



PHOTOELEKTROCHEMISCHE UMWANDLUNG UND SPEICHERUNG VON SONNENENERGIE

Jahresbericht 2006

Autor und Koautoren	Antonio Currao
beauftragte Institution	Departement für Chemie und Biochemie, Universität Bern
Adresse	Freiestrasse 3, 3012 Bern
Telefon, E-mail, Internetadresse	031-631 42 30, currao@iac.unibe.ch
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	101783 / 152198
BFE-Projektleiter	Gion Calzaferri
Dauer des Projekts (von – bis)	Januar 2006 – Februar 2007
Datum	20. Dezember 2006

ZUSAMMENFASSUNG

Thin silver chloride layers evolve oxygen under UV/Vis illumination in aqueous solution under appropriate conditions. AgCl deposited on a conducting support photocatalyzes the oxidation of water to O₂ in the presence of a small excess of silver ions in solution. The light sensitivity in the visible part of the spectrum is due to self-sensitization caused by the formation of silver species during the photoreaction. Anodic polarization reoxidizes the reduced silver species. Experiments were carried out with gold colloids sedimented on AgCl layers. We observed that small traces of Au colloids greatly influenced the photoelectrochemical activity. AgCl photoanodes as well as gold colloid modified AgCl photoanodes were combined with an amorphous silicon solar cell in a setup for photoelectrochemical water splitting. Illumination of the AgCl photoanode and the amorphous Si solar cell led to photoelectrochemical water splitting into O₂ and H₂. For AgCl photoanodes modified with gold colloids an increased photocurrent, and consequently a higher O₂ and H₂ production were observed. AgCl photoanodes were also modified with spherical and prismatic silver nanoparticles. Water oxidation experiments also showed an increased O₂ production and photocurrent, though not as high as with gold colloid modification. To increase the active surface area of the AgCl photoanode new synthesis procedures are being developed. Microporous materials as support for the AgCl layer (zeolite A and zeolite L), as well as mesoporous materials as matrix (TiO₂ nanotubes, mesoporous WO₃, and Al₂O₃ membranes) are being used.

Projektziele

Das Projektziel ist im Gesuch wie folgt formuliert:

Photoelektrochemische Wasserspaltung mit sensibilisiertem Ag/AgCl als Photoanode und einer Halbleiter Photokatode

Es wird angestrebt, ein System für die Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie in Form von Wasserstoff zu entwickeln. Für die photoelektrochemische Spaltung von Wasser in H_2 und O_2 wird Silberchlorid als Photoanode mit einer Solarzelle aus amorphem Silizium kombiniert. Es wird daran gearbeitet die Effizienz der Photoanode durch Sensibilisierung und andere Herstellungsverfahren zu erhöhen.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

AgCl Schichten, die auf einem Glassupport elektrochemisch hergestellt werden, können in Gegenwart von Ag^+ als Photokatalysator für die Oxidation von Wasser in Sauerstoff benutzt werden. Dabei entstehen Silbercluster auf der AgCl Schicht, die durch Anlegen einer Polarisationsspannung quantitativ wieder zu Ag^+ oxidiert werden. Diese Silbercluster sind auch für die Eigensensibilisierung verantwortlich, die es dem System erlaubt Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich zu absorbieren [1,2]. Die niedrige Absorptivität des einfallenden Lichtes an der AgCl Photoanode beeinflusst die Effizienz des Ag/AgCl Systems entscheidend. Eine Methode um das Absorptionsverhalten der Schicht zu beeinflussen ist die Zugabe von Verbindungen die im sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums absorbieren oder das Reaktionsverhalten verändern, und somit das System sensibilisieren. Mit der Sensibilisierung der AgCl Photoanode mit Gold Nanopartikeln konnte die Effizienz des Ag/AgCl Systems markant verbessert werden [3] (siehe Figur 1).

