen die Stromflüsse infolge zu grosser Elektrodenabstände und infolge mechanischer Hindernisse immer transportbegrenzt, weshalb keine Aussagen über die experimentell maximal erreichbaren Leistungen gemacht werden können. Neue Vorschläge, wie diese experimentellen Probleme gelöst werden könnten, sind in Bearbeitung.

Entgegen meiner Absicht kann deshalb keine abschliessende Beurteilung über die praktische Realisierbarkeit von $\{Ag/AgX \parallel X^-/X_2\}$ Zellen oder gar Tandemanordnungen gegeben werden. Es gibt Ergebnisse, die eine sehr positive Beurteilung zulassen. Es sind jedoch auch experimentelle Schwierigkeiten aufgetreten, die noch nicht gelöst werden konnten und von denen es sehr schwierig ist abzuschätzen, ob sie gut gelöst werden können. Vorschläge zu Teillösungen liegen jedoch vor.

Photolyse von Wasser mit Hilfe in Serie geschalteter Elektroden

Die grossen Potentialdifferenzen der $\{Ag/AgCl \parallel Cl^-/Cl_2\}$ Photogalvanischen Zelle legten die Idee nahe, durch in Serieschaltung von zwei solchen Elektroden Photoelektrolyse von Wasser zu versuchen. Solche Experimente sind uns auch gelungen (vgl. G. Calzaferri und W. Spahni, *Chimia* 41 (1987) 200). Zunächst scheinen derartige Experimente eher trivial zu sein. Bei genauerem Hinsehen könnten sie jedoch gegenüber einer konventionellen Elektrolyse von Wasser, d.h. gegenüber der Herstellung von Elektrizität mittels eines Solarfeldes und anschliessender Elektrolyse, zu viel wirtschaftlicheren Lösungen führen. Dies gilt auch für analoge Versuchsanordnungen mittels in Serie geschalteter Si- und anderen Photozellen. Infolge geringer Überspannung bei kleinen Stromdichten und ev. direkter Unterstützung der Photolyse auf der belichteten Elektrodenseite ist es denkbar, dass bereits drei in Serie geschaltete Si-Elektroden, wie sie unten abgebildet sind, für die Wasserphotolyse ausreichen. Als Anode dient eine transparente Oxidschicht und als Kathode wird Nickel eingesetzt.

PHOTOLYSE VON WASSER
mit Hilfe in Serie geschalteter Mikroelektroden



Erste Experimente mit Si-Zellen haben gezeigt, dass dieser Weg tatsächlich hochinteressant ist. Diese Versuche werden zur Zeit in meiner Gruppe weitergeführt.

Zusammenfassung

Im Rahmen des NEFF Projektes 329 sind grosse Fortschritte zur Photoreduktion von Kohlendioxid und zur Photolyse von Wasser erzielt worden. Die zu lösenden Probleme konnten auf den spezifischen Transport von Elektronen von der oxidativen auf die reduktive Seite reduziert werden.

Experimentelle und theoretische Untersuchungen an Photogalvanischen Zellen vom Typ $\{Ag/AgX \parallel X^-/X_2\}$, $X = Cl, Br, I$ lassen keinen endgültigen Schluss über die Realisierbarkeit solcher Photozellen für eine praktische Anwendung zu. Der theoretisch mögliche hohe Wirkungsgrad konnte infolge experimenteller Schwierigkeiten noch nicht erreicht werden. Es war aber auch nicht möglich nachzuweisen, dass dieser Wirkungsgrad nicht erreichbar sein sollte.

Einer praktischen Anwendung am nächsten steht das Konzept der in Serie geschalteten Mikroelektroden zur Photolyse von Wasser.

Bern, 30. Juni 1989



Prof. Gion Calzaferri

Publikationen, Vorträge und Konferenzbeiträge 1986-1989

Publikationen

Photoredox-Reaktionen.

G. Calzaferri,

Chimia **40** (1986) 74-93.

