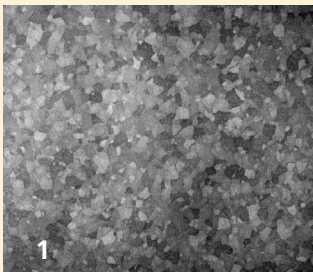


Nachhaltiger Wasserstoff aus Sonnenlicht

Auf der Suche nach Energiequellen der Zukunft, die CO₂-Emissionen vermeiden und trotzdem eine stabile Energieversorgung bereitstellen, kommt Wasserstoff eine Schlüsselrolle zu. Im Rahmen des Fraunhofer-Verbundprojekts »Neo-PEC« wird aus diesem Grund ein Tandem-Modul entwickelt, das in Zukunft grünen Wasserstoff direkt mittels Sonnenlicht kostengünstig und sauber erzeugen und so eine dezentrale Wasserstoffversorgung ermöglichen soll.



Laser-Scanning-Mikroskopaufnahme einer Halbzelle (Glas/In₂O₃:Sn/TiO₂:Nb) vom n-Typ (Photoanode). Die lateralen Strukturgrößen der obersten TiO₂:Nb-Schicht erreichen bis zu ca. 3 µm.

Solare Wasserspaltung

Das zugrundeliegende Prinzip ist seit mehr als 40 Jahren bekannt und ähnelt der natürlichen Photosynthese: Bei der photoelektrokatalytischen Wasserspaltung (engl.: **photoelectrocatalytic water splitting, PEC**) handelt es sich um eine lichtgetriebene Wasserelektrolyse, bei der zunächst durch Sonnenlicht in einem geeigneten halbleitenden Absorbermaterial Elektronen und Löcher generiert werden. Im einfachsten Fall kann dies z. B. mit Titanoxidpartikeln in einem Elektrolyten erreicht werden (vgl. Grafik 2). Die durch Licht energetisch angehobenen Elektronen und Löcher gelangen dann durch Diffusion und/oder Bandverbiegung an die Grenzfläche des Partikels zum wässrigen Elektrolyten und treiben dort jeweils eine chemische Reaktion zur Wasserstoff- und Sauerstoffbildung an.

Die Abbildung 3 zeigt die photokatalytische Wasserspaltung mittels einer beleuchteten n-Typ-Halbleiterschicht zur Sauerstoffproduktion und einer Platin-Gegenelektrode für die Wasserstofferzeugung. Der Vorteil gegenüber der Variante mit Partikeln besteht darin, dass die Wasser- und Sauerstoff-erzeugung bereits räumlich getrennt stattfinden. Dieses Setup, das auch als Halbzelle bezeichnet wird, benötigt in der Regel zusätzlich noch eine geringe externe Hilfsspannung, um die Energie der Elektronen und Löcher weiter zu steigern.

Literatur:

¹ Montoya et al., *Materials for solar fuels and chemicals*, *Nature Materials* 16 (2017), 70–81.

² Cheng et al., *Monolithic Photoelectrochemical Device for Direct Water Splitting with 19% Efficiency*, *ACS Energy Lett.* 3 (2018), 1795–1800.

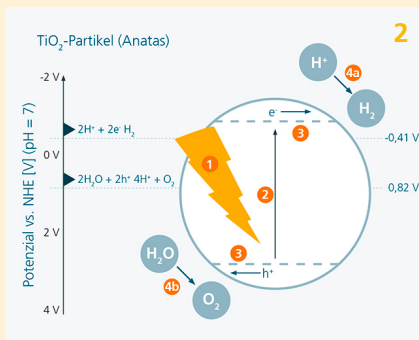
Projektansatz

Der im Verbundprojekt »Neo-PEC« gewählte Ansatz sieht die Realisierung einer Tandemzelle bestehend aus zwei Halbzellen vor (vgl. Grafik 4), die die getrennte Abführung der im Prozess entstehenden Gase erlaubt. Mit diesem Zelltyp ist theoretisch ein maximaler Wirkungsgrad der photokatalytischen Wasserspaltung von mehr als 25 Prozent möglich¹, da die Halbleiter jeweils einen unterschiedlichen Teil des Sonnenspektrums nutzen. Hier besteht eine Analogie zur natürlichen Photosynthese, bei der ebenfalls zwei Bereiche des Sonnenlichts, der blaue und der rote Farbanteil, genutzt werden. In der Praxis wird für solche einfachen Tandemzellen derzeit jedoch nur etwa ein Prozent Wirkungsgrad erreicht. Die Gründe hierfür sind vielfältig:

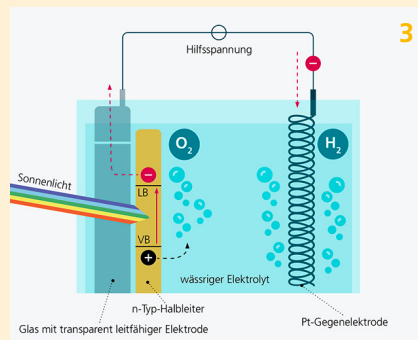
- unzureichende Qualität der Halbleiter
- stark absorbierende Kontaktstrukturen
- schnelle Degradation im Elektrolyten und Verluste durch nicht aufeinander abgestimmte Halbzellen

Auf der anderen Seite konnten mit einem komplexen Aufbau, technisch aufwändigen Abscheideverfahren und teuren Materialien bereits 19 Prozent Wirkungsgrad demonstriert werden².