Für die Spaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff wurde eine AgCl Photoanode mit einem geeigneten Halbleiter als Photokatode kombiniert [4]. Die Versuchsanordnung besteht aus zwei getrennten Halbzellen die über eine Salzbrücke miteinander verbunden sind. Die eine Halbzelle wird für die O_2 , die andere für die H_2 Produktion verwendet. Ein sehr wichtiger Beitrag zur Photoelektrolyse von Wasser ist uns bei der Verwendung von Solarzellen aus amorphem Silizium gelungen. Diese wurden mit einer Platinelektrode in der Halbzelle für die H_2 Produktion benutzt. Die photoelektrochemische Wasserspaltung mit AgCl als Photoanode konnte zum ersten Mal gezeigt werden, ohne das Ag/AgCl System durch einen externen Potentiostaten zu polarisieren. Diese Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. R. Schropp (Universität Utrecht, NL) erzielt und sind in einer detaillierten Publikation beschrieben [5].

Mit der Sensibilisierung der AgCl Photoanode mit Gold Nanopartikeln konnte die Effizienz des Ag/AgCl Systems markant verbessert werden. Für die Sensibilisierung von Ag/AgCl Schichten können auch andere Nanopartikel verwendet werden, wie z.B. kugelförmige oder prismatisch geformte Silber Nanopartikel. Ein Vergleich zwischen Ag/AgCl Schichten sensibilisiert mit Au und Ag Kolloiden wurde in [6] publiziert. Die Ergebnisse werden hier kurz zusammengefasst.

AgCl layers were modified with spherical and prismatic silver nanoparticles. The spherical particles were made according to the Turkevich method [7]. Figure 2a shows the results of a photoelectrochemical water oxidation experiment. The O_2 production is around 250 nmol/h and the photocurrent between 7 to 8 μA . Comparing these values with a AgCl layer without colloid modification (see Figure 1a) we see an increased O_2 production and photocurrent.

We have also modified AgCl photoanodes with silver nanoprisms made by the Mirkin method [8]. The results of a photoelectrochemical water oxidation experiment are shown in Figure 2b. In the beginning, the O_2 production is around 320 nmol/h but decreases rapidly, reaching 160 nmol/h at the end of the experiment. The photocurrent is 7 μA at the beginning and 6 μA for the rest of the experiment. Here as well, we see an increased O_2 production and photocurrent as compared to non-modified AgCl layers.

In the case of silver sphere and prism sensitization we have a slightly increased O_2 production and photocurrent as compared to non-modified AgCl layers. The smaller effect of Ag colloids on the performance of AgCl photoanodes is probably due to different electronic properties of the sedimented Ag nanoparticles. For the purpose of studying only the oxidation half reaction of the water splitting problem a potentiostat simulates the other half cell, in other words an anodic bias of 0.64 V is applied to the AgCl photoelectrode to reoxidize the reduced silver species. Therefore, it is possible that silver nanoparticles sedimented on the AgCl for sensitization purpose may get oxidized. It is well known that

the redox potential of silver clusters becomes more negative with decreasing particle size [9]. Thus, the applied polarisation potential is sufficient to oxidize the sedimented Ag particles.

