



Einkristalline Halbleiter mit kleinen Bandlücken für die solare Wasserspaltung

Tuo Wang und Jinlong Gong*

Einkristalle · Halbleiter · Nachhaltige Chemie ·
Solare Wasserspaltung · Wasserstoff

Die Wasserspaltung mittels Sonnenenergie bietet einen sauberen und erneuerbaren Ansatz für die Produktion von Wasserstoff. Einkristalline Halbleiter mit kleinen Bandlücken und geringer Ladungsträgerrekombination, wie Si und InP, erweisen sich als sehr gut geeignet, die Halbreaktionen der Wasserspaltung – die Wasserstoff- (HER) und Sauerstoffentwicklung (OER) – unter Einwirkung von sichtbarem Licht zu fördern. Durch die Verwendung dieser Halbleiter als Photoelektroden konnte in jüngster Zeit eine Reihe von Problemen im Zusammenhang mit Photokorrosion, langsamen Reaktionskinetiken, niedrigen Photospannungen und ungünstigen planaren Substratoberflächen gelöst werden. Dieser Kurzaufsatz fasst den aktuellen Stand der Forschungen zusammen, mit Schwerpunkt auf Oberflächenmodifizierungsstrategien, wie z. B. Oberflächenschutz, Beladung mit Kokatalysatoren, Abstimmung der Oberflächenenergetiken und Oberflächentexturierung.

1. Einleitung

Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Honda und Fujishima mit der Beschreibung einer einkristallinen n-TiO₂-(001)-Photoanode im Jahr 1972^[1] wurde die photoelektrochemische (PEC) Wasserspaltung intensiv erforscht. Die Wasserspaltung ist insgesamt ein endothermer Prozess, der aus einer Wasserstoff- (HER; hydrogen evolution reaction) und einer Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER; oxygen evolution reaction) besteht und eine positive freie Gibbs-Enthalpie von $\Delta G = 237.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ aufweist (oder 1.23 eV pro Elektron unter Standardbedingungen).^[2] Die Bandlücke eines Halbleiters sollte daher groß genug sein, um die elektrochemischen Potentiale der HER und OER abzudecken (0 bzw. 1.23 V gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE)

bei pH 0), um ohne weitere Hilfsmittel eine solare Wasserspaltung zu erreichen.

Alternativ können eine wasserstoffentwickelnde Photokathode und eine sauerstoffentwickelnde Photoanode in Tandemanordnung hintereinander geschaltet werden (Z-Schema). In diesem Fall wird anstatt eines reversiblen Redox-Shuttle ein externer Stromkreis verwendet, um die beiden Elektroden zu verbinden.^[3] Halbleiter mit kleinen Bandlücken (d. h. 1.1–1.7 eV) können in solchen Tandemzellen eine gesteigerte Lichtabsorption bewirken und gleichzeitig durch Kopplung der von den beiden Elektroden erzeugten Photospannung die thermodynamische Energie von 1.23 eV für die Wasserspaltung aufbringen.

Eine Reihe von Techniken für die Herstellung von Elektroden für die photoelektrochemische Wasserspaltung steht zur Verfügung. Als Material ist Silicium aufgrund seiner Bandlücke von 1.1 eV ein sehr attraktiver Kandidat. Zusätzliche Vorteile von Si sind das unbegrenzte Vorkommen und die Tatsache, dass man aufgrund des breiten Einsatzes von Silicium in der Photovoltaik und Mikroelektronik über fundierte Kenntnisse der Materialchemie und -physik verfügt.^[4] Als ein III-V-Halbleiter mit direkter Bandlücke ist InP ebenfalls ein attraktiver Kandidat. InP zeichnet sich durch eine geeignete Bandlücke (1.3 eV), passende Bandkantenlagen und eine geringe Oberflächenrekombination aus.^[5] Hoch

[*] Assoc. Prof. Dr. T. Wang, Prof. Dr. J. Gong
Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology
Tianjin University (P.R. China)
E-Mail: jlgong@tju.edu.cn
Assoc. Prof. Dr. T. Wang, Prof. Dr. J. Gong
Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072 (P.R. China)

aktive einkristalline InP-basierte Photokathoden wurden 1981 durch Heller und Vadimsky beschrieben, mit einem akzeptablen Wirkungsgrad von 12 % für die Umwandlung von Sonnen- in Wasserstoffenergie.^[6] Turner et al. entwickelten eine verbesserte III-V-Halbleiter-Photoelektrode durch Kopplung einer GaAs-Photovoltaikzelle (1.42 eV) mit einer GaInP₂-PEC-Zelle (1.83 eV) und erzielten damit einen bemerkenswerten Wirkungsgrad von 12.4 % in der H₂-Produktion.^[7] Licht et al. konnten später zeigen, dass eine Al-GaAs/Si-Tandemphotoelektrolysezelle die solare Wasserspaltung mit einem außerordentlichen Wirkungsgrad von 18.3 % ermöglicht.^[8]

Bezüglich der Qualität des Halbleiters können einkristalline Substrate ohne Korngrenzen spezifische Vorteile bieten. Für die Feinabstimmung von Einkristallen stehen industriell ausgereifte Prozesse zur Verfügung, z.B. das Czochralski-Kristallzuchtverfahren. Auch die Konzentration von Dotierstoffen und die Diffusionslänge der Ladungsträger können mit hoher Reproduzierbarkeit optimiert werden. Die maßgeschneiderte Einstellung der Oberflächeneigenschaften und Energetiken von einkristallinen Halbleitern sind somit wichtige und effektive Ansätze für die Verbesserung der Gesamteffizienz.

Die Kosten einkristalliner Substrate, insbesondere solcher mit seltenen Elementen wie InP, müssen bedacht und gegen die Aktivität abgewogen werden.^[9] Einkristalline, strukturell gut definierte Photoelektroden können ferner als exzellente Modelle für die Untersuchung der geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse in der photoelektrochemischen Wasserspaltung dienen. Si-Elektroden können in Form von dünnen Filmen oder solarzellfähigem, multikristallinem Si zu relativ geringen Kosten hergestellt werden, und aus der Photovoltaikindustrie stehen gut ausgereifte Herstellungsmethoden zur Verfügung.^[10]

Ein wichtiges Problem beim Einsatz von Halbleitern mit kleiner Bandlücke für die Wasserspaltung ist, dass diese Materialien bei Kontakt mit dem wässrigen Elektrolyten Photokorrosion oder Passivierung unterliegen. Als ein weiterer kritischer Faktor kommt die langsame Kinetik der Wasserspaltung an Halbleiteroberflächen hinzu. Um eine Photospannung höher als die Hälfte von 1.23 V zu erzielen, wie es für die Wasserspaltung in Tandemzellen erforderlich ist, müssen die Oberflächenenergetiken der Halbleiter optimiert werden. Schließlich ist eine sorgfältig kontrollierte Morphologie der Photoelektroden erwünscht, um eine mög-

lichst hohe Entspiegelung und Oberflächenhydrophilie zu erreichen.

Dieser Kurzaufsatz gibt einen Überblick über jüngste Forschungsergebnisse bei der Oberflächenmodifizierung einkristalliner Halbleiter mit kleinen Bandlücken für die solare Wasserspaltung. Wir beginnen mit Strategien zum Oberflächenschutz und stellen anschließend Kokatalysatoren für die HER und OER vor. Es folgt eine Diskussion von Homo- und Heteroübergängen zur Optimierung von Oberflächenenergetiken, bevor wir mit Methoden der Oberflächentexturierung schließen.

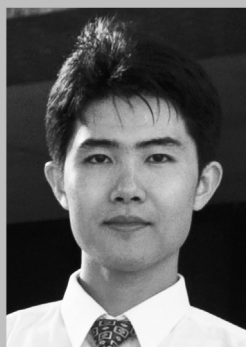
2. Oberflächenschutz

Ein grundsätzliches Problem vieler Halbleiter mit kleiner Bandlücke (Si, InP, GaAs usw.) ist das Auftreten von Photokorrosion oder Passivierung im wässrigen Elektrolyten. Dies gilt insbesondere für n-Halbleiter mit kleinen Bandlücken, da deren thermodynamisches Oxidationspotential über dem Redoxpotential des O₂/OH⁻-Redoxpaares liegt. Bei dieser Art von Halbleitern konkurriert die Selbstoxidation mit der Wasseroxidation, und es kommt zur Photokorrosion und der Bildung von isolierenden Oberflächenoxidschichten. Bei p-Halbleitern ist das Problem wenig gravierend, eine kathodische Oberflächenoxidation kann aber auch hier auftreten, vor allem in alkalischen Elektrolyten.^[11] Es wurde festgestellt, dass die Konzentration an gelöstem O₂ weniger als 15 ppb betragen muss, damit p-Si vor Oxidation geschützt ist – für praktische Anwendungen ist dies jedoch nicht machbar.^[12] Eine mögliche Lösung ist das Aufbringen einer Schutzschicht, die noch einen ausreichenden Grenzflächen-transfer von photogenerierten Ladungsträgern erlaubt.

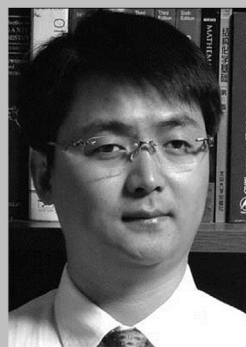
2.1. Oberflächenschutz von Photokathoden

2.1.1. Ultradünne tunnelfähige Schutzschichten für die HER

Oxid-Schutzschichten, die dünn genug sind, um Elektronentunneln zu ermöglichen, können auf Photokathoden und Photoanoden abgeschieden werden. Wird auf der Oxidschicht eine zusätzliche metallische Schicht aufgebracht, die als Oberflächenkatalysator oder Elektronenkollektor wirkt, spricht man von einer Metall-Isolator-Halbleiter(MIS)-Konfiguration.



Tuo Wang studierte Chemotechnik an der Tianjin University und promovierte bei Professor John G. Ekerdt an der University of Texas at Austin. Nach einem Postdoktorat begann er als Prozessingenieur bei Novellus Systems, Inc. (heute Lam Research Corp.) in Tualatin, Oregon. Seit August 2012 ist er Associate Professor für Chemotechnik an der Tianjin University. Seine Forschungen gelten der Herstellung von nanostrukturierten und einkristallinen Materialien für die Energieumwandlung und für Energiespeichersysteme.



Jinlong Gong studierte Chemotechnik an der Tianjin University und promovierte bei C. B. Mullins an der University of Texas at Austin. Nach einem Postdoktorat bei Professor George M. Whitesides an der Harvard University schloss er sich der Fakultät der Tianjin University an, wo er derzeit die Pei Yang-Professur innehat. 2007 verbrachte er ein Jahr als Gastwissenschaftler am Pacific Northwest National Laboratory. Seine Forschungen gelten der katalytischen Umwandlung nachhaltiger Energien, der Nutzbarmachung von Kohlendioxid und der Entwicklung nanostrukturierter Materialien.

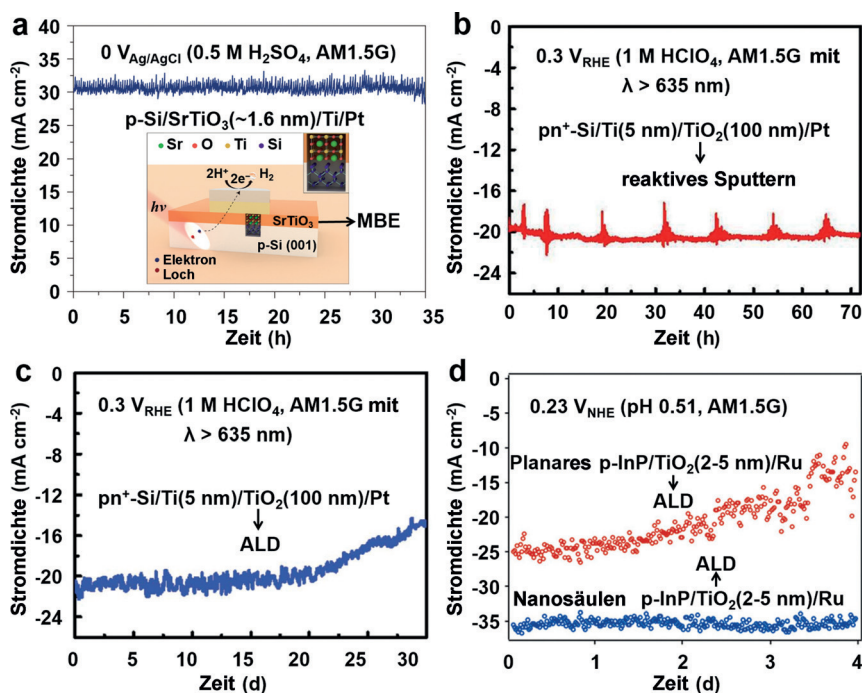


Abbildung 1. Photokathoden mit Schutzschichten unter HER-Bedingungen: a) p-Si mit SrTiO₃-Schutzschicht, erzeugt durch MBE (vier Elementarzellen, ca. 1.6 nm);^[14] b) pn⁺-Si mit TiO₂-Schutzschicht, erzeugt durch Sputtern (100 nm);^[15] c) pn⁺-Si mit TiO₂-Schutzschicht, erzeugt durch ALD (100 nm);^[16] d) p-InP mit TiO₂-Schutzschicht, erzeugt durch ALD (2–5 nm).^[20] Abdruck mit Genehmigung. Copyright 2014 Nature Publishing Group. Copyright 2013 American Chemical Society. Copyright 2014 The Royal Society of Chemistry. Copyright 2012 Wiley-VCH.

