

Jahresbericht 2002, 9. Dezember 2002

Photochemische, Photoelektrochemische und Photovoltaische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie

Autor und Koautoren	Gion Calzaferri, Antonio Currao
Beauftragte Institution	Universität Bern, Departement für Chemie und Biochemie
Adresse	Freiestrasse 3, 3012 Bern
Telefon, Fax	031-631 42 36, 031-631 39 94
E-mail, Internetadresse	gion.calzaferri@iac.unibe.ch, www.dcb.unibe.ch/groups/calzaferri/
BFE Projekt- / Vertrag-Nummer	36846 / 76645
Dauer des Projekts (von – bis)	Januar 2000 – Dezember 2002

ZUSAMMENFASSUNG

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 auch Licht im sichtbarem Wellenlängenbereich zu absorbieren. Um die Absorptivität der AgCl Photoanode zu erhöhen, und somit auch die produzierte O_2 Menge, wurden erste Versuche mit AgBr sensibilisierten AgCl Elektroden durchgeführt. Der gewählte Weg ist vielversprechend und sollte deshalb weiter untersucht werden. Als Photokatode dienten im laufenden Projekt vor allem platinierete Siliziumsolarzellen und platinierteres p-GaInP₂. Mit beiden Halbleitern konnte Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten werden. Das System muss vorläufig noch mit einer kleinen Polarisationsspannung betrieben werden.

Farbstoffgefüllte Zeolith-Minikristalle zum Abfangen und Einspeisen von Lichtenergie werden für die Entwicklung einer leistungsfähigeren Generation von Dünnschicht-Solarzellen eingesetzt. Wir konnten vielversprechende Ergebnisse zu unseren photonischen Antennen erzielen: Als Lichtfänger dienen Moleküle von stark fluoreszierenden Farbstoffen, die in die linearen Kanäle winziger poröser Zeolith-Kristalle eingeführt werden und die den ganzen sichtbaren Spektralbereich abdecken. Wird der Fluoreszenz-Farbstoff mit Licht bestrahlt, nehmen die Moleküle Lichtquanten auf. Mit Hilfe dieser "Energiepakete" können ihre Elektronen in einen angeregten Zustand versetzt werden. Sind die Farbstoff-Moleküle nun in die Kanäle einsortiert, die Mini-Kristalle parallel zu deren Längsachse durchziehen, liegen sie fein säuberlich ausgerichtet dicht bei dicht. Dadurch können sie ihre Energiepakete strahlungslos von Molekül zu Molekül weiterreichen. Nun der besondere Trick: Die Öffnungen der Kanäle verschließen wir mit einer zweiten Sorte von Fluoreszenz-Molekülen wie mit einem Pfropf. Dabei sind die verschiedenen Molekülarten genau aufeinander abgestimmt: Die Pfropfen können die Energiepakete für eine Elektronenanregung zwar entgegen nehmen, aber nicht mehr an die "Absender" ins Kristallinnere zurück geben. Ihre Energie geben sie an den Deckflächen der Kristalle nach außen ab wo sie abgefangen und strahlungslos auf ein entsprechendes Halbleitersubstrat weitergegeben wird. Letzteres funktioniert wie eine konventionelle Dünnschicht-Solarzelle.

Projektziele

Die Projektziele sind

Photokatalytische Wasserspaltung mit Ag/AgCl als Photoanode und einer Halbleiter Photokatode

bzw.

Entwicklung einer Dünnschicht-Antennen-Solarzelle basierend auf Farbstoff-Zeolith L Antennen eingebettet z.B. in Plastik-Substrat oder auf einem sehr dünnen Silizium-Substrat

zu brauchbaren Vorrichtungen für die Speicherung von Sonnenenergie in Form von Wasserstoff, bzw. für den Einsatz als neue Generation von photovoltaischen (Festkörper-)Solarzellen zu entwickeln.

Der Forschungsplan der photokatalytischen Wasserspaltung verfolgt zwei Wege. Einerseits wird daran gearbeitet die Effizienz der Photoanode durch Sensibilisierung und andere Herstellungsverfahren zu erhöhen, und andererseits wird mit geeigneten Halbleitern als Photokatode die photokatalytische Wasserspaltung mit AgCl als Photoanode realisiert.

