

Kapitel 7

Wasserstoffentwicklung mit der

$TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -

Membran

7.1 Vortests und technische Zusammenführung von Photoelektrode und Solarzelle

Anhand von Vorexperimenten sollten zunächst Erfahrungen gesammelt werden, wie das Konzept der photoelektrochemischen Membran am besten umsetzbar ist. Wie bereits in der Einleitung von Kapitel 5 eingeführt, muss für einen gerichteten Elektronentransfer durch die Membran die Kennlinie der Photoelektrode mit der Kennlinie der Solarzelle harmonisieren. Das heißt konkret, dass die Photoelektrode ihren maximalen Photostrom bei kleinen Potentialen zwischen 0,1-0,4 V/NHE zeigen sollte, da sich die anodische- und die kathodische Membranseite zueinander wie eine elektrochemische Zelle im 2-Elektrodenaufbau, mit „integrierter Standard-Wasserstoffelektrode“ (NHE) verhalten (plattinierte Oberfläche, pH0) und die maximal verfügbare Zellspannung der verwendeten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen im Mittel 0,57 V beträgt. Auch wenn TiO_2 -P25-Photoelektroden nur einen geringen Teil des solaren Spektrums absorbieren können, erfüllen sie in vielerlei anderer Hinsicht die an die Photoelektrode gestellten Anforderungen, sodass dieser Photokatalysator sowohl für die Vortests, als auch für die späteren ersten Prototypen verwendet wurde.

a) Vortests anhand kombinierter Einzelkomponenten

Ein erster Test des Konzepts erfolgte mit einer separaten TiO_2 -Photoelektrode, einer Kupfer-Indiumsulfid-Solarzelle ($CuInS_2$) und einem Platindraht als Gegenelektrode. Alle aufgezählten Komponenten wurden jeweils über Kupferkabel miteinander verbundenen, wobei mit Hilfe von zwei Amperemetern und einem Voltmeter sowohl der elektrische Strom, als auch dessen Einfluss auf die Leerlaufspannung der Solarzelle untersucht werden konnte. Der Nachweis der Photooxidations-Reaktionen erfolgte mit dem an die elektrochemische Messzelle angekoppelten

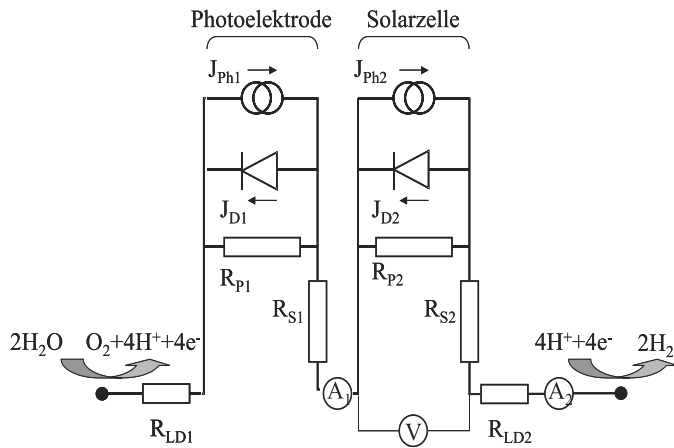


Abbildung 7.1: Ersatzschaltbild der photoelektrochemischen Membran. Die Widerstände R_{LD-1} und R_{LD-2} simulieren den Ladungstransfer durch die Grenzfläche. A-Ampere-meter, V-Voltmeter.

Massenspektrometer (Kapitel 4.4.2). Die Abbildung 7.1 zeigt einen Schaltplan der eben beschriebenen Messanordnung. Die Photoelektrode und die Solarzelle sind jeweils in Form des 1-Diodenmodells dargestellt, während der Ladungstransfer durch die heterogene Grenzfläche Halbleiter:Elektrolyt durch die Widerstände R_{LD-1} und R_{LD-2} wiedergegeben ist.

Die Tabelle 7.1 gibt einen Überblick über die im Test mit verschiedenen TiO_2 -Elektroden erhaltenen Strom- und Spannungswerte. Bei alleiniger Beleuchtung der $CuInS_2$ -Solarzelle floss kein Strom durch das Testsystem und es wurde die maximale Photospannung der Solarzelle von 0,52 V detektiert. Nach dem Zuschalten der UV-Vis Beleuchtung für die TiO_2 -Photoelektrode verringerte sich die Zellspannung der Solarzelle und es floss ein kontinuierlicher Strom über eine Testdauer von 20 Minuten hinweg. Am Massenspektrometer kam es zu einem langsamen Anstieg des O_2 -Massensignals für die TiO_2 -P25- und die Spray- TiO_2 -Elektrode. Je größer der Photostrom der Photoelektrode war, desto stärker verringerte sich auch die Photospannung der Solarzelle (Tab.: 7.1). Da der Kurzschlussstrom der verwendeten $CuInS_2$ -Zelle (Batch 584, $0,5\text{ cm}^2$) $11,7\text{ mA}$ betrug, arbeitete die Solarzelle während des gesamten Experiments nahe ihrer Leerlaufspannung (U_{OC}), sodaß der Stromfluss der Photoelektrode, letztlich den Stromfluss durch die Membran bzw. die H_2 -Entwicklung an der kathodischen Membranseite limitiert.

Unter der Annahme, dass der gemessene Strom vollständig für die Reduktion der Protonen umgesetzt wurde, ergibt sich für den Photostrom der Spray- TiO_2 -Elektrode von $0,170\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ eine H_2 -Entwicklungsrate von $0,077\frac{\text{ml}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}}$. Warum die Photoströme der P25- und der Spray- TiO_2 -Elektroden nur etwa 1/3 ihrer Photostromwerte aus den EMS-Messungen in Kapitel 5.1.1 und 5.1.2 betragen, kann zunächst nur auf erhöhte Widerstände für den Elektronentransfer und auf erhöhte Kontaktwiderstände im Modellsystem (schlechte Kontaktierung, lange Kabelwege $>100\text{ cm}$) sowie auf die Messung im 2-Elektrodenaufbau anstelle des 3-Elektrodenaufbaus zurückgeführt werden. Es bleibt festzuhalten, dass im Experiment die Photospannung der Solarzelle erhalten blieb, ein kontinuierlicher Strom durch die simulierte Membran floss und dass die Photooxidation von Wasser anhand einer Sauerstoffentwicklung mit dem Massenspektrometer nachgewiesen werden konnte.

b) Technische Zusammenführung von Photoelektrode und $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Solarzelle
Während die Herstellung der Dünnschichtsolarzellen auf Titanblechsubstraten auf einem in

Elektrode	V-1 [V]	A-1 [mA]	A-2 [mA]	Lichtquelle
<i>CuInS₂</i> -Zelle	0,52	0,00	0,00	Vis
<i>TiO₂</i> -P25	0,46	0,161	0,160	UV+Vis
Spray- <i>TiO₂</i>	0,45	0,170	0,168	UV+Vis
C- <i>TiO₂</i>	0,51	0,005	0,005	UV+Vis

Tabelle 7.1: Kennwerte des ersten Membran-Testsystems, aufgebaut aus einer *TiO₂*-Photoanode, einer *CuInS₂*-Solarzelle und einem Platindraht als Gegenelektrode. Der Elektrolyt war 0,5M *H₂SO₄*. V-Voltmeter, A-Amperemeter (siehe auch Abb.: 7.1).

den letzten Jahren zunehmend standardisierten Prozess beruht, musste für die Zusammenführung der Solarzelle mit der *TiO₂*-Photoelektrode und der platinieren *Nb_{0,03Ti_{0,97}O_{1,84}}*-Frontelektrode Neuland betreten werden. Im folgenden wird auf die dabei aufgetretenen Probleme und Lösungen getrennt nach anodischer und kathodischer Membranseite eingegangen.

Die anodische Membranseite:

Wird aus pulverförmigen *TiO₂*-Kristalliten eine Photoelektrode hergestellt, muss die Schicht bei 400-500°C getempert werden, um einen guten elektrischen Kontakt der Nanopartikel untereinander sowie eine gute Anbindung zum Rückkontakt zu erhalten. So stieg die Photostromdichte in Experimenten mit ungesinterten, bei 160°C und bei 450°C gesinterten *TiO₂*-P25-Elektroden von 0,016 auf 0,051 bzw. 0,314 $\frac{mA}{cm^2}$ deutlich an (0,5M *H₂SO₄*, 0,5 V/NHE). Vorversuche mit den *Cu(In, Ga)Se₂*-Solarzellen haben jedoch gezeigt, dass diese nur kurzzeitig und nur bis 180°C getempert werden können (Kapitel 6.2), ohne dass es zu einer starken Verschlechterung der Solarzell-Kennwerte durch Oxidationsreaktionen und eine zu starke Diffusion von Cu- und Cd-Ionen in Kauf kommt. So musste zwangsläufig die *TiO₂*-P25-Schicht vor der Abscheidung des *Cu(In, Ga)Se₂*-Absorbers auf das Titanblechsubstrat aufgebracht werden. Aus dieser Reihenfolge der Beschichtung ergab sich jedoch ein neues Problem. Durch die nach oben offenen Probenhalter wurde während der *Cu(In, Ga)Se₂*-Abscheidung nicht nur die Cu/In/Ga-Schicht, sondern auch die *TiO₂*-P25-Schicht selenisiert. Selen gehört zu den Chalkopyridbildnern und ist als Selenwasserstoff (*H₂Se*) bei hohen Temperaturen ähnlich reaktiv wie Schwefel und Schwefelwasserstoff. Die Selenisierung des *TiO₂* zu den Titanseleniden *TiSe₂* und *Ti₅Se₈* konnte auch anhand charakteristischer Röntgenreflexe nachgewiesen werden¹. Da Titanselenide ebenfalls Halbleiter-Eigenschaften besitzen, kommt es dadurch zur Ausbildung von zusätzlichen pn-Übergängen zwischen der Titandioxid-, der Titanselenid- und den Titanblech-(Rückkontakt)-Schichten. Experimente mit selenisierten und nicht selenisierten *TiO₂*-P25-Photoelektroden zeigten für die selenidhaltigen Elektroden eine unvorteilhafte Verschiebung des Photostrom-Sättigungspotentials um +205 mV, (0,5M *H₂SO₄*). Ferner kam es während der CV-Experimente (Polarisierung: 0,0-+0,8 V/NHE) zur Ausbildung eines roten Niederschlages auf der Elektrode, der teilweise zum Abplatzen der P25-*TiO₂*-Schicht führte. Als

¹In den XRD-Spektren wurden folgende Reflexe gefunden: *TiSe₂*: 32,8°; 42,1°; 51,6°; *Ti₅Se₈*: 14,9°; 26,7°; 32,5°; 52,9° 2θ.

Ursache wird eine Oxidation der Selenidionen zu Selen ($E^\ominus Se/Se^{2-}$: -0,082 V/NHE) und zu wasserlöslichen Selenoxiden - $SeO_2 + H_2O \rightarrow OSe(OH)_2$ - bzw. zu seleniger Säure angenommen ($E^\ominus H_2SeO_3/Se$: 0,74 V/NHE) [20][84]. Durch den Einsatz von Schutzplatten (Diffuserplatten) während des $Cu(In, Ga)Se_2$ -Beschichtungsprozesses konnte die Selenisierung der TiO_2 -Schicht jedoch auf ein Minimum reduziert werden. Auf der linken Seite, der in Abbildung 7.2 dargestellten Rasterelektronenaufnahme eines Querschnitts der photoelektrochemischen Membran, ist deutlich auf der linken Bildseite die poröse TiO_2 -P25-Schicht zu erkennen. In der Bildmitte dominiert das Titan-Substrat und auf der rechten, der kathodischen Membranseite, sitzt der $Cu(InGa)Se_2$ -Absorber bedeckt mit der platinieren $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektrode.

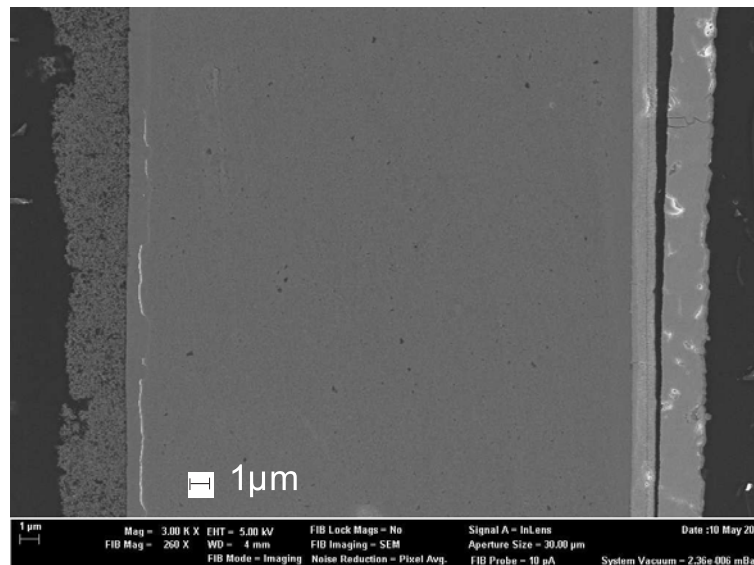


Abbildung 7.2: Rasterelektronen-Querschnittsaufnahme der hergestellten $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membran. Links: anodische Membranseite mit der porösen TiO_2 -P25-Schicht. Mitte: Titanblech Substrat. Rechts: kathodische Membranseite mit dem $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorber, CdS -Schicht und der platinieren $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektrode.

Die kathodische Membranseite:

Im folgenden wird speziell auf die Platinierung der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektrode eingegangen und für die Beschreibung der zuvor erfolgten Abscheidung der Frontelektrode auf dem $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorber auf das Kapitel 6.3.1 verwiesen. Die als Nanopartikel abgeschiedenen Platin-Teilchen sollen als Co-Katalysator die Wasserstoffentwicklung an der kathodischen Membranseite unterstützen. Als Beschichtungsmethode hat sich ein Auftupfen einer 5vol% ethanolanischen Hexachloroplatinsäurelösung (H_2PtCl_6) unter gleichzeitiger UV-Lichtbestrahlung bewährt. Es muss dabei jedoch sichergestellt werden, dass die Pt^{4+} -Ionen noch auf der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Oberfläche zu metallischem Pt^0 reduziert werden und ihr Eindringen in die Absorberschicht der Solarzelle damit verhindert wird. Andernfalls führen die dann entstandenen Kurzschlüsse zwischen Rück- und Frontkontakt zu einem Absinken der Photoströme und

zu einer Verringerung der Leerlaufspannung. Die Solarzelle würde für eine Anwendung in der photoelektrochemischen Membran unbrauchbar werden. Als letzte Schritte wurde die Membran geritzt, um den Kontakt zwischen $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Front- und Molybdän-Rückkontakt zu unterbrechen, und die Membrankanten mit Epoxidkleber isoliert. Nach Überführung der $TiO_2/Ti/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}-Pt$ -Membran in das mit einem speziellen Probenhalter vorbereitete Bördelglas (Bild a, Abb.: 4.13) folgte die Versiegelung des nunmehr als Mini-Messzelle bezeichneten Probengefäßes mit einem Septum innerhalb einer Glove-Box unter N_2 -Schutzgasatmosphäre.