Esposito et al. untersuchten den Mechanismus der H₂-Entwicklung an p-Si-basierten diskontinuierlichen MIS-Photokathoden.^[13] Metallische Pt/Ti-Kollektoren (20/30 nm Dicke, 500 µm Durchmesser) wurden in Form von quadratischen Feldern mit 850 µm Zwischenabständen auf p-Si(100) mit einer 2 nm dicken SiO₂-Schutzschicht abgeschieden. An der SiO₂-Oberfläche wurde außerhalb des Pt/Ti-Kollektors die Entwicklung von H₂-Bläschen beobachtet, und ein Photostrom konnte erzeugt werden, wenn ein Laserstrahl (532 nm) von 25 µm Durchmesser in relativ großer Entfernung von der Kollektorkante positioniert wurde. Die photovoltaischen und katalytischen Eigenschaften der Zelle wurden mit elektrochemischen Rastertechniken untersucht. Es wurde gefunden, dass photogenerierte Elektronen von einer elektrolytinduzierten Inversionsschicht in unmittelbarer Nähe der Si/SiO₂-Grenzfläche über lange laterale Distanzen gesammelt werden und dass die H₂-Entwicklung an der SiO₂-Oberfläche durch Wasserstoff-Spillover unterstützt wird.

In einer neueren Studie untersuchten Ji et al. ebenfalls eine MIS-PEC-Photokathode mit einer korrosionsbeständigen SrTiO₃-Schicht auf p-Si(001) für die H₂-Entwicklung.^[14] Der vernachlässigbare Leitungsband-Offset zwischen SrTiO₃ und Si ermöglichte ein effizientes Elektronentunneln. Das durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellte SrTiO₃ war einkristallin, zeigte eine kleine Gitterfehlpassung (–1.7%) mit Si(001) und eine hochqualitative epitaxiale SrTiO₃-Si-Grenzfläche mit reduzierten Rekombinationszentren. Die Schutzschicht wurde mit 1 µm breiten quadratischen Feldern (2 µm Zwischenabstände) eines diskontinuierlichen metallischen Pt/Ti-Kokatalysators von 20/30 nm Dicke belegt. Die so hergestellte p-Si/SrTiO₃/Ti/Pt-MIS-Kathode wies ein

Leerlaufpotential von 450 mV und eine Sättigungsstromdichte von 35 mA cm⁻² auf, ohne feststellbaren Rückgang nach 35 h (Abbildung 1a) bei 0 V gegen Ag/AgCl (0.5 M H₂SO₄, AM1.5G). Die Existenz einer Inversionsschicht unterhalb der SrTiO₃-Schicht wurde durch Kapazitäts-Spannungsmessungen bestätigt, welche den von Esposito et al. vorgeschlagenen Elektronentransportmechanismus stützen.^[13] Ein optimiertes Pt/Ti-Muster mit 0.05 µm Durchmesser und 0.1 µm Zwischenabstand, das mittels Nanosphärenlithographie hergestellt wurde, führte zu einem hohen Wirkungsgrad von 4.9%.

2.1.2. Dickere passivierende TiO₂-Schichten für die HER

Auch dickere TiO₂-Schutzschichten können einen effizienten Elektronentransfer ermöglichen, anders als bei den in Abschnitt 2.1.2 diskutierten ultradünnen Schichten kann hier aber kein direkter Tunneleffekt formuliert werden. Chorkendorff und Mitarbeiter untersuchten den Elektronenleitungsmechanismus durch dickere TiO₂-Schichten.^[15] TiO₂ (100 nm Dicke) wurde auf eine 5 nm dünne Ti-Metallschicht gesputtert, welche die darunterliegende pn⁺-Si(100)-Photokathode schützte und eine H₂-Entwicklung über einen Zeitraum von 72 h ermöglichte. Interessanterweise zeigten die pn⁺-Si/Pt-, pn⁺-Si/Ti/Pt- und pn⁺-Si/Ti/TiO₂/Pt-Elektroden ein ähnliches Anfangspotential von 0.52 V gegen RHE (1 M HClO₄) sowie eine ähnliche Tafel-Steigung von 30 mV dec⁻¹ unter dem langwelligen Teil von AM1.5G-Strahlung (λ > 635 nm, dem möglichen Arbeitsspektrum der Kathodenkomponente einer Tandemzelle für die Wasserspaltung). Dies weist darauf hin, dass die 100 nm starke TiO₂-Schicht einen

vernachlässigbaren ohmschen Widerstand in der Elektrode induziert – das TiO_2 verhält sich also wie ein metallischer Leiter. Die Autoren erklärten dieses Verhalten mit dem Abgleich des TiO_2 -Leitungsbandes mit dem H^+/H_2 -Redoxpotential, was den aus dem Si stammenden Elektronen einen einfachen Transport durch die TiO_2 -Schicht ermöglicht. Nach optimierter Temperaturbehandlung zeigte die $\text{pn}^+\text{-Si}/\text{TiO}_2$ (5 nm)/ TiO_2 (100 nm)/Pt-Elektrode eine exzellente Photostromstabilität für die HER ohne signifikanten Verlust über 72 h bei 0.3 V gegen RHE (1 M HClO_4 , AM1.5G mit $\lambda > 635$ nm) (Abbildung 1b). Die Stabilität einer TiO_2 -geschützten $\text{pn}^+\text{-Si}$ -Photokathode kann durch Aufbringen einer 100 nm starken TiO_2 -Schicht durch Atomlagenabscheidung (ALD) weiter verbessert werden.^[16] ALD hat sich als sehr nützliche Abscheidungstechnik für dünne PEC-Elektroden bewährt.^[17] Das durch ALD erzeugte TiO_2 erwies sich als stabiler als gesputtertes TiO_2 , da ALD hohe Abscheidungstemperaturen und Ionenbeschuss (wie beim Sputterprozess) vermeidet. Mit optimierten Nachglühbedingungen (400 °C für 1 h) zeigte die mit ALD- TiO_2 geschützte $\text{pn}^+\text{-Si}$ (100)-Elektrode eine bemerkenswerte Stabilität über zwei Wochen (Abbildung 1c) mit einem stabilen Photostrom von 21 mA cm^{-2} bei 0.3 V gegen RHE (1 M HClO_4 , AM1.5G mit $\lambda > 635$ nm). Als eine kosteneffiziente Alternative wurde gefunden, dass eine aus Lösung abgeschiedene Stapelkonfiguration von 50 nm TiO_2 auf 50 nm F:SnO_2 ein mikrotexturiertes $\text{pn}^+\text{-Si}$ -Substrat schützte und in 1 M KOH die H_2 -Entwicklung für 24 h stabilisierte.^[18]

TiO_2 wurde auch als Schutzschicht für amorphe Si-Photokathoden verwendet. Javey und Mitarbeiter nutzten reaktives Sputtering, um 80 nm TiO_2 auf einer 8 nm dünnen gesputterten Ti-Schicht auf einer amorphen Si-PEC-Kathode mit katalytischer Ni-Mo-Schicht und p-i-n-Übergang abzulagern (Ni-Mo-Kokatalysator und p-i-n-Kontakt werden in den Abschnitten 3.1.3 bzw. 4.1 diskutiert).^[19] Die dünne Ti-Schicht wurde eingeführt, um eine Beschädigung des amorphen Si während des TiO_2 -Sputterprozesses zu verhindern. Die resultierende $\text{Si}/\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{Ni-Mo}$ -Elektrode zeigte einen stabilen Photostrom von 11 mA cm^{-2} bei 0 V gegen RHE (pH 4, AM1.5G), mit weniger als 5 % Rückgang über 12 h. Die amorphe Si-Photokathode ohne TiO_2 -Schutzschicht war nach 12 h um 10 % abgebaut.

Die gleiche Arbeitsgruppe untersuchte auch die antikorrosiven Eigenschaften von TiO_2 auf p-InP-Photokathoden.^[20] InP-Nanosäulen, hergestellt aus p-InP(100), wurden mit amorphem ALD- TiO_2 (2–5 nm) mit gesputtertem Ru-Kokatalysator (2 nm) geschützt. Die p-InP/ TiO_2 /Ru-Elektrode zeigte einen stabilen HER-Photostrom von 37 mA cm^{-2} über mehr als 4 h (Abbildung 1d, schwarze Kreise) bei 0.23 V gegen NHE in 1 M HClO_4 (pH 0.51, 0.26 V gegen RHE) unter AM1.5G-Bedingungen. Beim Stabilitätstest blieb die Morphologie der Elektrode laut Rasterelektronenmikroskopie (SEM) unverändert. Ein Rekordwirkungsgrad von 14 % wurde bei 0.5 V gegen NHE (pH 0.51, 0.53 V gegen RHE) unter AM1.5G-Bedingungen erhalten. Die Autoren erforschten außerdem die spezifische Rolle von ALD-erzeugtem TiO_2 als Schutzschicht für planare p-InP(100)-Substrate.^[21] Zusätzlich zu dem antikorrosiven Effekt konnte 10 nm stöchiometrisches TiO_2 (ohne Ti^{3+} -Spezies) das Anfangspo-

tential der Wasserreduktion auf der Anodenseite um 200 mV verschieben, ohne dabei die Sättigungsphotoströmdichte zu beeinträchtigen. Diese zusätzliche Photospannung wurde durch den zwischen InP und TiO_2 gebildeten Typ-II-Heteroübergang verursacht; dort resultierte der große Valenzband-Offset (1.9 eV) in einer großen Potentialbarriere für die Löcherleitung, und Elektronenlöcher wurden somit vom Kontakt abgestoßen. Da die Leitungsbänder von TiO_2 und InP gut abgeglichen waren, wurde ein entsprechender Elektronentransportmechanismus formuliert. Mit einer 2 nm dünnen Katalysatorschicht zeigte die planare p-InP/ TiO_2 /Pt-Photokathode ein akzeptables Anfangspotential für die HER von 800 mV gegen RHE (pH 0.3, AM1.5G). Damit ist es also möglich, in antikorrosiven Schichten hohe Photospannungen zu erzeugen, ohne vergrabene p-n-Übergänge einführen zu müssen.

2.2. Oberflächenschutz von Photoanoden

Unter den Bedingungen der Wasseroxidation unterliegen Halbleiter mit kleiner Bandlücke aus thermodynamischen Gründen der Selbstoxidation und bilden isolierende Oxide, die den Transfer der photogenerierten Ladungsträger blockieren. Die Photostromdichte von blankem n-Si war in stark alkalischen Lösungen praktisch null^[22] oder sank in neutralen Elektrolyten im zweiten Scan rasch auf null.^[23] Obwohl transparente leitfähige Oxide (TCOs) wie Indiumzinnoxid (ITO) oder fluordotiertes Zinnoxid (FTO) das Substrat unter neutralen oder milden pH-Bedingungen zu einem gewissen Grad gegen Korrosion schützen können,^[24] gelingt dies bei höheren pH-Werten nicht mehr.^[25] Ti-Filme können Si auch unter OER-Bedingungen oder vor oxidierenden Prozessen durch Kokatalysatoren schützen, die metallische Natur des Ti führt allerdings dazu, dass es mit dem Halbleiter um die Lichtabsorption konkurriert.^[11b] Robuste und transparente Schutzschichten werden daher benötigt, damit das n-Substrat unter extremen pH-Bedingungen funktionieren kann.