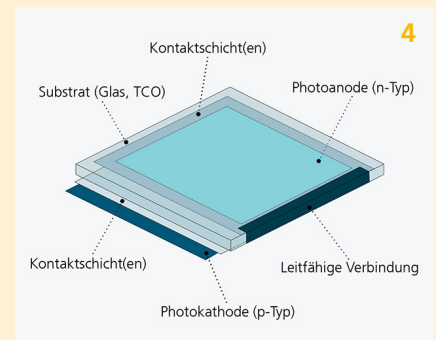
An dieser Stelle setzt das Vorhaben an. Ziel ist es, die Lücke zwischen den bereits erreichten 19 Prozent und 1 Prozent zu schließen und dabei einen möglichst einfachen Aufbau beizubehalten. Angestrebt wird ein Wirkungsgrad von 10 Prozent. Hierzu wird das Gesamtsystem optimiert: Für die transparenten Kontakte wird das langjährige Know-how des Fraunhofer IST eingesetzt und auf die Anforderungen der Tandemzelle abgestimmt. Hochwertige Halbleiter mit intrinsischer Beständigkeit sollen am Fraunhofer IST mit neuartigen und modifizierten PVD-Verfahren realisiert werden, die eine großflächige, defektarme und kostengünstige Abscheidung erlauben.



Schematische Darstellung der während der Wasserspaltung an einem Halbleiter den Partikel auftretenden Prozesse (1–4).



PEC-Halbzellaufbau mit einer n-Typ-Photoanode, die leitend mit einer Platin-Gegenelektrode verbunden ist.



Darstellung einer Tandemzelle aus je einem n- und p-Halbleiter, verbunden durch transparente Kontakte zur Erzeugung von Sauerstoff (Anode) und Wasserstoff (Kathode).

Die Umsetzung erfolgt in enger Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS und dem Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP, die u. a. ihre Expertise im Bereich der Sputtertarget-Herstellung, der thermischen Behandlung, der photoelektrischen Charakterisierung und des großflächigen Demonstratorbaus einbringen.

Zusätzlich ist für Spannungen ab etwa 1,5 Volt die herkömmliche spannungsgetriebene Elektrolyse am stark ansteigenden Strom zu erkennen. Insgesamt sind die photogenerierten Ströme mit 10 bis 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ im Vergleich zu den angestrebten Werten im Milliampere-Bereich jedoch noch gering.

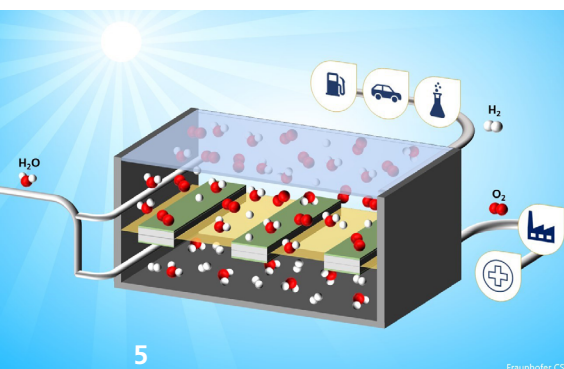
Ergebnisse

In der ersten Projektphase wurden am Fraunhofer IST auf Titanoxid basierende Halbzellen vom n-Typ mittels Sputterabscheidung und anschließendem »Explosive Growth« als Modellsystem zu Testzwecken realisiert (vgl. Abbildung 1). Die Vermessung der Photoströme im wässrigen Elektrolyten erfolgte am Fraunhofer CSP (vgl. Grafik 6). Der Stromunterschied zwischen hellen und dunklen Bedingungen belegt die gewünschte Wirksamkeit als Photoanode und die damit einhergehende photoelektrische Sauerstoffherzeugung.

Ausblick

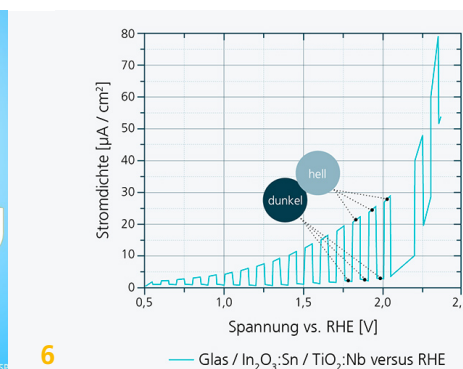
Im weiteren Projektverlauf erfolgen der Übergang zu Wolframoxid als n-Typ-Material, welches höhere Photoströme als Titanoxid erlaubt, sowie die Etablierung von Kupferchromoxid (CuCrO_2) als p-Typ-Kathode zur Wasserstoffherzeugung. Gemeinsam mit den Projektpartnern werden Schwachstellen identifiziert und darauf basierend der Photostrom bzw. Wirkungsgrad gesteigert. Ziel ist ein Demonstratormodul mit 1 m^2 Fläche (vgl. Grafik 5).

Tandem-Modul zur solaren Wasserspaltung. © Fraunhofer CSP



5

Biasspannungs- und beleuchtungsabhängiger Photostrom einer Glas/ In_2O_3 :Sn/ TiO_2 :Nb-Halbzelle versus RHE, pH-Wert: 6–7.



6

Kontakt

Dr. Stephan Ulrich
Telefon +49 531 2155-618
stephan.ulrich@ist.fraunhofer.de