Self-Sensitization of Photochlorine Evolution in Aqueous Dispersions of Silver Zeolites.

G. Calzaferri and W. Spahni,

J. Photochem. **32** (1986) 151-155.

Neue Brennstoffe durch Photosynthese.

G. Calzaferri,

Bull. SEV/VSE **77** (1986) 533-537.

An Ag-Atom in the 6-6 Subunit of a Zeolite: Model Calculations.

G. Calzaferri and L. Forss,

Helv. Chim. Acta **69** (1986) 873-880.

pH-Abhängigkeit der photochemischen Chlor- und Sauerstoffentwicklung in einer wässrigen chloridhaltigen Silberzeolith-Dispersion.

G. Calzaferri and W. Spahni,

Chimia **40** (1986) 435-436.

Correlation of Linestrength and Linewidth in Highly Resolved Infrared Spectroscopy.

G. Calzaferri and K. Hädener,

Chimia **41** (1987) 119-121.

Copper and Silver Atoms in the β -Cage of a Zeolite: Model Calculations.

G. Calzaferri and L. Forss,

Helv. Chim. Acta **70** (1987) 465-479.

Photochemische Umwandlung und Speicherung der Sonnenenergie.

G. Calzaferri, L. Forss and W. Spahni,

Chemie in unserer Zeit **21** (1987) 161-174.

Photoelektrochemische Zelle mit 1.1 Volt Leerlaufspannung.

G. Calzaferri und W. Spahni,

Chimia **41** (1987) 200-202.

Particle in a one-dimensional Box as a Model for the Description of Conjugated Systems.

G. Calzaferri,

Chimia **41** (1987) 206-215.

FTIR Characterization of Metal-Loaded Zeolites.

J. Baumann, R. Beer and G. Calzaferri,
Microchim. Acta (Springer), II (1988) 11-13.

ATR-FTIR Experiments with Chlorosilanes.

H. Bürgy, G. Calzaferri and I. Kamber,
Microchim. Acta (Springer), I (1988) 401-403.

ATR-FTIR Experiments with $R_8Si_8O_{12}$ on Ge and ZnSe.

R. Beer, H. Bürgy, G. Calzaferri and I. Kamber,
J. of Electron Spectroscopy and related Phenomena, **44** (1987) 121-130.

Photochemical and Photoelectrochemical Transformation and Storage of
Solar Energy.

J. Baumann, R. Beer, G. Calzaferri, L. Forss and W. Spahni,
Advances in Solar Technology, Volume 3, Pergamon 1987, 2989-2994

Interaction of Carbon Dioxide with Silver Zeolites.

J. Baumann, R. Beer and G. Calzaferri,
Chimia **42** (1988) 100-103.

Conversion and Amplification of Photomultiplier Anode Current in
Multiple Frequency Phase Fluorometry.

K. Hädener, S. Bergamasco and G. Calzaferri,
Rev. Sci. Instrum. **59** (1988) 1924-1927.

Photoelectrochemical Experiment with Ag/AgCl Electrodes.

R. Beer, G. Calzaferri and W. Spahni,
Chimia **42** (1988) 134-137.

Infrared Transmission Spectroscopy of Silver Zeolite A.

J. Baumann, R. Beer, G. Calzaferri and B. Waldeck,
J. Phys. Chem. **93** (1989) 2292-2302.

Molecular Geometries by the Extended Hückel Molecular Orbital Method.

G. Calzaferri, L. Forss and I. Kamber,
J. Phys. Chem. 1989, June

Energy Conversion in Solar Fuels and Chemicals.

G. Calzaferri,
Proceedings, third international summer school, Solar Energy '88,
Ed. G. Faninger, c 1989 by IFF, Klagenfurt, Austria, p 119-123.

Solute-Solvent Relaxation of Electronically Excited Xanthene Dyes.