2.2.1. Ultradünne tunnelfähige Schutzschichten für die OER

Obwohl die oxidative Umgebung für Halbleiter mit kleiner Bandlücke zerstörerisch ist, insbesondere in alkalischen Lösungen, haben sich ultradünne Oxide als wirksame Schutzschichten für die Wasseroxidation unter kontinuierlichem Betrieb erwiesen. Chen et al. gelang der erfolgreiche Schutz der n-Si(100)-Photoanode in einem breiten pH-Bereich durch Verwendung einer MIS-Konfiguration mit einer durch ALD erzeugten TiO_2 -Schicht (2 nm) und einer durch Elektronenstrahlabscheidung hergestellten katalytischen Ir-Deckschicht (3 nm).^[26] Die n-Si/ TiO_2 /Ir-Anode erzeugte eine beachtliche Photospannung von 550 mV und zeigte in chronopotentiometrischen Tests stabile Potentiale (konstant 1 mA über einer 0.196 cm^2 großen Probenfläche) für mehr als 8 h unter AM1.5G-Bedingungen sowohl in 1 M Säure als auch in 1 M Base. Ohne die TiO_2 -Schutzschicht versagte die Anode binnen 0.5 h. Die Temperaturunabhängigkeit der $\text{p}^+\text{-Si}/\text{TiO}_2$ (2 nm)/Ir-Elektrode in Strom-Spannungs-Messungen deutet stark auf einen direkten Tunnelmechanismus für den La-

dungstransfer hin. Das Vorhandensein der metallischen Deckschicht war von entscheidender Bedeutung aufgrund ihrer Wirkung als Tunnelmediator für den Elektronentransport zwischen Substrat und Lösung.

Mit einem ähnlichen MIS-Konzept gelang Dai und Mitarbeitern der Schutz von n-Si(100) mit einem ultradünnen, durch Elektronenstrahlabscheidung erzeugten Ni-Film (2 nm), der partiell zu einem NiO_x -Kokatalysator oxidiert wurde.^[27] Die auf diese Weise hergestellte n-Si/ SiO_2 /Ni/ NiO_x -Elektrode wies eine Photospannung von ungefähr 300 mV auf. Mit einem dickeren Ni-Film von 5 nm, der als massive Nickelphase mit relativ niedriger Arbeitsfunktion (4.8–5.0 V)^[28] wirkt, sank die Photospannung des MIS-Aufbaus auf 200 mV. Die höhere effektive Arbeitsfunktion des ultradünnen Ni/ NiO_x (2 nm) führte zu einem höheren Eigenpotential am MIS-Übergang, einhergehend mit einem Anfangspotential für die Wasseroxidation von 1.07 V gegen RHE und einer Photostromdichte von 10.5 mA cm^{-2} bei 1.23 V gegen RHE (pH 14, Bestrahlung mit 2 Sun). Diese Ni-geschützte n-Si-Photoanode zeigte im chronopotentiometrischen Test (10 mA cm^{-2}) eine beeindruckend stabile OER-Aktivität über 80 h (Abbildung 2a) in einem gemischten Borat-Kaliumborat-Elektrolyten (pH 9.5).

2.2.2. Dickere TiO_2 -Schutzschichten mit Defektzuständen für die OER

Während Elektronen leicht in das Leitungsband von nicht-tunnelndem TiO_2 in p-Si-Photoanoden eintreten können, erzeugen dickere TiO_2 -Filme aufgrund des starken Valenzband-Offsets zwischen Si und TiO_2 (2.0 eV) eine Potentialbarriere für Elektronenlöcher. Es erscheint daher un-

wahrscheinlich, dass eine starke TiO_2 -Schicht als Schutzfilm für Photoanoden verwendet werden kann, ohne dass der für die Wasseroxidation nötige Löchertransport gravierend behindert würde. Dennoch demonstrierten Lewis und Mitarbeiter auf elegante Weise den erfolgreichen Schutz von einkristallinen Si-, GaAs- und GaP-Photoanoden durch ALD von amorphem TiO_2 (4 bis 143 nm), das elektronische Defektzustände enthielt und so die Löcherleitung fördern konnte.^[28] Die Existenz von Defektzuständen wurde durch die Röntgenphotoemissionsspektren bestätigt. Es wurde gefolgert, dass das TiO_2 die Löcher statt über das Valenzband über die Defektzustände transportiert. Diese Defektzustände fehlten in der obersten Schicht von frisch abgeschiedenem TiO_2 , vermutlich wegen Oxidation durch Luft oder Feuchtigkeit. Um in diesem Material Löchertransportwege zu erzeugen, wurde ein Ni-Kokatalysator durch Sputtern oder Elektronenstrahlverdampfung eingebracht, der in einer Zone bis 5 nm unter der Oberfläche eine enge Durchmischung mit dem TiO_2 einging. In einem anderen Fall wurde die oberste Schicht des TiO_2 physikalisch entfernt. Die np^+ -Si-Photoanoden mit 100 nm großen Ni-Inseln und einer 44 nm starke TiO_2 -Schutzschicht ermöglichten einen stabilen OER-Betrieb über 100 h (Abbildung 2b) bei Photostromdichten von über 30 mA cm^{-2} bei 0.93 V gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE) (1M KOH, 1.25 Sun, ca. 2 V gegen RHE) und einem faradayschen Wirkungsgrad von nahezu 1. Die Fluktuationen des Photostroms wurden durch die schwankende Beträchtungsdichte der Lampe verursacht. np^+ -GaAs- und n-GaP-Photoanoden mit TiO_2 -Schutzschicht (118 nm) wiesen Photospannungen von 0.81 und 0.59 V auf, mit Sättigungsphotostromdichten in der OER von 14.3 bzw. 3.4 mA cm^{-2} (1M KOH, AM1.5G).

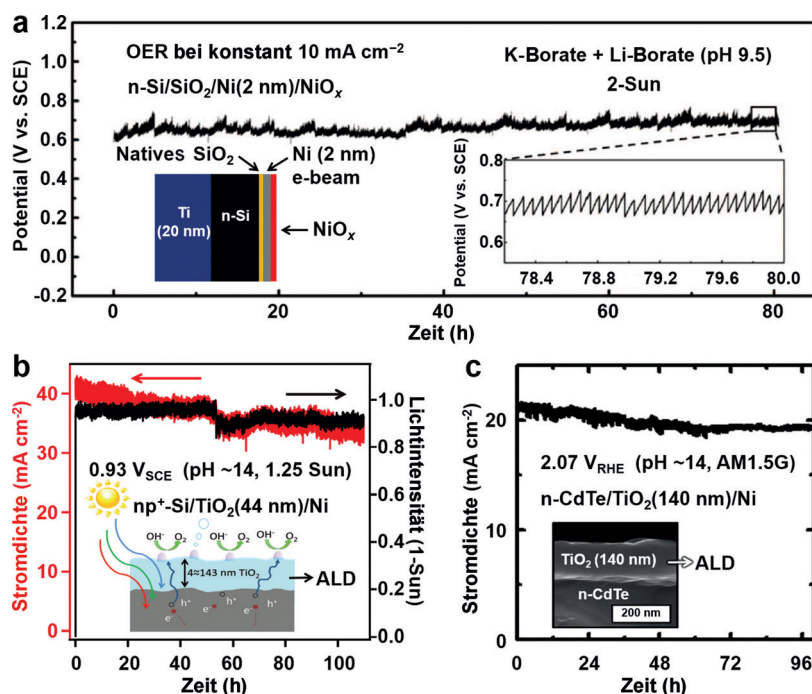


Abbildung 2. Photoanoden mit Schutzschichten unter OER-Bedingungen: a) n-Si mit ultradünner Ni-Schutzschicht (2 nm), erzeugt durch Elektronenstrahlabscheidung;^[27] b) np^+ -Si mit TiO_2 -Schutzschicht (44 nm), erzeugt durch ALD;^[28] c) n-CdTe mit TiO_2 -Schutzschicht (144 nm), erzeugt durch ALD.^[30] Abdruck mit Genehmigung. Copyright 2013 AAAS. Copyright 2014 AAAS. Copyright 2014 The Royal Society of Chemistry.

Das durch ALD erzeugte, elektronisch defektreiche TiO_2 kann auch als Schutzschicht für II-VI-Halbleiter wie CdTe verwendet werden. Mit einer direkten Bandlücke von 1.44 eV und einem großen Absorptionskoeffizienten von über 10^4 cm^{-1} eignet sich CdTe für Anwendungen in Dünnsolarzellen^[29] und ist ein aussichtsreiches Material für die photoelektrochemische solare Wasserspaltung. Wie die anderen Halbleiter mit kleiner Bandlücke unterliegt CdTe allerdings Photokorrosion. Eine amorphe, durch ALD erzeugte TiO_2 -Schicht (140 nm) bot wirksamen Schutz für einkristalline n-CdTe(111)-Photoanoden gegen Korrosion oder Passivierung unter OER-Bedingungen.^[30] Eine zusätzliche Ni-Schicht (2 nm) wurde durch Sputtern auf der TiO_2 -Schicht abgeschieden und in einen NiO_x -Kokatalysator umgewandelt. Die n-CdTe/ TiO_2 /Ni/ NiO_x -Photoanode wies eine Photospannung von 435 mV mit einer Sättigungsphotoströmdichte von 21 mA cm^{-2} auf (pH 14, AM1.5G). Die Elektrode zeigte außerdem einen stabilen OER-Photostrom von 20 mA cm^{-2} über mehr als 100 h im kontinuierlichen Betrieb (Abbildung 2c) bei 2.07 V gegen RHE (pH 14, AM1.5G). Ohne TiO_2 -Schicht sank der Photostrom der n-CdTe/Ni/ NiO_x -Elektrode unter den gleichen Testbedingungen binnen 4 h auf 60 % des Ausgangswertes.

TiO_2 wurde als ein wirksames Schutzschichtmaterial für korrosionsanfällige Substrate identifiziert. Je nach Schichtdicke und spezifischer Reaktion kommen dabei unterschiedliche Lochtransportmechanismen zu tragen: Unter Bedingungen der Wasseroxidation verläuft der Lochtransport bei dickeren Schichten über Defektzustände und bei dünnen Schichten über Tunnelprozesse,^[26] während unter Bedingungen der Wasserreduktion an starken TiO_2 -Schichten ein Elektronentransport durch Leitungsbandabgleich stattfindet.^[15]

2.3. Multifunktionelle Oberflächenschutzschichten

Oberflächenschutzschichten mit gleich mehreren Funktionen, die z. B. zusätzlich als Kokatalysator wirken, sind besonders vorteilhaft. MoS_2 ist ein aussichtsreicher Katalysator für die HER und außerdem ein wirksames Schutzschichtmaterial für pn^+ -Si(100)-Photokathoden. Eine entsprechende Photozelle erzeugt Photospannung über einen Zeitraum von 5 Tagen mit ungefähr 10 mA cm^{-2} bei 0 V gegen RHE (1M HClO_4 , AM1.5G mit $\lambda > 635 \text{ nm}$).^[31] Mit winkelaufgelöster Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde nachgewiesen, dass die MoS_2 -Schicht den Stabilitätstest unbeschädigt überstand. Das MoS_2 wurde durch thermische Sulfidierung von gesputtertem metallischem Mo erzeugt, wodurch eine inhärent niedrige Konzentration an aktiven Zentren resultierte. Eine höhere Aktivität wurde erhalten, wenn MoS_x ^[11b] durch Elektroabscheidung auf der MoS_2 -Schicht aufgebracht wurde. Die MoS_2 -Schicht widerstand den oxidativen Bedingungen der MoS_x -Elektroabscheidung, und die Elektrode konnte auf diese Weise für drei Stabilitätstests von je 24 h Dauer reaktiviert werden.

