

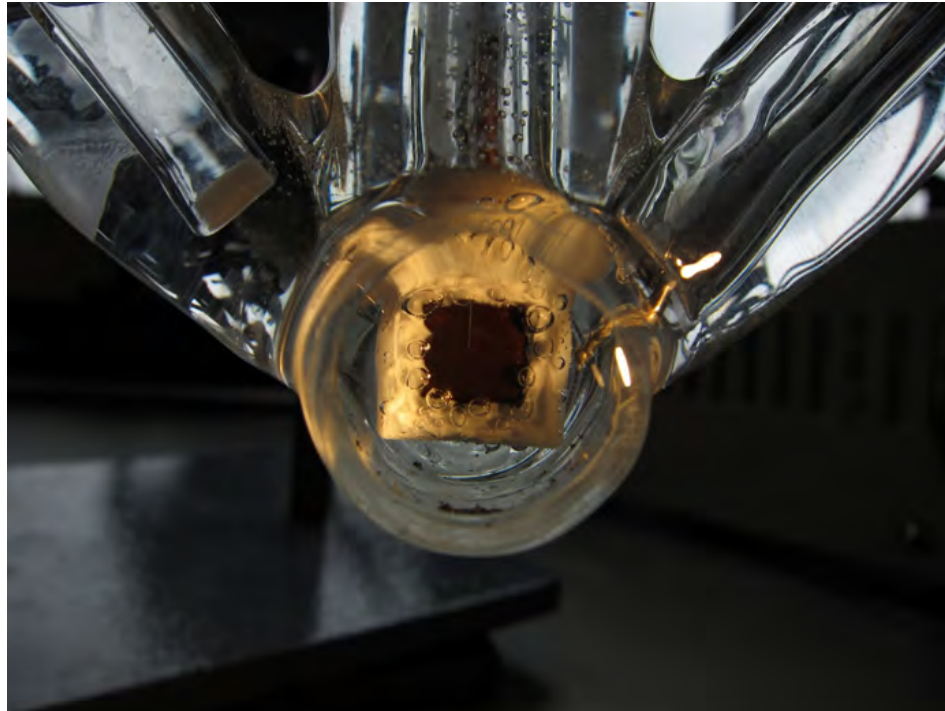
Speicherung von solarer Energie in chemischen Brennstoffen mittels Photoelektrochemie

Bernhard Kaiser

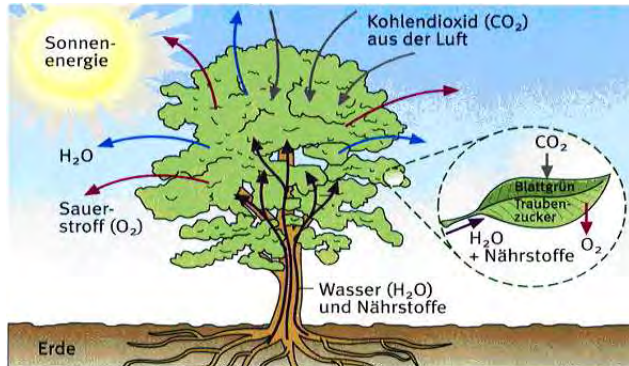


TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

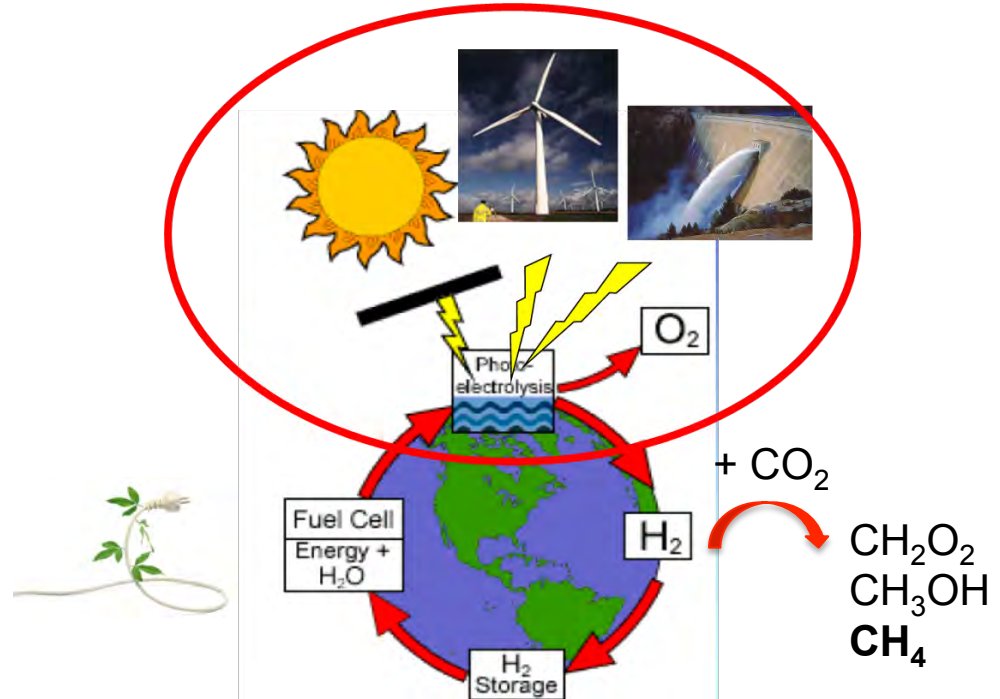
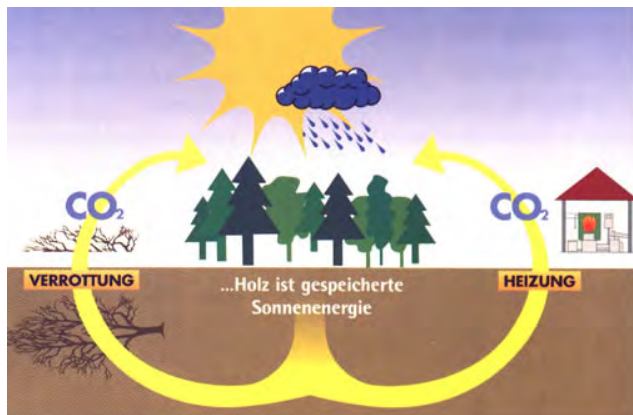
*Institute of Materials Science and Graduate School of Energy Science and Engineering
TU Darmstadt, Petersenstrasse 32, 64287 Darmstadt
kaiser@surface.tu-darmstadt.de*



Solare Brennstoffe mittels künstlicher Photosynthese



Unter Sonnenlicht werden mit den Wurzeln aufgenommenes Wasser und Nährstoffe sowie das CO₂ der Luft zu Pflanzenmaterie verwandelt.



„Water will be the coal of the future“
Jules Verne, The Mysterious Island, 1874




Ca. 45 Millionen Tonnen Wasserstoff weltweit pro Jahr !

Hauptanwendungen:

≈ 50% → Ammoniaksynthese (Düngemittel, Haushaltsreiniger)

≈ 37% → Raffinerien (Entfernung von Schwefel aus Benzin, Umwandlung schwerer Kohlenwasserstoffen in Benzin und Diesel)

≈ 13% → Hydrogenisierung von Fett, Methanol, Glaserzeugung, Kühlung, Wetterballone, Raketentreibstoff

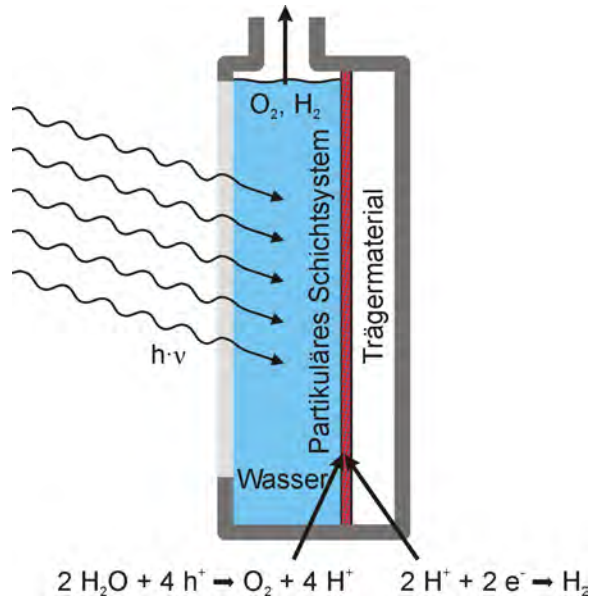
Quellen: 96 % fossilen Ursprungs: Gas, Öl und Kohle  CO₂
 4 % Wasserelektrolyse