Farbstoffgefüllte Zeolith-Minikristalle zum Abfangen und Einspeisen von Lichtenergie werden für die Entwicklung einer neuen, leistungsfähigeren Generation von farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt. Dabei verfolgen wir drei Strategien: (i) Plastik Solarzellen mit Hilfe von bipolaren Antennen, (ii) Dünnschicht-Solarzelle auf Basis einer sehr dünnen Silizium Schicht als Substrat und (iii) langfristig die Entwicklung einer Dünnschicht Tandemsolarzelle.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Photokatalytische Wasserspaltung

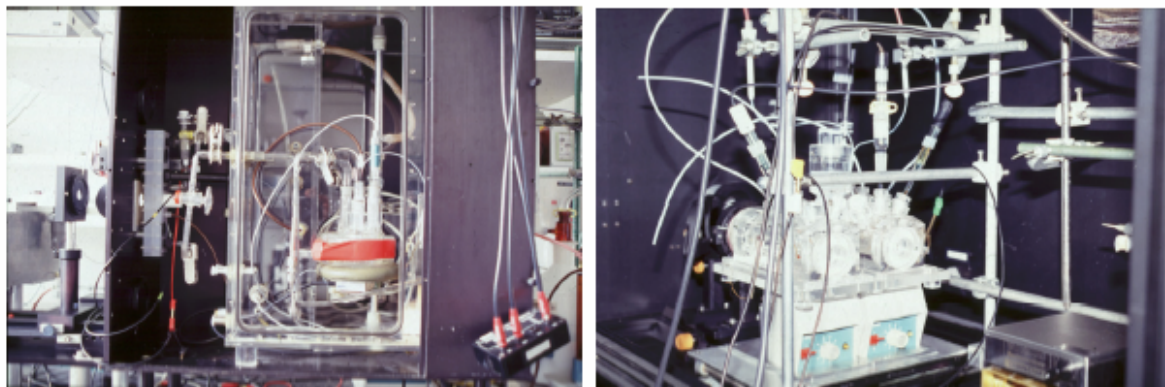
Eine umfangreiche Publikation zu den vorhandenen Forschungsergebnissen ist soeben im *The Journal of Physical Chemistry B* erschienen [1]. Diese Publikation wird als Bestandteil des Berichts betrachtet und kann als pdf-File auf unserer Homepage heruntergeladen werden (www.dcb.unibe.ch/groups/calzaferri/). Die wichtigsten Ergebnisse werden nun kurz zusammengefasst.

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 auch Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich zu absorbieren.

Die Ag/AgCl Photoanode wurde in unserem Labor entwickelt und im Rahmen des laufenden Projektes und in der Doktorarbeit von David Schürch genauer untersucht und weiterentwickelt. Die photoaktiven Schichten werden auf die folgende Weise hergestellt. Der Glassupport wird durch Sandstrahlung uneben und rau gemacht. Auf eine leitende $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht auf dem Support kann verzichtet werden, wie im laufenden Projekt gezeigt werden konnte. Zuerst wird eine dünne Goldschicht aufgedampft (ca. 10 – 50 nm). Auf dieser gut leitenden Goldschicht wird eine Silberschicht, wieder durch aufdampfen, aufgetragen (ca. 50 – 150 nm). Die Silberschicht wird dann in einer chloridhaltigen Lösung (0.2 M KCl,

pH = 2) elektrochemisch oxidiert, so dass eine nanokristalline AgCl-Schicht entsteht. Auf rauem Support sind die AgCl Schichten mechanisch stabiler und haben eine andere Morphologie.

Für alle photoelektrochemischen Experimente mit Ag/AgCl-Schichten werden zwei Versuchsanordnungen benutzt (siehe Figur 1). Die Versuchsanordnung 1 wurde im Rahmen eines früheren Projekts geplant und entwickelt. Die Hauptkomponenten sind eine Zelle für die Ag/AgCl Photoanode und ein Reservoir mit Elektrolyten. Eine peristaltische Pumpe ist für einen konstanten Durchfluss durch die Zelle verantwortlich (Für weitere, detailliertere Angaben siehe [1] – [4]). An der Versuchsanordnung 1 wurden auch in situ UV/Vis Messungen von Ag/AgCl Schichten mit einem Spektrometer durchgeführt, das mit einer Faseroptik als Sensor ausgestattet ist. Die diffuse Reflektion der Ag/AgCl Schicht wird damit erfasst und ausgewertet. Der Sensor befindet sich auf einem beweglichen Roboterarm, der jederzeit in Position gefahren werden kann um eine Messung durchzuführen.