Bestimmung des Arbeitspunktes der photoelektrochemischen Membran

Die Grafik A in Abbildung 7.3 zeigt die Kennlinie einer Standard i -ZnO/Al:ZnO- und einer $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle (Sonnensimulator, $100 \frac{mW}{cm^2}$) zusammen mit den Photostromkurven verschiedener im Rahmen dieser Arbeit untersuchter Photoelektroden (EMS-Messungen, $880 \frac{mW}{cm^2}$). Aus dem Schnittpunkt der Kennlinien kann nach E.L. Miller der Arbeitspunkt zwischen beiden Komponenten bestimmt werden [112]. Es zeigt sich, dass für die Photooxidation von Wasser unter den zuvor genannten optischen Bedingungen die Spray- TiO_2 -Elektroden den Arbeitspunkt mit der größten Stromdichte besitzen (j_{ap} : $0,78 \frac{mA}{cm^2}$, Grafik A, Abb.: 7.3). Es folgen die Kombinationen $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle/ TiO_2 -P25 ($d > 1 \mu m$) mit einer Arbeitspunktstromdichte von j_{ap} : $0,44 \frac{mA}{cm^2}$ und ferner die Kombinationen Solarzelle/ m - TiO_2 mit j_{ap} : $0,37 \frac{mA}{cm^2}$ und Solarzelle/ m - WO_3 mit j_{ap} : $0,032 \frac{mA}{cm^2}$. Die Grafik B in Abbildung 7.3 zeigt die Kennlinie einer $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solar-

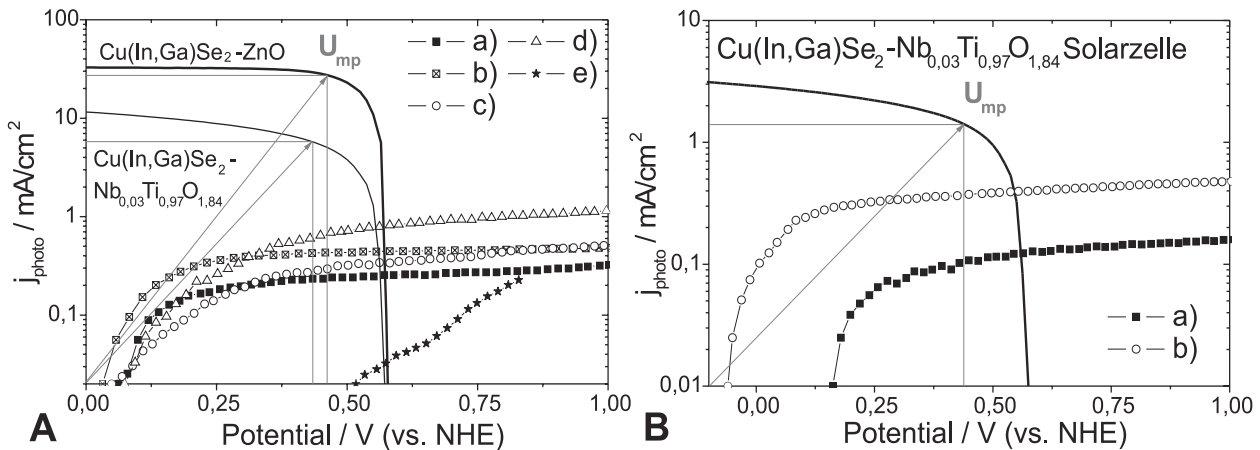


Abbildung 7.3: Der Schnittpunkt zwischen den Kennlinien der Photoelektrode und der Solarzelle entspricht dem späteren Arbeitspunkt der Membran. A: Solarzelle (Sonnensimulator, $100 \frac{mW}{cm^2}$) und Photoelektroden (EMS-Messung, $880 \frac{mW}{cm^2}$, UV-Vis, $0,5M H_2SO_4$): a) TiO_2 -P25 (d : $0,31 \mu m$), b) TiO_2 -P25 (d : $4,75 \mu m$), c) m - TiO_2 (d : $0,2 \mu m$), d) Spray- TiO_2 (d : $3,2 \mu m$), e) m - WO_3 (d : $0,2 \mu m$). U_{mp} -MPP der Solarzelle.

B: Bedingungen im Experiment: Solarzelle ($25 \frac{mW}{cm^2}$) und Photoelektroden ($110 \frac{mW}{cm^2}$, UV-Vis): Ti/TiO_2 -P25-Elektrode (d : $3,3 \mu m$); a) $0,5M H_2SO_4$, b) $0,5M H_2SO_4 + HCOOH$.

zelle und einer Titan/ TiO_2 – P25-Elektrode unter den Bedingungen, wie sie in den folgenden Kapiteln für die Membran-Experimente vorlagen. Dazu wurde die TiO_2 -Photoelektrode mit $110 \frac{mW}{cm^2}$ UV-Vis-Licht (IR-Filter: H_2O -Filter und KG-3-Spektralfilter) und die $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle mit $25 \frac{mW}{cm^2}$ Weißlicht bestrahlt. Für die Photooxidation von Wasser und Methansäure ergab sich so eine Arbeitspunkt-Stromdichte von j_{ap} : $0,12 \frac{mA}{cm^2}$ bzw. von j_{ap} : $0,39 \frac{mA}{cm^2}$ bei einer Arbeitspunkt-Spannung von U_{ap} : 0,53 V. In allen Fällen arbeitet die Solarzelle nahe ihrer Leerlaufspannung und der Gesamt-Ladungsfluss durch die photoelektrochemische Membran wird durch die Photoelektrode limitiert.

7.2 Die $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen im Experiment

Nachdem in Abschnitt 4.4.2 der Messaufbau zur qualitativen und quantitativen Analyse der Wasserstoffentwicklung mit den photoelektrochemischen $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen vorgestellt wurde, soll fortgehend kurz auf einige experimentelle Details zu den nachfolgend beschriebenen Experimenten eingegangen werden. Alle untersuchten $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ Membranen wurden jeweils für 15 Minuten mit UV-Vis (anodische Membranseite) und mit Weißlicht (kathodische Membranseite, Solarzelle) bestrahlt, bevor eine Analyse der Gaszusammensetzung mit dem Quarzglas kapillar-modifizierten Massenspektrometer erfolgte. Die Beleuchtungsintensität betrug dabei $110 \frac{mW}{cm^2}$ für die UV-Vis Lichtquelle (150 W Xe-Kurzbogenlampe, mit H_2O - und KG-3-Spektralfilter T: 300-1000 nm) und $25 \frac{mW}{cm^2}$ für die verwendete Weißlichtquelle (HLX-64655, Lichtleiterkabel, entspricht annähernd dem AM1.5-Spektrum). Aus Gründen einer höheren Nachweisempfindlichkeit im Massenspektrometer wurde mit deuterierten Reagentien gearbeitet und dadurch, anstelle von Wasserstoff (Massenzahl 2) dessen Isotop Deuterium (D_2 , Massenzahl 4) analysiert. Unmittelbar vor jeder Messung wurden 3 ml des zuvor mit konzentrierter D_2SO_4 angesäuerten und mit deuteriertem Methanol (MeOD, 0,88M) oder deuterierter Methansäure (DCOOD, 0,88M) versehenen Elektrolyts (D_2O) durch das Septum in die Minimeszelle eingespritzt. Messungen in alkalischer D_2O -Lösung wurden mit Natriumkarbonat (Na_2CO_3 , 1M, pH 12) durchgeführt. Das ebenfalls untersuchte ionische Lösungsmittel Ethyl-Ammoniumnitrat ($N(CH_2CH_3)_3(NO_3)$) wurde vor seinem Einsatz mit D_2SO_4 angesäuert (0,62M bzw. 3,1M) und mit MeOD (0,88M) versetzt.

7.2.1 Die Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit experimenteller Parameter

Im folgenden werden die experimentellen Ergebnisse der photogestützten Wasserstoffentwicklung mit den $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen vorgestellt und der Einfluss experimentelle Rahmenbedingungen, wie z.B. die Art des Elektronendonators, auf die Produktgas-

entwicklung untersucht. In Abbildung 7.4 ist das für die Membranen Y11, Y12, Y13 und Y22 erhaltene Massensignal der Gase D_2 , CO_2 und N_2 dargestellt. Eine Übersicht zur Produktgasentwicklung aller untersuchten Membranen sowie die daraus abgeleiteten D_2 -Bildungsraten sind in Tabelle 7.2 zusammengestellt.

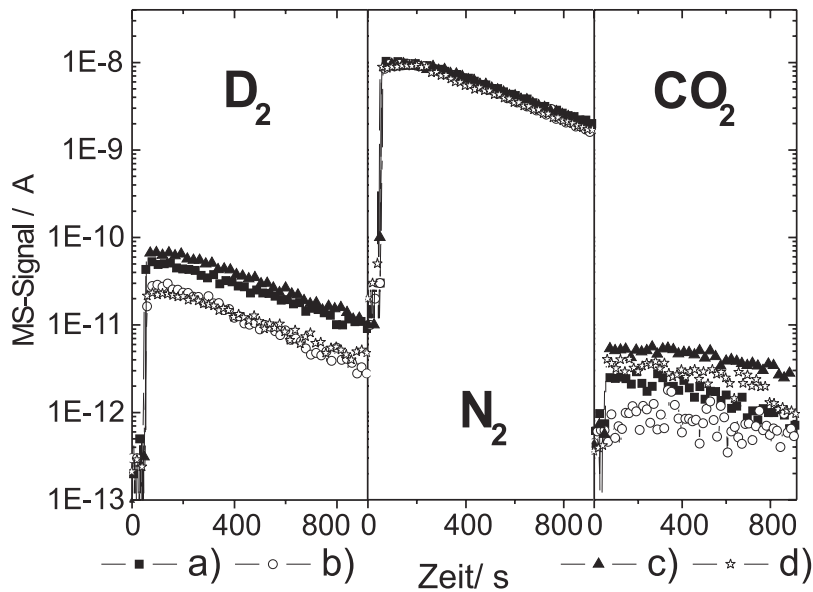


Abbildung 7.4: Auftragung des D_2 , N_2 und CO_2 -Massensignals von PEC-Membran-Experimenten bei unterschiedlichen pH-Wert und mit verschiedenen Elektronendonatoren. a) Membran Y12 (pH0, MeOD), b) Membran Y11 (pH 13, MeOD), c) Membran Y22 (pH0, DCOOD), d) Membran Y13 (pH0, DCOOD).

Das größte D_2 -Signal wurde für die Membran Y22 erhalten ($7,65 \cdot 10^{-11} A$, Abb.: 7.4), welche in schwefelsaurer, wässriger Lösung mit deuterierter Methansäure zum Einsatz kam. Es folgen mit geringfügig kleineren D_2 -Signalen die Membran Y12 (pH0, MeOD), Y11 (pH11, MeOD) und Y13 (pH0, DCOOD). Das dargestellte N_2 -Massensignal soll zeigen, dass die Gas-Hauptkomponente immer mit ähnlicher Genauigkeit bestimmt wurde. Die Abweichung zwischen den einzelnen Messungen betrug 5-10%. Die Auswertung des CO_2 -Massensignals erfolgt detailliert in Kapitel 7.2.1.1. Aus den relativen Massensignal-Intensitäten wurden für die einzelnen Membranen D_2 -Bildungsraten von 0,09 bis $0,26 \frac{ml}{h}$ ermittelt. Dass der dabei vorgenommenen Extrapolation von 15 Minuten Mess- bzw. Gas-Akkumulationsdauer auf 1 Stunde Folge geleistet werden kann, zeigen die Wiederholungsexperimente mit den Membranen Y12 (2x) und Y13 (1x), die für jeden Durchgang jeweils ähnliche D_2 -Signalintensitäten vorwiesen (Tab.: 7.2).

Für einen Vergleich der Aktivität in der Wasserstoffentwicklung zwischen den Membranen und den in Kapitel 2.3.2.1 vorgestellten pulverförmigen Photokatalysatoren (Tab.: 2.2), wurde die D_2 -Bildungsrate auf 1 g TiO_2 -Photokatalysator extrapoliert. Die dann erhaltenen Werte liegen für alle vorgestellten Membranen weit über $2000 \frac{\mu mol}{h \cdot g_{Cat}}$ (Tab.: 7.2). Sie sind damit um ca. eine Größenordnung größer als die Mehrzahl der in Tabelle 2.2 angegebenen Raten, wie z.B. die von TiO_2 -P25/Pt-Pulvern mit $540 \frac{\mu mol}{h \cdot g_{Cat}}$ und die von $Bi_2(Al)NbO_7$ /Pt-Pulvern mit $870 \frac{\mu mol}{h \cdot g_{Cat}}$.

Membran	pH-Wert, e^- -Donor	D_2 [Vol%]	CO_2 [Vol%]	O_2 [Vol%]	N_2 [Vol%]	D_2 [ml]	D_2 [$\frac{ml}{h}$]	D_2 [$\frac{\mu mol}{h*cm^2}$]	D_2 [$\frac{\mu mol}{h*g_{Cat}}$]
Y0	0, -	0,006	0,028	1,040	98,290	0,00095	0,0038	0,15	-
Y11	12, MeOD	0,222	0,033	1,780	97,210	0,026	0,106	4,30	2795
Y12	0, MeOD	0,402	0,049	1,153	97,950	0,048	0,192	10,28	6682
Y13	0, DCOOD	0,207	0,124	1,060	97,242	0,024	0,098	5,25	3412
Y14	0, DCOOD	0,231	0,082	1,140	97,930	0,027	0,110	5,96	3876
Y15	IoLM, MeOD	0,011	0,046	3,401	95,950	0,0013	0,005	0,24	158
Y16#	IoLM, MeOD	0,021	0,047	5,180	94,390	0,0025	0,010	0,55	361
Y18	0, MeOD, no Pt	0,084	0,037	4,570	94,850	0,010	0,040	2,09	1361
Y22	0, DCOOD	0,558	0,092	1,420	97,282	0,0650	0,262	11,16	7255
Y30	0, MeOD, no Nb : TiO_2	0,049	0,077	0,403	98,758	0,0058	0,023	1,04	679
Y12 ₁	0, MeOD	0,402	0,049	1,150	97,957	0,048	0,192	10,28	6682
Y12 ₂	0, MeOD	0,391	0,041	1,403	97,106	0,046	0,187	10,01	6507
Y12 ₃	0, MeOD	0,410	0,045	1,248	98,024	0,048	0,196	10,47	6805
Y13 ₁	0, DCOOD	0,207	0,124	1,063	97,244	0,024	0,098	5,25	3412
Y13 ₂	0, DCOOD	0,173	0,095	0,960	98,345	0,021	0,083	4,38	2848

Tabelle 7.2: Produktgas-Zusammensetzungen verschiedener PEC-Membranexperimente nach 15-minütiger Bestrahlung mit UV-Vis-Licht. Neben der Wasserstoff-Bildungsrate (D_2) in $\frac{\mu mol}{h*cm^2}$, erfolgte auch eine Extrapolation auf 1g Photokatalysator TiO_2 -P25. Mit den Indizes 1 und 2 sind Wiederholungsmessungen gekennzeichnet. IoLM=Ionisches Lösungsmittel; #:3,1M D_2SO_4 ; Y0=Messzelle ohne Membran und Photoexperiment.