Speicherung: unkritisch

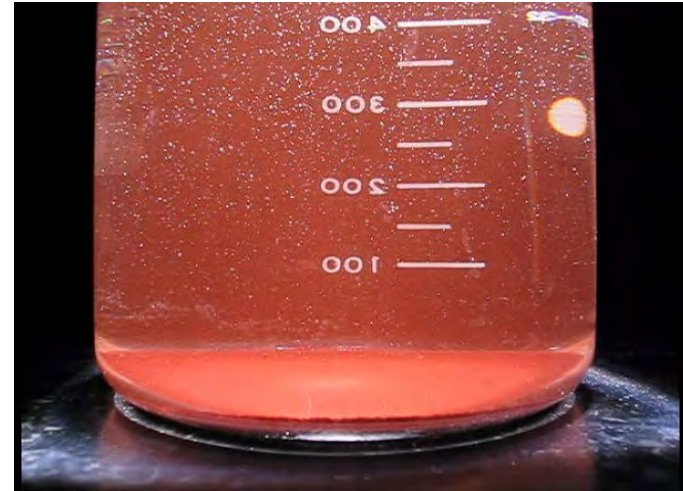


- Komprimiert 200 - 500 bar (Herstellung 1 – 30 bar)
- Flüssiger Wasserstoff (Siedepunkt 20K)
- Cryo-Adsorption
- Feststoffspeicher (Hydride)
- Ammoniakverbindungen über Ameisensäure
- Methan (Sabatier-Prozess)
- Methanol (Fischer-Tropsch-Verfahren)

Direkte Wasserstoffherzeugung mittels Photokatalyse



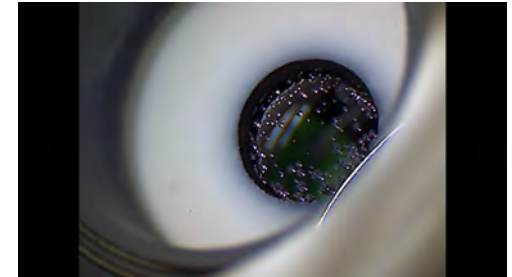
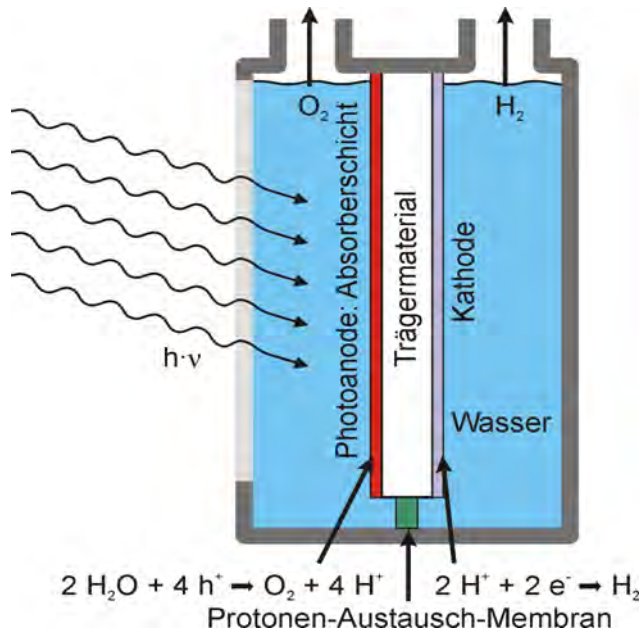
„Photokatalytisches“ Bauelement (PC)
Oxid - Nanopartikel



Highly efficient H₂ evolution
from an aqueous K₂SO₃ and
Na₂S solution over Ru-loaded
CuInS₂- AgInS₂-ZnS solid
solution photocatalyst under
irradiation using a solar
simulator, $\eta < 1\%$

Kato, Kudo; *Catalysis Today* **78**, 561 (2003)

Direkte Wasserstoffherzeugung mittels Photoelektrochemie



Photoelektrochemisches Bauelement (PEC)
basierend auf Halbleiterelektroden

Vorteile der photoelektrochemischen Wasserspaltung

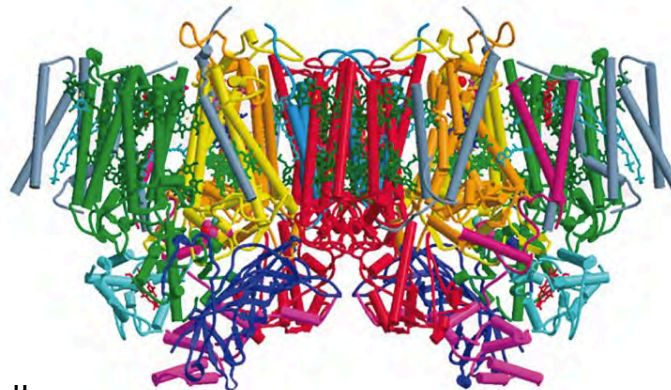
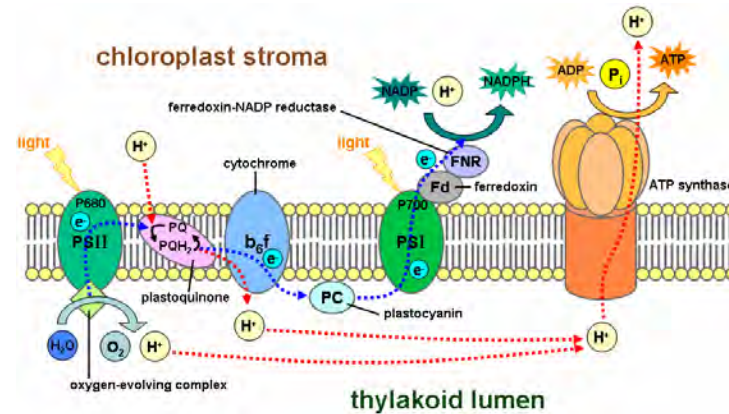


- Geringe Überspannungen aufgrund geringer Stromdichten
- Raumtemperatur Prozess
- Getrennte Erzeugung und einfache Separierung von O_2 und H_2
- H_2 mit hoher Reinheit
- Dezentral, kleine Anlagengröße, aber auch hochskalierbar
- Monolithischer Aufbau (Photovoltaik & Elektrolyse): geringere Material- und Bauteilkosten
- Ausgangsstoff: Leitungswasser oder Meerwasser
- Aufbau rein aus stabilem anorganischen Material möglich