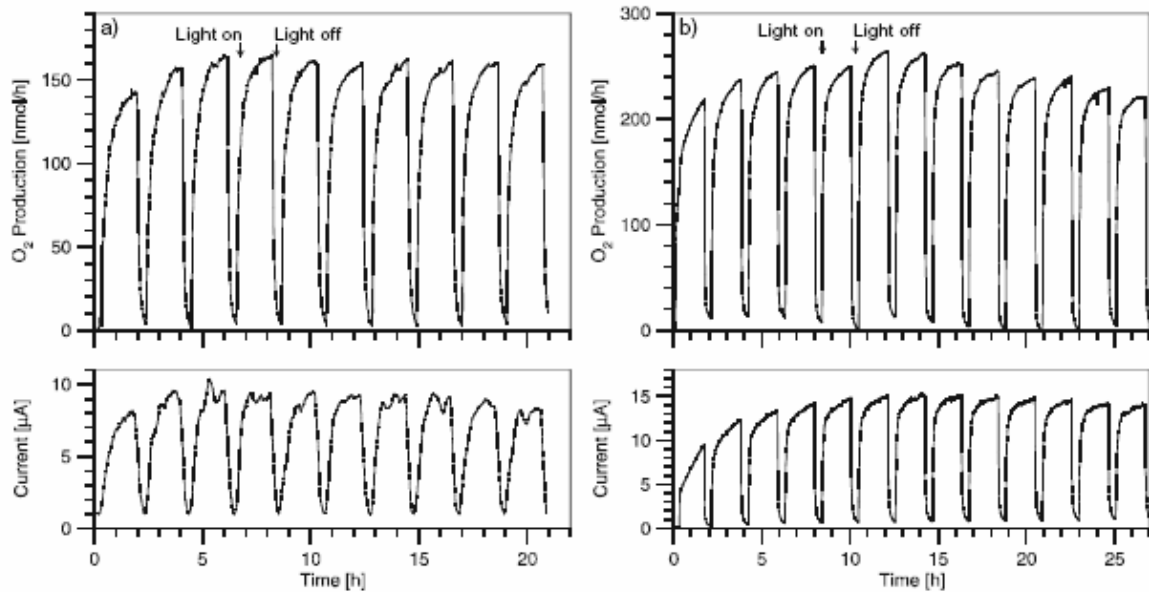


Figur 1: Photos der Versuchsanordnungen 1 (links) und 2 (rechts).

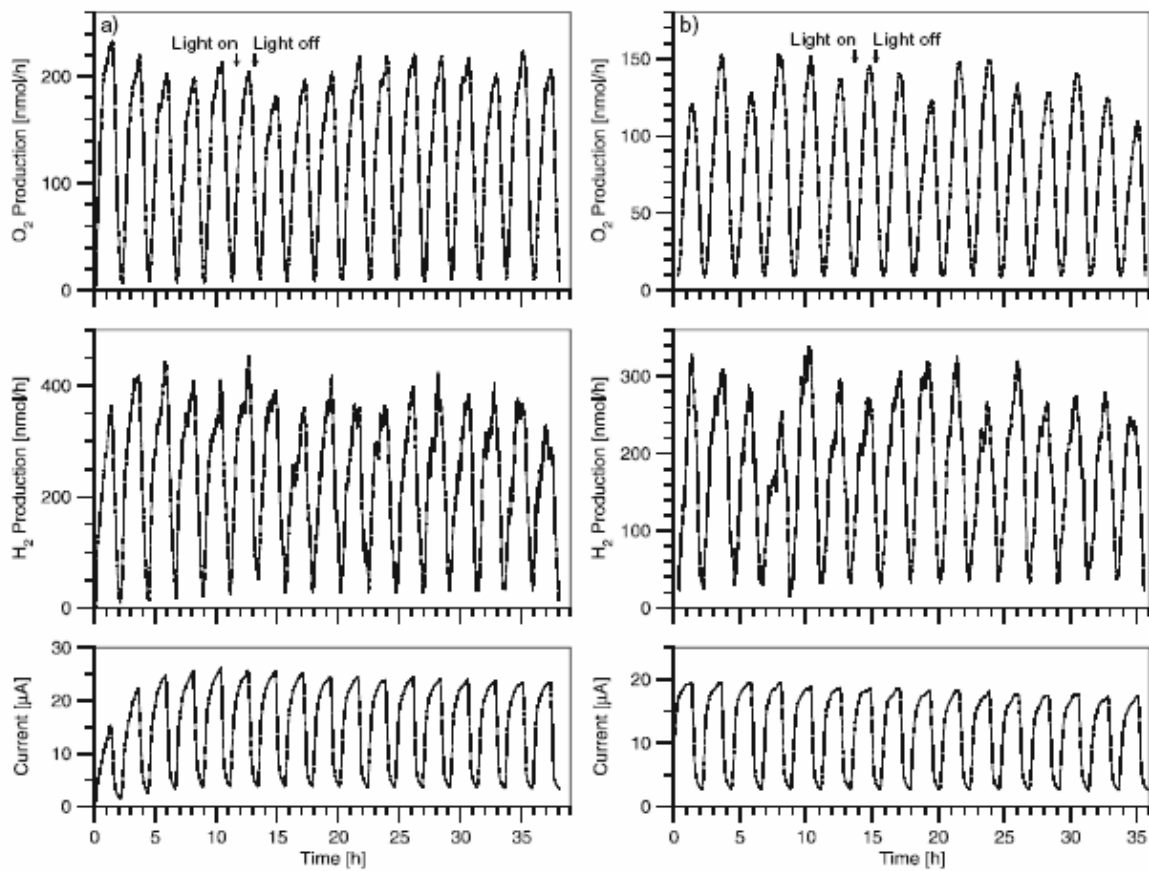
Um die Absorptivität der AgCl Photoanode zu erhöhen, und somit auch die produzierte O₂ Menge, wurden erste Versuche mit AgBr sensibilisierten AgCl Elektroden durchgeführt. Der Vergleich von experimentellen Ergebnisse in Figur 2 zeigt, dass der gewählte Weg vielversprechend ist und deshalb weiter untersucht wird.