Durch Sol-Gel-Methoden hergestellte, rissfreie katalytische NiO_x -Filme (37.4 nm Dicke) wirkten als relativ gute Schutzschicht für n-Si(100) unter Wasseroxidationsbedin-

gungen. Bei insgesamt 4 h Betriebszeit über einen Zeitraum von drei Tagen (pH 7.2, AM1.5G) sank die Photoströmdichte von 6 auf 1 mA cm^{-2} bei 1.3 V gegen eine Pt-Gegenelektrode.^[32] Rissfreie katalytische NiRuO_x -Filme (ca. 20 nm), die durch simultanes Sputtern hergestellt wurden, wirkten ebenfalls als Schutzschicht für eine nanotexturierte n-Si(100)-Photoanode.^[23] Bei 1.65 V gegen RHE (pH 7.2, AM1.5G) sank die Photoströmdichte während 1.5 h von 7 auf 5.95 mA cm^{-2} nach 500 Zyklen mit gepulster externer Vorspannung, was auf eine relativ stabile Photoelektrode hinweist. Dünneres, durch ALD erzeugtes CoO_x (4–5 nm) war ebenfalls in der Lage, n-Si(100) unter OER-Bedingungen zu schützen. Die amorphe Natur des CoO_x -Films erwies sich als entscheidend für die antikorrosiven Eigenschaften.^[33] Nach Abscheidung auf nanotexturiertem np^+ -Si konnte das amorphe CoO_x , das nur geringste Korngrenzen aufwies, das Substrat gegen den Angriff der alkalischen Lösung schützen. Die nanotexturierte np^+ -Si/ CoO_x -Elektrode erzeugte ein stabiles Potential von 1.2 V gegen RHE bei konstant 10 mA cm^{-2} bzw. eine recht stabile Photoströmdichte von etwa 2 mA cm^{-2} über 24 h unter einer konstanten Vorspannung von 1.1 V gegen RHE (pH 13.6, AM1.5G).

In einer jüngsten Studie erzeugten Lewis und Mitarbeiter eine multifunktionelle NiO_x -Schutzschicht (70 nm) auf einem n-InP(001)-Substrat mittels reaktivem RF-Sputtering.^[34] Die np^+ -InP/ NiO_x -Photoanode hatte ein Anfangspotential von 0.86 V gegen RHE und eine Photoströmdichte von 17.5 mA cm^{-2} bei 1.23 V gegen RHE (1M KOH, AM1.5G). Im chronoamperometrischen Test bei konstant 1.73 V gegen RHE (1M KOH, AM1.5G) sank der Photostrom der np^+ -InP/ NiO_x -Elektrode um 20 % in den ersten 2 Stunden und blieb dann für weitere 46 h konstant bei etwa 20 mA cm^{-2} . Die faradaysche Ausbeute von nahezu 100 % verweist auf einen exzellenten Korrosionsschutz der gesputterten NiO_x -Filme. Die NiO_x -Schicht fungierte außerdem als katalytische Schicht mit hoher Transparenz (optische Bandlücke 3.74 eV) und hoher Entspiegelung.

3. Kokatalysatoren

Einer der Engpässe bei der solaren Wasserspaltung ist die langsame Kinetik der Halbleiteroberflächen, die dazu führt, dass HER- und OER-Betrieb hohe Überpotentiale benötigen. Dies wiederum bedingt einen beträchtlichen Energieverlust für die Elektronentransferprozesse an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche. Kokatalysatoren auf der Halbleiteroberfläche können die Aktivierungsenergie oder das Überpotential der HER und OER senken.^[35] Pt gilt als der wirksamste Kokatalysator für die HER, für die OER zeigen IrO_2 und RuO_2 exzellente Eigenschaften.^[36] Die hohen Kosten dieser Edelmetallkatalysatoren verhindern jedoch ihre Anwendung in größerem Maßstab. Die gezielte Entwicklung von unedlen und dennoch effizienten Kokatalysatoren für die Wasserspaltung ist daher von großer Bedeutung.^[37]

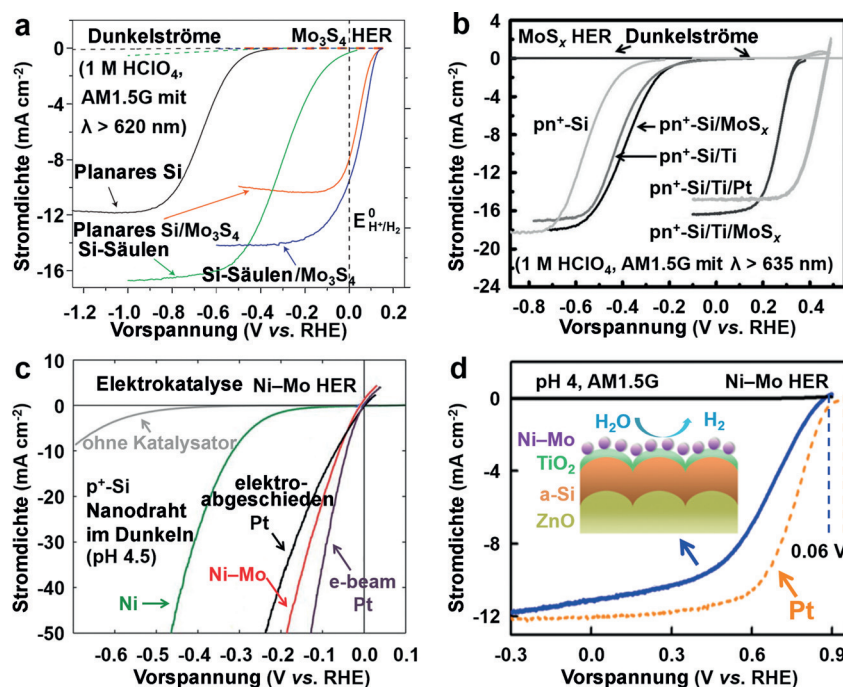


Abbildung 3. Katalytische Wirkung in der HER von a) Mo₃S₄^[12] und b) MoS_x^[11b] mit Si-Photokathoden unter AM1.5G-Bedingungen. c) Elektrokatalytische Wirkung in der HER der Ni-Mo-Legierung auf p⁺-Si im Dunkeln.^[41] d) Katalytische Wirkung in der HER der Ni-Mo-Legierung auf amorphem Si unter AM1.5G-Bedingungen.^[19] Abdruck mit Genehmigung. Copyright 2011 Nature Publishing Group. Copyright 2012 Wiley-VCH. Copyright 2011 The Royal Society of Chemistry. Copyright 2013 American Chemical Society.

3.1. Kokatalysatoren für die HER

Obwohl die HER als die vergleichsweise einfachere Reaktion gilt, ist die Kinetik der H₂-Entwicklung an p-Halbleitern mit kleiner Bandlücke zu träge, um mit der Rekombination der e⁻-h⁺-Paare konkurrieren zu können.^[38] Ein wirksamer Ansatz zur Lösung dieses Problems ist die Beladung mit Kokatalysatoren.

3.1.1. Platinmetalle

Metalle der Pt-Gruppe gelten als die besten HER-Katalysatoren, sind jedoch teuer. Sie werden als Standardkatalysatoren für Experimente zur Identifizierung und Optimierung aktivitätsbestimmender Faktoren herangezogen, z. B. zur Ermittlung der Wirksamkeit antikorrosiver Schutzschichten (Pt,^[15,16] Ir^[18] und Ru^[20]) oder zur Erhöhung der Photospannung (Pt^[11a]). Die hohe Arbeitsfunktion von Pt (5.7 eV) sollte bei der Kontaktierung mit p-Halbleitern dabei nicht außer Acht gelassen werden (siehe Diskussion in Abschnitt 4.3).^[13]

3.1.2. MoS_x

Dichtefunktionalrechnungen (DFT) haben ergeben, dass die Mo-Kanten von dreieckförmigen MoS₂-Nanoplättchen eine hohe elektrochemische Aktivität in der HER aufweisen.^[39] Diese oberflächenaktiven Zentren wurden mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) quantitativ identifiziert, und die katalytische Aktivität von MoS₂ wurde durch elektrochemische Messungen bestätigt.^[40] Aufbauend auf diesen Ergebnissen zeigten Chorkendorff und Mitarbeiter, dass

Mo₃S₄ unter AM1.5G-Bedingungen mit $\lambda > 620$ nm als effizienter HER-Katalysator für die p-Si(100)-Photokathode in stark saurem wässrigem Elektrolyt (1 M HClO₄) wirkt.^[12] Nach Abscheidung von Mo₃S₄-Clustern mittels Drop-Casting verschob sich das Anfangspotential einer planaren p-Si-Elektrode von -0.4 V nach +0.15 V gegen RHE (Abbildung 3a), entsprechend einer Stromdichte der Wasserstoffentwicklung von 8 mA cm⁻² bei 0 V gegen RHE. Durch Bildung einer säulenförmigen Struktur mit 2 nmol Mo₃S₄ konnte die Photostromdichte weiter auf 9 mA cm⁻² bei 0 V gegen RHE verbessert werden. Amorphes MoS_x mit hoher Oberfläche kann ebenfalls auf pn⁺-Si(100) abgeschieden werden.^[11b] Um pn⁺-Si gegen die oxidativen Bedingungen bei der MoS_x-Elektroabscheidung zu schützen, wurde zuerst eine 9 nm dünne Ti-Schutzschicht aufgesputtert, die außerdem das Si(100)-Substrat gegen Passivierung durch gelöstes O₂ schützte. Nach Abscheidung von MoS_x zeigte die pn⁺-Si/Ti/MoS_x-Elektrode eine beträchtliche Verschiebung des Anfangspotentials der HER (bei 1 mA cm⁻²) nach 0.33 V gegen RHE, verglichen mit -0.22 V der pn⁺-Si/Ti-Elektrode (Abbildung 3b). Diese katalytische Wirkung ist mit der von Pt vergleichbar (0.47 V gegen RHE für pn⁺-Si/Ti/Pt), allerdings blockiert MoS_x in geringerem Maße die Lichtabsorption und erzeugt eine Photostromdichte von 16.2 mA cm⁻² bei 0 V gegen RHE (1 M HClO₄, AM1.5G mit $\lambda > 635$ nm), die höher ist als die der Pt-modifizierten Elektrode (14.8 mA cm⁻² bei 0 V gegen RHE).

Eine verbesserte photokatalytische Leistung in der HER resultierte auch, wenn MoS_x-Nanopartikel durch einen photochemischen Reduktionsprozess auf p-InP(111) erzeugt wurden.^[5] Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) er-

gab, dass das photochemisch abgeschiedene MoS_x amorph war. Mittels XPS wurde die Zusammensetzung MoS_3 ermittelt. Wenn MoS_3 auf einer planaren einkristallinen p-InP-Elektrode abgeschieden wurde, stieg die Leerlaufspannung von 0.20 auf 0.55 V gegen RHE (1M HClO_4 , AM1.5G). Der maximale Wirkungsgrad stieg ebenfalls von 0.3 auf 3.9%, hauptsächlich verursacht durch den katalytischen Effekt des MoS_3 . Photolumineszenzmessungen belegten außerdem die oberflächenpassivierende Wirkung des MoS_3 . Bei einkristallinem p-InP, dessen Oberfläche zu 3 % mit InP-Nanodrähten bedeckt war, erhöhte sich nach Abscheidung von MoS_3 -Nanopartikeln der maximale Wirkungsgrad von 1.2 auf 6.4 %, was einer der höchsten Werte für die photoelektrochemische Wasserreduktion mit nanodrahtbasierten Photokathoden ist. Bei 0 V gegen RHE (1M HClO_4 , AM1.5G) war die MoS_3 -modifizierte p-InP-Nanodraht-Elektrode relativ stabil; nach 1 h betrug der Photostrom noch 93 % seines Ausgangswertes.