Es sei an dieser Stelle daran erinnert, dass auch für diese pulverförmigen Photokatalysatoren ein Co-Katalysator, ein organischer Elektronendonator und UV-Vis-Licht zur Anwendung kam. Die Kombination einer Photoelektrode mit einer photovoltaischen Zelle bringt also deutliche Vorteile gegenüber dem Einsatz pulverförmiger Photokatalysatoren. Zu der Extrapolation auf 1 g TiO_2 sei gesagt, dass diese unter großer Sorgfalt und mit einer absichtlich übergroß angenommenen Schichtdicke erfolgte. Folgende Parametern wurden angenommen: 50% der TiO_2 -P25 Fläche benetzt ($\approx 0,8 cm^2$), eine Dichte von $3,85 \frac{g}{cm^3}$ (Anatase), eine Schichtdicke von $25 \mu m$ (real: $\approx 3,3 \mu m$ siehe Abb.: 7.2) und eine Porösität von 50% (real: $\approx 70\%$, Anhang, Tab.: B.5).

7.2.1.1 Einfluss des Elektronendonors

Wird die D_2 -Bildungsrate der Membran Y12 (MeOD) mit der D_2 -Bildungsrate der Membran Y22 (DCOOD) verglichen, so wird mit deuterierter Methansäure zunächst eine bessere D_2 -Entwicklung gefunden ($\Delta 12\%$) als mit deuteriertem Methanol. Allerdings zeigte die Membran Y12 (MeOD) wiederum ein größeres D_2 -Signal als die Probe Y13, welche ebenfalls mit Methansäure zum Einsatz kam (Tab.: 7.2). Aus theoretischer Sicht sollten die Abbauraten von Methansäure an TiO_2 -Photoelektroden größer sein als die von Methanol [186] und demnach auch die Menge an gebildetem Wasserstoff. Der Grund dafür ist, dass die Methansäuremoleküle über einen direkten, isoenergetischen Ladungstransfer mit den im TiO_2 photogenerierten Defektelektronen reagieren können, während die Methanolemoleküle indirekt, über zuvor generierte OH-Radikale, oxidiert werden [186]. Ferner wird die Carboxylgruppe bereits nach dem ersten Reaktionsschritt irreversibel in ein instabiles Radikalanion überführt, was

unter anschließender Reaktion zu CO_2 das katalytische Zentrum wieder freigibt. Experimente mit der Ti/TiO_2 -Photoelektrode T-1 unter gleichen experimentellen und optischen Bedingungen wie in den Membran-Experimenten zeigten auch geringfügig höhere Photostromdichten bei der Photooxidation der Methansäure als bei der Photooxidation von Methanol (Abb.: 7.6 und Tab.: 7.3).

Ein einheitlicheres Bild zwischen den mit MeOD und DCOOD eingesetzten Membranen ergibt sich mit Blick auf das CO_2 -Massensignal (Abb.: 7.4, Tab.: 7.2). Alle mit DCOOD zum Einsatz gelangten Membranen (Y13, Y22, Y14, Y13_{1,2}) zeigten ein deutlich höheres CO_2 -Signal als die mit MeOD eingesetzten Membranen (Y11, Y12, Y15, Y18). In der Bilanz muss jedoch berücksichtigt werden, dass für die vollständige Photooxidation eines Methanolmoleküls zu Kohlendioxid 3 Defektelektronen (Alkohol \rightarrow Aldehyd \rightarrow Säure \rightarrow Decarboxylierung) benötigt werden, während für die Decarboxylierung eines Methansäuremoleküls bereits 1 Defektelektron ausreicht (Kapitel 3.5.2). Wird dies in der Gesamtbilanz berücksichtigt, relativieren sich die Unterschiede in der CO_2 -Entwicklung wieder. Wird die CO_2 -Entwicklung ins Verhältnis mit der D_2 -Entwicklung gesetzt, werden in der Theorie pro decarboxyliertes Methanolmolekül 2 Moleküle D_2 (1:2) und pro decarboxyliertes Methansäuremolekül 1 Molekül D_2 gebildet (1:1). Bei dieser Verhältnisaufstellung darf nicht vergessen werden, dass die zu einem Radikalanion aufoxidierten Carboxylgruppen ein Elektron in das TiO_2 -Leitungsband injizieren bevor sie als CO_2 -Molekül das katalytische Zentrum freigeben (Kapitel 3.5.2). Die experimentell erhaltenen Verhältnisse zwischen den CO_2 - und D_2 -Volumina betragen für die Membran Y11 und Y12 1:6 bzw. 1:8 (MeOD) und für die Membranen Y13 und Y22 1:2 bzw. 1:6 (DCOOD). Im Experiment werden demnach scheinbar mehr Protonen reduziert als MeOD- bzw. DCOOD-Moleküle oxidiert werden. Eine Erklärung dafür kann die unter UV-Licht immer simultan ablaufende Photooxidation von Wasser sein. Demnach fungieren auch die Wassermoleküle als Elektronendonatoren für die Reduktion der Protonen an der kathodischen Membranseite. Ein Anstieg des Sauerstoffsignals während des Experiments wurde auch tatsächlich für alle in Abb.: 7.4 untersuchten Membranen gefunden (Tab.: 7.2). Im Vergleich zum O_2 -Basiswert (Y0) stieg der Sauerstoffgehalt für die Membran Y11 um 71%, für die Membran Y12 um 11% (beide MeOD) und für die Membranen Y13 und Y22 um 2 bzw. 36% (beide DCOOD) an. Ein weiteres Indiz für eine O_2 -Entwicklung während der Experimente ist die mehrfach beobachtete Kondensation von Tropfen an den Gefäßinnenwände der Messzellen, obwohl Infrarot-Filter (H_2O +KG-3-Filter) verwendet wurden und keine Temperaturerhöhung des Elektrolyten feststellbar war.

Elektrode	Elektronendonator	$j_{Photo}@0,5 \text{ V/NHE}$ [$\frac{mA}{cm^2}$]
T-1	$D_2O/ 0,5M D_2SO_4$	0,078
T-1	0,88M MeOD/ 0,5M D_2SO_4	0,405
T-1	0,88M DCOOD/ 0,5M D_2SO_4	0,464

Tabelle 7.3: Photostromdichte der Ti/TiO_2 -Photoelektrode T-1 in Gegenwart unterschiedlicher Elektronendonatoren (0,65M D_2SO_4).

Diese Beobachtung legt nahe, dass es zwischen Sauerstoff und Wasserstoff zu einer Rückreaktion ($O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$) zu Wasser kommt. Der verwendete Co-Katalysator Platin begünstigt diese Reaktion noch zusätzlich, da er ein guter Reaktionsmediator für die Reduktion der Sauerstoffmoleküle ist und u.a. gerade für diesen Zweck in Brennstoffzellen Verwendung findet [254]. Um diesem Problem in der Zukunft auszuweichen, sollte die kathodische Membranseite von der anodischen Membranseite durch ein protonenleitendes Diaphragma getrennt werden.

Für die Abweichung im $D_2:CO_2$ -Verhältnis ist ebenso die stark unterschiedliche Löslichkeit von Wasserstoff (0,0016 $\frac{g}{l}$, 25°C, 1 bar) und Kohlendioxid (1,5 $\frac{g}{l}$, 25°C, 1 bar) in wässrigen Lösungen verantwortlich [282]. Die Konsequenz davon ist, dass sich ein Teil des CO_2 dem Nachweis in der Gasphase entzieht. Eine weitere Erklärung für die vermeintlich zu hohe D_2 -Entwicklung findet sich unter Einbeziehung der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle. Aufgrund der geringen Photoströme der TiO_2 -Photoelektrode liegt diese während des gesamten Experiments stark polarisiert vor (B, Abb.: 7.3). Es besteht daher die Möglichkeit, dass die an der Grenzfläche CdS/Elektrolyt bzw. $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ /Elektrolyt „aufgestauten“ Elektronen ebenfalls zur Reduktion der Protonen beitragen, denn für die in den Elektrolyten eingetauchte Solarzelle ist der Widerstand im U_{OC} -Modus nicht wie im Fall einer Standard- U_{OC} -Messung im Sonnensimulator unendlich hoch. Experimente mit $Ti/Cu(In, Ga)Se_2/ZnO$ -Elektroden, deren Oberfläche partiell mit wässriger Silbernitratlösung benetzt wurde, unterstützen diese These. Bereits nach kurzer Zeit unter Beleuchtung veränderten sich die in situ gemessenen Helligkeitslinien der Solarzelle und es kam, aufgrund der Kurzschlüssen innerhalb der Zelle durch reduzierte Silberionen, zu einem Verlust des Diodenverhaltens bzw. des Photostromes und der Photospannung. Dieses Experiment zeigt, dass die Silberionen (Ag^+) nicht ausschließlich an der Solarzell-Oberfläche reduziert wurden und dass bei einem Kontakt mit einem Redoxpaar (+wässriger Elektrolyt) nicht alle photogenerierten Ladungsträger zum Stromkreislauf über Rück- und Frontkontakt beitragen. In einem weiteren Experiment zeigte auch eine Zinkoxidfreie, aber platinierter $TiO_2/Ti/Cu(In, Ga)Se_2$ -Membran ebenfalls eine geringe D_2 -Entwicklung (Abb.: 7.7, Y30, Tab.: 7.2). Die Menge an produziertem Wasserstoff war jedoch etwa 8x kleiner als für die Membran Y12 und etwa 11x kleiner als für die Membran Y22 die mit einer platinierter $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektrode versehen war (Tab.: 7.2). Aus theoretischer Sicht ist die Reduktion von Protonen an $Cu(In, Ga)Se_2$ -Kristalliten auch deshalb möglich, weil die Leitungsbandkante negativ zum NHE-Potential positioniert ist (kapitel 7.2.4.2) [122][198]. Inwieweit die Reaktion mit einer Korrosion des $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorbers und bzw. oder der CdS-Pufferschicht im Zusammenhang steht, wird in Unterkapitel 7.2.4 diskutiert.

Die Ergebnisse aus den Experimenten mit unterschiedlichen Elektronendonatoren deuten an, dass der Elektronendonator sowohl die D_2 -Entwicklung, als auch das Ausmaß der simultan verlaufenden Photooxidation von Wasser beeinflusst. Letztere ist, ohne die Verwendung einer protonenleitenden Trennschicht zwischen anodischer- und kathodischer Membranseite unerwünscht, da photogenerierter Sauerstoff am Pt-Cokatalysator mit dem gebildeten Wasserstoff zu Wasser zurück reagiert. Es wird angenommen, dass die Verwendung von Methansäure als Elektronendonator die Photooxidation von Wasser zurückdrängt.

7.2.1.2 Einfluss des pH-Wertes

Die untersuchten photoelektrochemischen $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen waren sowohl in der Lage in saurer, als auch in alkalischer Lösung Wasserstoff zu entwickeln (Tab.: 7.2). In saurer Lösung (pH0) wurden bis dato die größten D_2 -Entwicklungsraten gefunden. Es wurden dahingehend aber auch die meisten Experimente durchgeführt. Der Co-Katalysator Platin wäre prinzipiell sowohl in saurer Lösung als auch in alkalischer Lösung in der Protonen-Reduktion aktiv [24]. Weitere Unterschiede zwischen den Experimenten mit sauren und alkalischen pH-Wert finden sich bei Auswertung des CO_2 - und des O_2 -Massensignals, dass für die Membran Y11 deutlich kleinere CO_2 - bzw. deutlich größere O_2 -Konzentrationen zeigt als für die in saurer Lösung untersuchten Membranen Y12, Y13 und Y22 (Tab.: 7.2). Im Vergleich zur O_2 -Konzentration in der leeren Referenz-Messzelle Y0 (O_2 : 1,04 Vol%) stieg die Sauerstoffkonzentration für die Membran Y11 bis auf 1,78 Vol%, für die Membran Y12, Y13 und Y22 jedoch nur bis auf 1,15; 1,06 und 1,42 Vol% an. Die für die Messzelle mit basischer Lösung (pH 12) erhöhte O_2 -Konzentration, kann als Indiz für eine verbesserten Photooxidation von Wasser und eine Zurückdrängung der Photooxidation von Methanol bei alkalischen pH-Werten angesehen werden. Dies ist insofern nachvollziehbar, da in alkalischer Lösung die Konzentration der Hydroxid-Ionen stark erhöht ist und ferner die negativen Oberflächenladungen der bei pH 12 deprotonierten TiO_2 -Elektrode das Adsorptionsverhalten polarer Moleküle, wie z.B. das von Methanol bzw. deprotonierten Methanolat-Anionen, verschlechtern kann.

7.2.1.3 Die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektrode und der Platin-Cokatalysator

Bei der Mehrzahl der auf die Solarzellen aufgesputterten $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Fensterschichten wurde versucht, möglichst hohe Leitfähigkeiten zu gewährleisten und die Parameter in der Abscheidung dementsprechend nur wenig variiert. Als Test wurde jedoch die Frontelektrode der Membran Y22 gezielt oxidisch gesputtert (U_E : 440 V, O_2 : 3,4 sccm). Der spezifische Widerstand, gemessen an Floatglas beschichteten Proben, war mit $935 \Omega cm$ dementsprechend deutlich größer, aber gleichzeitig erhöhte sich die Transmission dieser Schichten um 15%.

In der D_2 -Entwicklung zeigte sich nun, dass gerade diese Membran Y22 mit $11,16 \frac{\mu mol}{h*cm^2}$ den besten Wert für die D_2 -Entwicklung erreichte (Tab.:7.2). Für eine bessere Verifizierung dieses Ergebnisses müssten jedoch noch weitere Messungen erfolgen. Es kann jedoch bereits jetzt daraus abgeleitet werden, dass auch weniger leitfähige $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten ihre Doppelfunktion als transparenter Frontkontakt und als Kathode in der photoelektrochemischen Membran erfüllen können. Ferner zeigt dies, dass eine hohe Transparenz der Fensterschicht ein wichtiges Kriterium für die Leistungsfähigkeit der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle bzw. der Membran ist. Es besteht auch Grund zu der Annahme, dass der Ladungstransport durch die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schicht vom Elektrolyten verbessert wird [179]. Allerdings bezieht sich dieses Beispiel aus der Literatur auf poröse TiO_2 -Elektroden in Farbstoffsolarzellen [102].