S. Bergamasco, G. Calzaferri and K. Hädener,
submitted.

Separation of the Oligomeric Silsesquioxanes $(HSiO_{3/2})_{8-18}$ by
Size-Exclusion Chromatography.

H. Bürgy and G. Calzaferri.

Submitted to J. of Chromatography, Symposium Volumes 1989.

Vorträge

Kinetik und Thermodynamik von Photoredoxreaktionen

24. 1. 1986, Physikalisches Institut der Universität Basel

G. Calzaferri

ATR-FTIR Experimente zur Untersuchung von Oberflächenmodifikationen

29. 1. 1986, Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Oberflächen
und Grenzflächen (Kurzvortrag)

G. Calzaferri

Neue Brennstoffe durch Photosynthese

20. 3. 1986, Vortrag anlässlich der SEV-Informationstagung

"Energiespeicherung in Grossanlagen", Bern

G. Calzaferri

Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie

5.12.1986, EAWAG Dübendorf

G. Calzaferri

Photochemistry and FTIR-characterization of Ag-exchanged zeolites

8.-9. 12. 1986 Programme International de Cooperation Scientifique,
Lausanne

G. Calzaferri

Copper and Silver Atoms in the β -cage of a Zeolite:

Model Calculations

8.-9. 12. 1986 Programme International de Cooperation Scientifique,
Lausanne

G. Calzaferri

Photoredoxreaktion in Silberzeolith-Dispersionen

26.2.1987, Seminar, Institut für anorganische und physikalische Chemie,
Universität Bern

W. Spahni

Experiments and Theorie on Copper and Silver Zeolites

19.6.1987, CNRS, Physico Chimie Centre d'Orsay, ORSAY

G. Calzaferri

Elektronische Struktur von Kupfer- und Silberzeolithen

24.6.1987, Seminar, Institut für anorganische und physikalische Chemie,
Universität Bern

L. Forss

Einfluss der Konformationsdynamik auf die Lumineszenzkinetik von
Xanthenfarbstoffen.

31.5.1988, Physikalisch-chemisches Kolloquium SS 1988,
Institut für physikalische Chemie der Universität Stuttgart

G. Calzaferri

Experimente zur Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie mit Hilfe von anorganischen Photoredoxreaktionen.

6.6.1988, Anorganisches und Analytisches Kolloquium,
Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie
G. Calzaferri

Infrarot Spektroskopie an Metallbeladenen Zeolithen.

9.6.1988, Seminar, Institut für anorganische und physikalische
Chemie der Universität Bern
R. Beer

Transformation of Solar Energy in Chemical Fuels.

10.8.1988, 3rd Int. Summer School on Solar Energy '88 Kaprun
G. Calzaferri

FTIR-Spectroscopy of Silver Zeolites.

26.10.1988, 3ème Réunion dans le Cadre du PICS, CNRS/FN, Bern
G. Calzaferri

Photochemische Konversion von solarer Energie

27.1.1989, Vortrag im Oberseminar "Nutzung von solarer Energie und
verwandte Fragen", Sektion der Universität München, Experimentalphysik,
G. Calzaferri

Untersuchungen an Photoredoxsystemen im Hinblick auf Umwandlung
und Speicherung von Sonnenenergie

Kolloquium der Fakultät für Chemie, Universität Heidelberg, 24.4. 1989.
G. Calzaferri

Umwandlung und Speicherung Von Sonnenenergie

22.6.1989, Naturforschende und Astronomische Gesellschaft, Bern
G. Calzaferri

Konferenzbeiträge

Time-Resolved Fluorescence Spectra by Dual Beam Multiple Frequency Phase Fluorimetry.

G. Calzaferri, K. Hädener and Th. Hugentobler,

"Int. Symposium on Molecular Luminescence and Photophysics; "Half a Century of the Jablonski Diagram", Torun, 1986, Book of Abstracts, p. 65.

Photochemical Production of Oxygen and Chlorine from Water and Cl^- Respectively with Visible Light.