Die Versuchsanordnung 2 besteht aus zwei getrennten Halbzellen die über eine Salzbrücke miteinander verbunden sind. Die eine Halbzelle wird für die Photoanode, die andere für die Photokatode verwendet. Die vorhandenen Bohrungen werden für den O₂- und H₂-Sensor, pH-Elektroden, Argon Ein- und Auslass, Dosimateneinlass für die pH-Einstellung und die zwei Referenzelektroden benutzt. Als Lichtquelle wird eine Xenonlampe verwendet. Mit Hilfe von Linsen, Teilerspiegel und Spiegel werden die beiden Zellen nebeneinander gleichzeitig beleuchtet. Die Photoanode wird für die Oxidation von Wasser in Sauerstoff, die Photokatode für die Reduktion von Wasser in Wasserstoff benutzt. Als Photokatode dienen im laufenden Projekt vor allem platinierter Siliziumsolarzellen und platinierter p-GaInP₂. Mit beiden Halbleitern konnte in Versuchsanordnung 2 Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten werden (siehe Figur 3). Das System muss vorläufig noch mit einer kleinen Polarisationsspannung betrieben werden.

Ein besseres theoretisches Verständnis des Ag/AgCl Systems ist wichtig, wenn unsere Photoanode zusammen mit einer geeigneten Photokatode für die Anwendung in einer wasserspaltenden Anordnung erfolgreich benutzt werden soll. Dies hat uns motiviert theoretische Untersuchungen durchzuführen, insbesondere die elektronische Struktur von AgCl Clustern und den Einfluss von Silber-Ionen oder Silber-Cluster adsorbiert auf deren Oberfläche ganuer zu studieren (siehe [3], [5] und [6]).



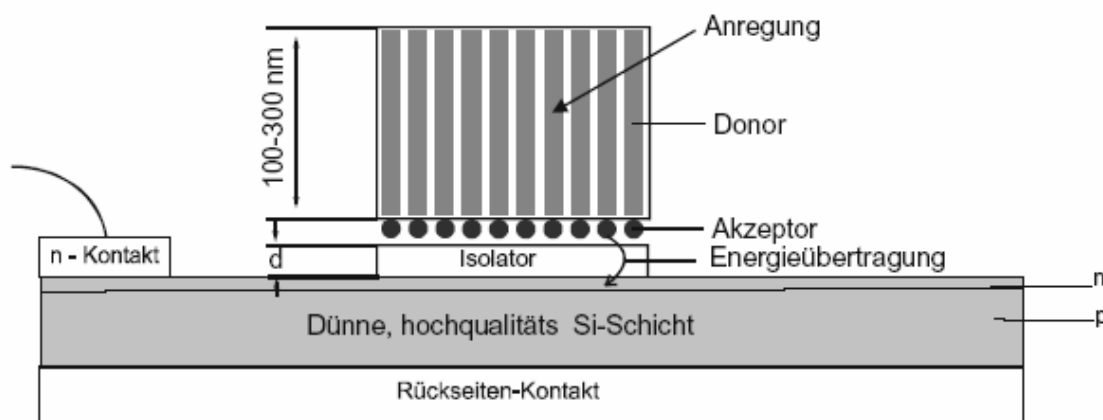
Figur 2: O₂ Produktion und Photostrom von Ag/AgCl Photoanoden. (a) nicht sensibilisiert; (b) mit wenig AgBr sensibilisiert.