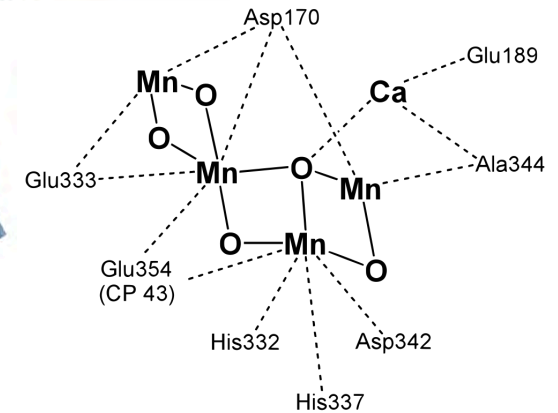
Photosynthese



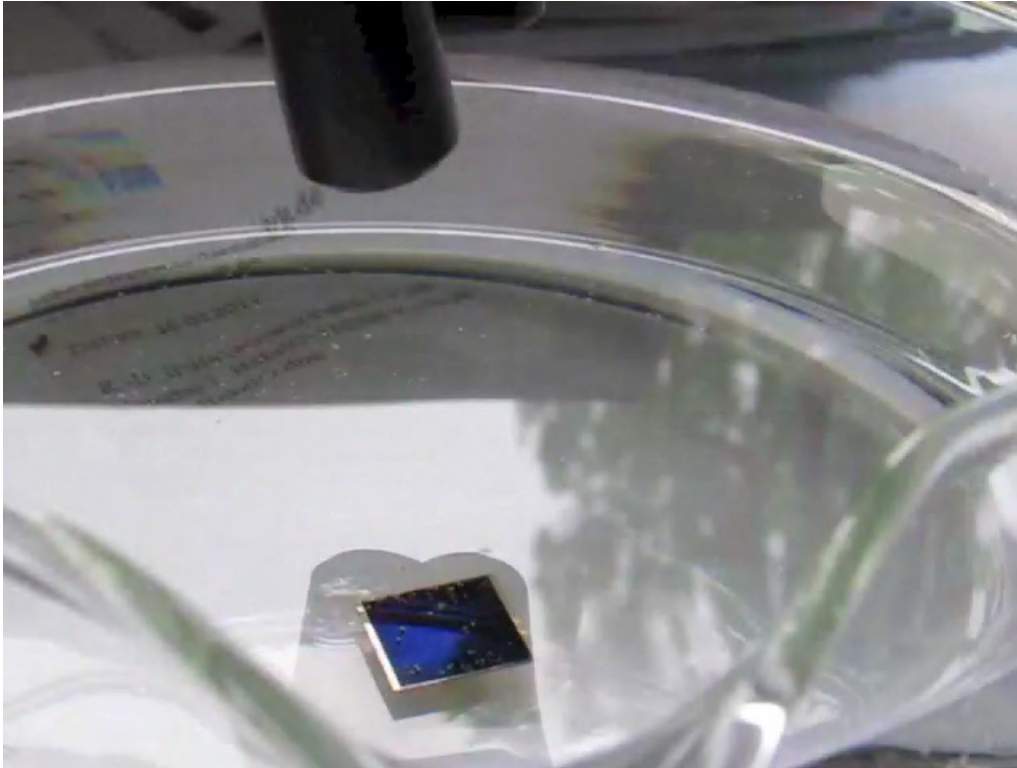
H. Birch, Chemistry World 6 (2009) 42
http://en.wikipedia.org/wiki/Photosystem_II



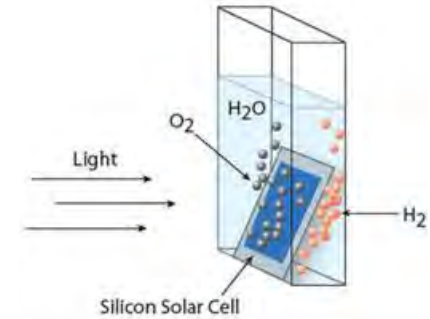
Protein complex PS II



Das künstliche (anorganische) Blatt



Dreifach-Solarzelle aus 3-5 Halbleitermaterialien
Azur Space Solar Power GmbH

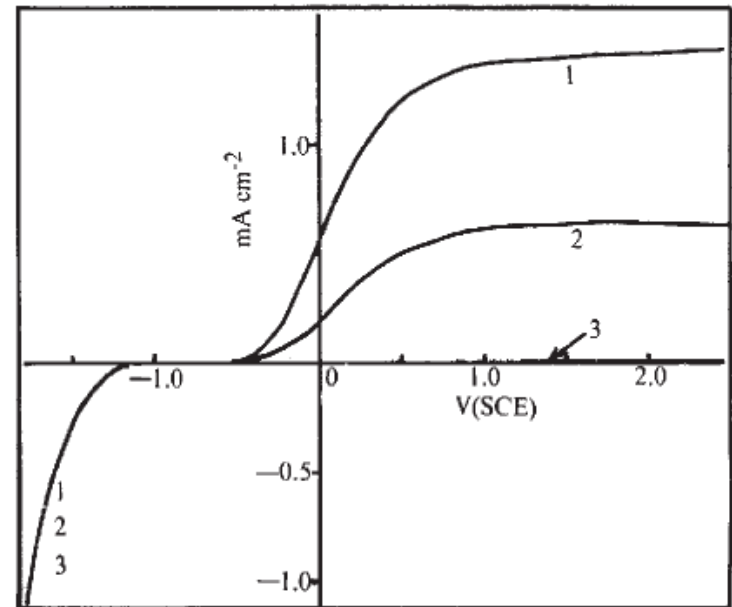
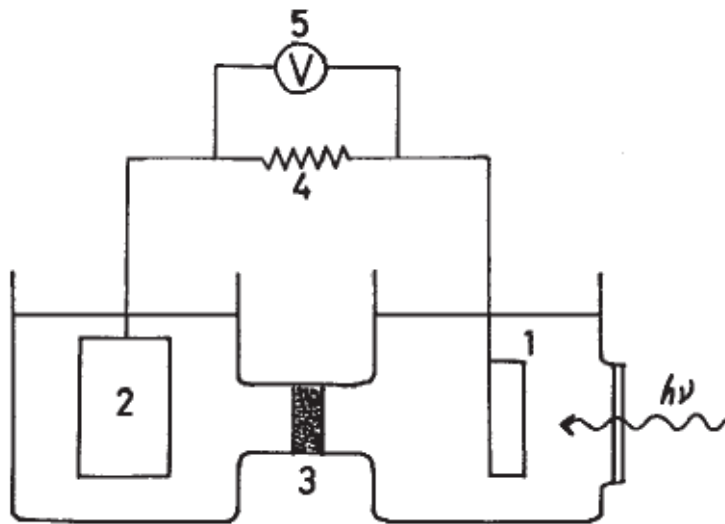


Nocera et al., Science **334**, 645 (2011)

- ~~Stabil~~
- ~~Günstig~~
- ~~Häufiges Vorkommen~~
- **Erprobte Technologie**

„Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode“

n-TiO₂ Halbleiter: Bandlücke > 3 eV



A. Fujishima, and K. Honda, Nature 238, 37 (1972).

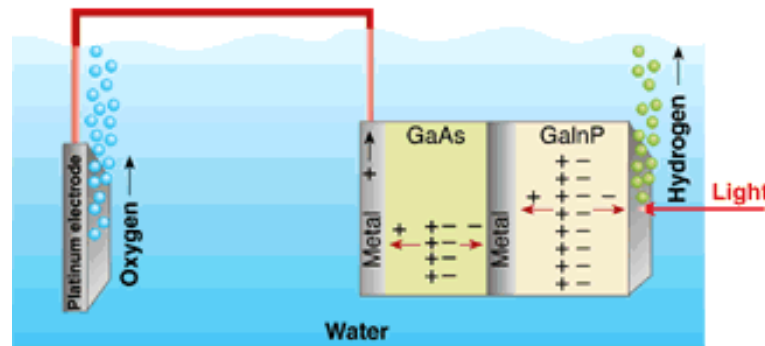
Stand der Forschung

Heller (1981)

p-InP(Ru, Rh,
Pt)/HCl
//KCl/Pt(Rh)

Efficiency 12%

World Record Photoelectrolysis Device



Advantage: high efficiency of 12,4%

Disadvantage: non-oxide (stability) semiconductor

Expensive H₂Cost: > \$13/kg

€ 8 from solar/electrolysis

€ 3-4 from wind, € 2 from gas (Vattenfall)

Khaselev et al., Science 280, 425 (1998)

Nocera (2011)

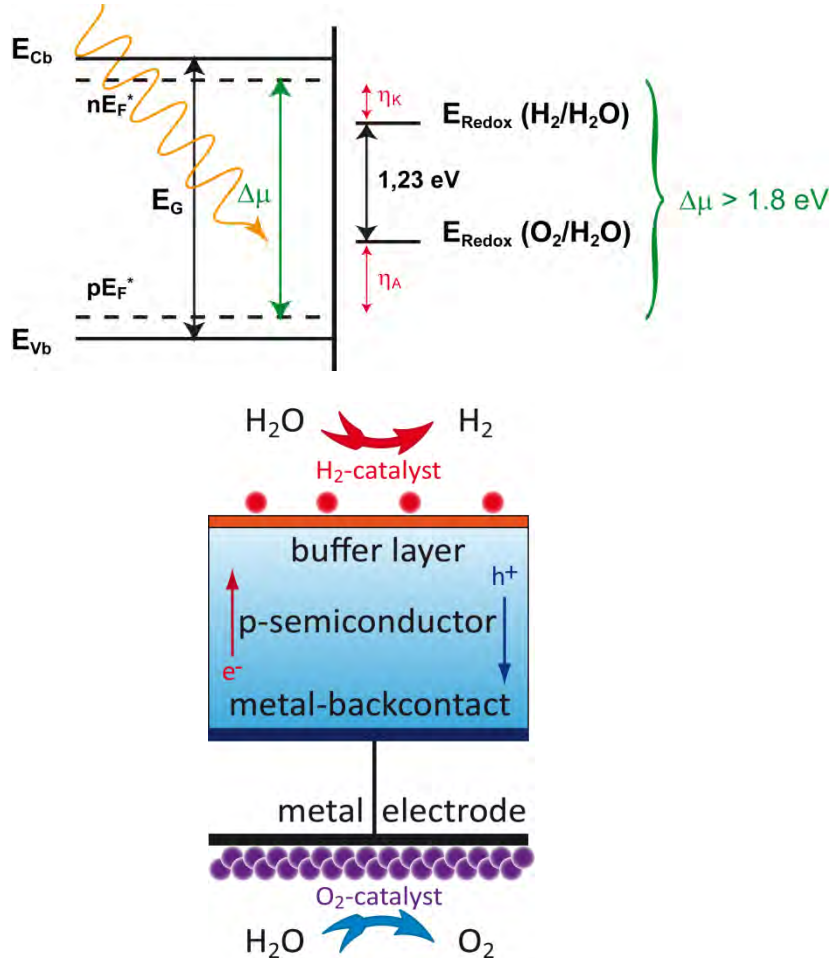
Artificial leaf
Si-triple cell

Efficiency 4%

Licht (2000)

