

Kurzzusammenfassung

Mit Hilfe von Sonnenlicht erzeugter Wasserstoff hat das Potential in Zukunft zu einem wichtigen, nachhaltigen Energieträger zu werden. Eine Möglichkeit, Sonnenenergie in chemische Energie in Form von Wasserstoff umzuwandeln und so zu speichern, ist die photoelektrochemische Spaltung von Wasser mit Hilfe halbleitender Photoelektroden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Modifikation solcher Photoanodenmaterialien, mit optimalen optischen und elektrischen Eigenschaften. Als Synthesemethode aus der Gasphase wurde dazu das PE-CVD-Verfahren gewählt. Im Mittelpunkt standen dabei die für diese Anwendung besonders interessanten Halbleiter Eisen- und Titanoxid, welche mit Hilfe von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ als Vorstufen abgeschieden wurden. Dabei sollte zunächst der Einfluss der Syntheseparameter Plasmaleistung, Prozessdauer und Temperatur auf die Materialeigenschaften der abgeschiedenen Dünnschichten untersucht werden. Die Materialcharakterisierung erfolgte standardmäßig mit Hilfe von Elektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie, Absorptionsspektroskopie und photoelektrochemischen Messungen. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf der Messung der Photostromdichte, welche als Maß für die Eignung der jeweiligen Dünnschicht als Anodenmaterial herangezogen wurde.

Auf diese Weise ist es gelungen, nanostrukturierte eisen- und titanoxidische Dünnschichten mit optimiertem Ladungsträger- und Lichtmanagement herzustellen. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden verschiedene Versuche um die optischen und elektronischen Eigenschaften weiter zu optimieren unternommen. Dies gelang zum einen durch Kationendotierung der Dünnschichten durch die parallele Verwendung zweier Vorstufen für die Synthese und zum anderen durch die gezielte partielle Reduktion der metalloxidischen Photoanoden im Wasserstoffplasma. Durch diesen Ansatz ist es gelungen, den Absorptionsquerschnitt der Dünnschichten erheblich zu vergrößern und so die photoelektrochemischen Eigenschaften signifikant zu verbessern.

Die höchste Photostromdichte von ca. 5 mAcm^{-2} konnte jedoch durch den Aufbau multifunktionaler mehrschichtiger Kompositphotoanoden erreicht werden. Dazu wurden plasmaabgeschiedene Eisenoxiddünnschichten mit Hilfe der ALD-Technik mit

sehr dünnen (ca. 10 nm) Titanoxidfilmen beschichtet. Dieser Aufbau erlaubt die Kombination von individuellen Materialeigenschaften der einzelnen Schichten in einer Photoelektrode, wodurch die, gemessen an auf Metalloxiden basierenden Elektroden, bis dato höchste Photostromdichte realisiert werden konnte.

Abstract

Solar hydrogen has a high potential to become a sustainable, green fuel of the future. A one-step strategy to convert sunlight into chemical energy and retain it in form of hydrogen represents the photoelectrochemical watersplitting utilizing semiconducting photoelectrodes.

In the present work the gas phase synthesis and modification of such photoanode materials, with optimized optical and electrical properties, via the PE-CVD technique is presented. The focus of this work was lying in particular on the deposition of iron and titanium oxide using $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ as molecular precursors. The influence of several process parameters like the plasma power, deposition time or the calcination temperature was investigated with respect to the photoelectrochemical performance of the resulting films. Sample characterization was carried out using electron microscopy, X-ray diffraction and absorption spectroscopy techniques. In addition, the photocurrent density was measured in order to evaluate the applicability of the thin films as photoanode material.

The resulting semiconductor films exhibited a nanoarchitecture structure that supported reduced recombination of photogenerated carriers, enhanced charge carrier lifetime and light harvesting properties. Those optimized thin films were used for further improvement of optical and electrical properties by introducing cationic dopants into the metal oxide matrices using a mixed precursor concept for direct deposition of doped semiconductors. Furthermore it was shown that a controlled partial reduction of titania or iron oxide films by using hydrogen plasma treatment can drastically enhance the light harvesting capability and therefore improve the photoelectrochemical activity of treated films.

A huge increase in photocurrent density was achieved by building bilayered composite photoanodes composed of a visible light active nanostructured hematite layer deposited by PE-CVD covered by a thin film (10 nm) of titania deposited using ALD technique. Those bilayered devices exhibited an optimal light and charge carrier management due to a synergistic effect. And resulted in the best photocurrent density (5 mAcm^{-2}) of a metal oxide base photoanode reported so far.