

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die Arbeiten zu den verschiedenen auf Titandioxid TiO_2 , Wolframtrioxid WO_3 und Bismuth-Vanadiumoxid $BiVO_4$ basierenden Photokatalysatoren haben gezeigt, dass die Herstellung von Photoelektroden für jede Materialklasse einer ganz eigenen Optimierung bedarf. Neben der Sicherstellung einer hohen Reaktionsoberfläche, muss in der Elektrode auch ein guter elektrischer Kontakt zwischen den einzelnen Kristalliten sowie zwischen dem photoaktiven Halbleiter und dem leitfähigem Rückkontakt gegeben sein. So erhöhten sich z.B. die Photostromdichten von Anatase- TiO_2 -Elektroden deutlich, wenn bei der Elektrodenherstellung 15-25 wt% TiO_2 -Rutil-Kristallite beigemischt wurden. Die erhöhte Aktivität wird auf einen asymmetrischen Ladungstransfer zwischen Rutil- und Anatase-Kristalliten und auf einen verbesserten Kontakt zum Fluor-dotierten Zinnoxid-Rückkontakt (F: SnO_2 /Glas) zurückgeführt. Die aus Rutil-freien TiO_2 -Pulvern hergestellten Photoelektroden zeigten im Vergleich zu Elektroden aus Rutilhaltigen TiO_2 -Pulvern einen flacheren Anstieg der Photostromkurven und eine unvorteilhafte Verschiebung des Photostrom-Onsets zu höheren Potentialen.

Durch eine Templat-gestützte Abscheidung des Halbleiters TiO_2 konnte kontrolliert eine homogenen, nanometer-große Mesoporenstruktur in die TiO_2 -Dünnschichtelektroden eingebracht werden, wodurch sich die Oberfläche der Elektroden um den Faktor 3. Photoelektroden die mit Templat hergestellt wurden, zeigten auch deutlich größere Photostromdichten als templatfrei hergestellte TiO_2 -Elektroden (Kapitel 5.1.3). Neben der Elektrodenoberfläche spielt aber auch die Kristallinität eine Rolle für die Aktivität der Photoelektroden. Nur mit gesinterten und vollständig kristallinen TiO_2 -Schichten, wurden hohe Photostromdichten $>0,5 \frac{mA}{cm^2}$ erreicht.

Aus den potentialabhängigen Photostrommessungen der TiO_2 - und WO_3 -Photoelektroden in der Photooxidation von Wasser und organischen Elektronendonatoren, wie z.B. Methansäure, lassen sich folgende Ergebnisse zusammenfassen. Im Fall von dünnen Photoelektroden mit Schichtdicken $<0,3 \mu m$ und kleinen Spannungen (0-0,32 V/NHE) zeigten die TiO_2 -P25-Photoelektroden die höchsten Photostromdichten. Für Spannungen $>0,4$ V/NHE wurden dagegen mit m- TiO_2 - und Spray- TiO_2 -Photoelektroden ein höherer Photostrom erzielt. Für Elektroden mit Schichtdicken $>1,0 \mu m$ dominieren bei Potentialen $>0,5$ V/NHE immer die Spray- TiO_2 -Photoelektroden. Die m- WO_3 -Elektroden erreichten unter UV-Vis-Licht erst für Spannungen $>0,8$ V/NHE Stromdichten, die mit den der TiO_2 -Elektroden vergleichbar waren. Dafür lag

hier jedoch eine Weißlichtaktivität von 0,05 für die Photooxidation von Wasser und von 0,1 für die Photooxidation von Methansäure ($\lambda > 420$ nm, 0,8 V/NHE, 0,5M H_2SO_4) vor.

Durch die Dotierung der TiO_2 -Elektroden mit Eisen-, Europium-, Tantal-, Zinn- und Kohlenstoff konnte die Bandlückenenergie um Werte zwischen 0,12-0,48 eV verringert werden. Eine signifikante Erhöhung des UV-Vis-Photostromes wurde jedoch nur für die Zinn- und Tantal-dotierten Proben gefunden. In der Photooxidation von Methansäure waren die Kohlenstoff- und die Vanadium-dotierten Elektroden geringfügig auch unter Vis-Licht ($420 < \lambda < 800$ nm) aktiv. Die Photostromdichten waren im ersten Fall jedoch mit Werten von $0,035 \frac{\mu A}{cm^2}$ (0,5 V/NHE) recht klein und bedurften im zweiten Fall extrem positiver Potentiale von $> 1,4$ V/NHE. Aus den Experimente zu den Kohlenstoff dotierten TiO_2 -Elektroden wurde geschlussfolgert, dass die Photooxidation von Wasser an TiO_2 -Photoelektroden Defektelektronen in O-2p Zuständen bedarf (Valenzband TiO_2), um Sauerstoff-Radikale, wie z.B. $Ti-O\bullet$ und $OH\bullet$, erzeugen zu können. Zwischenbandzustände die in hoher Anzahl weit in die Bandlücke des TiO_2 hineinreichen, im Fall der C- TiO_2 -Elektroden waren dies bis zu 1,4 eV oberhalb der TiO_2 -Valenzbandkante, reduzieren die Oxidationskraft des Photokatalysators, da es zu einer schnellen Relaxation von an der Valenzbandkante photogenerierten Defektelektronen in höher gelegene Zustände kommt. Das dahingehend in dieser Arbeit vorgestellte Modell ist in der Lage, die für die C- TiO_2 -Elektroden in den UV-Vis-Photostrom- und in den Oberflächenphotospannungs-Messungen aufgetretenen Veränderungen qualitativ zu beschreiben.