AlGaAs/Si(RuO₂)/
HClO₄/Pt

Efficiency 18.3%

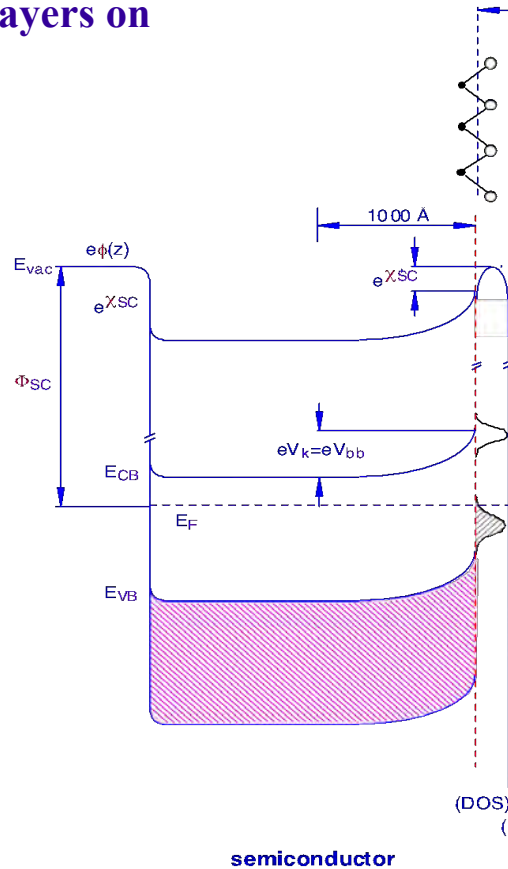


- p-dotierte Halbleiter: Wasserstoff Reduktion
- Halbleiter mit großer Bandlücke: SiC, GaP, ZnTe, GaInP: Einkristalle als Modellsysteme
- Dünnschicht Halbleiter: ZnTe (PVD), SiC (MOCVD)
- GaAs, Si Einkristalle als Modellsysteme
- Grenzflächen engineering: Pufferschicht (Isolation, Ladungstransfer) Pt-Katalysatornanopartikel
- Gegenelektrode: Pt, RuO_2/IrO_2

Charakterisierung der Halbleiter / Elektrolyt Grenzfläche

Influence of different layers on reactivity and contact:

-Surface layer



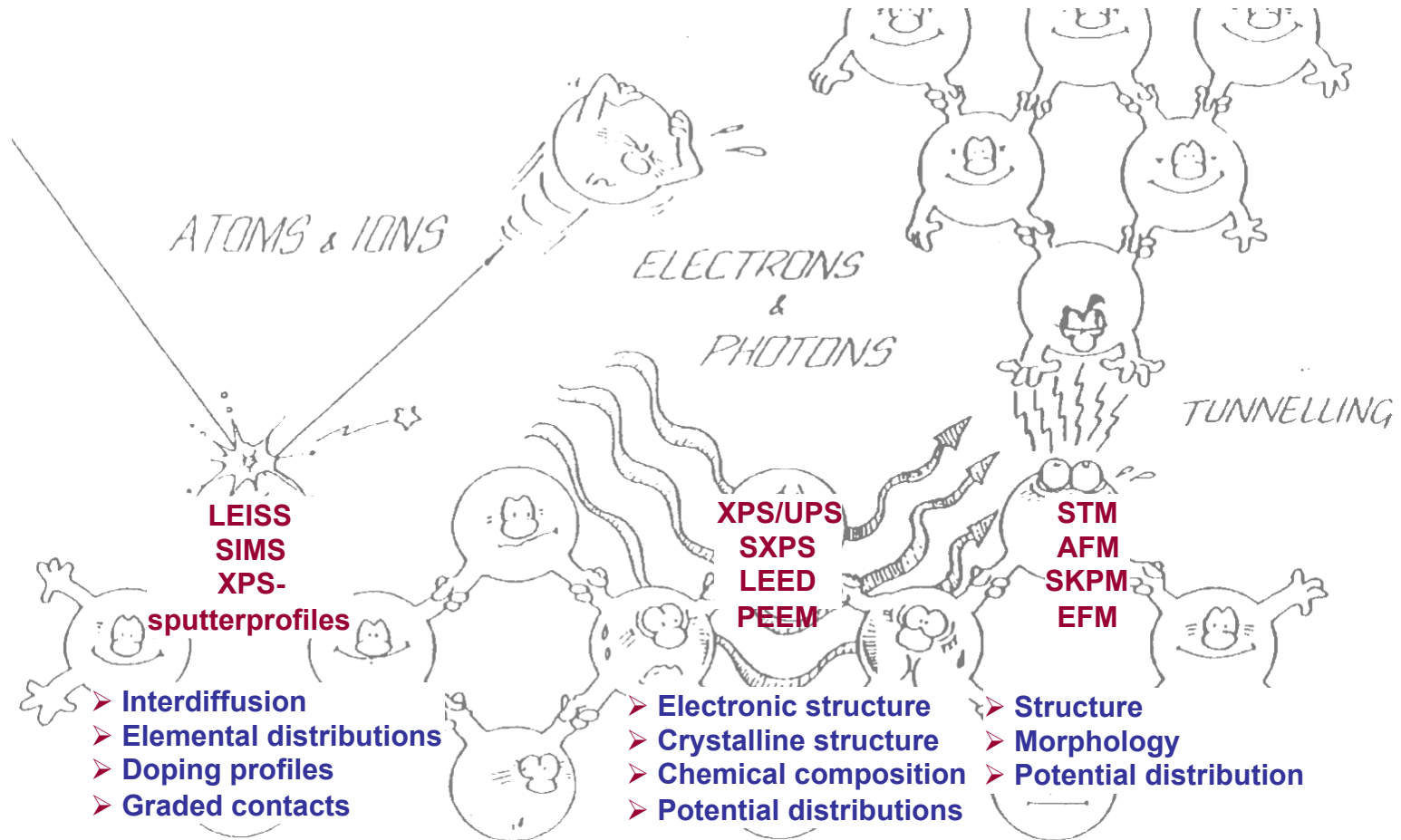
-Adsorbate layer
-Electrolyte layer

Electronic structure and density of states:

-Surface layer

-Adsorbate layer
-Electrolyte layer

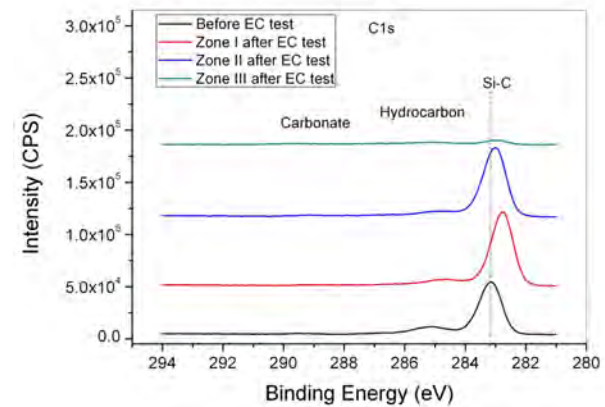
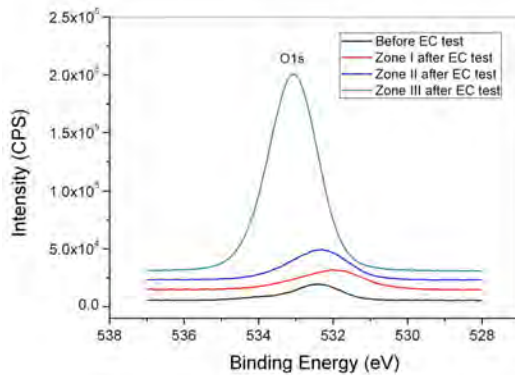
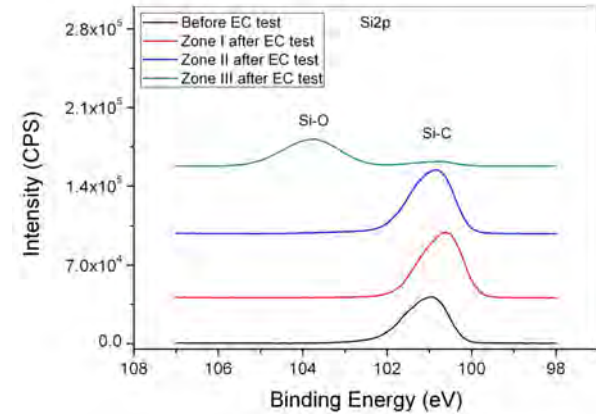
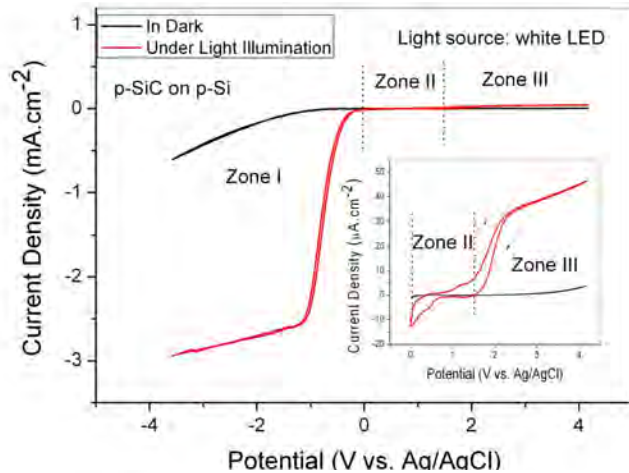
Oberflächenspezifische Untersuchungsmethoden



Cyclovoltammetrie von p-3C-SiC/p-Si(100) in 0.1M H₂SO₄



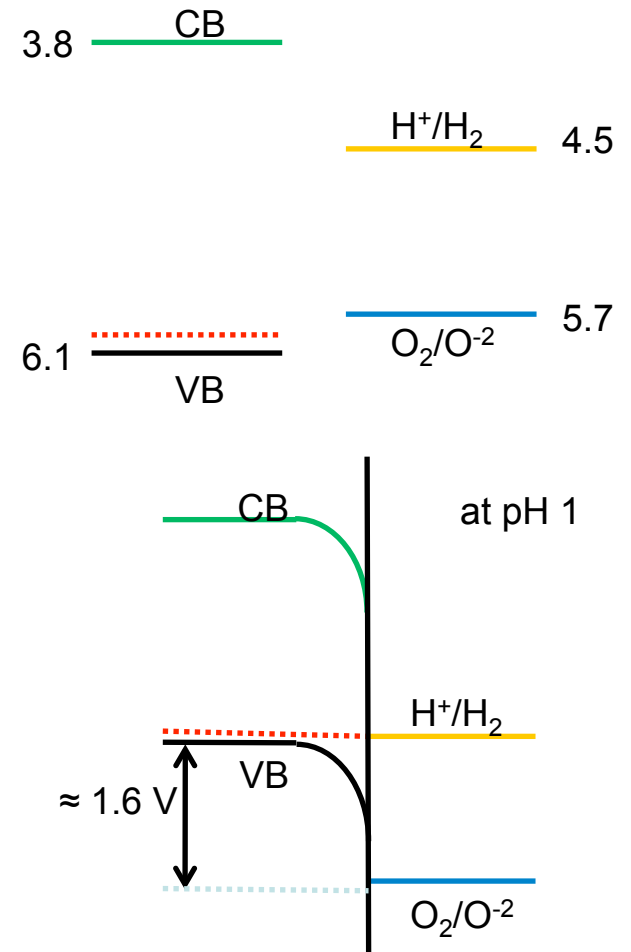
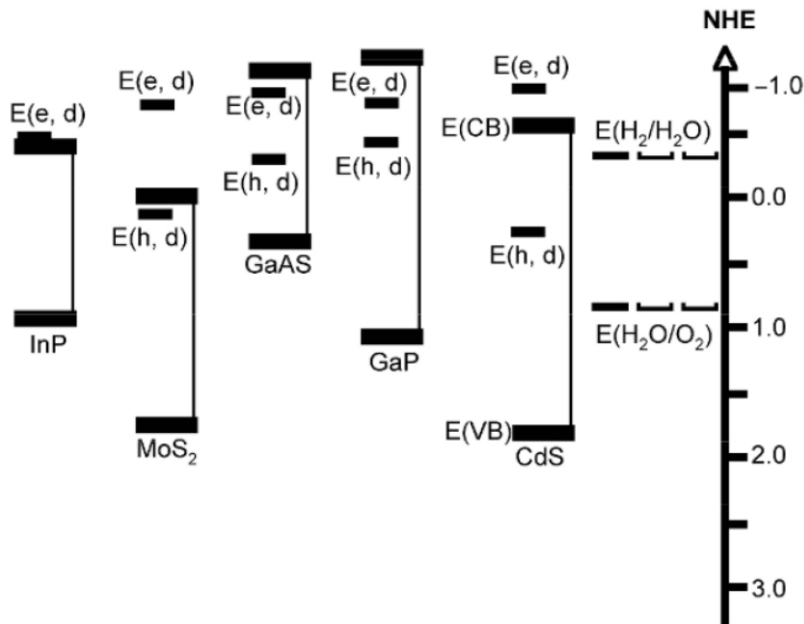
TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Q. Ma et al., J. Phys.D: Appl. Phys. **45** (2012) 325101

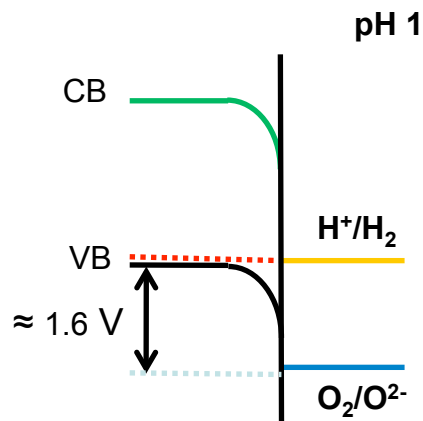
Halbleiter (GaP) – Elektrolyt Kontakt

- indirect band gap 2.26 eV
- electron affinity 3.8 eV
- ionization potential 6.1 eV