Als Co-Katalysator wurde Platin verwendet, da dieses Metall geringe Überspannungen und hohe kinetische Stromdichten für die Reduktion von Protonen zeigt [24]. Dass die Platinierung

der Membranoberfläche förderlich für die D_2 -Bildungsraten ist, zeigt das Experiment mit der platinfrei hergestellten Membran Y18. Diese produzierte mit $2,09 \frac{\mu mol}{h*cm^2}$ signifikant weniger Wasserstoff als die Membranen Y22 mit $11,16 \frac{\mu mol}{h*cm^2}$, die Membran Y12 mit $10,28 \frac{\mu mol}{h*cm^2}$ und auch als die Membranen Y11, Y13 und Y14 mit $4,30$, $5,25$ und $5,96 \frac{\mu mol}{h*cm^2}$ Wasserstoff (Tab.: 7.2). Bezüglich der bestimmten CO_2 -Konzentration waren die Unterschiede zwischen den aufgezählten Membranen jedoch geringer (Tab.: 7.2), was die generelle Aktivität der anodischen Membranseite auch für die Membran Y18 aufzeigt. Der Grund, warum im Experiment mit der Membran Y18 eine außergewöhnlich hohe O_2 -Konzentration von $4,57$ Vol% gefunden wurde, kann nur insofern erklärt werden, dass vergessen wurde, den Elektrolyt vorher mit Argon zu begasen. Es kann aber auch sein, dass die Rückreaktion zwischen photogeneriertem Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser, aufgrund der Abwesenheit von Platin, stark gehemmt wurde (Kapitel 7.2.1.1).

7.2.1.4 Einsatz des ionischen Lösungsmittels Ethylammoniumnitrat

Da die Korrosionsreaktionen der in der Membran verwendeten Materialien, wie z.B die Auflösung von Zinkoxid zu solvatisierten Zink-II-Ionen und Wasser oder die Oxidation von Cadmiumsulfid (siehe auch Kapitel 7.2.4.1) Wasser als polares Lösungsmittel² oder aber gar als Reagenz³ bedürfen, sollte anhand eines wasserfreien, protonenleitenden Lösungsmittel getestet werden, inwieweit die photoelektrochemischen $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen trotzdem zur photogestützten Wasserstoff-Entwicklung eingesetzt werden können. Die Wahl fiel dabei auf ein ionisches Lösungsmittel, da diese ähnlich hohe Leitfähigkeiten zeigen können wie klassische wässrige Elektrolyte ($\sigma_{Elektrolyt} : 0,001-0,05 \frac{1}{\Omega cm} S*cm^{-1}$; $1M LiCl-H_2O: \sigma_{Elektrolyt} : 0,1 \frac{1}{\Omega cm} S*cm^{-1}$, RT) und da sie aufgrund ihres Ionencharakters ebenfalls einen ausgeprägt polaren Charakter besitzen, was wichtig für den Dissoziationsgrad der verwendeten Säure ist [283][284]. Ein Nachteil ionischer Lösungsmittel ist ihre oftmals hohe Viskosität bei Raumtemperatur von $0,01-1 Pa*s$ ($H_2O: 0,891 * 10^{-3} Pa*s$ [1]), was u.a. die Diffusionsüberspannungen an den Elektroden erhöht [24]. In dieser Arbeit wurde das ionische Lösungsmittel Ethylammoniumnitrat $N(CH_2CH_3)H_3(NO_3)$ verwendet, wobei als Protonenquelle deuterierte Schwefelsäure und als Elektronendonator deuteriertes Methanol zugegeben wurde. Generell gesehen ist jedoch auch eine Photooxidation des ionischen Lösungsmittels an der TiO_2 -P25-Oberfläche denkbar. Die zusammen mit dem ionischen Lösungsmittel eingesetzten Membranen Y15 und Y16 zeigten nur eine geringe D_2 -Entwicklung von $0,24$ bzw. $0,55 \frac{\mu mol}{h*cm^2}$ im Vergleich zu den Experimenten mit wässrigen Elektrolyten (Tab.: 7.2). Da sich die D_2 -Rate nach einer Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration von $0,65M$ (Y15, Standard) auf $3,1M$ (Y16) erhöhte, während die CO_2 -Konzentration jedoch für beide Membranen annähernd gleich blieb, wird angenommen, dass die hohe Viskosität des ionischen Lösungsmittels die Diffusion der Protonen an die Kathode verlangsamt und damit die D_2 -Bildungsrate klein werden lässt. Die im Vergleich zu den an-

²Die Dielektrizitätskonstante von Wasser beträgt: $\epsilon: 78,3$. [24]

³Oft in Form eines nucleophilen Angriffs an einem Metallkation das Lewis-Säurecharakter besitzt.

deren Experimenten deutlich erhöhte Sauerstoffkonzentration kann auf die fehlende Entgasung des Elektrolyten zurückgeführt werden (nicht möglich aufgrund der hohen Viskosität). Die Experimente mit dem ionischen Lösungsmittel $N(CH_2CH_3)_3(NO_3)$ zeigen also, dass prinzipiell der Einsatz eines nichtwässrigen Lösungsmittels für die photogestützte Wasserstoffgewinnung mit den photoelektrochemischen $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen möglich ist. Zukünftig sollten Versuche bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden, um die Viskosität des ionischen Lösungsmittels zu verringern. Diesem Weg sind jedoch Grenzen gesetzt, da sich die Leistung von Solarzellen generell bei ansteigender Temperatur aufgrund einer dann stark zunehmenden Rekombination von Ladungsträgern generell verschlechtert [119]. Eventuell kann zukünftig auch auf organische Lösungsmittel ausgewichen werden, sofern diese eine gute Protonenleitfähigkeit zeigen. Dass $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen bei Kontakt mit Hexan und Heptan im Rahmen der Messdauer von 10 Minuten keine Korrosion zeigten, wurde bereits in Abschnitt 6.2.2 gezeigt.

Abschließende Bemerkung zum Kapitel 7.2.1

Die in den vorangegangenen Unterkapiteln diskutierten Vergleiche und Ergebnisse setzen voraus, dass jede untersuchte Membran ähnliche Eigenschaften bezüglich der Leistung der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle und des optischen und elektronischen Verhaltens der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektrode besitzt. Aus zwei Gründen kann dies nicht vollständig für alle untersuchten Membranen gewährleistet werden. Erstens gab es zum Zeitpunkt der Membranherstellung Probleme im $Cu(In, Ga)Se_2$ -Abscheidungsprozess, da ein Umzug und Umbau der Beschichtungsanlage unmittelbar vorausgegangen war. Wie die nachträgliche Analyse von Referenz-Solarzellen mit $i\text{-ZnO}/\text{Al:ZnO}$ -Frontkontakten zeigte, können in dem Batch der letztlich für die Herstellung der Membranen verwendeten wurde (18 Zellen auf einem 5×5 Substrat, Batch F0636, F0528) lokale Schwankungen im Kurzschlussstrom und in der Leerlaufspannung von bis zu 30% auftreten. Zweitens resultieren aus dem notwendigen Wechsel von 5×5 cm Substraten auf 2×2 cm Substraten für die Abscheidung der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektroden in der fachbereichseigenen Sputteranlage eine Durchmischung von aktiven und weniger aktiven $Cu(In, Ga)Se_2$ -Bereichen. Zusätzlich führt jeder Schnitt der Titanfolie zu einer mechanischen Belastung des $Cu(In, Ga)Se_2/Mo/Ti$ -Kontaktes, wobei es zur Ribbildung und zum Ablösen des Absorbers kommen kann. Da ferner auch die Abscheidung der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schichten Inhomogenitäten in der Leitfähigkeit (Kapitel 6.3.2) und in der Transmission zeigten, kann es sein, dass die letztlich untersuchten 2×2 cm Membranen aus mehr oder weniger großen aktiven und inaktiven Bereichen bestehen. Daher können die in diesem Kapitel abgeleiteten Beziehungen und Abhängigkeiten in der D_2 -Entwicklung zunächst nur als Orientierung dienen und bedürfen für eine weitere Verifizierung die Analyse zusätzlicher Proben. Einen Teil der angesprochenen Problempunkte kann in Zukunft durch die Verwendung einheitlicher 5×5 cm Probenhalter und der Herstellung von 5×5 cm großen photoelektrochemischen Membranen vergleichsweise einfach gelöst werden.

7.2.2 Wirkungsgrad der Membranen in der Energiekonversion

Um Aussagen zum Wirkungsgrad der Wasserstoffgewinnung mit den $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen treffen zu können, muss die Quanteneffizienz der Reaktion ermittelt werden (Kapitel 4.3.3). Nach Gleichung 4.10 wird dazu die Zahl der gebildeten Wasserstoffmoleküle zur Zahl der eingestrahnten Photonen ins Verhältnis gesetzt. Die Anzahl der eingestrahnten Photonen ergibt sich aus der gemessenen Bestrahlungs-Leistung (Kapitel 7.2) und dem spektralen Intensitätsspektrum der jeweils verwendeten Lichtquellen, welche in Abbildung 7.5 dargestellt sind. Für die Berechnung der externen Quantenausbeute (EQE) muss zudem berücksichtigt werden, dass die $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen von zwei Seiten beleuchtet wurden.

In Abbildung 7.5 ist die Photonenflächendichte für die verwendete UV-Vis-Licht- und die verwendete Weißlichtquelle (näherungsweise dem spektralen Verlauf des AM1.5-Spektrums gleichgesetzt) nach einer Normierung auf die zuvor gemessenen Bestrahlungsstärke von $110 \frac{mW}{cm^2}$ für die UV-Vis- und von $25 \frac{mW}{cm^2}$ für die Weißlichtlampe (Kapitel 7.2) gegen die Wellenlänge aufgetragen. Für die UV-Vis-Lichtquelle wurde für den Spektralbereich 300-1000 nm eine Photonen-dichte von $2,99 \cdot 10^{17} \frac{Photonen}{cm^2 \cdot s}$ (EQE-1, H_2O+KG -3-Filter) und für die Weißlichtlampe für den Spektralbereich von 300-1170 von $6,98 \cdot 10^{16} \frac{Photonen}{cm^2 \cdot s}$ ($E_G-Cu(In, Ga)Se_2$: 1,06 eV = 1170 nm) bestimmt.

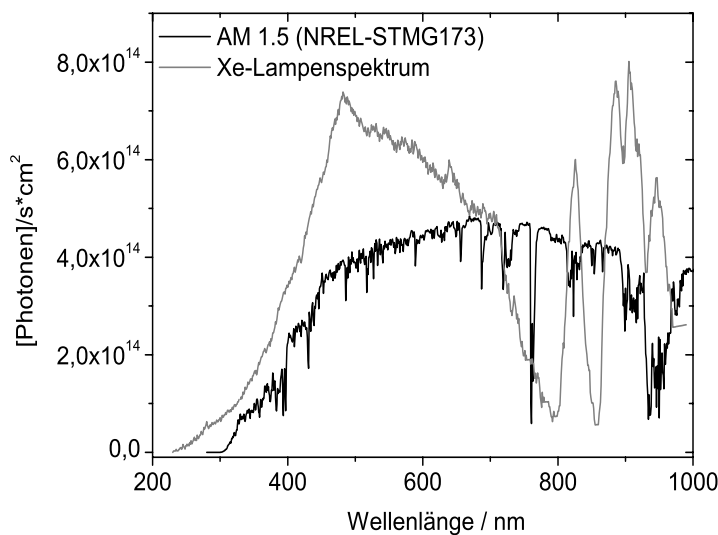


Abbildung 7.5: Spektrum der Photonenflächendichte der verwendeten Weißlicht- ($25 \frac{mW}{cm^2}$) und UV-Vis-Lichtquelle ($110 \frac{mW}{cm^2}$) im Wellenlängenbereich 200-1000 nm.

Wird in einer zweiten Rechnung berücksichtigt, dass der verwendete Halbleiter TiO_2 -P25 nur Wellenlängen von 300 bis 412 nm für die Photokatalyse nutzen kann, ergibt sich eine UV-Vis-Licht Photonenzahl von $2,29 \cdot 10^{16} \frac{Photonen}{cm^2 \cdot s}$. Dieser Wert wird fortgehend zur Berechnung der EQE-2-Berechnungen verwendet. In der jeweiligen Summe von UV-Vis- und Weißlichtquelle ergeben sich für die EQE-1- und EQE-2-Berechnungen Photonendichten von $3,68 \cdot 10^{17}$ bzw. von $9,19 \cdot 10^{16} \frac{Photonen}{cm^2 \cdot s}$. Für eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Membranen wurden bei den EQE-Berechnungen die jeweiligen Flächenmaße der Membranen, in der Regel

0,85 cm^2 bis 1,1 cm^2 , berücksichtigt, sodass die in Tabelle 7.4 dargestellten EQE-Werte auf ein Flächenmaß von 1 cm^2 normiert sind.

7.2.2.1 Die Quantenausbeute der Wasserstoffsynthese

Die größte Effizienz in der photogestützten Synthese des chemischen Energieträgers Wasserstoff zeigten die Membran Y12 und Y22 mit EQE-1-Werten von 0,95 bzw. 1,02% und EQE-2-Werten von 4,36 bzw. 4,48%. Die generelle Spanne in den externen Quantenausbeuten aller hergestellten $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen erstreckte sich für die EQE-1-Werte zwischen 0,4 und 1,02% und für die EQE-2-Werte zwischen 1,9 und 4,5% (Tab.: 7.4). Im Vergleich zu den Wirkungsgraden von photovoltaischen $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen von durchschnittlich 13,5% (siehe auch Tab.: 6.8) mag dies zunächst sehr gering erscheinen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass es im Unterschied zur photovoltaischen Zelle in der photoelektrochemischen Membran sowohl zu einer Umwandlung von Lichtenergie in elektrischen Strom, als auch zu einer Umsetzung der Elektronen (Strom) mit Protonen zum chemischen Energieträger Wasserstoff kommt. Ferner schränkt der im Vergleich zum Kurzschlussstrom der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle sehr geringe Photostrom der TiO_2 -P25-Elektrode bzw. deren geringe Quanteneffizienzen in den Photooxidationsreaktionen (Kapitel 5.1 + 5.2) die Gesamteffizienz der Membran weiter ein. Die externen Quanteneffizienzen von Ti/TiO_2 -Photoelektroden, bei gleichem optischen Aufbau und gleichen experimentellen Parametern wie in den Membran-Experimenten, sind in Tabelle 7.4 gezeigt. Die EQE-2-Werte betragen für die Photooxidation von Wasser 2,1%, die Photooxidation von Methanol 11,5% und die Photooxidation von Methansäure 12,5%. Bei einem Vergleich mit den Effizienzen der Membranen darf jedoch nicht vergessen werden, dass bei diesen Experimenten die Ti/TiO_2 -Elektroden nur einseitig mit UV-Vis-Licht bestrahlt wurden und dass die für die Photoströme notwendige externe Spannung von +0,5 V/NHE nicht in der Energiebilanz berücksichtigt wurde. Zudem wurde für die EQE-Berechnungen eine 100% Umsetzung des gewonnenen Photostromes zu Wasserstoff angenommen.