3.1.3. Ni-Mo-Legierung

HER-Katalysatoren aus einer Ni-Mo-Legierung wurden von Lewis und Mitarbeitern als kostengünstige Alternative zu Edelmetallkatalysatoren erforscht. Die Ni-Mo-Nanopartikel wurden aus einer Lösung von Ni^{II} -Sulfamat und Na_2MoO_4 bei pH 4.5 auf p^+ - und $\text{p-Si}^{[41]}$ sowie planarem und mikrodrahtbedecktem pn^+ - $\text{Si}^{[42]}$ mittels Elektroabscheidung erzeugt. Die Oxidation der Si-Oberfläche unter alkalischen Bedingungen wurde durch die Verwendung einer sauren Ni^{II} -Sulfamatlösung vermieden. Im Fall der planaren und mikrodrahtbedeckten p^+ -Si-Elektroden ergab die Ni-Mo-Legierung unter Dunkelbedingungen eine beträchtlich höhere elektrokatalytische Aktivität als nur Ni-Nanopartikel, hauptsächlich aufgrund der größeren Oberfläche. Die elektrokatalytische Aktivität der Ni-Mo-Nanopartikel war vergleichbar mit den Werten eines durch Elektronenstrahlbeschuss erzeugten Pt-Films (1 nm) und höher als die Aktivität von durch Elektroabscheidung erzeugten Pt-Nanopartikeln auf p^+ -Si-Mikrodrahtsubstrat (Abbildung 3c). Trotz der beträchtlichen katalytischen Aktivität der Ni-Mo-Legierung im Dunkeln wurde für die p-Si/Ni-Mo-Elektrode unter AM1.5G-Bedingungen (pH 4.5) keine nennenswerte Verbesserung des Anfangspotentials der HER beobachtet. Als Ursache hierfür wurde der an der p-Si/Ni-Mo-Grenzfläche auftretende „Pinch-off“-Effekt genannt, der zu einer verringerten Photospannung führt (siehe Diskussion in Abschnitt 4.3).^[41] Im Fall des pn^+ -Si, das die Photospannung aus dem vergrabenen pn^+ -Übergang erzeugt, lieferte die mikrodrahtkontaktierte pn^+ -Si/Ni-Mo-Photokathode einen Wirkungsgrad von 1.9 % unter AM1.5G-Bedingungen (pH 4.5).^[42] Javey und Mitarbeiter beschrieben ferner die Elektroabscheidung dieses Ni-Mo-Katalysators auf TiO_2 -geschützten amorphen p-i-n-Si-Photokathoden.^[19] Die Ni-Mo-beschichtete amorphe Si-Elektrode wies unter AM1.5G-Bedingungen ein Anfangspotential von 0.87 V gegen RHE auf (pH 4), nur 0.06 V negativer als das Potential einer Referenzelektrode mit 2 nm dünnem Pt-Katalysatorfilm (Abbildung 3d).

3.2. Kokatalysatoren für die OER

Die OER ist der erste Schritt der Wasserspaltung und eine endotherme Reaktion. Sie benötigt vier Elektronen zur Oxidation zweier Wassermoleküle, die zur Abspaltung von vier Protonen und der Bildung einer O-O-Doppelbindung führt. Die vier Protonen und vier Elektronen, die aus der OER freigesetzt werden, können anschließend in der HER-Halbreaktion zwei Wasserstoffmoleküle bilden.^[43] Die Aktivierungsenergie der Wasseroxidation bildet den dominanten Beitrag zur Gesamtreaktion der Wasserspaltung.^[44] Der Großteil der von der Photoanode erzeugten Photospannung wird verwendet, um die träge Kinetik der O_2 -Entwicklung gekoppelt mit einer raschen Ladungsrekombination zu überwinden. Man kann deshalb davon ausgehen, dass effiziente Kokatalysatoren für die Wasseroxidation den Wirkungsgrad der Wasserspaltung erheblich steigern.

3.2.1. Edelmetalle

Ein Ir/ IrO_x -Stapel als OER-Katalysator wurde durch Sputtern auf eine np^+ -Si-Photoanode in saurem Medium (1M H_2SO_4) hergestellt. Nach thermischer Behandlung bei 648 K zeigte die np^+ -Si/Ir/ IrO_x -Elektrode eine Photostromdichte von 10 mA cm^{-2} bei 1.23 V gegen RHE unter AM1.5G mit $\lambda > 635 \text{ nm}$. Ohne Anwendung einer weiteren antikorrosiven Schicht schützte diese 2 nm dünne katalytische Ir/ IrO_x -Schicht das Si-Substrat bei 1.23 V (gegen RHE) über 18 h gegen Korrosion.^[45] Die hohe Aktivität des IrO_x ist nicht unerwartet, allerdings ist die Verwendung preiswerter Materialien oder zumindest die Verringerung des Edelmetallgehalts ein wichtiges Forschungsziel.

Ein katalytischer NiRu O_x -Film wurde durch RF-Sputtern von NiO- und Ru-Targets auf eine n-Si(100)-Photoanode synthetisiert.^[23] Durch den Einbau von Ru O_x veränderte sich das $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ -Verhältnis von 0.86 nach 0.35 (XPS-Analyse), was anzeigt, dass der NiRu O_x -Film eine hohe Ni^{III} -Konzentration aufweist. Nach Abscheiden dieses NiRu O_x -Films auf FTO sank das Überpotential für die OER-Dunkelreaktion bei 10 mA cm^{-2} von 1829 mV (blankes FTO) auf 797 mV gegen RHE (pH 7.2); dies ist ein besserer Wert als für den reinen Ni O_x -Film, der ein Überpotential von 1043 mV benötigte, um die gleiche Stromdichte zu erreichen. Für die n-Si/NiRu O_x -Photoanode unter AM1.5G-Bedingungen wurde ein Anfangspotential von 1.08 V gegen RHE (pH 7.2) beobachtet, mit einer Photostromdichte von 0.94 mA cm^{-2} bei 1.23 V gegen RHE. Diese Aktivität ist vergleichbar mit der einer mit metallischem Ru überzogenen n-Si(100)-Photoanode (n-Si/Ru) mit ähnlicher Ru-Beladung.

3.2.2. Cobaltphosphat (Co-P_i)

Nocera und Mitarbeiter untersuchten die In-situ-Bildung eines Co-basierten OER-Kokatalysators auf leitfähigen Elektroden durch die Elektroabscheidung von Co^{2+} -Ionen in wässrigen Phosphatlösungen bei pH 7. Der erhaltene katalytische Co-P_i-Film war amorph mit einem Co/Phosphat-Verhältnis von ungefähr 2:1.^[46] Katalytische Co-P_i-Filme können auch direkt aus 800 nm starken Cobaltmetallfilmen auf

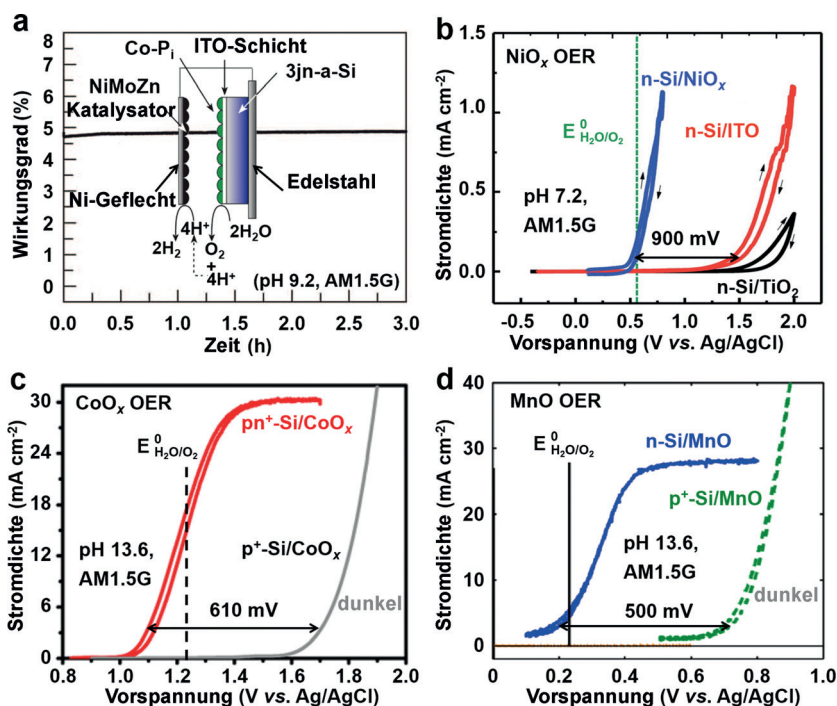


Abbildung 4. a) Solare Wasserspaltung mit Co-Pi als OER-Kokatalysator mit einem Wirkungsgrad von 4.7%.^[24b] Katalytische Wirkung in der OER von b) NiO_x,^[32] c) CoO_x^[33] und d) MnO₂^[22] auf Si-Photoanoden. Abdruck mit Genehmigung. Copyright 2011 AAAS. Copyright 2012 The Royal Society of Chemistry. Copyright 2014 American Chemical Society. Copyright 2013 American Chemical Society.

nichtleitfähigen Si-Substraten in Phosphatlösungen bei pH 7 hergestellt werden. Das metallische Cobalt wird dabei teilweise in Co-Pi umgewandelt, während übriges Cobaltmetall als Schutzschicht wirkt.^[47]

Über die lösungs-basierte Methode mit Kaliumphosphat und Co²⁺ wurde ein Co-Pi-Film auf np⁺-Si abgeschieden, mit einer leitfähigen ITO-Schicht zwischen dem Co-Pi und Si als Schutzschicht. Die Elektrode zeigte ein Anfangspotential von 0.7 V gegen NHE bei pH 7 (1.1 V gegen RHE) unter AM1.5G-Bedingungen und erzeugte eine Photospannung von 0.52 V.^[24a] In einer ITO-beschichteten Si-Solarzelle mit Dreifachübergang (3jn-a-Si) bewirkte die katalytische Co-Pi-Schicht ein negatives Anfangspotential für die Wasseroxidation von -0.37 V gegen RHE (1M Kaliumborat, pH 9.2, AM1.5G). Mit NiMoZn auf einem Ni-Netz als Gegenelektrode gelang damit die spontane Wasserspaltung mit einem Gesamtwirkungsgrad von 4.7% (Abbildung 4a).^[24b]

3.2.3. 3d-Metalloxide (Ni, Co, Fe, Mn)

3d-Übergangsmetalloxide (Ni, Co, Fe, Mn) sind vielversprechende Kandidaten für preisgünstige OER-Kokatalysatoren. Zum Beispiel wies ein amorphes Fe_(100-y-z)Co_yNi_zO_x-Komposit, das durch eine photochemische Abscheidungs-methode hergestellt wurde, eine vergleichbare Aktivität wie Edelmetallkatalysatoren auf.^[48] Wang und Mitarbeiter beschrieben einen kosteneffektiven Sol-Gel-Prozess mit anschließendem Drop-Casting zur Synthese von rissfreien NiO_x-Filmen (37.4 nm) auf n-Si(100).^[32] Bei Temperaturbehandlung bei 400 °C, die zur Verbesserung der Kristallinität vorgenommen wurde, erhöhte sich der Sauerstoffgehalt des Sol-

Gel-NiO_x-Films, und Ni²⁺ wurde zur vorherrschenden Nickelspezies. Obwohl die Zahl der Ni³⁺-Zentren, welche die OER-katalytischen Zentren darstellen, beim Temperprozess sank, zeigte der NiO_x-Film dennoch eine merkliche katalytische Wirkung in der Wasseroxidation, da das Anfangspotential (bei 0.1 mA cm⁻²) des n-Si/ITO/NiO_x unter AM1.5G-Bedingungen bei pH 7.2 eine beträchtliche kathodische Verschiebung (ca. 900 mV) im Vergleich zur n-Si/ITO-Elektrode aufwies (Abbildung 4b), resultierend in einem Gesamtwirkungsgrad von 1.34%. In einer weiteren Studie wurde ein poröser NiO_x-OER-Katalysator durch die Zugabe eines nichtionischen Tensids zur Eduktphase hergestellt, und man erhielt kompakte NiO_x-Nanopartikel mit großer Oberfläche.^[25]

Sharp und Mitarbeiter beschrieben die Herstellung von katalytischen CoO_x-Filmen aus [Co(Cp)₂] und einem O₂-Plasma durch plasmaverstärkte ALD auf nanotexturiertem np⁺-Si.^[33] Die np⁺-Si/CoO_x-Elektrode zeigte eine Photostromdichte von 17 mA cm⁻² bei 1.23 V gegen RHE (pH 13.6, AM1.5G) (Abbildung 4c). XPS- und Röntgen-Nahkantenabsorptionsspektroskopie (XANES) ergaben eine Zusammensetzung der CoO_x-Filme als Co₃O₄ mit einer zusätzlichen Co^{II}-Schicht zwischen Film und Substrat. Die Bildung von CoO(OH)-Oberflächenspezies wurde im Verlauf der Wasseroxidation beobachtet.

Jacobson und Mitarbeiter erzeugten Ti-dotierte α-Fe₂O₃-(Ti:Fe₂O₃)-Filme als katalytische Schicht auf n-Si(100).^[49] Durch den ultradünnen Fe₂O₃-Film (< 10 nm) blieb die Raumladungszone überwiegend im Silicium lokalisiert, das dadurch ohne Störung durch die Ti:Fe₂O₃-Katalysatorschicht seine Bandverbiegung am Halbleiter/Elektrolyt-Übergang

beibehält. Die planare n-Si-Photoanode mit optimierter $\text{Ti:Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysatorfilmdicke und Rückkontakt zeigte ein Anfangspotential von 1.05 V gegen RHE und erreichte eine Photostromdichte von 12 mA cm^{-2} bei 1.23 V gegen RHE (pH 13.8, AM1.5G).