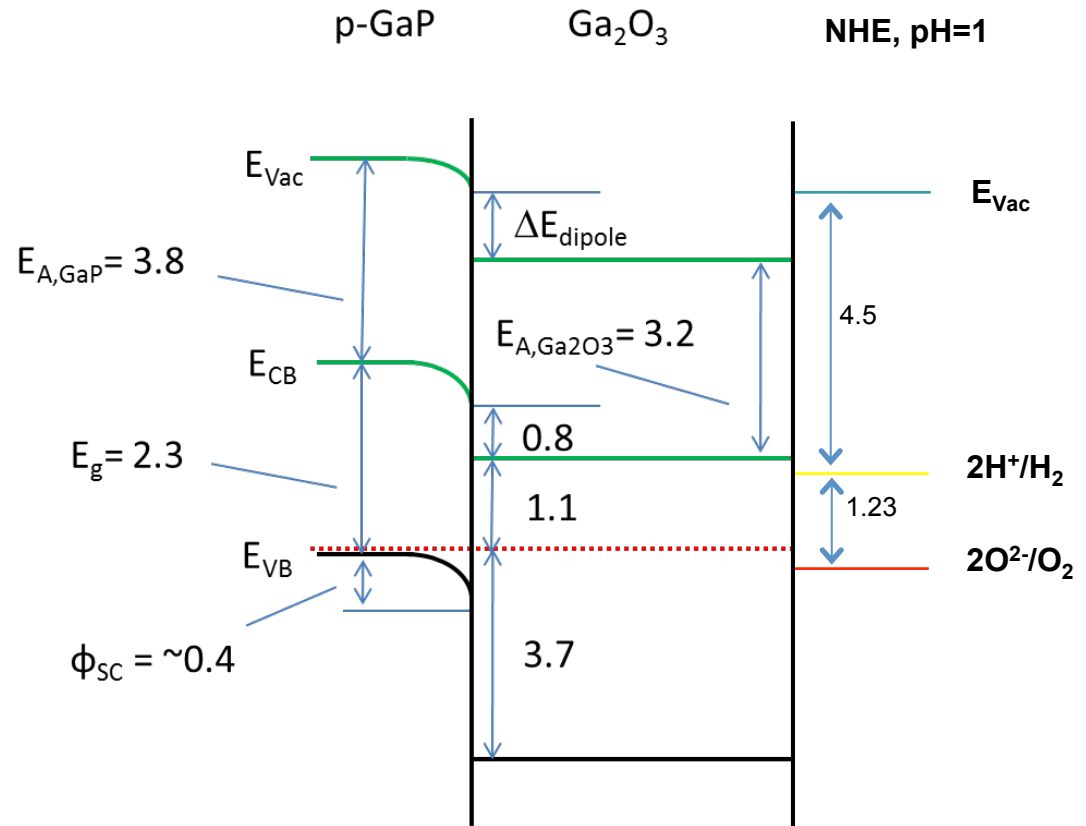


p-GaP(100) / Elektrolyt Energiebanddiagramm

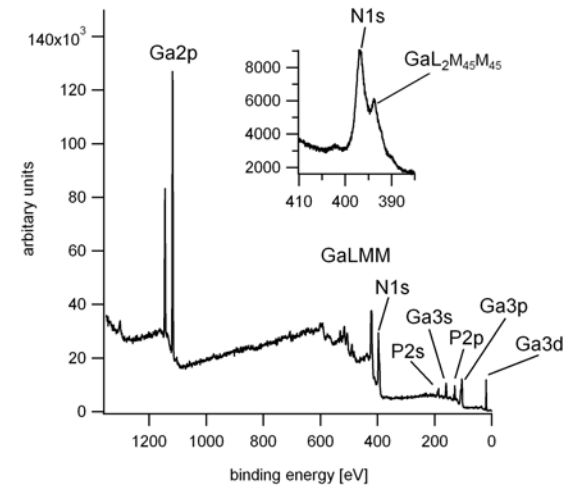
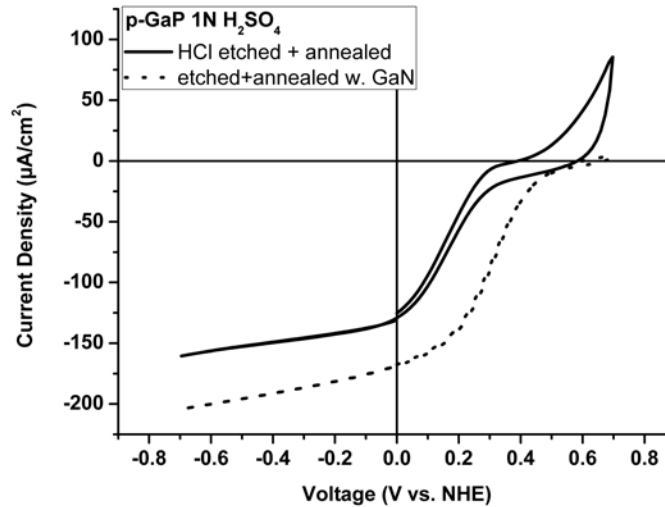
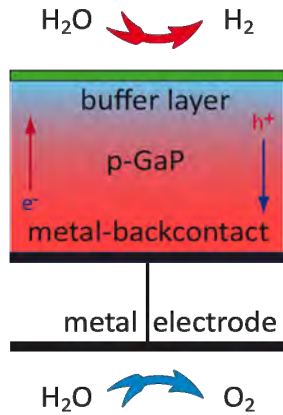
erwartet



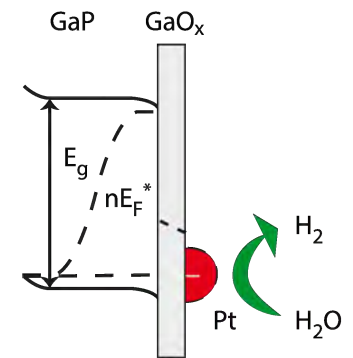
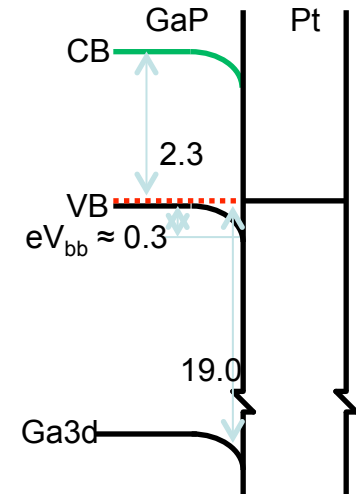
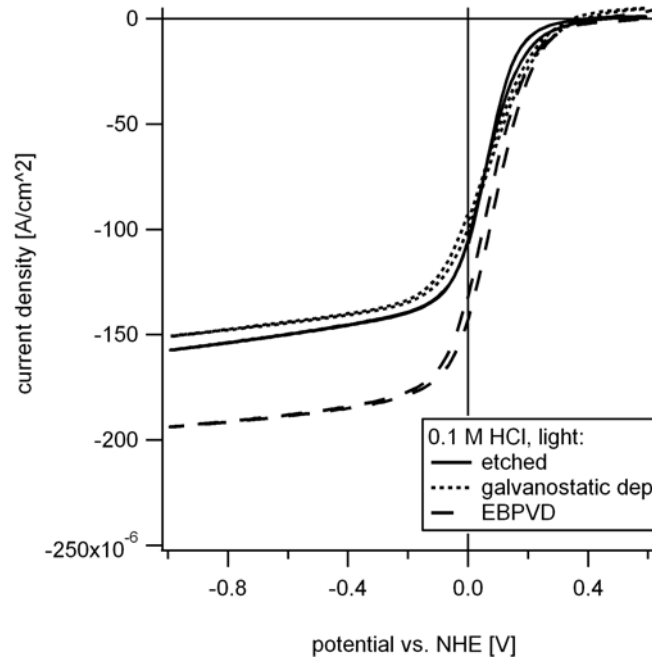
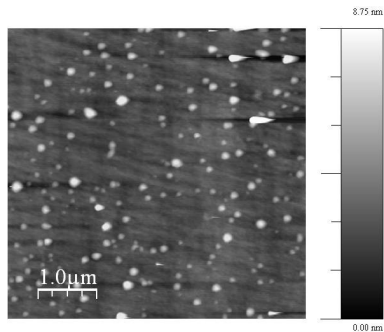
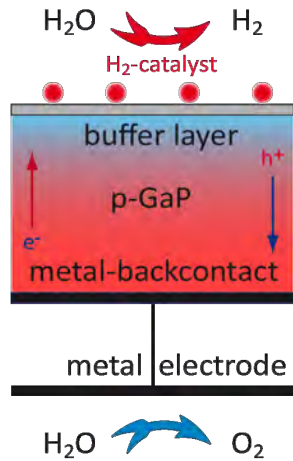
gemessen