Membran	Elektronendonator	EQE-1 %	EQE-2 %
Y11	MeOD	0,41	2,05
Y12	MeOD	0,95	4,36
Y13	DCOOD	0,47	1,94
Y22	DCOOD	1,02	4,48
T-1*	D_2O	0,16*	2,1*
T-1*	MeOD	0,88*	11,5*
T-1*	DCOOD	0,95*	12,5*

Tabelle 7.4: Externe, auf 1 cm^2 normierte, Quantenausbeute (EQE) der Wasserstoffentwicklung der Membranen Y11, Y12, Y13 und Y22 sowie der Ti/TiO_2 -Elektrode T-1 (U : 0,5 V/NHE). EQE-1: Φ_{Ph} : $3,68 * 10^{17} \frac{Photonen}{cm^2 * s}$; EQE-2: Φ_{Ph} : $9,19 * 10^{16} \frac{Photonen}{cm^2 * s}$; *-nur einseitige UV-Vis-Licht Bestrahlung und keine Berücksichtigung der extern zugeführten Spannung in der Bilanz.

Folgende Faktoren reduzieren die Quantenausbeute der $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen. Wie in Abbildung 7.3 zu sehen, arbeitet die $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle in Kombination mit einer TiO_2 -P25-Elektrode nahe ihrer Leerlaufspannung. Der Arbeitspunkt der Membran wurde zu U_{ap} : 0,53 V und j_{ap} : $0,39 \frac{mA}{cm^2}$ bestimmt (Abb.: 7.3). Da ferner der Photostrom der TiO_2 -P25-Elektrode bereits für Spannungen von +0,3 V in die Sättigung übergeht, wird ein Großteil der auf die Solarzelle auftreffenden Photonen nicht effektiv genutzt, was heißen soll, dass die derzeit aufgebaute Zellspannung für die TiO_2 -P25-Photoelektrode überdimensioniert ist. Desweiteren führt die fehlende Trennung zwischen anodischem und kathodischem Reaktionsraum bzw. anodischer und kathodischer Membranseite mit einem protonenleitenden Diaphragma dazu, dass ein unbestimmter Teil des photogenerierten Wasserstoffs aufgrund der bekannten Rückreaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser verloren geht. Ein weiterer Effizienz-beschränkender Faktor ist die gasdichte Verkapselung der Messzelle während des Photoexperiments, sodaß es durch die Gasentwicklung an der anodischen und kathodischen Membranseite zur Ausbildung eines Überdruckes in der Messzelle kommt, was letztlich die nachfolgende Gasentwicklung, durch die auf diese Art und Weise zunehmende Arbeit für einen Phasenübergang, erschwert. Ferner löst sich auch ein Teil des gebildeten Wasserstoffs im wässrigen Elektrolyten und entgeht damit der Analyse im Gasraum (0,0016 g/l, 25°C, 1bar [282]).

Letztlich sind in dieser Reihe auch die klassischen Verlustmechanismen von photovoltaischen Solarzellen zu nennen. Als da wären eine Reflexion von einfallenden Photonen an den Wandungen der Messzelle sowie an der Membranoberfläche und die Verluste photoangeregter Ladungsträger durch Rekombinationsprozesse im Heteroübergang der Solarzelle und an der Oberfläche der Photoelektrode. Anhand der bisherigen Experimente wird angenommen, dass ein Einsatz von Photoelektroden mit einer größeren Photostromdichte als die bisher verwendeten TiO_2 -P25-Elektroden die Effizienz der Wasserstoffentwicklung deutlich verbessert. Bereits für eine Photostromdichte von $2 \frac{mA}{cm^2}$ ($5 \frac{mA}{cm^2}$) pro Sekunde, was für photochemisch aktive Halbleiter unter AM1.5-Bestrahlung durchaus erreichbar ist⁴ würde sich die externe Quanteneffizienz der Membran voraussichtlich auf 3,4% (8,5%) (EQE-1) bzw. auf 13,6% (33,9%) für den EQE-2-Wert erhöhen.

7.2.2.2 Aussagen zur theoretisch möglichen Wasserstoffentwicklung

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln mehrfach diskutiert wurde, limitiert der geringe Photostrom der TiO_2 -Photoelektrode die Gesamteffizienz der Wasserstoffsynthese. Um diese Aussage näher quantifizieren zu können, wurden Experimente mit TiO_2 -P25-Elektroden, die ebenfalls auf dünnen Titanblech-Substraten abgeschieden wurden, unter identischen experimentellen Bedingungen wie in den zuvor beschriebenen Membran-Experimenten durchgeführt. Die für die Photooxidation von Wasser, Methanol und Methansäure erhaltenen Photostromkurven

⁴Ein Beispiel dafür sind WO_3 -Elektroden mit einer Photostromdichte von bis zu $4,2 \frac{mA}{cm^2}$ in Gegenwart von Methanol (1,0 V/RHE, Tab.: 2.3)[96].

sind in den Diagrammen A-C der Abbildung 7.6 dargestellt.

In wässriger 0,65M D_2SO_4 -Lösung wurde bei einer Spannung von 0,53 V/NHE, was der typischen Arbeitsspannung der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen im Experiment entspricht (Abb.: 7.3), eine Photostromdichte von $0,078 \frac{mA}{cm^2}$ erhalten. Nach Zugabe der organischen Elektronendonatoren MeOD bzw. DCOOD erhöhte sich die Photostromdichte auf $0,405 \frac{mA}{cm^2}$ bzw. $0,464 \frac{mA}{cm^2}$. Unter der Annahme einer 100%-igen Umsetzung der Elektronen am Platin-Cokatalysator und einer Vernachlässigung der im CV mitbestimmten kapazitiven Stromanteile entsprechen die obigen Stromdichten einer Wasserstoffbildungsrate von 1,45; 7,91 bzw. $8,65 \frac{\mu mol}{h*cm^2}$. Da die einzelnen Membranen herstellungsbedingt⁵ nicht nur auf der kathodischen Membranseite (CdS-Pufferschicht auf dem $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorber), sondern auch auf der anodischen Membranseite (TiO_2 -P25-Schicht) eine dünne, ca. 50 nm dicke Cadmiumsulfidschicht (CdS) besitzen, müssen die aus der bekannten Photokorrosion des CdS resultierenden Ströme (Gl.: 7.1-7.3) mit in die Berechnung der Wasserstoffentwicklung einfließen. Wie in Abbildung 7.8 des noch folgenden Kapitels 7.2.4.1 zu sehen ist, werden unmittelbar nach der Beleuchtung einer $Ti/TiO_2/CdS$ -Elektrode in 0,65M D_2SO_4 mit UV-Vis-Licht sehr hohe (Photo)-Korrosionsströme von bis zu $1,6 \frac{mA}{cm^2}$ detektiert. Aber bereits nach wenigen Sekunden beginnt der Stromfluss wieder abzusinken, um sich letztlich auf einen Wert einzupendeln, der unter UV-Licht auch von CdS-freien TiO_2 -Elektroden erreicht wird (Abb.: 7.8). Auch visuell ist die Korrosion/der Abbau des CdS deutlich zu sehen und innerhalb weniger Minuten abgeschlossen. Mit Hilfe der aus dem in Abbildung 7.8 dargestellten CV ermittelten Ladungsmenge von 266 mC wurde eine theoretische Wasserstoffbildung von $1,38 \mu mol$ berechnet. Um diesen Wert erhöht sich also die aus theoretischer Sicht mögliche Wasserstoffentwicklung für die $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen im Experiment. In der Tabelle 7.5 werden nun die theoretisch errechneten Wasserstoffbildungsraten mit den experimentell erhaltenen Raten verglichen. Es zeigt sich, dass die theoretischen Werte, unabhängig davon welcher Elektronendonator zugesetzt war, sowohl unterschritten (Y11, Y13), als auch geringfügig überschritten wurden (Y12, Y22). Die Unterschreitung kann zwanglos auf Verluste von photogenerierten Elektronen durch Rekombinationsprozesse und auf eine naturgemäß nicht 100%-ige Umsetzung aller photogenerierten Elektronen am Platin-Cokatalysator zurückgeführt werden. Die bezüglich der obigen Herangehensweise ermittelte Überschreitung kann aus einer unzureichenden Berechnung resultieren, oder aber auf eine Tatsache hindeuten, die bereits in Kapitel 7.2.1.1 diskutiert wurde. Dass nämlich die an der Frontelektrode „aufgestauten“ Elektronen der Nahe ihrer Leerlaufspannung arbeitenden $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle an der Reduktion der Protonen teilnehmen. Aber auch eine Korrosion des $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorbers ist denkbar und kann nur insofern eingegrenzt werden, dass die Membran Y12 3x und die Membran Y13 2x ähnliche Wasserstoffbildungsraten in Wiederholungsexperimenten gezeigt haben (Tab.: 7.2). Da die bisher eingesetzten $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektroden vergleichsweise dünn waren (150-200 nm) und auf die Problematik des Bedeckungsgrades dünner Schichten auf rauen Substraten bereits einmal in Kapitel 6.2.1 hingewiesen wurde, können „un-

⁵Chemische Badabscheidung von CdS mittels Dipcoating Verfahren (Kapitel 4.1 und 6.1)

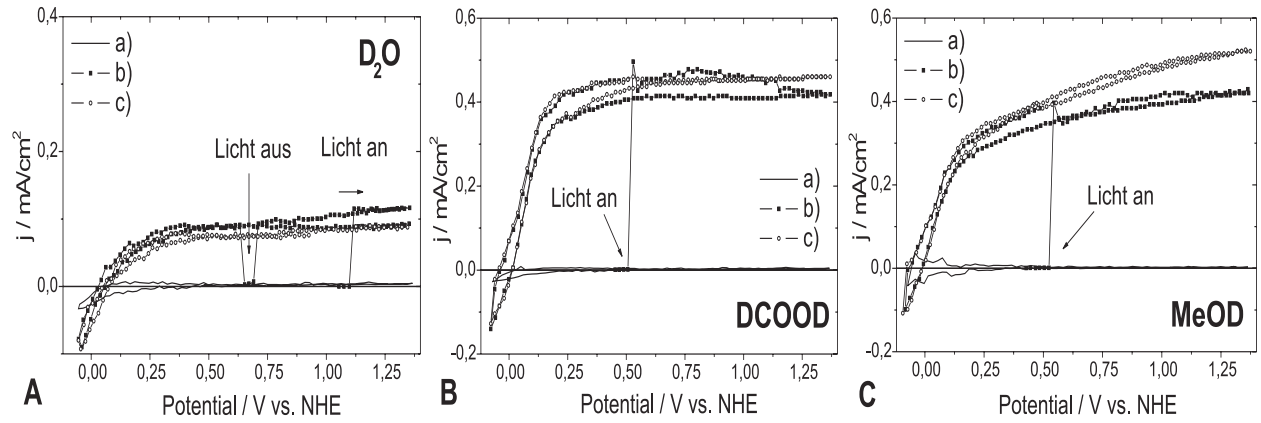


Abbildung 7.6: Kennlinien der Ti/TiO_2 -Elektrode $Ti-1$ in Gegenwart unterschiedlicher Elektronendonatoren (110 mW/cm^2 UV-Vis-Licht; $0,65M \text{ D}_2\text{SO}_4$). Jeweils: a) Dunkelkennlinie, b) 1. CV UV-Vis-Licht und c) 2. CV UV-Vis Licht.

dicke“ Stellen innerhalb der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektrode nicht vollständig ausgeschlossen werden. Eine mögliche Korrosion der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorberschicht wird in Abschnitt 7.2.4.2 näher diskutiert. Zu dem Anteil des CdS-Korrosion an der Wasserstoffentwicklung sei ergänzt, dass bereits nach den ersten Minuten der Beleuchtung der anodischen Membranseite mit UV-Vis-Licht, die vollständige Auflösung des gelben Niederschlags von CdS beobachtet wurde, die Membranen Y12 und Y13 aber trotzdem bei Wiederholungsmessungen jeweils ähnlich hohe D_2 -Bildungsraten zeigten (Tab.: 7.2).

Membran	Elektronendonator	theoretische D_2 -Rate $\frac{\mu\text{mol}}{\text{h}\cdot\text{cm}^2}$	experimentelle D_2 -Rate $\frac{\mu\text{mol}}{\text{h}\cdot\text{cm}^2}$
Y11	MeOD	9,30	4,30
Y12	MeOD	9,30	10,28
Y13	DCOOD	10,03	5,25
Y22	DCOOD	10,03	11,16

Tabelle 7.5: Vergleich der theoretisch* möglichen und der experimentell erhaltenen H_2 -Bildungsrate. *-Berechnung aus der Photostromdichte der Ti/TiO_2 -Elektrode $T-1$ ($j_{\text{photo}}: 0,46 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2\cdot\text{s}}$, DCOOD) mit den Annahmen einer 100%-igen Umsetzung der Elektronen am Pt-Co-katalysator und einer Vernachlässigung des kapazitiven Stromanteils.

7.2.3 Nachweis des konzertierten 2-Photonenprozesses anhand von Blindproben

Nachdem mehrfach und mit verschiedenen $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen eine deutliche D_2 -Entwicklung beobachtet wurde, sollte untersucht werden, inwiefern Nebenreaktionen gegebenenfalls zu der Wasserstoffentwicklung beitragen und ob es zu einer konzertierten Zusammenarbeit zwischen Photoelektrode und Solarzelle in den Membranen kommt.