Ein dünner MnO-Film (10 nm) wurde durch ALD auf n-Si(100) abgeschieden. Während blankes n-Si einen vernachlässigbaren Photostrom aufwies, erzeugte n-Si/MnO eine OER-Photostromdichte von 4.5 mA cm^{-2} bei 1.23 V gegen RHE und einen Sättigungswert von 28 mA cm^{-2} (1M KOH, AM1.5G) (Abbildung 4d). Verglichen mit $\text{p}^+\text{-Si/MnO}$ im Dunkeln erzeugte die n-Si/MnO-Elektrode eine hohe OER-Photospannung von ungefähr 500 mV aufgrund der katalytischen Wirkung des MnO.^[22]

4. Oberflächen- und Grenzflächenenergetiken

4.1. Vergrabene Übergänge für höhere Photospannungen und flexible Bauelemente

Eine Einschränkung von Halbleiterphotoelektroden mit kleiner Bandlücke ist die relativ niedrige Photospannung verglichen mit anderen Halbleitern wie TiO_2 . Ursache sind die intrinsisch kleine Bandlücke und die ungünstigen Bandenlagen. Lewis und Mitarbeiter erforschten das HER-Verhalten von Pt-dekorierten (100)-orientierten p-Si-Elektroden (Abbildung 5a) und solchen mit Pt-Mikrodrahtfilm.^[11a] Trotz des hoch aktiven Pt-Elektrokatalysators wiesen beide p-Si/Pt-

Elektroden eine niedrige Aktivität auf. Der hauptsächliche Grund ist, dass am p-Si/Elektrolyt-Übergang nur eine kleine Photospannung erzeugt wird, da die Valenzbandkantenenergie von Si bezüglich des H^+/H_2 -Redoxpotentials nicht positiv genug ist (Abbildung 5c). Die Beobachtung ist im Einklang mit früheren Studien.^[38] Außerdem ist der p-Si/Pt-Schottky-Kontakt wegen der kleinen Differenz zwischen den Arbeitsfunktionen von p-Si und Pt nicht in der Lage, ein signifikantes Eigenpotential zu erzeugen (Einzelheiten siehe Abschnitt 4.3).^[13,14]

Um eine höhere Photospannung zu erhalten, wurde mithilfe der thermischen Diffusionsmethode eine n^+ -Emitterschicht eingeführt, um einen vergrabenen pn^+ -Übergang (wie in photovoltaischen Solarzellen) zu erzeugen.^[11a] Durch die Bildung des vergrabenen pn^+ -Übergangs wird die Erzeugung von Photospannung von der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche entkoppelt (Abbildung 5d). Damit wird der Schottky-Kontakt an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche nicht länger benötigt, und der an der Oberfläche abgeschiedene Kokatalysator kann nun unabhängig optimiert werden. Darüber hinaus müssen die Kantenlagen des Leitungs- und Valenzbandes nicht mehr negativer oder positiver sein als die thermodynamischen HER- bzw. OER-Redoxpotentiale, solange die photovoltaische Zelle ausreichend elektrochemisches Potential für die Wasserspaltung bereitstellt.^[24c]

An der pn^+ -Si/Elektrolyt-Grenzfläche existiert eine flache Bandverbiegung (in Abbildung 5d nicht gezeigt), die aber aufgrund des hohen Dotierungsgrades in der n^+ -Schicht nur einige Nanometer weit reicht, sodass die Minoritätsla-

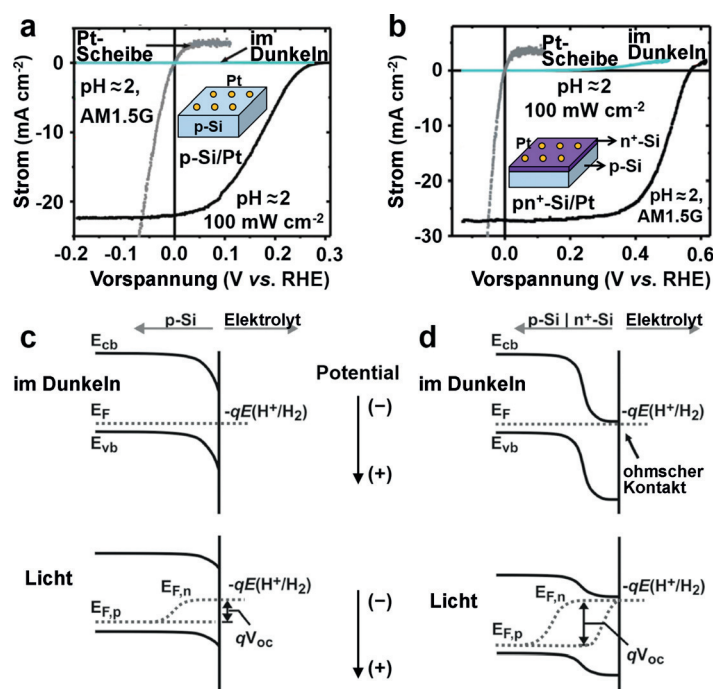


Abbildung 5. Erhöhung der Photospannung durch Bildung vergrabener p-n-Übergänge. Photostromdichte als Funktion des Potentials für a) planare p-Si/Pt- und b) planare pn^+ -Si/Pt-Photokathoden; die obenliegende n^+ -Emitterschicht induziert eine höhere Photospannung (0.55 V gegenüber 0.3 V). Bänderdiagramme von c) p-Si und d) pn^+ -Si-Photokathoden im Dunkeln und bei Lichteinfall im Kontakt mit dem H^+/H_2 -Redoxpaar in Lösung. Die Photospannung (V_{oc}) von pn^+ -Si ist höher aufgrund der größeren Bandverbiegung am p/ n^+ -Übergang im Vergleich zum p-Si/Elektrolyt-Übergang.^[11a] Die ultradünne Bandverbiegung an der n^+ -Si/Elektrolyt-Grenzfläche ist zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Abdruck mit Genehmigung. Copyright 2011 American Chemical Society.

Träger (Löcher im Fall von Photokathoden) leicht durchtunneln können. Das ist der Grund, weshalb für p-Substrate eine flache und stark dotierte n^+ -Schicht bevorzugt wird.

Die erhaltene planare pn^+ -Si/Pt-Elektrode (Abbildung 5b) sowie die mikrodrahtmodifizierte Elektrode (Daten nicht gezeigt) zeigten beide stabile und reproduzierbare Photospannungen von 0.55 V, mit Wirkungsgraden von 9.6 bzw. 5.8 % (pH 2, AM1.5G). Dies sind mit die höchsten Werte für Si-basierte Photokathoden. Eine texturierte kommerzielle pn^+ -Si-Photokathode mit antikorrosiver $F:SnO_2/TiO_2$ -Schicht und einem Ir-Kokatalysator (2 nm Dicke) erreichte einen Wirkungsgrad von 10.9 % (1M KOH, AM1.5G).^[18] Ähnliche planare^[11b] und mikrodrahtmodifizierte^[42] p-Si-Elektroden mit n^+ -Emitterschichten wurden auch zur Herstellung von hochleistungsfähigen Photokathoden mit MoS_x - und Ni-Mo-Kokatalysatoren beladen.

Durch die Bildung von vergrabenen homogenen p-n-Übergängen wird es n-Substraten ermöglicht, erhöhte Photospannungen für die Wasseroxidation zu erzeugen. Ein np^+ -Si-Substrat wurde durch Diffusions- oder Ionenimplantationsmethoden hergestellt.^[24a,25,33] Eine dotierte p^+ -Si(100)-Elektrode mit MnO -Kokatalysator zeigte ein Anfangspotential für die OER unter Dunkelbedingungen von 0.6 V gegen Ag/AgCl (Abbildung 4d) bzw. 1.6 V gegen RHE bei pH 13.6. Die Werte sind sehr ähnlich wie für p^+ -Si(100) mit CoO_x -Kokatalysator unter gleichen Testbedingungen (Abbildung 4c), was auf eine ähnliche Aktivität der beiden Kokatalysatoren hinweist. Unter AM1.5G-Bedingungen erzeugte die np^+ -Si(100)/ CoO_x -Elektrode eine Photospannung von 610 mV,^[33] während die n-Si(100)/ MnO -Photoanode nur ungefähr 500 mV lieferte.^[22] Die Ursache hierfür liegt im Unterschied zwischen dem metallurgischen np^+ -Übergang und dem n-Si/Elektrolyt-Übergang begründet.

Vergrabene p-n-Übergänge in Si-Substraten können außer durch Dotierung oder Ionenimplantation auch durch Bottom-up-Techniken wie Dünnschichtabscheidung hergestellt werden. Eine p^+ -dotierte Emitterschicht (100 nm) wurde mittels Molekularstrahlepitaxie auf einkristallinen n-InP-(001)-Substraten abgeschieden, und die np^+ -InP-Anode erzeugte eine Photospannung von 700 mV in der Wasseroxidation.^[34] Javey und Mitarbeiter demonstrierten die Herstellung von amorphem Si mit vergrabener p-i-n-Übergang durch plasmaverstärkte CVD (PECVD).^[19] In Anwesenheit einer TiO_2 -Schutzschicht und einer Pt-Katalysatorschicht erzeugte die p-i-n-Kathode ein außergewöhnlich positives Anfangspotential für die HER von 0.93 V gegen RHE, mit einem Sättigungsphotostrom von 11.6 mA cm^{-2} und erreichte einen Wirkungsgrad von 6 % für die Wasserreduktion (pH 4, AM1.5G). Bemerkenswerterweise zeigte die p-i-n-Kathode ein scharfes Einsetzen des Photostroms und erreichte hohe Werte von 6.1 und 9.4 mA cm^{-2} bei hohen positiven Vorspannungen von 0.8 bzw. 0.7 V gegen RHE, was ein entscheidendes Merkmal zum Erreichen eines hohen Wirkungsgrades in einer seriellen Tandem-PEC ist.^[2] In einer jüngsten Arbeit erzeugten Wang und Mitarbeiter einen Si-basierten Heteroübergang mit einkristallinem n-Si(001) zwischen amorphen p-Si- (6 nm) und n^+ -Si-Schichten (10 nm).^[50] Als Schutzschicht gegen den Elektrolyten wurden ITO-

Schichten auf der Sandwich-artigen Struktur abgeschieden. Mit einer hohen Leerlaufspannung von 670 mV kann diese Elektrode als Photoanode und -kathode zugleich agieren. Ausgerüstet mit einer NiO_x -Kokatalysatorschicht zeigte die Photoanode eine OER-Photostromdichte von 10 mA cm^{-2} bei 1.06 V gegen RHE und einen Wirkungsgrad von 1.5 % (1M NaOH, AM1.5G). Nach Beladung mit Pt als HER-Kokatalysator erreichte die Photokathode einen Wirkungsgrad von 13.26 % – ein Rekordwert für die Wasserreduktion mit Si-basierten Elektroden (1M H_2SO_4 , AM1.5G). Diese Beispiele demonstrieren eindeutig, wie vergrabene Übergänge die Effizienz der photoelektrochemischen Wasserspaltung steigern können.