Figur 3: O₂ und H₂ Produktion zusammen mit dem Photostrom für Ag/AgCl Photoanoden in Kombination mit (a) platinierter Solarzelle und (b) platinierter p-GaInP₂ als Photokathode.

Dünnschicht Antennen-Solarzelle

Farbstoffgefüllte Zeolith-Minikristalle zum Abfangen und Einspeisen von Lichtenergie werden für die Entwicklung einer neuen, leistungsfähigeren Generation von Dünnschicht-Solarzellen eingesetzt. Wir konnten vielversprechende Ergebnisse zu unseren photonischen Antenne erzielen: Als Lichtfänger dienen Moleküle stark fluoreszierender Farbstoffe, die in die linearen Kanäle winziger poröser Zeolith-Kristalle eingeführt werden. Wird der Fluoreszenz-Farbstoff mit Licht bestrahlt, nehmen die Moleküle Lichtquanten auf. Mit Hilfe dieser "Energiepakete" können ihre Elektronen in einen angeregten Zustand versetzt werden. Nach kurzer Zeit fällt das Elektron in den ursprünglichen Zustand zurück. Ein kleiner Teil der dabei frei werdenden Energie verteilt sich in Form von Schwingung im ganzen Molekül. Der restliche Teil wird wieder in Form eines Lichtquants abgestrahlt. Da es weniger Energie als das aufgenommene hat, ist die Farbe des abgestrahlten Lichtes anders. Dieses Phänomen wird als Fluoreszenz bezeichnet. Sind die Farbstoff-Moleküle nun in die Kanäle einsortiert, die Mini-Kristalle parallel zu deren Längsachse durchziehen, liegen sie fein säuberlich ausgerichtet dicht bei dicht. Dadurch können sie ihre Energiepakete auch direkt - ohne Umwandlung in Licht - von Molekül zu Molekül weiterreichen. Nun der besondere Trick: Die Öffnungen der Kanäle verschließen wir mit einer zweiten Sorte von Fluoreszenz-Molekülen wie mit einem Pfropf. Dabei sind die Molekülararten genau auf einander abgestimmt: Die Pfropfen können die Energiepakete für eine Elektronenanregung zwar ebenfalls entgegen nehmen, aber nicht mehr an die "Absender" ins Kristallinnere zurück geben. Ihre Energie geben die Pfropfen an den Deckflächen der Kristalle nach außen ab wo sie abgefangen und strahlungslos auf ein entsprechendes Halbleitersubstrat weitergegeben wird. Letzteres funktioniert wie eine konventionelle Dünnschicht-Solarzelle. Das Prinzip einer solchen Dünnschicht-Antennen-Solarzelle ist in Figur 4 dargestellt.



Figur 4: Prinzip einer Festkörper Dünnschicht-Antennen-Solarzelle.

Allgemeinverständliche Beschreibungen unserer Arbeiten sind in Ausgabe des NRP-47 Newsletters vom 2. Juni 2002 Seite 3, in einer Pressemitteilung des Verlags Chemie VCH im Juli 2002 und in der Technischen Rundschau 21 (2002) Seite 58 – 61 erschienen.

Wissenschaftliche Darstellungen unserer Ergebnisse sind in diesem Jahr in den Referenzen [7] – [13] zu finden. Es werden keine Publikationen beigelegt. Wir sind aber gerne bereit, diese nachzureichen.

Bemerkung

Aktuelle Informationen zu Forschungsprojekten und Publikationen der Gruppe von Prof. G. Calzaferri stehen im Internet auf der folgenden Seite zur Verfügung: www.dcb.unibe.ch/groups/calzaferri/

Glossar

Photonische Antennen: Eine organisierte Multikomponenten-Anordnung, in der verschiedene Chromophore (Farbträger) das einfallende Licht absorbieren und die Anregungsenergie zu einer gemeinsamen Empfängerkomponente kanalisieren.