Möglichkeiten einer D_2 -Nebenreaktion wären prinzipiell an der Oberfläche der TiO_2 -P25-Photoelektrode (anodische Membranseite), an der Oberfläche der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorberschicht und an der Oberfläche der CdS-Pufferschicht gegeben. Die Abbildung 7.7 zeigt die D_2 -Massensignale einer Ti/TiO_2 (Y20, Graph b, DCOOD, pH0), einer $Ti/TiO_2/CdS$ - (Y9, Graph c, MeOD, pH0) und einer $Ti/Cu(In, Ga)Se_2/CdS/Pt$ -Probe (Y30, Graph d, MeOD, pH0) zusammen mit dem D_2 -Signal der $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membran Y12 (Graph a, MeOD, pH0). Für die Ti/TiO_2 -Blindprobe (Y20) konnte kein Anstieg des D_2 -Signal nachgewiesen werden. Es wurde jedoch sehr wohl ein um +50% erhöhtes CO_2 -Massensignal detektiert. Dies zeigt, dass eine Photoaktivität des TiO_2 im Abbau der Methansäure dennoch gegeben war, es aber zu keiner signifikanten Reduktion der Protonen zu Wasserstoff gekommen ist. Dies ist auch plausibel, da in den Beispielen der Literatur (Tab.: 2.2) sowie in den eigenen Experimenten erst dann eine signifikante Wasserstoffentwicklung auf TiO_2 -Oberflächen beobachtet wurde, wenn ein geeigneter Co-Katalysator, wie z.B. Platin, zugegen war. So zeigte z.B. eine plattinierte Ti/TiO_2 -Pt-Blindprobe mit MeOD als Elektronendonator nach 15 minütiger Bestrahlung mit UV-Licht einen D_2 -Volumenanteil von 0,04 Vol%, was einer D_2 -Bildungsrate von $0,9 \frac{\mu mol}{h*cm^2}$ bzw. $637 \frac{\mu mol}{h*g_{Cat}}$ entspricht. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Z. Zou et al., dessen plattinierte TiO_2 -Pulver ebenfalls unter UV-Licht und mit MeOD als Elektronendonator eine D_2 -Entwicklung von $540 \frac{\mu mol}{h*g_{Cat}}$ zeigten [56]. Die $Ti/TiO_2/CdS$ -Probe Y9 zeigte unerwarteterweise ebenfalls kein deutliches D_2 -Massensignal. Dabei wäre die Lage des CdS-Leitungsbandes für die Reduktion von Protonen negativ genug und es ist ferner eine Wasserstoffentwicklung auf CdS-Nanopartikeln bekannt [102]. Ohne den Zusatz eines starken Reduktionsmittels, wie z.B. Sulfidionen (S^{2-}), ist diese Reaktion jedoch mit einer Auflösung des CdS-Gitters verbunden (Kapitel 7.2.4.1). Eine mögliche Ursache für die fehlende D_2 -Entwicklung kann die, in Konkurrenz zur Reduktion der Protonen stehende, Reduktionsreaktion der Cd^{2+} -Ionen zu metallischem Cadmium sein. Das Standard-Redoxpotential dieser Reaktion ($E^\ominus Cd^{2+}/Cd$: -0,40 V/NHE) ist deutlich negativer, als das der Reduktion der Protonen ($E^\ominus H^+/H_2$: 0 V/NHE).

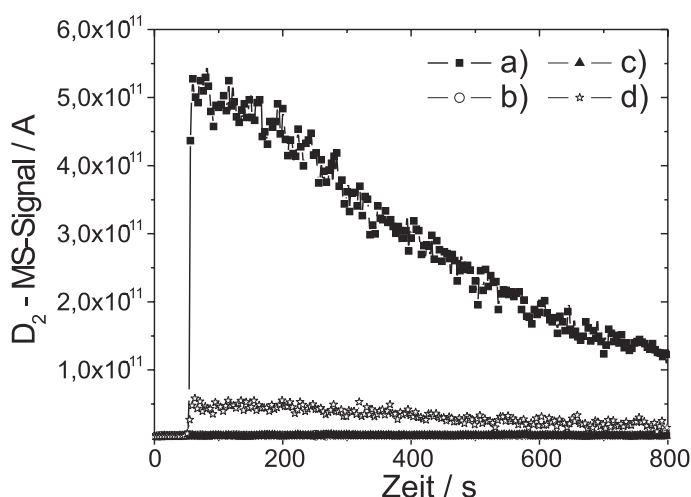


Abbildung 7.7: Nachweis der Synergieeffekte zwischen Photoelektrode und Solarzelle in den Membranen anhand verschiedener Blindproben. Das Diagramm zeigt das D_2 -Signal von: a) einer vollständigen Membran (Y12), b) Ti/TiO_2 - (Y20), c) $Ti/TiO_2/CdS$ - (Y9) und einer d) ZnO-freien $Ti/Cu(In, Ga)Se_2$ -Pt-Probe (Y30).

Das Verhalten der Zinkoxid-freien aber platinieren $Ti/Cu(In, Ga)Se_2/CdS/Pt$ -Elektrode Y30 (Graph d, Abb.: 7.7) bezüglich der D_2 -Entwicklung war besonders von Interesse, da es sowohl den Punkt einer möglichen Korrosion des $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorbers, als auch die Frage nach der energetischen Position seiner Leitungsbandkanten im wässrigen Elektrolyten berührt. Für diese Blindprobe wurde eine D_2 -Entwicklung gefunden. Das D_2 -Massensignal erhöhte sich von $2,6 * 10^{-13}$ auf $5,2 * 10^{-12}$ A, was einer Wasserstoffkonzentration in der Messzelle/im Bördelglas von 0,049 Vol% und einer D_2 -Bildungsrate von $1,04 \frac{\mu mol}{h * cm^2}$ entspricht. Im Vergleich zur $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membran Y12 (Graph a, Abb.: 7.7) ist die D_2 -Entwicklung jedoch um den Faktor 8 kleiner. Die $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorberschicht ist also unter Beleuchtung und mit Hilfe des Co-Katalysators Platin ebenfalls in der Lage Protonen zu Wasserstoff zu reduzieren. Inwieweit dabei eine Korrosion beteiligt ist, kann anhand dieses Experiments jedoch nicht bestimmt werden.

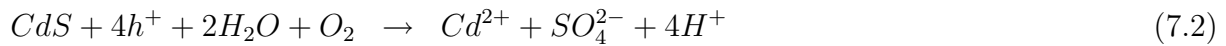
Die Experimente mit den Blindproben Y9, Y20 und Y30 haben gezeigt, dass in den photoelektrochemischen $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Pt-Membranen die TiO_2 -Photoelektrode und die $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle synergetisch miteinander arbeiten. Es kann daher von einem konzertierten 2-Photonenprozess und einem gerichteten Elektronentransfer durch die Membran ausgegangen werden. Ähnlich wie im Z-Schema der pflanzlichen Photosynthese erfolgt somit auch in der photoelektrochemischen $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Pt-Membran die Kopplung zweier Photosysteme. Im Unterschied zur pflanzlichen Photosynthese erfolgt hier jedoch die Oxidation des Elektronendonators an einem Photokatalysator und nicht an einem „Dunkel-Katalysator“ (siehe vergleichend Kapitel 2.3.1 und 3.5.2). Von einer etwaigen an den Membranen ablaufende Elektrolyse kann abgesehen werden, da die Photospannung der TiO_2 -Photoelektrode von $\approx 0,75$ V (Tab.: B.1) und der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle von 0,55 V (Tab.: 6.8) in der Summe noch immer deutlich kleiner ist, als die Spannung, die zur Elektrolyse von Wasser bzw. die Oxidation von Methansäure an Titanblech-Elektroden notwendig wäre bzw. notwendig ist. In den Dunkelstrommessungen traten für die TiO_2 -P25-Elektroden nämlich bis zum getesteten Potentialbereich von +1,4 V/NHE (Kapitel 5.1 und 7.2.2.2) keine erhöhten Dunkelströme auf.

7.2.4 Die Stabilität der photoelektrochemischen Membran

7.2.4.1 Das Korrosionsverhalten der CdS-Pufferschicht

Der typischerweise gelb/bräunlich gelbe Halbleiter Cadmiumsulfid besitzt eine Bandlücke von 2,5 eV [102]. Die energetische Lage seines Leitungsbandes von -1,0 V/NHE (beleuchtet) ermöglicht es diesem Halbleiter, nach Anregung von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband, sowohl Protonen zu Wasserstoff zu reduzieren, als auch Elektronen in TiO_2 -Partikel zu injizieren, sofern ein Komposit zwischen beiden Materialien vorliegt [285]. Die im CdS verbleibenden Defektelektronen führen jedoch zu einer Auflösung des Kristallgitters und damit zu einer Photokorrosion des Materials, sofern sie nicht durch die Gegenwart eines starken Reduktionsmittels, wie z.B. von Sulfidionen, gequenchet werden. Je nach Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten

sind zwei unterschiedliche Reaktionswege möglich (Gl.: 7.2+7.3)[102][285]. Die Reaktion selbst läuft dabei vermutlich über Schwefel-Radikalanionen ($S^{\bullet-}$) ab [102].



Die Abbildung 7.8 zeigt die Dunkel- und die Hellkennlinie einer $Ti/TiO_2/CdS$ -Elektrode in schwefelsaurer, methanolhaltiger Lösung (0,65M D_2SO_4 ; 0,88M MeOD). Anhand dieser nach dem Standardverfahren der CdS-Abscheidung für $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen hergestellten Elektrode sollen Aussagen zu den Photokorrosionsströmen von CdS auf der anodischen Membranseite gemacht werden. Denn im Gegensatz zur kathodischen Membranseite, wo das CdS durch die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schicht geschützt ist, liegt es hier „frei“ auf der Oberfläche des Photooxidationskatalysators TiO_2 vor.

Im Dunkeln zeigte die $Ti/TiO_2/CdS$ -Elektrode nur für Spannungen kleiner +0,06 V/NHE signifikante Stromdichten $>30 \frac{\mu A}{cm^2}$ (Abb.: 7.8). Aber unmittelbar nach dem Einschalten der UV-Vis-Lampe wurden sofort starke anodische Ströme (j : $2,5 \frac{mA}{cm^2}$) und eine deutliche Gasentwicklung an der Pt-Gegenelektrode beobachtet. Der anodische Strom begann aber bereits in den nächsten Sekunden wieder abzusinken, um innerhalb der ersten 30 Sekunden auf zunächst $1,6 \frac{mA}{cm^2}$ und nach zwei Minuten auf einen Wert kleiner $1 \frac{mA}{cm^2}$ zu fallen. Nach zwei vollständigen Potentialdurchfahrten ($t=160$ s, 50 mV/s) erreichte die Stromdichte der $Ti/TiO_2/CdS$ -Elektrode mit $0,65 \frac{mA}{cm^2}$ einen Wert, der genau der Photostromdichte der Ti/TiO_2 -Elektrode Ti-1 in methanolhaltiger Lösung entspricht (Abb.: 7.6). Die Integration des Stromsignals über einen Zeitraum von 4 Minuten (!) ergab einen Ladungsfluss von 266 mC. Um den Anteil der CdS-Photokorrosion zur Wasserstoffentwicklung nicht zu klein zu bestimmen, wurde bewußt der Zeitraum über den das Strom-Spannungssignal integriert wurde überhöht angesetzt und die detektierten Ströme nicht um die darin enthaltenen kapazitiven Stromanteil (PVG: $50 \frac{mV}{s}$!) und nicht um den Anteil der Photooxidation von Methanol an der TiO_2 -Oberfläche korrigiert. Die letztlich bestimmte Menge an Wasserstoff ist mit $1,38 \mu mol$ daher sicherlich etwas zu hoch bestimmt. Ferner war auch visuell eine schnelle, nur 2-3 Minuten andauernde, Korrosion/Auflösung des ca. 50 nm starken, gelben CdS-Films erkennbar. Die Membran Y12 und die Membran Y13 haben jedoch mehrfach, in jeweils annähernd gleicher Menge, Wasserstoff (D_2) produzieren können, sodaß eine alleinige Wasserstoffbildung durch die Korrosion des CdS ausgeschlossen werden kann.

7.2.4.2 Stabilität der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Schicht in wässriger Lösung

Kupfer-Indiumdiselenid-Schichten ($CuInSe_2$) können elektrochemisch, z.B. aus einer wässrigen Lösung von Kupfersulfat, Indium-III-chlorid und Selenoxid hergestellt bzw. abgeschieden

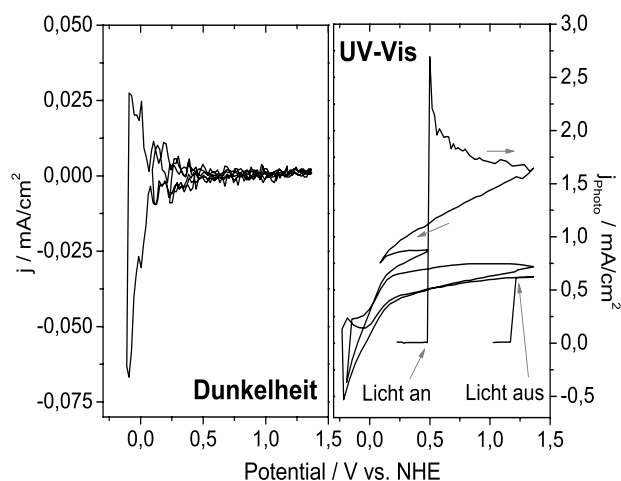
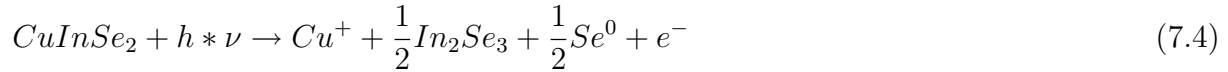


Abbildung 7.8: Dunkel- und Hellkennlinien einer $Ti/TiO_2/CdS$ -Elektrode in $0,65M D_2SO_4 (+0,8M MeOD)$ zur Untersuchung der CdS -Photokorrosion.

werden [286][287][288]. Bei einem geeigneten pH-Wert (<3 oder >9) und innerhalb eines definierten Potentialbereiches ($-0,4$ bis $+0,1$ V/NHE) kann das Chalkopyrit also durchaus stabil in einem wässrigen Elektrolyten vorliegen. Kupfer-Indium-Selenid-Elektroden können zusammen mit geeigneten Redoxpaaren, wie z.B. Sulfid/Polysulfid- (S^{2-}/S_x^{2-}) oder Jodid/Trijodid-Ionen (I^-/I^{3-}), auch als elektrochemische Photovoltaik-Zelle Verwendung finden [102][289]. So wurden beispielsweise für elektrochemische $n-CuInSe_2/I^-/I^{3-}$ -Solarzellen in wässriger Lösung Leerlaufspannungen bis zu $0,64$ V/RE, Photostromdichten von bis zu $21 \frac{mA}{cm^2}$ bei einem Wirkungsgrad von $9,7\%$ publiziert (AM1.5) [102]. Andere Beispiele zeigen Photostromdichten und Wirkungsgrade von bis zu 8 bis $21 \frac{mA}{cm^2}$ bzw. 9 bis $11,7\%$ [102][289]. Gleichwohl bei stark positiven oder stark negativen Spannungen sowohl von einer Dunkel- als auch von einer Photokorrosion von $CuInSe_2$ -Schichten berichtet wird [286][289][290]. Als Korrosionsreaktionen gelten im allgemeinen Auflösungserscheinungen des Kristallgitters. Im Fall des ternären $CuInSe_2$ oder gar quarternären Chalkopyrits $Cu(In, Ga)Se_2$ besteht jedoch zusätzlich die Gefahr einer Änderung der chemischen Zusammensetzung der Schicht, die oft sofort mit einer Veränderung in den (photo)-physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der Konzentration, der Mobilität und der Lebensdauer freier Ladungsträger im Kristallgefüge, einhergeht. Auch die Art und die Zahl der Defekte in der Chalkopyrit-Schicht kann durch elektrochemische Reaktionen im Elektrolyten verändert werden [290][286][289]. Die wohl kritischsten Komponenten in der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorberschicht sind die Selenid- und Kupferionen. Erstere könnten bei positiven Potentialen zu Selen (Se , $E^\ominus Se/Se^{2-}$: $-0,924$ V/NHE), seleniger Säure (H_2SeO_3 , $E^\ominus H_2SeO_3/Se$: $0,74$ V/NHE) oder Selenoxiden (SeO_2) oxidiert werden [20], letztere können dagegen als Oxidationsmittel wirken und zu Cu^0 -Spezies reduziert werden ($E^\ominus Cu^+/Cu$: $0,52$ V/NHE)[20]. Relativ wenig Änderungen bei positiven Potentialen wird für die Indiumionen erwartet, da sie bereits in ihrer höchsten stabilen Oxidationsstufe ($+3$) vorliegen. Erst für neutrale bis alkalische pH-Bereiche besteht die Gefahr einer Indiumhydroxid- bzw. Indiumoxid-Bildung [287]. Auch Gallium liegt bereits in seiner am häufigsten auftretenden Oxidationsstufe $+3$ vor. Es ist zudem nur in sehr geringen Mengen in der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle vorhanden (Kapitel 3.5.3). Mehrere Arbeits-

gruppen beschreiben eine besondere Verarmung der $CuInSe_2$ -Elektrodenoberfläche an Indium und eine Anreicherung an elementarem Selen, wenn die Elektrode unter Beleuchtung negativen Potentialen ausgesetzt wird [288][289]. Eine Photokorrosionsreaktion wird von D. Cahen et al. wie folgt angegeben:



Nach der Bestrahlung mit Licht, sitzt das photogenerierte Defektelektron, nach formaler Oxidation eines Selenid-Anions zu Selen, an einem der ebenfalls zum Valenzband beitragenden Kupferionen (siehe auch Kapitel 3.5.3). Das Elektron wurde dagegen in das vornehmlich aus Indium 5s-Orbitalen bestehende Leitungsband angeregt. Bezüglich einer Wasserstoffentwicklung auf $CuInSe_2$ -Elektroden gibt es konträre Aussagen. Nach Experimenten von G. Sasikala zeigten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Elektroden eine H_2 -Entwicklung in saurer Lösung für Potentiale kleiner $-0,36$ V/NHE (pH 1,5)[286]. S.F. Valverde schreibt jedoch, dass erst nach Abscheidung eines dünnen, metallischen Selen-Filmes an der Oberfläche ($CuInSe_2/Se_{24}$) Wasserstoff gebildet wird [288]. Die Lage des $CuInSe_2$ -Leitungsbandes wurde von W. Siripala et al. einmal zu $-0,05$ bzw. einmal zu $-0,92$ V/NHE angegeben, je nachdem ob die Oberfläche oxidiert oder reduziert vorlag (Impedanzmessung, pH0, 0,5M H_2SO_4)[291]. Eine Reduktion von Protonen ist also prinzipiell in beiden Fällen denkbar. Eine Wasserstoffeinlagerung in die Schicht, die bei einer erfolgreichen Reduktion von Protonen zu Wasserstoff immer gegeben ist, birgt jedoch eine weitere Gefahrenquelle für die Stabilität der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorberschicht. K. Otte beschreibt, dass Wasserstoff leicht in $CuInSe_2$ -Schichten eingebaut wird und dort zu einer Migration von Kupferatomen bzw. zur Bildung kupferarmer Schichten führen kann [292]. Ferner können die H-Atome auf Zwischengitterplätzen als Elektronendonoren fungieren und damit die Defektchemie in der Schicht derart stark verändern, z.B. durch eine Passivierung von Cu-Fehlstellen, dass ein Wechsel vom p-Halbleiter- zum n-Halbleiter-Typ stattfindet [292]. Es finden sich in der Literatur jedoch auch Beispiele dafür, wie $CuInSe_2$ -Filme durch dünne Deckschichten von Metalloxiden (z.B. In_2O_3) vor einer Korrosion und vor (elektro)-chemischen Reaktionen mit dem Elektrolyten geschützt werden können [289][290].

Die Dunkel- und Hellkennlinien einer $Ti/Cu(In, Ga)Se_2$ -Elektrode in schwefelsaurer Lösung (0,1M H_2SO_4 , N_2 -begast) und in Gegenwart des Fe^{2+}/Fe^{3+} -Redoxpaares (je 0,05M) sind in den Diagrammen A und B der Abbildung 7.9 abgebildet. Als Gegenelektrode und Referenzelektrode wurde ein Platindraht bzw. eine $Hg/HgSO_4$ -Elektrode eingesetzt. Das Redoxpaar wurde zugegeben, um die später erwünschte photoinduzierte Reduktion von Elektronenakzeptoren untersuchen zu können und um eine etwaig auftretende Korrosion der $Cu(InGa)Se_2$ -Schicht zunächst gering zu halten. Idealerweise sollten für den p-Halbleiter $Cu(In, Ga)Se_2$ im Dunkeln und solange gilt $U_{extern} \approx U_{FB} \approx 0,53$ V/NHE (U_{FB} -Flachbandpotential $CuInSe_2$) [288]a) [289]) keine Ströme fließen. Für Spannungen $U_{extern} > U_{FB}$ können die an der Grenzfläche akkumulierten Majoritätsladungsträger (p-HL=Defektelektronen) jedoch zunehmend am Ladungstransfer teilnehmen und es werden geringe anodische Ströme erwartet [102]. Unter Beleuchtung mit Licht

dominieren an der Grenzfläche zum Elektrolyten die Minoritätsladungsträger, sodass für Spannungen $U_{extern} < U_{FB}$ nunmehr ein starker kathodischer Strom erwartet wird [102]. Durch die Gegenwart des Fe^{2+}/Fe^{3+} -Redoxpaares verändert sich die bis dahin beschriebene Situation insofern, dass auch im Dunkeln und für Spannungen $U_{extern} \approx U_{FB}$ kathodische Ströme möglich sind, da die relative Position der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Valenzbandkante⁶ mit -0,24 V/NHE negativ zum Fe^{2+}/Fe^{3+} -Standardredoxpotential (SRP) von 0,771 V/NHE positioniert ist [20] und Ladungsträger somit sowohl über das Valenz- als auch das Leitungsband fließen können. Für Spannungen größer dem SRP der Fe^{2+}/Fe^{3+} -Ionen sollte ein anodischer Dunkelstrom fließen.

Für die zunächst im Dunkeln untersuchte $Ti/Cu(In, Ga)Se_2$ -Elektrode flossen bereits unmittelbar nach dem Start des Cyclovoltamogramms (CV) bei 0 V/NHE starke kathodische Ströme von -0,6 bis -1,9 $\frac{mA}{cm^2}$ (Abb.: 7.9). Nach dem Durchlaufen des Potentialumkehrpunktes bei -0,38 V/NHE blieben die Ströme negativ im Vorzeichen bis eine Spannung $> +0,57$ V/NHE überschritten wurde. Für Potentiale $> +0,60$ V/NHE stiegen die nun anodischen Ströme stark an. Im zweiten CV wurden für Potentiale $< +0,57$ V/NHE wiederum kathodische Ströme detektiert, die jedoch zunächst nur langsam anstiegen. Im Potentialbereich $0,037 < 0,134$ V/NHE wurde regelmäßig, d.h. in allen aufgenommenen CVs, eine Stufe in der Strom-Spannungskurve gefunden. Die beobachteten kleinen kathodischen Ströme im Potentialbereich $0,13-0,57$ V/NHE passen zu dem im Vorfeld beschriebenen theoretischen Verhalten der $Ti/Cu(In, Ga)Se_2$ -Elektrode. Die Stufe bei $U_{extern} < 0,134$ V/NHE zeigt allerdings eine zusätzlich zu der Fe^{3+} -Reduktion ablaufende Reduktionsreaktion an. Das Halbstufenpotential dieser zweiten Reduktionsreaktion beträgt $+0,079$ V/NHE. Unter Berücksichtigung gewisser Überspannungen, wäre z.B. eine Reduktion von Cu^{1+} -Ionen denkbar ($E^\ominus Cu^+/Cu^0$: $+0,52$ V/NHE). Es wäre jedoch auch eine beginnende Reduktion von Fe^{3+} -Ionen am Titanblech-Rückkontakt möglich. In separaten Experimenten mit Platin- und mit Titanblech-Arbeits Elektroden in gleichen Elektrolyt-System wurde für die Fe^{3+} -Reduktion ein Halbstufenpotential $\varphi_{1/2}$ von $+0,757$ (Pt-Blech) bzw. von $+0,042$ V/NHE (Ti-Blech) gefunden. Eine Reduktion von Protonen zu Wasserstoff am Rückkontakt wird erst für den Stromanstieg bei Spannungen $< -0,30$ V/NHE angenommen [286]. Der für Potentiale $> +0,77$ V/NHE detektierte zweite, steilere Anstieg im anodischen Stromfluss kann dem Fe^{2+}/Fe^{3+} -SRP entsprechend der Oxidation von Fe^{2+} -Ionen zugeordnet werden. Letztlich bedenklich für die Stabilität der $Ti/Cu(In, Ga)Se_2$ -Elektrode in dem sauren Elektrolyten ist der anodischen Strom im Potentialbereich $0,57-0,77$ V/NHE. Es scheint, dass es hier zu einer Oxidation der Selenid-Anionen kommt, was mit einer Korrosion des Kristallgitters einhergehen würde. Die Standardredoxpotentiale für die Selenid/Selen $E^\ominus Se/Se^{2-}$ und die Selen/Selen-4-oxid Redoxreaktionen $E^\ominus H_2SeO_3/Se$ betragen $-0,082$ V/NHE bzw. $0,74$ V/NHE [20][84].

Das 4. CV dieser Versuchsreihe wurde unter Beleuchtung mit UV-Vis-Licht aufgenommen (A, Abb.: 7.9). Es stiegen dabei nicht nur die kathodischen Ströme im Potentialbereich $0,1-0,5$ V/NHE an, sondern es wurde zusätzlich ein neuer kathodischer Stromanstieg bei Potentialen $< -0,09$ V/NHE beobachtet. Zweifellos greifen photogenerierte Ladungsträger in die zuvor

⁶Berechnet aus $U_{FB} \approx 0,53$ V/NHE, $E_G = 1,04$ eV und $E_F \approx E_{VB}$ [102].

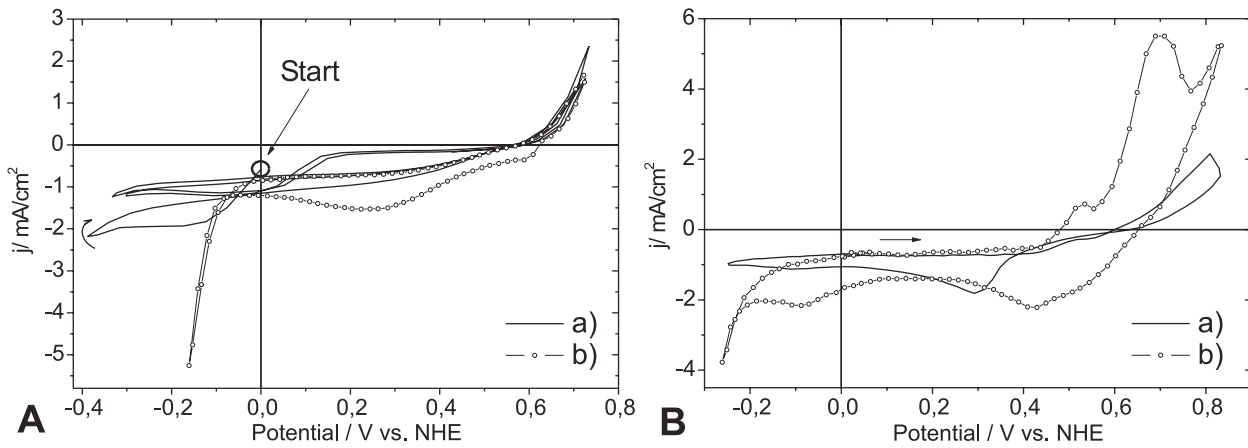


Abbildung 7.9: Dunkel- und Hellkennlinien einer $Ti/Cu(In, Ga)Se_2$ -Elektrode in $0,1M H_2SO_4$ mit Fe^{2+}/Fe^{3+} -Redoxpaar ($0,05M, 20 \frac{mV}{s}$). A: a) CV 1-3 (dunkel), b) 4. CV (Licht) B: a) 8. CV (dunkel) b) 12. CV (Licht)

diskutierten elektrochemischen Reaktionsprozesse ein. Für die Potentiale $U_{extern} < U_{FB}$ wurde aber auch eine photogestützte Reduktion der Fe^{3+} -Ionen erwartet. Der neue hinzugetretene kathodische Strom bei $U_{extern} < -0,09 V/NHE$ kann sowohl aus der Bildung von Selenwasserstoff ($E^\ominus Se/H_2Se: -0,082 V/NHE$), als auch aus der Bildung von Wasserstoff resultieren. Aufgrund der negativen Lage der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Leitungsbandkante relativ zur NHE-Elektrode ($-0,51 V/NHE$, siehe vorherige Fußnote) ist die Reduktion der Protonen durch photogenerierte Elektronen theoretisch möglich (Abb.: 3.10). Das mit $CuInSe_2$ -Elektroden Stromdichten $> 5,0 \frac{mA}{cm^2}$ erreicht werden können, zeigen u.a. die Eingangs dieses Kapitels erwähnten elektrochemischen $CuInSe_2$ -Photovoltaikzellen.

In Diagramm B der Abbildung 7.9 ist das 8. und das 12. CV der $Ti/Cu(In, Ga)Se_2$ -Elektrode gezeigt. Sowohl die Dunkel- als auch die Hellkennlinie haben sich mit der Zeit verändert. Neue Peaksignale treten u.a. bei $0,29$ und $0,51 V/NHE$ (dunkel) und bei $-0,088; 0,41, 0,52$ und $0,69 V/NHE$ (Vis-Licht) auf. Besonders der stark erhöhte Anstieg des anodischen Stromes im Potentialbereich $+0,49-0,77 V/NHE$ und die Verschiebung des Onsetpotentials der Wasserstoffbildung zu negativeren Potentialen ($-130 mV$) deuten auf eine kontinuierliche Veränderung des Kristallgitters hin. Die Elektrode korrodiert. Die Begutachtung der Elektrode nach Abschluss der Messungen zeigte auch visuell deutliche Veränderungen auf. Die vormals homogen graue $Cu(In, Ga)Se_2$ -Schicht war teilweise vollständig verschwunden und es lag an den Randschichten neben einem schwarzen auch ein weißer Niederschlag vor. An anderen Stellen besaß die $Cu(In, Ga)Se_2$ -Schicht Risse und der ehemals hellgelbe Eisen-III/II-Elektrolyt war nun bräunlich trüb gefärbt. Der schwarze Niederschlag ist wahrscheinlich auf die Bildung von Titanselenid ($TiSe_2$) zurückzuführen, das u.a. auch beim Selenisierungsschritt gebildet wurde und dass dort bereits röntgenkristallographisch nachgewiesen werden konnte. Der bräunliche, flockige Niederschlag im Elektrolyten kann der Eisen-III-Hydroxidbildung zugeschrieben werden und würde dann einer Polykondensation von Eisen(II)/Eisen(III)-oxidhydrat entsprechen. Im Rahmen dieses Experiments wurde aber diesbezüglich bewußt in saurer, N_2 -gesättigter Lösung gearbeitet,

um die natürliche Oxidation der Fe^{2+} -Ionen durch Luftsauerstoff zu verlangsamen. Das Aufreißen der Schicht deutet auf eine Gasentwicklung in bzw. unter der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Schicht hin. Es bleibt damit festzuhalten, dass die $Cu(In, Ga)Se_2$ -Schicht ohne eine schützenden Deckschicht im sauren, wässrigen Elektrolyten unter anodischer Polarisierung nicht stabil ist. Eine genauere Aufklärung der Korrosionsreaktionen sollte u.a. durch spektroelektrochemische Methoden erfolgen, um die in Lösung gegangenen Spezies oder aber Veränderungen in der Schicht in situ und mit einer zweiten, elektrochemisch unabhängigen Analysemethode erfassen bzw. spektroskopisch nachweisen zu können. Ferner kann eine qualitative und quantitative Analyse des Elektrolyten mittels ICP-AES (Induktiv gekoppelte Plasma Atom-Emissions Spektroskopie) nützliche Informationen über die in Lösung gegangene Ionen im Spurenbereich geben.