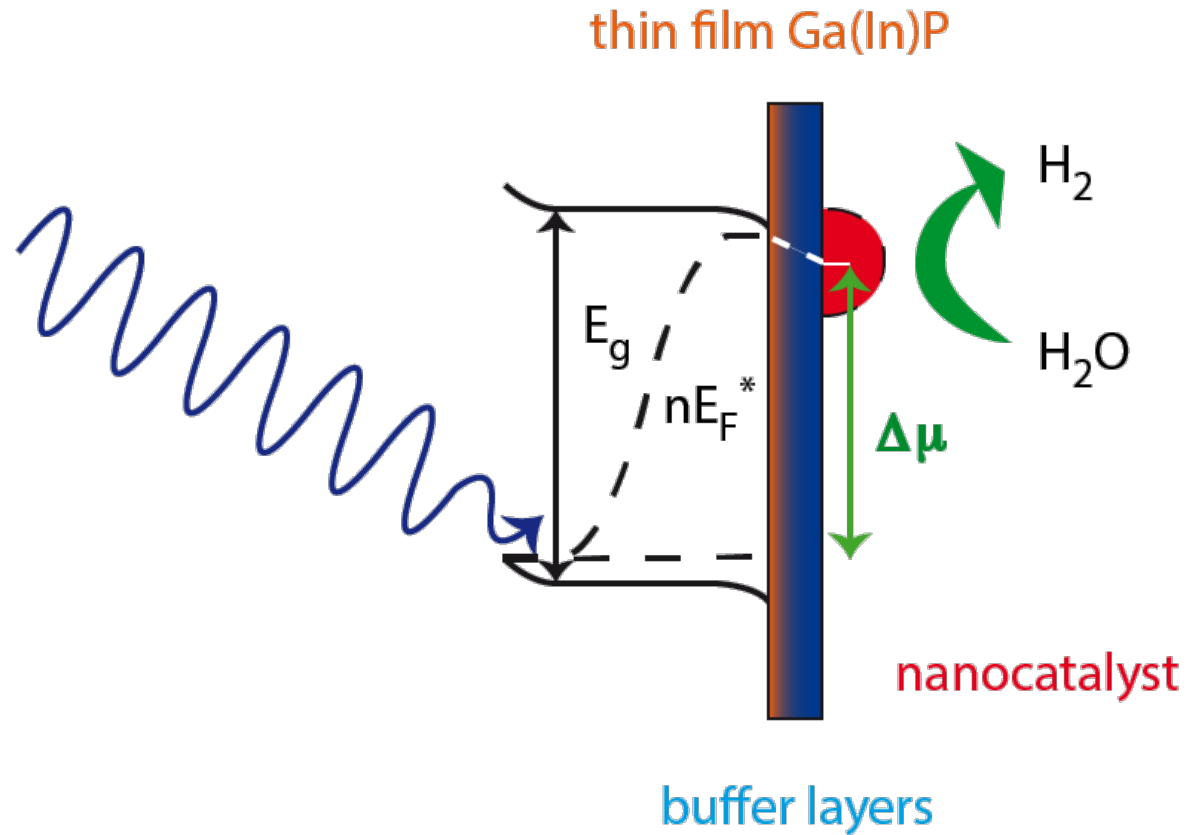
p-GaP(100) mit GaN Pufferschicht



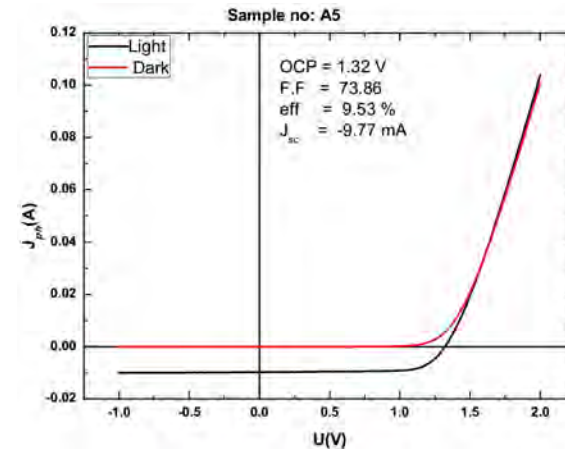
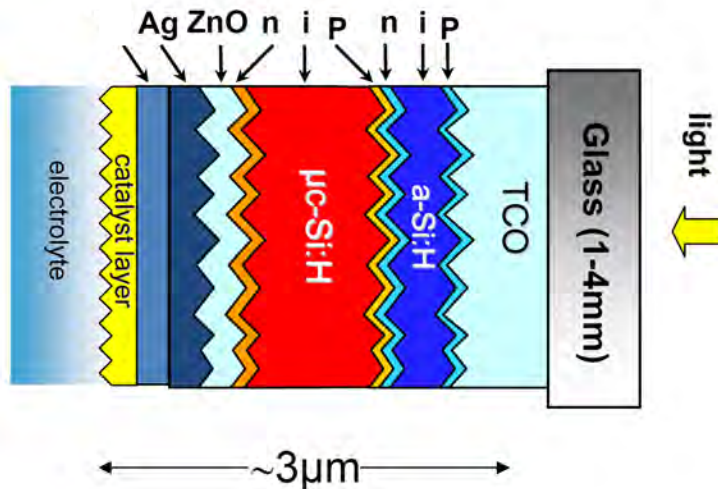
p-GaP(100) mit Pt Nanopartikeln



Herausforderung: Kontrolliertes Grenzflächendesign

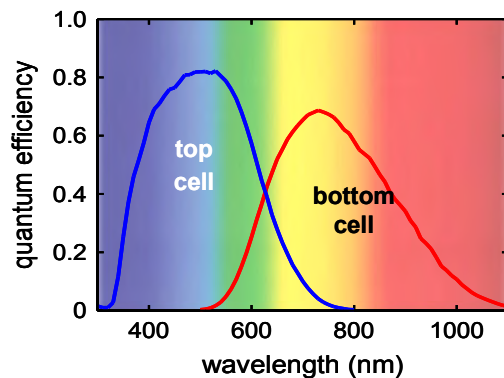


Silizium Tandemzelle (FZ Juelich)



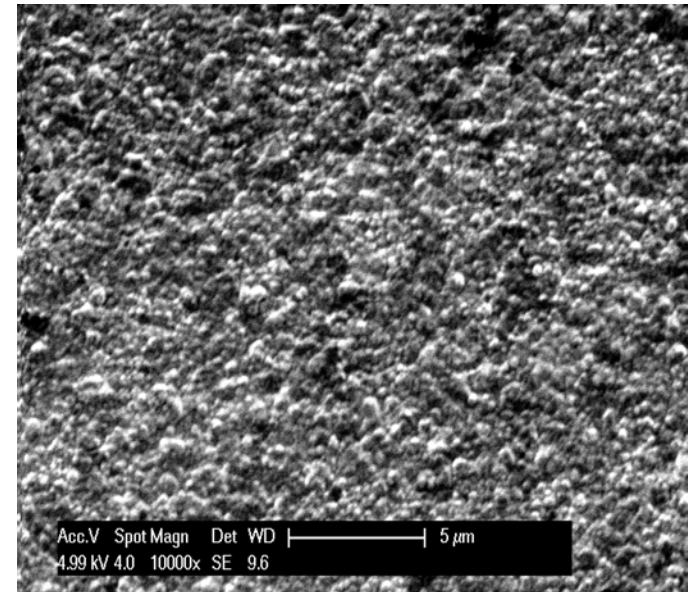
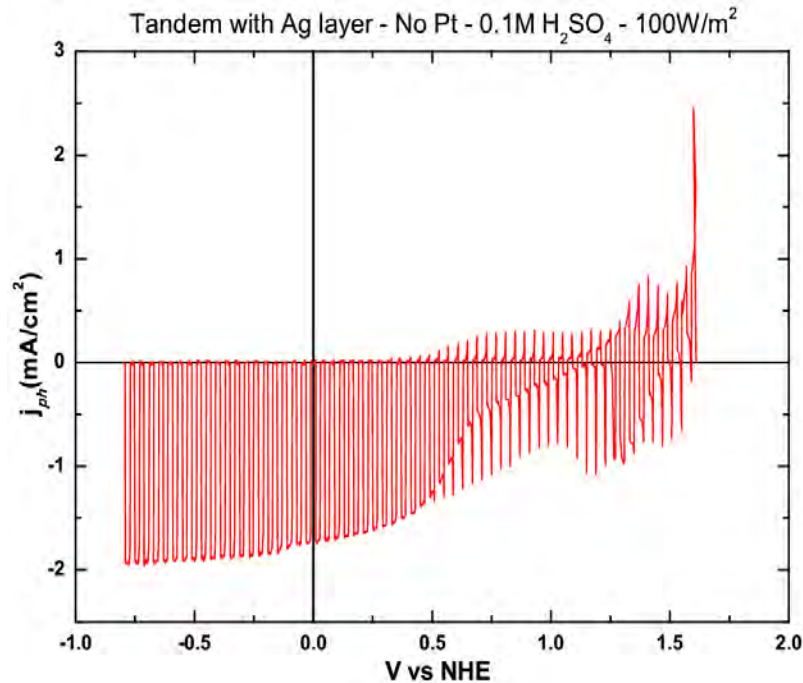
Vorteile:

- Höhere theoretische Effizienz (Shockley-Queisser)
- Höhere Spannung
- Abschirmung zum Elektrolyten durch die Silberschicht
- Hochreflektive Rückschicht, Einkopplung von Plasmonen
- Ungehinderter Lichtweg (keine Blasen, keine Absorption)
- Geringer Abstand zwischen Anode und Kathode