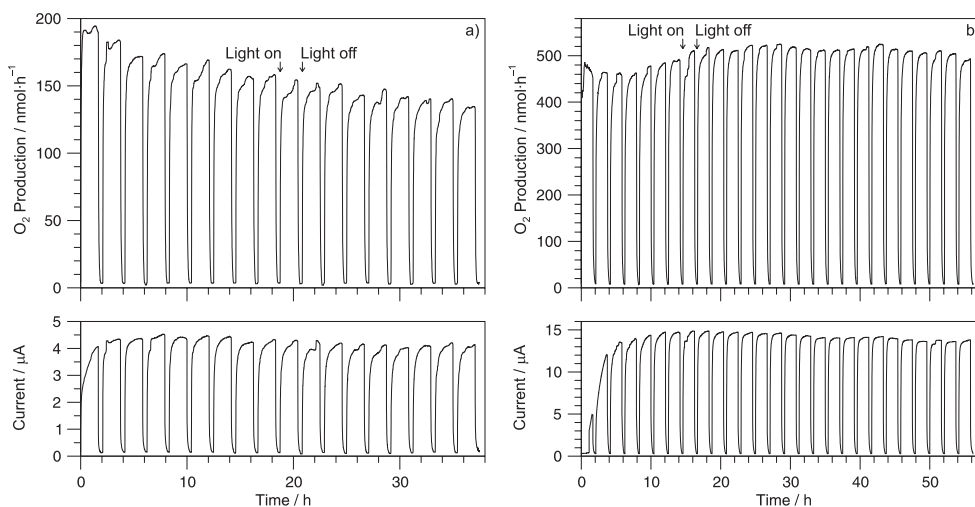


Figure 1: O_2 production and anodic photocurrent vs. time for AgCl photoanodes, a) without Au colloids, b) modified with Au colloids.

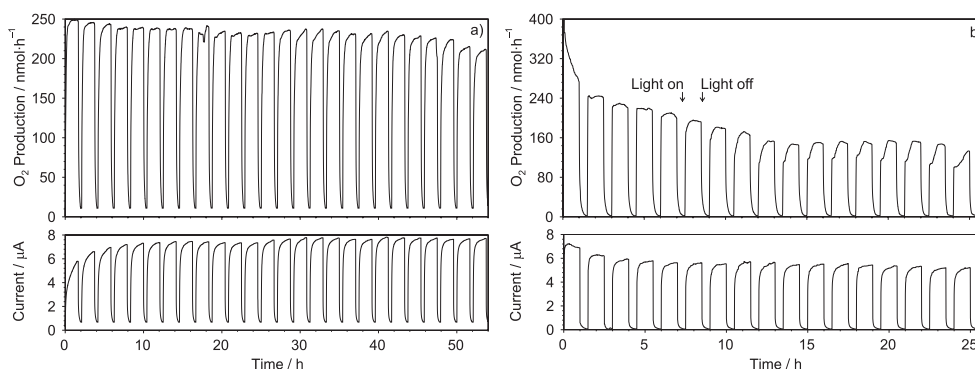


Figure 2: O_2 production and anodic photocurrent vs. time for AgCl photoanodes modified with a) spherical silver colloids, b) prismatic silver colloids.