7.2.5 Experimente zum alternativen Schutzkonzept TiO_2 /Dodecylphosphat

Anhand einer kleinen Testreihe wurde versucht abzuschätzen, inwieweit auch das alternative in Kapitel 6.2.2 vorgestellte Schutzkonzept, der Beschichtung einer Standard i-ZnO/Al:ZnO-beschichteten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle mit einer Tensid-modifizierten TiO_2 -P25-Deckschicht, ebenfalls zu funktionsfähigen Membranen führt. Die preparation der Testmembranen wie auch die experimentelle Durchführung entsprach genau den bisherigen in Kapitel 7.2.1 und 7.2.3 vorgestellten Experimenten.

In Abbildung 7.10 ist das D_2 -Massensignal einer ungeschützten $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/ZnO$ -Pt-Membran, das D_2 -Massensignal einer ausschließlich mit TiO_2 -P25 geschützten Membran ($TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/ZnO/TiO_2$ -Pt) und das D_2 -Massensignal einer zusätzlich mit Dodecylphosphat geschützten $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/ZnO/TiO_2/Dodecylphosphat$ -Pt-Membran dargestellt. Für Vergleichszwecke wurde wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten zusätzlich das D_2 -Massensignal der $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membran Y12 abgebildet. Die ungeschützte $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/ZnO$ -Pt-Membran zeigte bei ihrer ersten Messung ein deutliches D_2 -Massensignal, welches sogar um 30% größer war als das der Membran Y12. Dies muss jedoch auf die Korrosion des Aluminium-dotierten Zinkoxides (Al:ZnO) zurückgeführt werden [263], was bei einem n-Halbleiter immer mit einer Akkumulation von Elektronen an der Korrosionsgrenzfläche einhergeht die potentielle, im Elektrolyten vorliegende Elektronenakzeptoren, wie z.B. Protonen, reduzieren können [263], denn bereits bei der ersten Wiederholungsmessung sank das D_2 -Massensignal um 67% ab, während es für die Membran Y12 auch bei zweimaliger Wiederholung nahezu konstant blieb (Tab.: 7.2). Da die Membranen im Experiment nicht vollständig in den Elektrolyten eingetaucht waren, ist das D_2 -Signal der zweiten Messung mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder auf die Korrosion noch verbliebener ZnO-Reste zurückzuführen. Das D_2 -Signal der TiO_2 -P25- und der TiO_2 -P25+Dodecylphosphat modifizierten Membranen (Graph b und c, Abb.: 7.10) waren deutlich kleiner als das der Membran Y12. Dies spricht für einen gewissen Schutz der ZnO-Frontelektrode durch die TiO_2 -P25-Schicht und die Tensid modifizierte TiO_2 -Schicht (siehe auch Kapitel 6.2.2) bei gleichzeitiger Funkti-

onsfähigkeit der photoelektrochemischen Membran.

Inwiefern die ZnO-Schicht aber dauerhaft durch die TiO_2 /Dodecylphosphat-Schicht geschützt werden kann und ob das detektierte D_2 -Signal nicht doch aus einer Korrosion des ZnO resultiert, kann anhand dieser Ergebnisse nicht bestimmt werden. Es fehlen u.a. Wiederholungsmessungen und die Untersuchung weiterer Proben. Generell gesehen ist die D_2 -Entwicklung mit den Tensid modifizierten Membranen geringer als für die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten Membranen. Dazu muss jedoch angemerkt werden, dass bei der Herstellung der TiO_2 -P25- und der Tensid-modifizierten TiO_2 -P25-Membranen noch ohne Diffuserplatten gearbeitet wurde, sodaß von einem stärker störenden Einfluss der dadurch in einer Nebenreaktion entstandenen Titan-selenid-Schicht auf die Photooxidationsreaktionen am TiO_2 und somit auch auf den maximal erreichbaren Photostrom ausgegangen werden muss.

7.3 Zusammenfassung Kapitel 7

In diesem Kapitel wurde gezeigt, unter welchen Rahmenbedingungen die Teilkomponenten der photoelektrochemischen $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membran erfolgreich zusammengeführt werden können. Vor der Abscheidung des $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorbers der Solarzelle muss eine Versinterung des Photokatalysators auf dem Titan-Substrat bei Temperaturen $\geq 450^\circ C$ erfolgen. Im Anschluss muss zumindest der Photokatalysator Titandioxid vor einer Selenisierung während der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Abscheidung geschützt werden. Nach der Abscheidung der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektrode ist es für die spätere Wasserstoffentwicklung von Vorteil, die Frontelektrode zusätzlich zu platinieren. Aus Gründen der Nachweisempfindlichkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit mit deuterierten Reagentien gearbeitet und somit anstelle des Wasserstoffes, das Isotop Deuterium im Massenspektrometer qualitativ und quantitativ analysiert. Die hergestellten $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen waren in der Lage unter Beleuchtung mit UV-Vis-Licht, dass zwar nicht spektral- aber bezüglich seiner Intensität dem AM1.5-Sonnenspektrum angepasst wurde, Wasser bzw. organische Kohlenwasserstoffe zu photooxidieren und Protonen zu Wasserstoff zu reduzieren. In Abhängigkeit des eingesetzten Elektronendonors, wie z.B. Wasser, Methansäure oder Methanol, und des pH-Wertes des Elektrolyten betragen die D_2 -Bildungsraten 4,3 bis $11,6 \frac{\mu mol}{h * cm^2}$ (Tab.: 7.2). Die Membranen sind damit in der Lage, Energie in Form von Licht zu nutzen, um in einer (Photo)-Redoxreaktion den speicherbaren, und kohlenstofffreien chemischen Energieträger Wasserstoff herzustellen. Die externe Quanteneffizienz der Energiekonversion betrug 0,4 bis 1,0% unter Berücksichtigung des kompletten Beleuchtungsspektrums. Wird der eingeschränkte Absorptionsbereich des bis dato verwendeten Photokatalysators TiO_2 berücksichtigt, erhöhen sich die Effizienzen auf 2,0 bis 4,5%. Folgende Faktoren wirken sich derzeit nachteilig auf den Wirkungsgrad der Wasserstoffbildung mit den $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membran aus. Zunächst katalysiert der verwendete Co-Katalysator Platin neben der Reduktion der Protonen auch die Rückreaktion von photogeneriertem Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser, wenn nicht eine Trennung des Elektrolyten zwischen anodischer- und kathodischer Membranseite mit einem protonenleitenden

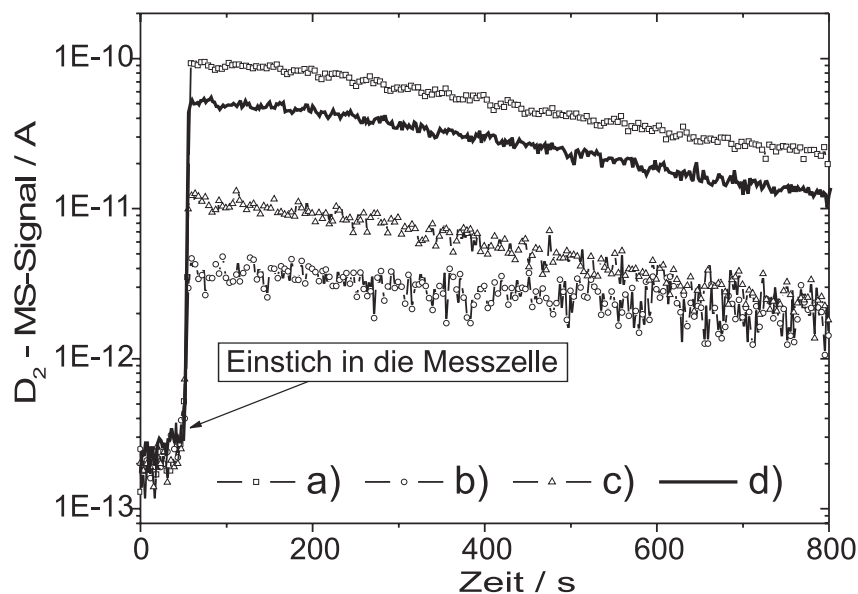


Abbildung 7.10: Wasserstoff-Massensignal der Proben a) $TiO_2/Cu(In,Ga)Se_2/ZnO-Pt$; b) $TiO_2/Cu(In,Ga)Se_2/ZnO/TiO_2-Pt$, c) $TiO_2/Cu(In,Ga)Se_2/ZnO/TiO_2/C_{12}H_{26}PO_4-Pt$ (Dodecylphosphat), d) der $TiO_2/Cu(In,Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}-Pt$ Membran Y12 (alle $0,65M D_2SO_4$, $0,88M MeOD$, UV-Vis- und Weißlicht).

Diaphragma erfolgt. Ferner kommt es in den gasdicht abgeschlossenen Messzellen zu Ausbildung eines Überdruckes während des (Photo)-Experiments, welcher sich nachteilig für die weitere Gasentwicklung auswirkt.

Experimente mit separaten Ti/TiO_2 -Photoelektroden und $Cu(In,Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Solarzellen haben gezeigt, dass sich der Arbeitspunkt der Membran in der Sättigung der Photostromkurve der Photoelektrode und nahe der Leerlaufspannung der Solarzelle befindet. Für die verwendete ca. 1 cm^2 große TiO_2 -P25-Elektrode ist die ebenfalls ca. 1 cm^2 große $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzelle also zu überdimensioniert, sodaß ein Großteil der auf die Solarzelle auftreffenden Photonen gar nicht effektiv genutzt werden können. Der bis dato für die photoelektrochemische Membran genutzte Photokatalysator TiO_2 besitzt zwar viele Vorteile, wie z.B. eine hohe Oxidationskraft und (Photo)-Korrosionsstabilität, aber sein Absorptionsbereich innerhalb des solaren AM1.5-Spektrums ist sehr klein.

Der Arbeitspunkt der Membran wurde zu $0,53\text{ V}$ und $0,39\frac{mA}{cm^2}$ bestimmt ($HCOOH$ -Lösung). Die Experimente mit verschiedenen Blindproben, wie z.B. $Ti/TiO_2/CdS$ - und $Ti/Cu(In,Ga)Se_2/CdS$ -Elektroden, haben eindeutig gezeigt, dass die TiO_2 -Photoelektrode und die $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzelle konzertiert miteinander arbeiten, Synergieeffekte freisetzen und es zu einem gerichteten Elektronentransfer durch die Membran kommt. Werden die für die Membranen erhaltenen D_2 -Bildungsraten auf 1 g eingesetzten TiO_2 -Photokatalysator extrapoliert, zeigen diese im Mittel eine um eine Größenordnung größere Wasserstoffentwicklung als pulverförmige, 1-Photonen Photokatalysatoren (Tab.: 2.2). Die Wiederholbarkeit der D_2 -Entwicklung wurde für mehrere Membranen nachgewiesen. Mithin in einem Zeitraum von 45 Minuten (3 Experimen-

te a 15 Minuten) wurde für die Membran Y12 eine annähernd gleiche Wasserstoffentwicklung gefunden. Obwohl eine korrosive D_2 -Entwicklung am $Cu(In, Ga)Se_2$ -Absorber und an der CdS-Pufferschicht der Solarzelle nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, zeigten Membranen mit $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektrode etwa 8x größere und vor allem wiederholbare Wasserstoffbildungsraten als ungeschützte Membranen.

Zukünftig sollten vor allem die optischen Eigenschaften der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektroden weiter optimiert werden, um die der Solarzelle zur Verfügung stehende Lichtleistung weiter zu erhöhen und um durch eine Vergrößerung ihrer Schichtdicke die Schutzwirkung weiter zu verbessern. Einen erfolgversprechenden Ansatz, um einer Korrosion im wässrigen Elektrolyten generell auszuweichen, zeigten die Experimente mit dem ionischen Lösungsmittel Ethyl-Ammoniumnitrat. Auch wenn die D_2 -Entwicklung, aufgrund der stark erhöhten Viskosität des Lösungsmittels, derzeit noch deutlich geringer war als für Membranen in wässriger Lösung, wurde dennoch die prinzipielle Durchführbarkeit aufgezeigt. Desweiteren sollten sich zukünftige Arbeiten auf einen Austausch der TiO_2 -Photoelektrode gegen einen anderen Photokatalysator mit höherer Quanteneffizienzen und höheren Photostromdichten in der Photooxidation von Wasser oder organischen Molekülen ausrichten. Dies würde zu einer verbesserten Ausnutzung der auf die Membran abgestrahlten Photonen führen und ferner die Polarisierung der Solarzelle während des Experiments herabsetzen. Bereits bei einer Erhöhung der Photostromdichte auf $2 \frac{mA}{cm^2}$ pro Sekunde würden sich die Quanteneffizienz der Membran vorraussichtlich auf 3,4% (8,5% mit HCOOH) verbessern (beide EQE-1). Obwohl die derzeit erreichten Effizienzen der vorgestellten $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen noch deutlich geringer sind, als die Wirkungsgrade photovoltaischer Elektrolyse-Zellen (η : 15-18%), muss auf das zukünftige Kostensenkungs-Potential, das insbesondere diese Art von photoelektrochemischen Membranen bieten, hingewiesen werden. Es entfällt die aufwendige Verkapselung der Solarzelle, ebenso wie der Aufbau von kostenintensiven Elektrolyseuren. Und es müssen keine Tandemzellen verwendet oder mehrere Solarzellen miteinander verschaltet werden, um eine Spannung zu erreichen, die groß genug für eine Elektrolyse von Wasser ist ($U_{extern} \gg 1,23 \text{ V/NHE}$).