G. Calzaferri, L. Forss and W. Spahni,

"The Sixth Int. Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy 1986", Book of Abstracts C-25.

Quantumchemical and FTIR Studies on Carbondioxide Reduction with Metalloaded Zeolites.

J. Baumann, R. Beer, G. Calzaferri and L. Forss,

"The Sixth Int. Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy 1986", Book of Abstracts C-27.

ATR-FTIR Experiments with Chlorosilanes.

H. Bürgy, G. Calzaferri, I. Kamber,

6th Int. Conference on FTIR Spectroscopy, August 24-28, 1987, p. A 9.4.

FTIR-Characterization of Metalloaded Zeolites.

J. Baumann, R. Beer and G. Calzaferri,

6th Int. Conference on FTIR Spectroscopy, August 24-28, 1987, p. B 1.3.

ATR-FTIR Experiments with $\text{R}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Cl}$).

R. Beer, H. Bürgy, G. Calzaferri and I. Kamber,

5th Int. Conference on Vibrations at Surface, September 6-10, 1987.

Conformational Relaxation in Electronically Excited States.

An Investigation by Dual Beam MFPF.

S. Bergamasco, G. Calzaferri, K. Hädener, Th. Hugentobler,

Conference on Photochemistry, Como, September 14-16, 1987, p. 14.

Photochemical and Photoelectrochemical Transformation and Storage of Solar Energy.

J. Baumann, R. Beer, G. Calzaferri, L. Forss and W. Spahni,

ISES Solar World Congress Hamburg 1987, p.

Time Resolved Luminescence Spectra of Xanthene Dyes.

EUCHEM Conference on Photoisomerism and Rotamerism in Organic Molecules, Assisi July 12-15, 1988; Abstract p. 47.

S. Bergamasco, G. Calzaferri and K. Hädener.

Time Resolved Luminescence Spectra of Xantene Dyes.

XII. IUPAC Symposium on Photochemistry, July 17-22, 1988, Bologna, Book of Abstracts p. 333.

S. Bergamasco, G. Calzaferri and K. Hädener.

- Excited States of Ruthenium(ii)-4-Phenyl-Terpyridine Complexes.
XII. IUPAC Symposium on Photochemistry, July 17-22,
1988, Bologna, Book of Abstracts p. 92.
E. Amouyal, M. Bahout, CNRS Orsay, G. Calzaferri and I. Kamber.
- Photochemical Experiments with Ag-Halides and Ag-Zeolites.
7th Int. Conference on Photochemical Conversion and
Storage of Solar Energy, July 31-August 5, 1988,
Evanston, Illinois, Book of Abstract p. 147.
R. Beer, G. Calzaferri, L. Forss, N. Gfeller and B. Waldeck.
- Molecular Geometries by the EHMO Method.
24. Symposium für Theoretische Chemie, 25.-30. September 1988, Pontresina, Book of Abstracts p. 17 (F2).
G. Calzaferri, L. Forss and I. Kamber.
- Time Resolved Luminescence Spectra of Xanthene Dyes.
3rd European Postgraduate Symposium on Photochemistry,
September 18-22, 1988, Jadwisin, Poland, Book of Abstracts p. 55.
S. Bergamasco, G. Calzaferri and K. Hädener.
- Dual Beam Multiple Frequency Phase Fluorometry.
3rd European Postgraduate Symposium on Photochemistry,
September 18-22, 1988, Jadwisin, Poland, Book of Abstracts p. 55.
S. Bergamasco, G. Calzaferri and K. Hädener.
- Correlation Diagrams Concerning the Fundamental Infrared
Active Vibrations of $\text{Ni}(\text{CO})_4$.
3rd Austrian-Hungarian Conference on Recent Developments
in Infrared and Raman Spectroscopy, October 5-7, 1988,
Linz, Austria, Book of Abstracts p. L16.
P. Bornhauser and G. Calzaferri.
- Solute Solvent Relaxation of Electronically Excited Xanthene Dyes.
Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für
Photochemie und Photophysik, 27.-28. Oktober 1988, Bern.
S. Bergamasco, G. Calzaferri and K. Hädener.
- Photochemical Experiments with Ag-Halides and Ag-Zeolites.
Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für
Photochemie und Photophysik, 27.-28. Oktober 1988, Bern.
R. Beer, G. Calzaferri, L. Forss, N. Gfeller and B. Waldeck.
- Separation of the Oligomeric Silsesquioxanes $(\text{HSiO}_{3/2})_{8-18}$ by
Size-Exclusion Chromatography.
13th Symposium on Column Liquid Chromatography, Stockholm,
25. - 30.6. 1989, Book of Abstracts, p. ...
H. Bürgy and G. Calzaferri.