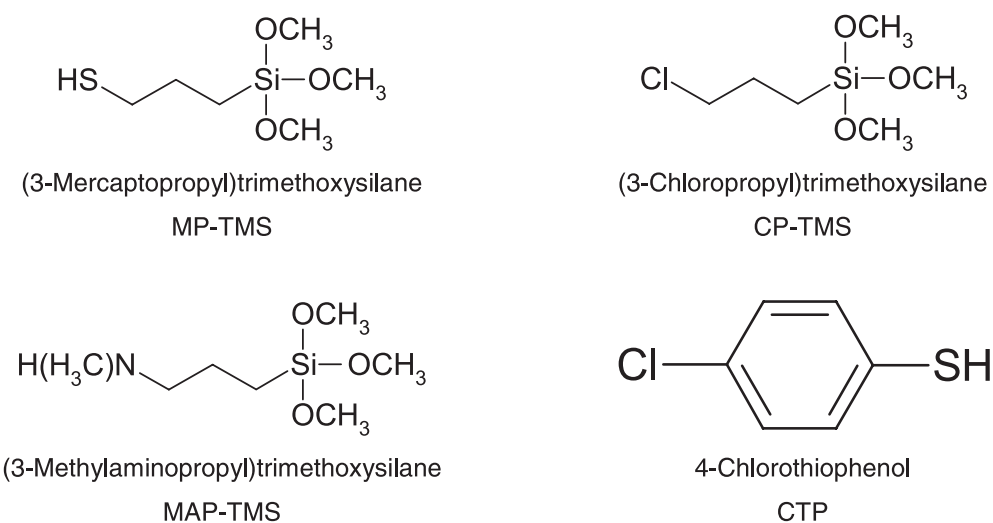
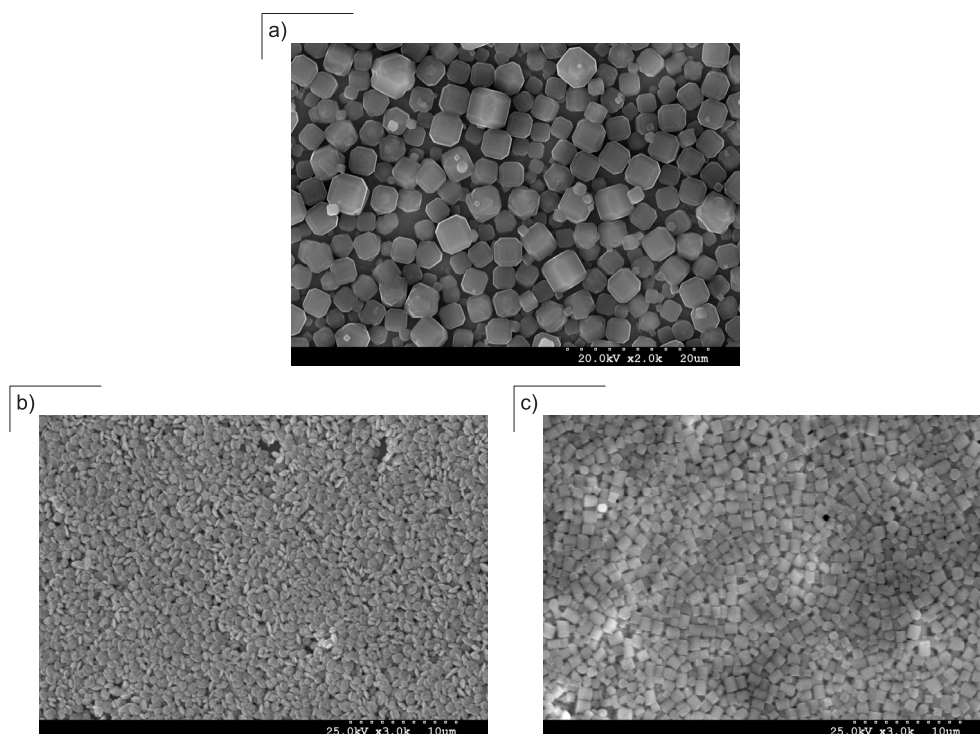


Figure 3: Linker Moleküle die für die Herstellung von Zeolith A und Zeolith L Monoschichten auf einer leitenden Goldschicht verwendet wurden.