4.2. Erniedrigung des elektrischen Grenzflächenwiderstandes

Zusätzlich zur Erzeugung höherer Photospannungen, der Reduktion resistiver Spannungsverluste und dem Schutz des Substrats gegen Oxidation haben Schutzschichten eine weitere Funktion, nämlich sicherzustellen, dass die gesamte Photospannung zur Wasserspaltung genutzt wird. Zum Beispiel kann die Rückseite einer n-Si(100)-Photoanode durch thermische Diffusion in eine flache n^+ -Schicht verwandelt werden, um einen ohmschen Kontakt mit dem metallischen Aluminium- oder Silberkontakt herzustellen. Mit einem 10 nm starken Fe_2O_3 -Film als Kokatalysator auf n-Si in 1M KOH (pH 13.8) unter AM1.5G-Bedingungen stieg die Photostromdichte deutlich von 1.6 auf 12.2 mA cm^{-2} bei 1.23 V gegen RHE, wenn eine rückseitige n^+ -Kontaktschicht gebildet wurde (Abbildung 6a,b).^[49] Um mehr Informationen über die Si/Kokatalysator-Grenzfläche zu erhalten, entwarfen Nocera und Mitarbeiter eine auf npp^+ -Si basierende Elektrodenkonfiguration für die OER und untersuchten die elektrischen Grenzflächenwiderstände der Si/Schutzschicht/Kokatalysator-Struktur mit FTO, ITO oder Ni-Metall als Schutzschicht (Abbildung 6c).^[24c] In Photoelektroden mit Halbleiter/Elektrolyt-Übergang ist p-Si nur für die Wasserreduktion geeignet. Wird in der npp^+ -Si-Elektrode mit vergrabener Übergang die np-Seite zur Erzeugung von Photospannung bestrahlt, kann die Wasseroxidation auf der unbestrahlten p^+ -Seite stattfinden. Dort können zur Untersuchung des Spannungsverlustes an der Grenzfläche verschiedene leitfähige Schutzschichten und OER-Kokatalysatoren abgeschieden werden. Unter den drei getesteten Materialien erwies sich FTO als die am besten geeignete Grenzflächenschutzschicht mit nahezu 100 % faradayschem Wirkungsgrad. Bei Verwendung von Ni-Metall verweist der faradaysche Wirkungsgrad von ungefähr 80 % auf eine teilweise Oxidation zu NiO_x . Die Ergebnisse zeigen, wie wichtig eine sorgfältige Kontrolle der Grenzflächeneigenschaften ist.

4.3. Oberflächenenergetik von Deckschichten

Oberflächenenergetiken müssen bei der Auswahl der Substratdeckschichten, etwa Kokatalysator- oder Schutzschichten, ebenfalls berücksichtigt werden. Im Allgemeinen wird bei metallischen Deckschichten für p-Substrate ein

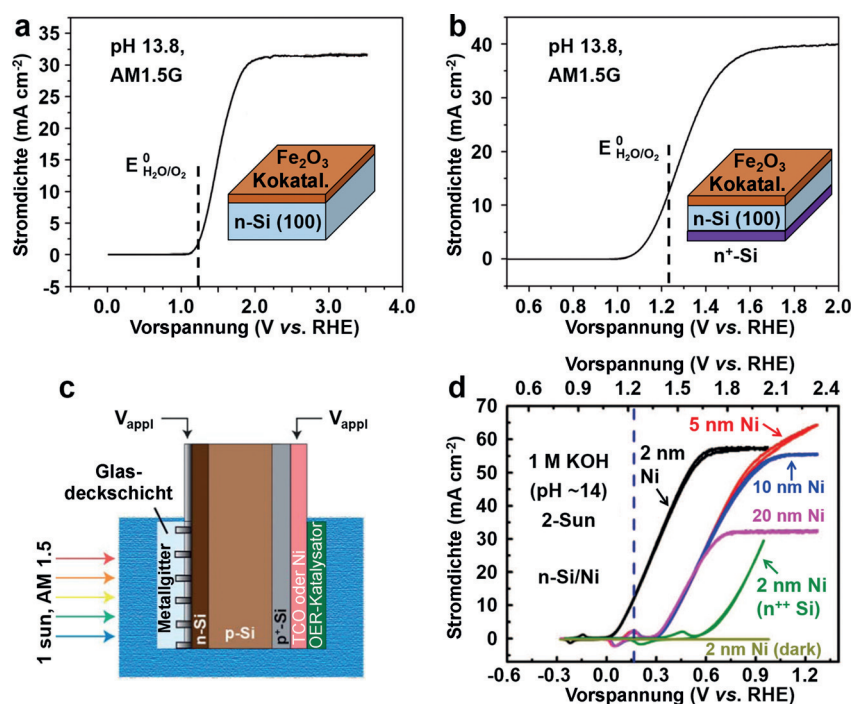


Abbildung 6. Photostromdichte als Funktion des Potentials von a) planaren n-Si/Fe₂O₃- und b) planaren n⁺-Si/Fe₂O₃-Photokathoden; die n⁺-Rückkontaktschicht bewirkt eine deutliche Absenkung des OER-Anfangspotentials durch Bildung eines ohmschen Kontakts.^[49] c) Schema der np⁺-Si-Photoelektrode mit vergrabener Übergang zur Untersuchung des Grenzflächenspannungsabfalls. Photoelektrokatalytische Aktivität kann durch Anlegen einer Spannung am Metallgitter aufgenommen werden. Wird Spannung an der TCO- oder Ni-Schicht angelegt, gibt die Messung nur die Aktivität des OER-Katalysators an.^[24c] d) Eine n-Si(100)-Elektrode mit einer ultradünnen (2 nm) Ni-Metallschicht, die eine relativ hohe effektive Arbeitsfunktion aufweist, erzeugt eine höhere Photospannung und ein niedrigeres Anfangspotential als n-Si(100) mit dickeren Ni-Filmen (5, 10 und 20 nm) mit relativ niedriger Arbeitsfunktion.^[27] Abdruck mit Genehmigung. Copyright 2012 Wiley-VCH. Copyright 2013 The Royal Society of Chemistry. Copyright 2013 AAAS.

Material mit niedriger Arbeitsfunktion bevorzugt, für n-Substrate verwendet man Materialien mit hoher Arbeitsfunktion. Ein ebenfalls wichtiger Aspekt ist die Arretierung („pinning“) der Fermi-Energieniveaus an Grenzflächen.

Trotz der exzellenten Reaktionskinetiken des Platins muss bezüglich der Photostromerzeugung die Bandverbiegung an der Pt/Halbleiter-Grenzfläche betrachtet werden. Für metallische Elektrokatalysatoren ist die Bildung eines Schottky-Kontakts mit Halbleitersubstraten von stark unterschiedlicher Arbeitsfunktion günstig, da so die Injektion photoinduzierter Minoritätsladungsträger in den metallischen Katalysator befördert wird. Obwohl Pt ein exzellenter HER-Katalysator ist, hat es eine hohe Arbeitsfunktion (5.7 eV),^[13] ähnlich der von p-Si (5.0–5.2 eV),^[24a] sodass eine kleine Photospannung resultiert.^[13] Die Photospannung kann wirksam erhöht werden, indem man ein Metall niedriger Arbeitsfunktion, z. B. Ti (4.3 eV), zwischen Pt-Film und p-Si(100)-Substrat einschiebt.^[13,14] Diese Befunde sind im Einklang mit der früheren Beobachtung, dass mit Pt-Nanopartikeln modifiziertes p-Si(111) eine verbesserte katalytische Aktivität in der HER aufwies, die Photospannung aber zurückging.^[38] Eine umfassende Übersicht über die Energetiken von Metall/Halbleiter-Grenzflächen findet sich an anderer Stelle.^[51]

Zusätzlich kann die Arbeitsfunktion der Schutzschicht dahingehend abgestimmt werden, dass die Lochtransport-

barriere in n-Anoden erniedrigt wird. Die gezielte Justierung der Arbeitsfunktion der ITO-Schutzschicht (4.4–4.7 eV)^[24a] auf n-Si-Photoanoden wurde kürzlich von Wang und Mitarbeitern beschrieben.^[25] Als ein Metall mit hoher Arbeitsfunktion wurde Au als Zwischenschicht in die ITO-Schicht eingeschoben, wodurch deren Arbeitsfunktion erhöht und, bei gleichbleibendem Transmissionsgrad des ITO, die Lochinjektion gefördert wurde. Mit der modifizierten Arbeitsfunktion war die ITO/Au/ITO-Schicht auch ein wirksamer Antikorrosionsschutz für das np⁺-Si-Substrat. Nach 360 Durchläufen von bis zu 0.9 V gegen NHE (pH 13.8, 1.7 V gegen RHE) unter 0.51 Sun war ein relativ kleiner Stromabfall in der Wasseroxidation zu verzeichnen. In ähnlicher Weise erzeugte eine n-Si(100)Photoanode, die mit einer ultradünnen (2 nm) Ni-Metallschicht geschützt war, eine höhere Photospannung und zeigte ein niedrigeres Anfangspotential als die gleich Anode mit dickeren (5, 10 und 20 nm) Ni-Filmen (Abbildung 6d). Auch hier ist der Grund die höhere effektive Arbeitsfunktion des ultradünnen Ni im Vergleich zu den dickeren Ni-Filmen. Die gleichen 2 nm dünnen Ni-Filme wurden auf verschiedenen Metallen mit unterschiedlichen Arbeitsfunktionen auf n-Si-Substraten abgeschieden, und folgende Reihenfolge der Anfangspotentiale für die OER wurde beobachtet: n-Si/Ni(2 nm) < n-Si/Pt(2 nm)/Ni(2 nm) < n-Si/Ti(2 nm)/Ni(2 nm). Die schwächere Leistung der n-Si/Ti(2 nm)/Ni(2 nm)-Konfiguration lag an der niedrigen Ar-

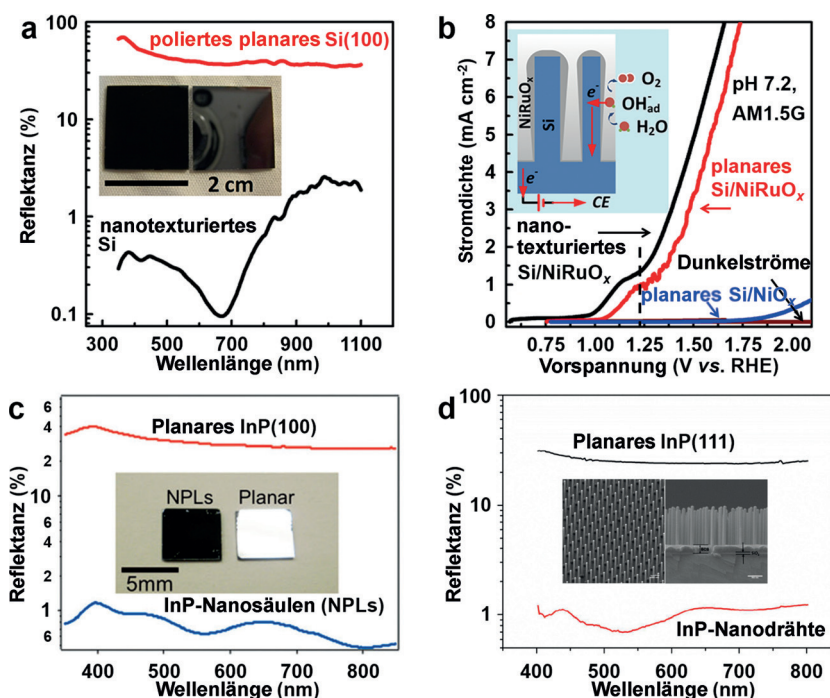


Abbildung 7. a) Entspiegelnde Wirkung und b) erhöhte Photostromdichte von nanotexturiertem Si im Vergleich zu planaren Si-Proben.^[23] Entspiegelnde Wirkungen von c) InP-Nanosäulentexturen^[20] und d) InP-Nanodrahttexturen^[5] im Vergleich zu planaren InP-Proben. Abdruck mit Genehmigung. Copyright 2013 American Chemical Society. Copyright 2012 Wiley-VCH. Copyright 2014 American Chemical Society.

beitsfunktion des Ti (4.3 eV),^[13] die in einem annähernd ohmschen Kontakt anstatt eines Schottky-Kontakts an der Grenzfläche resultierte.^[27]

Das Vorliegen einer ununterbrochenen Schicht kann auch eine höhere Dichte an Grenzflächenzuständen induzieren, was zum „pinning“ der Fermi-Niveaus an der Grenzfläche führt und eine reduzierte Photospannung bedingt. Sind indessen diskrete metallische Partikel im Kontakt mit dem Halbleiter, wird die Photospannung hauptsächlich vom Halbleiter/Elektrolyt-Übergang und weniger vom Halbleiter/Metall-Übergang bestimmt („pinch-off“-Effekt).^[2] Um einen wirksamen „pinch-off“-Effekt zu erzielen, sollte die Größe der Partikel vergleichbar mit der Sperrschichtbreite des Halbleiters sein, ferner sollten die Partikel weit auseinanderliegen. Die Elektroabscheidung von Ni-Mo-Nanopartikeln auf p-Si(100) führte zu kleinen Partikelabständen und einem innigen Kontakt mit der Si-Oberfläche, wodurch ein wenig wirksamer „pinch-off“-Effekt und eine deutlich reduzierte Photospannung des p-Si/Ni-Mo-Systems resultierte.^[41]

5. Oberflächentexturierung

Nanotexturierte Oberflächen können eine vergrößerte Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche bereitstellen und die Richtung der Lichtabsorption von der Richtung des Minoritätsladungstransports entkoppeln.^[52] Bei polierten einkristallinen planaren Substraten kann eine Oberflächentexturierung zusätzliche Vorteile einbringen, z.B. eine verbesserte Entspiegelung und Oberflächenbenetzbarkeit, um z.B. die Freisetzung von Gasbläschen zu erleichtern.