Der nachsynthetisierte Halbleiter Bismuth-Vanadiumoxid ($BiVO_4$) war nur im Einsatz als kolloidal dispergiertes Pulver und in Gegenwart von Silberionen als Elektronenakzeptor aktiv in der Photooxidation von Elektronendonatoren. Als Dünnschicht-Photoelektrode wurden selbst bei höherer Bestrahlungsintensität (8x AM1.5) und bei starker Polarisierung nur geringe Photostromdichten von $15 \frac{\mu A}{cm^2}$ erhalten (1,0 V/NHE). Das Einmischen von TiO_2 -P25-Partikeln führte zu einer geringfügigen Verbesserung. Die daraufhin erhaltenen UV-Vis-Photostromdichten waren jedoch immer noch um den Faktor 4 kleiner als in reinen TiO_2 -P25-Photoelektroden. Spektral aufgelöste Oberflächenphotospannungsmessungen haben für die $BiVO_4$ -haltigen Elektroden eine Akkumulation von photogenerierten Elektronen an der Oberfläche aufgezeigt, während für TiO_2 -P25-Elektroden das Gegenteil, nämlich eine Akkumulation von Defektelektronen, vorliegt. Daraus wird geschlussfolgert, dass dieser Halbleiter nur für Photooxidationsreaktionen eingesetzt werden kann, wenn eine schnelle Reaktion der photogenerierten Elektronen mit einem Elektronenakzeptor gewährleistet ist. Sonst reduziert eine starke Oberflächenladungsträgerrekombination die Zahl der für Oxidationsreaktionen zur Verfügung stehenden Defektelektronen zu stark für signifikante Umsatzraten.

Um eine Funktion der $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzellen auch in einem wässrigen Elektrolyten zu gewährleisten, wurden 3 unterschiedliche Schutzkonzepte für die Solarzelle verfolgt. Erfolgreich war die Einführung von hydrophobisierten TiO_2 -Deckschichten und eine Substitution des besonders korrosionsempfindlichen Zinkoxids gegen eine reaktiv gesputterte $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schicht. Die Untersuchung der neuen $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektrode mit Raman-Spektroskopie, Hall- und Leitfähigkeitsmessungen ergab, dass kleine Rutil-Kristallite in einer amorphen Ti_xO_y -

Matrix eingebettet vorliegen und dass vornehmlich Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallgitter die optischen- und elektrischen Eigenschaften der Schicht beeinflussen. Solarzellen, die mit der neuen $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektrode versehen wurden, zeigten im Vergleich zu $i\text{-ZnO}/\text{Al:ZnO}$ -beschichteten $Cu(\text{In}, \text{Ga})$ -Solarzellen, zeigten keine Änderungen in ihren Leerlaufspannungen, was die Gegenwart starker Energiebarrieren an der neuen $\text{CdS}/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Grenzfläche ausschließt. Im Photostrom und somit auch im Gesamt-Wirkungsgrad verschlechterten sich die $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -beschichteten Solarzellen jedoch, was hauptsächlich auf die im Vergleich zu Zinkoxid-Schichten verringerte Transparenz zurückzuführen ist.