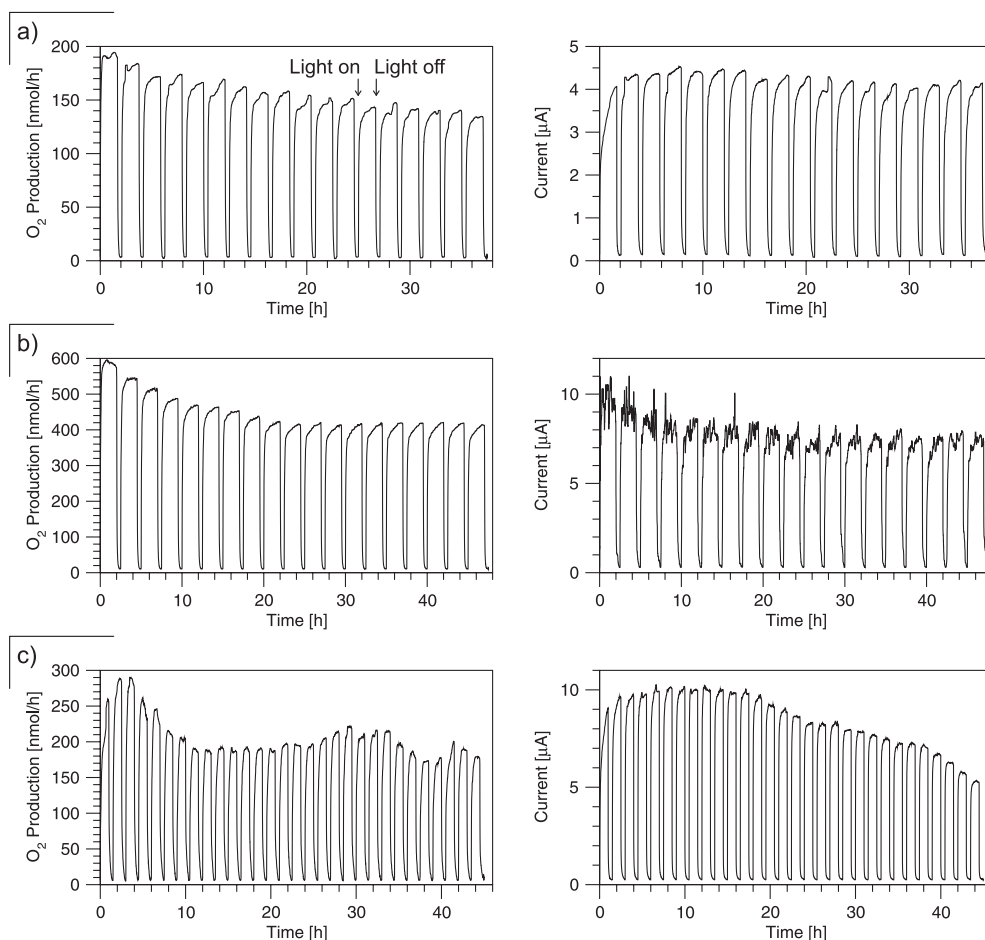
Wir konnten auch zeigen, dass durch die Verwendung von nanoporösen Materialien als Trägermaterial die Effizienz des Ag/AgCl Systems erhöht werden kann. Experimente mit AgCl Elektroden die Zeolith A und Zeolith L Monoschichten als Trägermaterial verwenden zeigen erfolgsversprechende Ergebnisse. Eine Arbeit ist in Vorbereitung und wird bald zur Publikation eingerichtet [10]. Die Ergebnisse werden hier kurz zusammengefasst.

Zeolith Monoschichten wurden auf einem leitenden Support hergestellt. Als leitende Unterlage wurde $\text{SnO}_2\text{:F}$ beschichtetes Glas, mit einer Goldschicht bedampftes Glas oder dünne Goldfolien verwendet. Die verwendeten Zeolith A Kristalle sind würfelförmig mit abgeschrägten Kanten. Bei Zeolith L wurden scheibenförmige und zylinderförmige Zeolith L Kristalle benutzt, welche von A. Zabala Ruiz im Rahmen ihrer Dissertation synthetisiert wurden [11]. Für die Verankerung der Zeolith Kristalle auf dem leitenden Support wurden die Linker Moleküle in Figur 3 benutzt. Die besten Zeolith Monoschichten wurden mit MP-TMS auf Gold beschichtetem Glas oder auf Goldfolie erhalten. In Figur 4 sind SEM Aufnahmen von Zeolith A und Zeolith L Monoschichten zu sehen. Figur 5 zeigt die O_2 Produktion und den Photostrom gegen die Zeit für drei verschiedene Photoanoden. Für eine gewöhnliche AgCl Photoanode liegt die O_2 Produktion bei ca. 160 nmol/h und der Photostrom bei ca. 4 μA . Wird eine Zeolith A Monoschicht auf einer leitenden Goldschicht als Trägermaterial für die AgCl Photoanode verwendet, so erhält man eine mittlere O_2 Produktion von ca. 400 nmol/h und einen Photostrom von ca. 9 μA . Wird eine Zeolith L Monoschicht als Trägermaterial verwendet, so ist die Erhöhung der O_2 Produktion und des Photostroms etwas kleiner (ca. 220 nmol/h bzw. ca. 7 μA). Der Grund für die höhere Aktivität des Ag/AgCl Systems auf den Zeolith Trägerschichten ist auf die kleinere AgCl Partikelgrösse der Elektrode zurückzuführen.