Diplomarbeiten und Dissertation

DISSERTATIONEN

Photoredoxreaktionen mit Metallbeladenen Zeolithen und
Vorarbeiten mit Charge-Transfer Komplexen.

Werner Spahni, 19. Juni 1986.

Elektronische Struktur von Kupfer- und Silberzeolithen.

Lars Forss, 11. Juni 1987.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie mit Hilfe der
Mehrfach-Frequenz-Phasen-Fluorimetrie.

Thomas Hugentobler, 26. Juni 1987.

IR-Spektroskopische Untersuchungen an Metallbeladenen Zeolithen.

Robert Beer, 17. November 1988.

DIPLOMARBEITEN

$R_8Si_8O_{12}$ ($R = H, Cl$ und OCH_3); Modell für die 4-4 Untereinheit in Zeolithen.

I. Kamber, März 1986 - Mai 1987.

$Ni(CO)_4$

IR-Spektroskopie und Wechselwirkung mit $H_8Si_8O_{12}$

P. Bornhauser, März 1986 - Oktober 1987.

Photoelektrochemische Experimente an Silberhalogenid-Elektroden.

N. Gfeller, März 1988 - Februar 1989.

Photoelektrochemische Experimente zur Wasserphotolyse

R. Imhof, März 1989 - ...

Bericht, Vorlesungsskripten

QUANTENCHEMIE I

Skript der gleichlautenden Vorlesung von G. Calzaferri

Überarbeitete Fassung 1989

QUANTENCHEMIE II

Skript der gleichlautenden Vorlesung von G. Calzaferri

Überarbeitete Fassung 1988

UMWANDLUNG UND SPEICHERUNG VON SONNENENERGIE

(2. Teil)

Skript der gleichlautenden Vorlesung von G. Calzaferri, SS. 1988

Finanzieller Schlussbericht

EINNAHMEN NEFF-KREDIT JAHRE 1986-1989

329	1. Tranche	206'000.00	
329-1	Nachtrag	60'000.00	
329	2. Tranche	146'000.00	
329	Anteil	100'000.00	512'000.00
	Diverse	1'045.20	
		50.00	1'095.20

TOTAL EINNAHMEN

513'095.20

AUSGABEN NEFF-KREDIT JAHRE 1986-1989

Apparate/Bücher/Bestandteile

1986	28'460.00	
1987	38'415.15	
1988	102'068.35	
1989	6'965.50	Fr. 175'909.00

Verbrauch/Unterhalt

1986	20'916.80	
1987	19'894.85	
1988	18'639.70	
1989	553.30	Fr. 60'004.65

Reisen

1986	6'037.00	
1987	5'386.95	
1988	7'894.60	Fr. 19'318.55

TOTAL BETRIEBSKOSTEN

Fr. 255'232.20

Saläre

1986	102'051.65	
1987	120'724.80	
1988	31'506.35	
1989	2'838.10	Fr. 257'120.90

TOTAL SALAERKOSTEN

Fr. 257'120.90

TOTAL AUSGABEN

Fr. 512'353.10

SALDO**742.10**