Klassische Zeolithe: Natürliche oder synthetisierte kristalline und hydratisierte Alumosilikate mit Hohlraumstruktur. Der Schwede Baron Axel Cronstedt entdeckte 1756, dass das Mineral beim Erhitzen zu brodeln anfängt, deshalb der Name Zeolith, vom griechischen Wort ζειν = zein (sieden) und λιθος = lithos (Stein). Künstliche Zeolithe kommen heute als molekulare Siebe in verschiedenen Bereichen zum Einsatz.

Zusammenarbeit

Wir pflegen regen Austausch mit verschiedenen Forschungsgruppen in der Schweiz und im Ausland. Siehe insbesondere auch das EU Projekt "Nanochannel" (barolo.ipc.uni-tuebingen.de/nanochannel/). Zu erwähnen sind auch:

- Prof. Ken'ichi Kuge : Department of Information and Imaging Sciences, Chiba University, Chiba, Japan
- Prof. Gary Hodes : Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel
- Prof. Roald Hoffmann : Department of Chemistry and Chemical Biology, Cornell University, Ithaca, USA
- Prof. Tjeerd Schaafsma : Laboratory of Biophysics, Department of Agrotechnology and Food Sciences, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands
- Prof. Peter Würfel : Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe, Deutschland
- Prof. F. C. De Schryver : Department of Chemistry, K. U. Leuven, Belgium
- Dr. Robert Pansu : PPSM, Ecole Normale Supérieure de Cachan, Cachan, Frankreich
- Dr. Stefan Glutz : Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, Deutschland
- Dr. Edmond Amouyal : Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud, Orsay, Frankreich

Bewertung 2002 und Ausblick 2003

Wir verweisen dazu auf das am 24. Juli 2002 beim BFE eingereichte Gesuch für Finanzbeitrag mit dem Titel "*Photochemische, Photoelektrochemische und Photovoltaische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie*". Versuche, die wir seit Einreichung unseres Gesuchs angestellt haben, zeigen, dass die darin beschriebenen Ziele und Wege tragfähig und erfolgsversprechend sind.

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] M. Lanz, D. Schürch, G. Calzaferri, *Photocatalytic Oxidation of Water to O₂ on AgCl-Coated Electrodes*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, 120, 105 – 117.
- [3] G. Calzaferri, D. Brühwiler, S. Glaus, D. Schürch, A. Currao, C. Leiggenger, *Quantum-Sized Silver, Silver Chloride and Silver Sulfide Clusters*, *J. Imaging Sci. Technol.* **2001**, 45, 331 – 339.
- [4] D. Schürch, *The AgCl Photoanode for Photoelectrochemical Water Splitting*, Universität Bern, 2002.
- [5] S. Glaus, G. Calzaferri, *Silver Chloride Clusters and Surface States*, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 5622 – 5630.
- [6] S. Glaus, G. Calzaferri, R. Hoffmann, *Electronic Properties of the Silver-Silver Chloride Cluster Interface*, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1785 – 1794.
- [7] G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas, S. Huber, A. Khatyr, T. Schaafsma, *Photonic Antenna System for Light Harvesting, Transport and Trapping*, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1 – 13, and cover page.
- [8] G. Calzaferri, H. Maas, M. Pauchard, M. Pfenniger, S. Megelski, A. Devaux, *Supramolecularly Organized Dye Molecules in the Channels of Zeolite L*, in *Advances in Photochemistry*, Eds. D. C. Neckers, G. von Büнау, W. S. Jenks, Wiley-VCH, **2002**, Vol. 27, 1 – 50.
- [9] H. Maas, G. Calzaferri, *Trapping Energy from and Injecting Energy into Dye-Zeolite Nanoantennae*, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2389 – 2392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2284 – 2288.
- [10] G. Calzaferri, *Dye Loaded Zeolite Material*, International Patent, Publication Number: WO 02/36490 A1, May 10, 2002.
- [11] A. Khatyr, H. Maas, G. Calzaferri, *Attachment of Labels with Linker Arms to Head for Dye-Zeolite Materials*, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6705 – 6710.
- [12] H. Maas, S. Huber, A. Khatyr, M. Pfenniger, M. Meyer, G. Calzaferri, *Organic-Inorganic Composites as Photonic Antenna*, in *Molecular and Supramolecular Photochemistry, Photochemistry of Organic Molecules in Isotropic and Anisotropic Media*, Eds. V. Ramamurthy and K. S. Schanze; Marcel Dekker, New York, **2003**, Vol. 9, 309 – 351.
- [13] H. Maas, A. Currao, G. Calzaferri, *Encapsulated Lanthanides as Luminescent Materials*, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2607 – 2608; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2495 – 2497.