Zeolithe besitzen wegen ihres Kanalsystems eine grosse Oberfläche. Die Leitfähigkeit der Zeolith Monoschichten kann durch Beladung des Kanalsystems erhöht werden. Der Einfluss dieser Beladung auf die photoelektrochemischen Eigenschaften des Ag/AgCl Systems wird untersucht. Auf Grund dieser Ergebnisse wird auch der Einfluss von mesoporösen Materialien oder Membranen auf die Effizienz der AgCl Photoanode untersucht, wenn diese als Matrix für das AgCl verwendet werden.



Figur 4: SEM Aufnahmen von Zeolith Monoschichten auf Gold beschichtetem Glas. a) Zeolith A Kristalle, b) scheibenförmige Zeolith L Kristalle, c) zylinderförmige Zeolith L Kristalle.



Figur 5: O_2 Produktion und Photostrom gegen die Zeit für drei verschiedene Photoanoden. a) AgCl Elektrode, b) Zeolith A Monoschicht modifiziert mit AgCl, c) Zeolith L Monoschicht modifiziert mit AgCl.

Nationale/Internationale Zusammenarbeit

Wir pflegen regen Austausch mit verschiedenen Forschungsgruppen in der Schweiz und im Ausland.

- | | |
|------------------------|---|
| Prof. R. E. I. Schropp | : Debye Institute, Physics of Devices, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands |
| Prof. Andreas Luzzi | : Institut für Solartechnik SPF, Hochschule für Technik Rapperswil HSR, Rapperswil, Schweiz |
| Prof. Gary Hodes | : Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel |
| Prof. Ken'ichi Kuge | : Department of Information and Imaging Sciences, Chiba University, Chiba, Japan |

Bewertung 2006 und Ausblick 2007

Ein Methode um das Absorptionsverhalten des Ag/AgCl Systems zu beeinflussen ist die Zugabe von Verbindungen die im sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums absorbieren oder das Reaktionsverhalten verändern, und die somit das System sensibilisieren. Mit der Sensibilisierung der AgCl Photoanode mit Gold Nanopartikeln konnte die Effizienz des Ag/AgCl Systems markant verbessert werden. Für die Sensibilisierung von AgCl Schichten können auch andere Nanopartikel verwendet werden, wie z.B. kugelförmige oder prismatisch geformte Silber Nanopartikel. Der kleinere Effekt der Sensibilisierung von AgCl Photoanoden mit Ag Kolloiden ist auf unterschiedliche elektronische Eigenschaften der Nanopartikel zurückzuführen.

Experimente mit AgCl Elektroden auf Zeolith A und Zeolith L Monoschichten als Tragematerial zeigen erfolgsversprechende Ergebnisse. Zeolithe besitzen wegen ihres Kanalsystems eine grosse Oberfläche. Die Leitfähigkeit der Zeolith Monoschichten kann durch Beladung des Kanalsystems

erhöht werden. Der Einfluss dieser Beladung auf die photoelektrochemischen Eigenschaften des Ag/AgCl Systems wird untersucht.

Durch die Erhöhung der Schichtdicke, und insbesondere durch Vergrössern der Oberfläche, kann das Absorptionsverhalten der Elektrode erheblich verbessert werden. Es werden deshalb neue Verfahren für die Herstellung von AgCl Schichten entwickelt, wie die Verwendung von Membranen oder von mikro- und mesoporösen Materialien. Eine Strategie die verfolgt wird ist die Kombination des Ag/AgCl Systems mit bereits bekannten porösen Materialien wie z.B. Titanoxid (TiO_2) Nanoröhren [12], mesoporöses Wolframoxid (WO_3) [13] oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) Membranen [14]. Alle diese Oxide können durch Oxidation der entsprechenden Metalle unter geeigneten Bedingungen hergestellt werden. Experimente mit Schicht aus TiO_2 Nanoröhren beladen mit AgCl wurde bereits durchgeführt (Siehe JB 2005). Weitere Experimente mit TiO_2 Nanoröhren, als auch mit mesoporösem WO_3 und Al_2O_3 Membranen, werden Aufschluss bringen inwiefern eine Kombination zwischen dem Ag/AgCl System und diesen Materialien möglich ist.