Bei der Zusammenführung von TiO_2 -Photoelektrode und $Cu(\text{In}, \text{Ga})Se_2$ -Solarzelle zur $TiO_2/Ti/Cu(\text{In}, \text{Ga})Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Pt-Membran mussten folgende Punkte beachtet werden: Der TiO_2 -P25-Photokatalysator muss vor der Abscheidung des $Cu(\text{In}, \text{Ga})Se_2$ -Absorbers auf das Titanblech-Substrat aufgebracht und bei Temperaturen von 450°C gesintert werden. Nachfolgend muss der Photokatalysator TiO_2 mit Diffuserplatten vor einer Selenisierung während der $Cu(\text{In}, \text{Ga})Se_2$ -Abscheidung geschützt werden. Nach Aufbringung der CdS -Pufferschicht und des $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontkontakts, ist es für die spätere Wasserstoffentwicklung von Vorteil, fein dispergierte Platinteilchen als Co-Katalysator einzusetzen. Die hergestellten $TiO_2/Cu(\text{In}, \text{Ga})Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen konnten unter Beleuchtung mit UV-Vis-Licht, das in seiner Intensität dem Sonnenspektrum angepasst wurde, Wasser und organische Kohlenwasserstoffe photooxidieren und dabei Protonen zu Wasserstoff reduzieren. In Abhängigkeit des eingesetzten Elektronendonors und des pH-Wertes betragen die D_2 -Bildungsraten 4,3 bis $11,6 \frac{\mu\text{mol}}{\text{h}\cdot\text{cm}^2}$. Die externe Quanteneffizienz der photogestützten Wasserstoffherstellung wurde zu 0,4 bis 1,0% bestimmt (EQE-1). Wird der eingeschränkte Absorptionsbereich des Photokatalysators TiO_2 berücksichtigt, steigt die externe Quanteneffizienz auf Werte bis zu 4,5% an. Gegenüber kolloidalen photoelektrochemischen Zellen wurde mit den photoelektrochemischen $TiO_2/Cu(\text{In}, \text{Ga})Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Tandemmembranen eine deutliche Verbesserung in der Wasserstoffentwicklung erreicht (Tab.: 7.2). Experimente mit verschiedenen Blindproben, u.a. eine platiniierte Ti/TiO_2 und eine $Ti/Cu(\text{In}, \text{Ga})Se_2$ -Elektrode, haben gezeigt, dass innerhalb der Membran die Photoelektrode und die Solarzelle synergetisch zusammen arbeiten und dass es zu einem photonengetriebenen, gerichteten Elektronentransfer durch die Membran kommt. Die $TiO_2/Cu(\text{In}, \text{Ga})Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membranen sind damit in der Lage, Energie in Form von Licht direkt in den speicherbaren und kohlenstofffreien Sekundär-Energieträger Wasserstoff umzuwandeln. Wird Wasserstoff aus erneuerbaren, primären Energieträgern gewonnen, können die bei seiner technisch sehr anspruchsvollen Lagerung auftretenden Verluste aus energetischer Sicht verkraftet werden. Generell besteht mit diesem kohlenstofffreien und in flüssiger Form hochkonzentrierten Energieträger die Chance den Energieverbrauch im Transport-, Strom- und Wärmesektor Kohlendioxid-arm bzw. neutral und bei Verwendung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen auch Stickoxid-arm zu gestalten. Langfristig gesehen kann zusätzlich mit der Kombination Wasserstoff + Biomasse ein technischer Kohlenstoffkreislauf ganz ohne Zusatz von Erdöl, Erdgas und Kohle etabliert werden.

Folgende Faktoren wirken sich derzeit nachteilig auf die photogestützte Wasserstoffentwicklung

mit den photoelektrochemischen Membranen aus. Der verwendete Co-Katalysator Platin katalysiert neben der Reduktion der Protonen auch die Rückreaktion von photogenerierten Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser. Abhilfe könnte hier eine Trennung des Elektrolyten zwischen anodischer- und kathodischer Membranseite mit einem protonenleitenden Diaphragma schaffen. Ferner kommt es in den gasdicht abgeschlossenen Messzellen zu Ausbildung eines Überdruckes während des Photoexperiments, welcher eine weiter fortlaufende Gasentwicklung hemmt. Dies würde jedoch bei Umstellung auf ein in situ Messverfahren des Wasserstoffs mit einer neu modifizierten Messzelle obsolet werden. Zukünftig sollten vor allem die optischen Eigenschaften der $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Frontelektroden weiter verbessert werden, um die der Solarzelle zur Verfügung stehende Lichtleistung, weiter zu erhöhen und, um durch Vergrößerung ihrer Schichtdicke eine Verbesserung der Schutzwirkung zu erhalten. Einen möglichen Ansatz, um der in wässrigen Elektrolyten für die $Cu(In, Ga)Se_2$ - und die CdS-Schichten immer gegebenen Gefahr einer Korrosion 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 klein war, wurde dennoch eine prinzipielle Durchführbarkeit eines solchen Lösungsmittelwechsels aufgezeigt. Ebenfalls zeigten Vorexperimente mit Standard- $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen in Kontakt mit den organischen Lösungsmitteln Hexan und Xylol keinerlei Beeinträchtigung der Solarzell-Kennwerte während der 8 minütigen Testphase. 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 nicht nur zu einer verbesserten Ausnutzung des solaren AM1.5-Spektrums führen, sondern auch die Polarisierung der Solarzelle während des Experiments herabsetzen. Bereits bei einer Erhöhung der Photostromdichte auf $2 \frac{mA}{cm^2}$ pro Sekunde würde sich die Quanteneffizienz der solaren Wasserstoffentwicklung vorraussichtlich auf 3,4% (8,5% mit HCOOH) verbessern (EQE-1). Die bis dato gefunden Wasserstoffentwicklungsraten sind hoch genug, um die Analytik mit dem Massenspektrometer auf eine in situ Messung umzustellen. Dafür muss in Zukunft eine Messzelle mit steuerbarem Gaszu- und Gasabfluss konstruiert werden. Es bleibt zum Abschluss festzuhalten, dass die vorgestellte photoelektrochemische $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Pt-Membran viel Potential für zukünftige Weiterentwicklungen in Richtung einer Solaren Wasserstoffgewinnung bietet.