Als Europäisches Patent angemeldet mit Evonik Industries AG

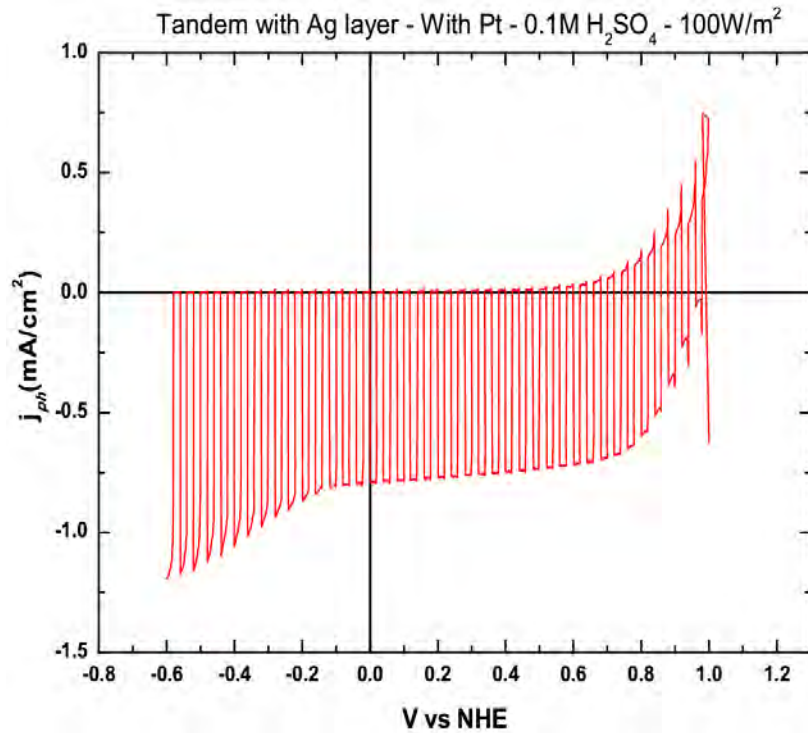
Tandemzelle Cyclovoltammogramm (gepulste Lichtquelle)



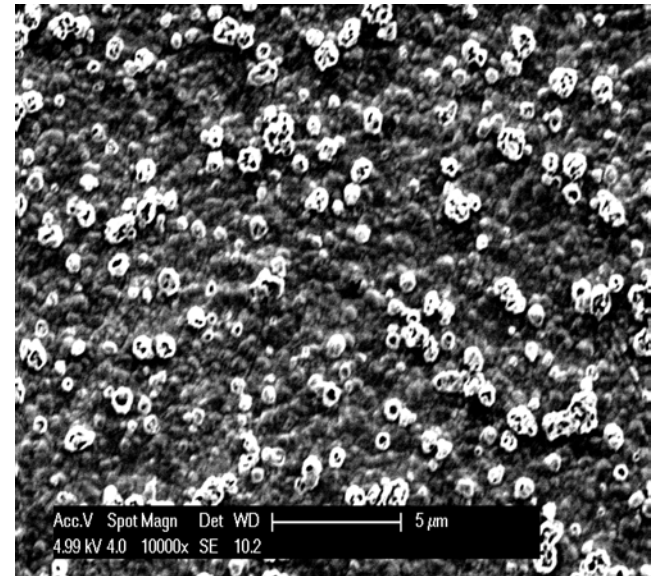
$\eta \approx 7.0 \%$

SEM Aufnahme

Tandemzelle mit Platin-Nanopartikeln

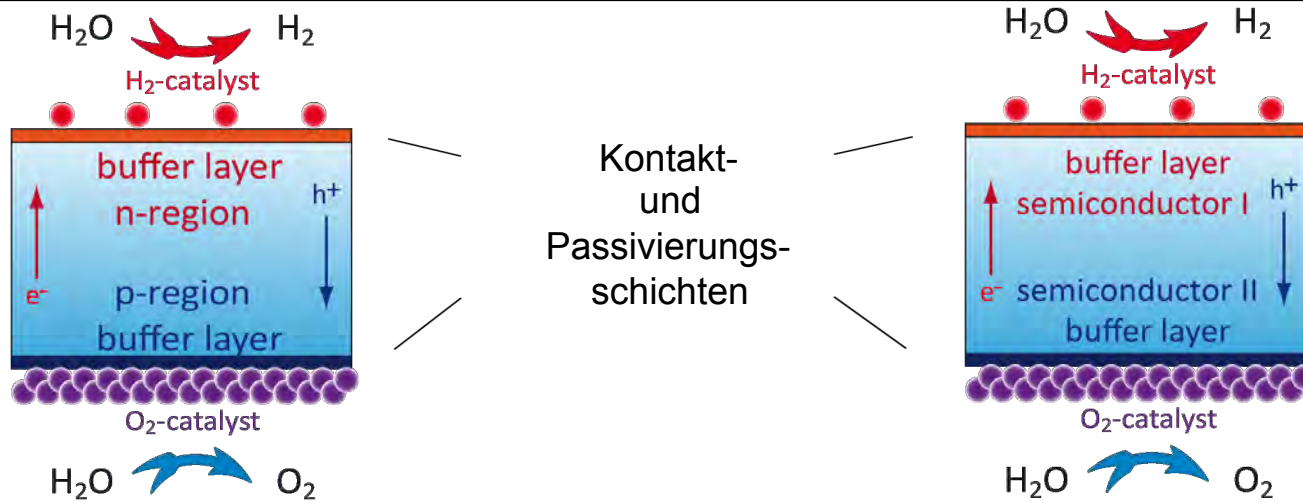


$\eta \approx 6.0 \%$



SEM Aufnahme

Zusammenfassung: Anforderungen an ein anorganisches Blatt



Elektrochemie, Materialwissenschaften, Katalyse
Oberflächenphysik & -chemie

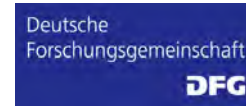
Beitrag zur Energieumwandlung und -speicherung

Kooperationsmöglichkeiten Industrie – Universitäre Forschung

Finanzielle Unterstützung



- DFG-Cluster of Excellence „Smart Interfaces“



- S. Pust, F. Finger, U. Rau



- BMBF „H₂-NanoSolar“



- Evonik „H₂ECO₂“

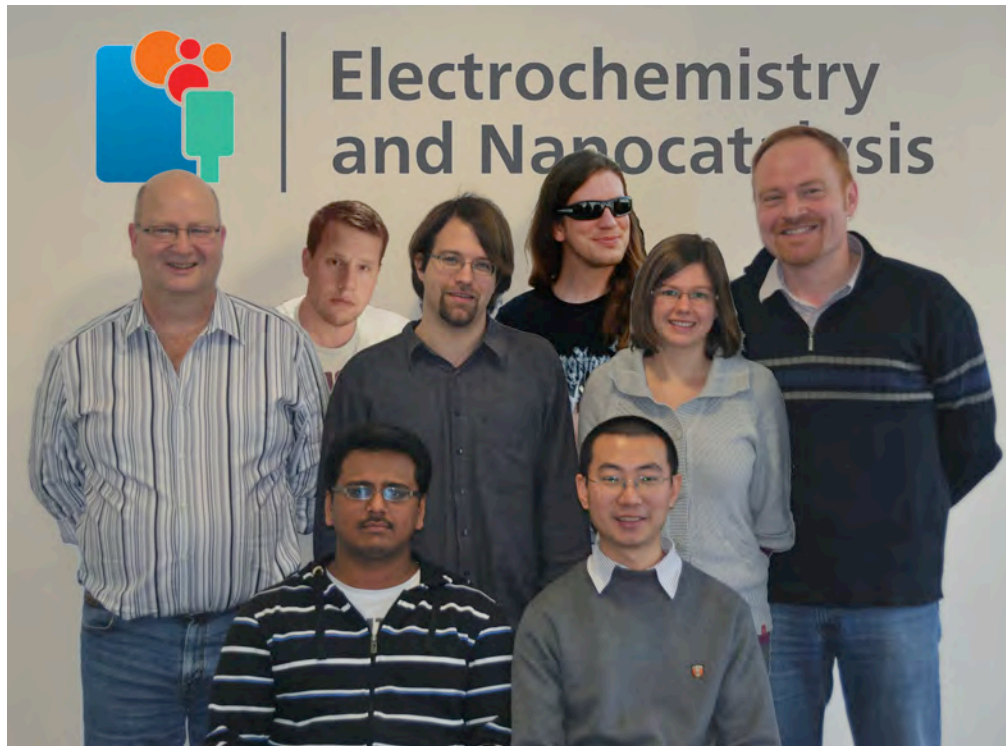


This project is funded by the state North-Rhine/Westphalia and co-financed by the EU

- Helmholtz-Zentrum Berlin - Electron storage ring BESSY II for provision of synchrotron radiation



Danke für Ihr Interesse



Wolfram Jaegermann

Jörg Hoppe, Dominic Fertig, Wolfram Calvet
Bernhard Kaiser, Jürgen Ziegler, Silvia Vestweber
Eswaran Murugasen, Quanbao Ma