Für die Sicherung des Know-hows und der Weiterführung von Forschung und Entwicklung (F&E) in der Schweiz auf dem Gebiet der photoelektrochemischen (PEC) Spaltung von Wasser, ist die finanzielle Unterstützung des BFE auch weiterhin sehr wichtig. Mit den Rücktritten von Forschungsleitern in Bern, Genf und Lausanne besteht die Gefahr, dass sehr viel Know-how verloren geht, das durch ausgezeichnete Forschungs- und Entwicklungsarbeit entstanden ist.

Damit weiterhin in der Schweiz die Forschung auf dem Gebiet der PEC Wasserspaltung gesichert ist, ist man auf die finanzielle Unterstützung des BFE angewiesen. Es ist sehr wichtig, dass das BFE im 2007 die Unterstützung sichert, damit folgende Aufgaben in Angriff genommen werden können.

- Eine Diskussion über die Standortfrage in der Schweiz ist notwendig, wo die Sicherung des Know-hows und die Weiterführung der Forschung auf dem Gebiet der PEC Wasserspaltung möglich ist.
- Zusammentragen des Know-hows aus den verschiedenen Forschungsgruppen.
- Zusammenstellung eines Teams das für die Planung, Koordination und Durchführung eines F&E Gesuchs verantwortlich ist, welches im 7. Rahmenprogramm (FP7) der Europäischen Gemeinschaft eingereicht wird. Es werden 12 – 15 europäische Forschungsgruppe daran teilnehmen.

Referenzen

- [1] D. Schürch, A. Currao, S. Sarkar, G. Hodes, G. Calzaferri, **The Silver Chloride Photoanode in Photoelectrochemical Water Splitting**, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12764 – 12775.
- [2] D. Schürch, A. Currao, **The AgCl Photoanode for Photoelectrochemical Water Splitting**, *Chimia* **2003**, 57, 204 – 207.
- [3] A. Currao, V. R. Reddy, G. Calzaferri, **Gold-Colloid-Modified AgCl Photocatalyst for Water Oxidation to O_2** , *ChemPhysChem* **2004**, 5, 720 – 724.
- [4] A. Currao, V. R. Reddy, M. K. van Veen, R. U. I. Schropp, G. Calzaferri, **Water Splitting with Silver Chloride Photoanodes and Amorphous Silicon Solar Cells**, IS&T and SPSTJ's AgX 2004: International Symposium on Silver Halide Technology, Ventura, California, USA, Final Program and Proceedings, 201 – 204.
- [5] A. Currao, V. R. Reddy, M. K. van Veen, R. U. I. Schropp, G. Calzaferri, **Water Splitting with Silver Chloride Photoanodes and Amorphous Silicon Solar Cells**, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, 3, 1017 – 1025.
- [6] V. R. Reddy, A. Currao, G. Calzaferri, **Gold and Silver Metal Nanoparticle-Modified AgCl Photocatalyst for Water Oxidation to O_2** , *J. Phys. Conf. Ser.* **2007**, available in March.
- [7] a) J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hiller, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55; b) B. V. Enüstün, J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3317; c) J. Turkevich, *Gold Bull.* **1985**, 18, 86.
- [8] G. S. Métraux, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 412.
- [9] a) W. J. Plieth, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3166; b) A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1990**, 94, 600.
- [10] A. Currao, V. R. Reddy, G. Calzaferri, **Zeolite A and Zeolite L Monolayers Modified with AgCl**, in preparation, planned submission January 2007.
- [11] A. Zabala Ruiz, H. Li, G. Calzaferri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5282.
- [12] Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, *J. Mater. Res.* **2005**, 20, 230.
- [13] H. Tsuchiya, J. M. Macak, I. Sieber, L. Taveira, A. Ghicov, K. Sirotna, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 295.
- [14] J. Choi, G. Sauer, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 776.