Polierte planare einkristalline Si(100)-Substrate zeigten ein hohes Reflexionsvermögen von 55, 42 und 37 % im UV- (unterhalb 400 nm), sichtbaren (400–700 nm) bzw. IR-Bereich (700–1100 nm) bei 30° Einfallswinkel. Nach Nanotexturierung der Oberfläche mithilfe eines chemischen Ätzverfahrens wurde eine Breitbandunterdrückung der Reflexion beobachtet, mit einem Minimalwert von ungefähr 0.1 % bei 640 nm (Abbildung 7a), einhergehend mit einem 50-%igen Anstieg des OER-Photostroms bei 12.3 V gegen RHE in einem neutralen Elektrolyten (pH 7.2) unter AM1.5G-Bedingungen (Abbildung 7b).^[23] Für die Wasserreduktion bewirkten photolithographisch hergestellte Si-Mikrosäulen ebenfalls eine verstärkte HER-Photostromdichte von 8–9 mA cm⁻² bei 0 V gegen RHE (1M HClO₄, AM1.5G mit $\lambda > 635$ nm) verglichen mit planaren p-Si(100)-Elektroden.^[12] Auf ähnliche Weise reduzierten auch InP-Nanosäulen- (Abbildung 7c)^[20] und InP-Nanodrahttexturierungen (Abbildung 7d)^[5] das Reflexionsvermögen von poliertem planarem InP von ca. 30 % auf 1 % bei 400–800 nm. Ein mikropyramidale Oberflächenstruktur wurde ebenfalls zur Verbesserung der Lichtabsorption von Heterokontakt-Si eingesetzt.^[50] Das Entspiegelungsvermögen dieser gemusterten Substrate hat seine Ursache in den Mikro- und Nanostrukturen im Subwellenlängenbereich, die als „Mischphase“ aus Halbleiter und Luft aufgefasst werden können, wobei der Brechungsindex von Luft zu Substrat einen Entspiegelungsfilm erzeugt.^[53] Aus diesem Grund sind nanoskalige pyramiden- oder kegelförmige Strukturen mit zulaufenden Formen gegenüber Nanostäben oder Nanodrähten für Entspiegelungsanwendungen vorzuziehen.

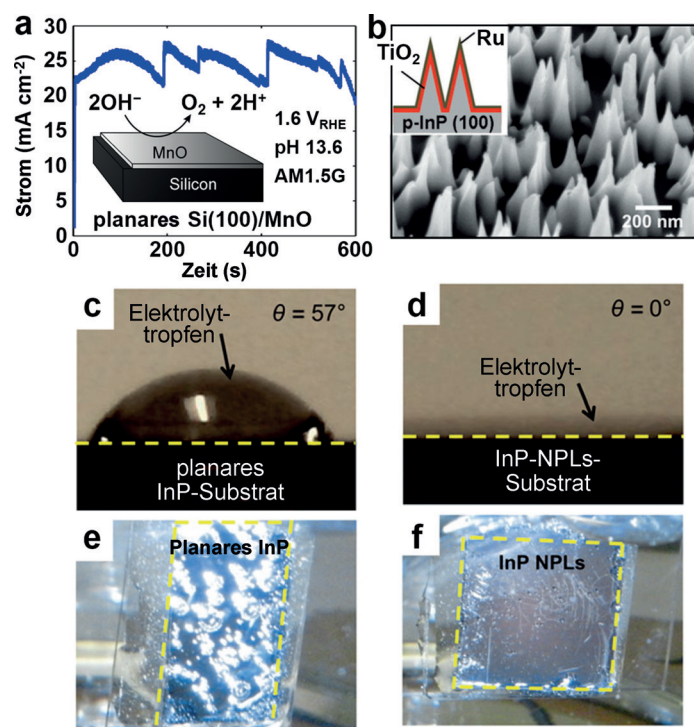


Abbildung 8. a) Fluktuierende Photoströme mit Stromspitzen auf planaren Si(100)/MnO-Photoanoden, verursacht durch die Akkumulation von O₂-Bläschen.^[22] b) Morphologie von InP-Nanosäulentexturen. c,d) Erhöhte Oberflächenhydrophilie und e,f) unterdrückte Akkumulation von H₂-Bläschen an Photokathoden mit InP-Nanosäulentexturierung. Abdruck mit Genehmigung. Copyright 2013 American Chemical Society. Copyright 2012 Wiley-VCH.

Es wurde beobachtet, dass die Akkumulation und das schnelle Abreißen von O₂-Bläschen auf der Oberfläche planarer Si(100)-Photoanoden fluktuierende Photoströme mit deutlichen Stromspitzen erzeugt (Abbildung 8a).^[22] Eine ähnliche Akkumulation von H₂-Bläschen wurde auf planaren InP(100)-Photokathoden beobachtet, welche den Stofftransport zwischen Elektrolyten und Halbleiter behindert und die Elektrodenstabilität beeinträchtigt. Die Bläschenakkumulation wurde der hydrophoben Natur der planaren Halbleiter zugeschrieben, welche bewirkt, dass die Gase anstatt dem Elektrolyten an der Oberfläche anhaften. Durch die Bildung einer InP-Nanosäulenstruktur (Abbildung 8b) erhöhte sich die Benetzbarkeit des InP deutlich: Der Kontaktwinkel der Elektrolyttropfchen sank von 57 auf 0° (Abbildung 8c,d), und die Akkumulation der H₂-Bläschen wurde entscheidend unterdrückt (Abbildung 8e,f). Aufgrund der inniger kontaktierten Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche sank außerdem das Überpotential für die HER.^[20] Zu beachten ist jedoch, dass die Texturierung von Substratoberflächen nicht in allen Fällen eine gleichzeitige Entspiegelung und erhöhte Hydrophilie gewährleistet.^[12] Ferner kann die größere Oberfläche einer nanostrukturierten Elektrode zu einer hohen Dichte an Defektzuständen führen. Beim Design einer entspiegelnden Oberflächenstruktur ist daher darauf zu achten, dass keine zusätzliche Bläschenadhäsion resultiert.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Einkristalline Halbleiter mit kleinen Bandlücken haben ein großes Potenzial für die effiziente solare Wasserspaltung (Tabelle 1). Die Instabilität dieser Halbleiter lässt sich durch die Abscheidung von antikorrosiven Schutzschichten überwinden, die dennoch eine effiziente Leitung der photoerzeugten Minoritätsladungsträger durch Tunnelprozesse, Defektzustände oder Leitungsbandtransport erlauben. Die trägen Kinetiken der H₂- und O₂-Entwicklung an Halbleiteroberflächen können durch Beladung mit unedlen Kokatalysatoren wie MoS_x und Ni-Mo-Legierung (für die HER) oder Co-P_i und 3d-Übergangsmetalloxiden (Ni, Co, Fe, Mn) (für die OER) stark beschleunigt werden. Die Bildung von vergrabenen p-n-Übergängen, Oberflächen-Schottky-Kontakten und ohmschen Rückkontakten sind wichtige Ansätze zur Steigerung der Photospannung und um zu gewährleisten, dass die Photospannung möglichst vollständig für die Wasserspaltung genutzt wird. Ein ebenfalls wichtiger Aspekt ist die Entspiegelung und Erhöhung der Benetzbarkeit durch Oberflächentexturierung von polierten einkristallinen Substraten.

Trotz der oben genannten Fortschritte gibt es nach wie vor eine ganze Reihe von Herausforderungen bei der Entwicklung von Halbleitern mit kleiner Bandlücke für die solare Wasserspaltung. Wie in Tabelle 1 gezeigt ist, werden in der HER-Halbreaktion zwar bereits hohe Wirkungsgrade erzielt, allerdings ist der OER-Part der Wasserspaltung noch relativ ineffizient. Intensive Forschungen sind daher nötig, um

Tabelle 1: Wirkungsgrad repräsentativer PEC-Photoelektroden basierend auf Halbleitern mit schmaler Bandlücke.

Wirkungsgrad	Struktur	Konfiguration	Bedingungen	Lit.
HER				
14 %	p-InP/TiO ₂ /Ru	Nanosäulen	1 m HClO ₄ (pH 0.51), AM1.5G	[20]
13.26 %	Pt/ITO/(n ⁺ -i a-Si)/n-Si/(i-p a-Si)/ITO ^[a]	Mikropyramiden	1 m H ₂ SO ₄ , AM1.5G	[50]
10.9 %	pn ⁺ -Si/F:SnO ₂ /TiO ₂ /Ir	Mikropyramiden	1 m KOH, AM1.5G	[18]
9.6 %	pn ⁺ -Si/Pt	planar	0.5 m K ₂ SO ₄ (pH 2), AM1.5G	[11a]
6.4 %	p-InP/MoS ₃	Nanodrähte	1 m HClO ₄ , AM1.5G	[5]
6 %	p-i-n a-Si/TiO ₂ /Pt	Abscheidung auf texturiertem ZnO	0.5 m KHP ^[b] (pH 4), AM1.5G	[19]
4.9 %	p-Si/SrTiO ₃ /Ti/Pt	planar	0.5 m H ₂ SO ₄ , AM 1.5G	[14]
OER				
4.7 %	3jn-a-Si/ITO/Co-Pi	Abscheidung auf Edelstahl	1 m KBI (pH 9.2), AM1.5G ^[c]	[24b]
1.9 %	np ⁺ -Si/Ni-Mo	Mikrodrähte	KHP (pH 4.5), AM1.5G	[42]
1.5 %	ITO/(n ⁺ -i a-Si)/n-Si/(i-p a-Si)/ITO/NiO _x	Mikropyramiden	1 m NaOH, AM1.5G	[50]
1.34 %	n-Si/ITO/NiO _x	planar	Na ₂ SO ₄ (pH 7.2), AM1.5G	[32]

[a] a-Si: amorphes Si, i: intrinsisch; [b] KHP: Kaliumhydrogenphthalat; [c] KBI: Kaliumborat.

hochleistungsfähige OER-Kokatalysatoren und verbesserte Elektrodenstrukturen zu entwickeln. Bezüglich der Herstellung von Oberflächennanostrukturen oder stark dotierten p-n-Kontakten wäre die Entwicklung kostengünstigerer Methoden wünschenswert, um den Einsatz kapitalintensiver Verfahren wie Photolithographie, Ionenimplantation oder reaktives Ionenätzen zu vermeiden. Ebenso erstrebenswert wären kosteneffiziente Methoden für die Herstellung von multifunktionellen Oberflächenschutzschichten mit 1) katalytischer Aktivität, 2) feinjustierten Energetiken zur Bildung von p-n-Übergängen oder Schottky-Kontakten mit dem Halbleitersubstrat und 3) einem intermediären Brechungsindex zwischen dem Substrat und dem Elektrolyten zur Entspiegelung. Um die Kinetiken der Wasserspaltung auf atomaren oder molekularen Skalen präzise zu verstehen, müssen elektrochemische In-situ-Messtechniken mit nanoskaligen räumlichen Auflösungen eingesetzt werden, welche die lokalisierten Grenzflächentransferprozesse von Elektronen und Intermediaten verfolgen können; in Frage kommende Techniken sind die elektrochemische Rastermikroskopie (SECM) und die elektrochemische Rastertunnelmikroskopie (EC-STM).

Wier danken der National Natural Science Foundation of China (51302185, 21222604 und U1463205), dem Specialized Research Fund für das Doctoral Program of Higher Education (20120032110024 und 20130032120018), der Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars (MoE), dem Program of Introducing Talents of Discipline to Universities (B06006) und der Natural Science Foundation of Tianjin City (13JCYBJC37000) für finanzielle Unterstützung.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10718–10732
Angew. Chem. **2015**, 127, 10866–10881

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37.
[2] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6446.

- [3] a) N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 15729; b) A. Kudo, *MRS Bull.* **2011**, 36, 32; c) T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7520.
[4] K. Sun, S. Shen, Y. Liang, P. E. Burrows, S. S. Mao, D. Wang, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 8662.
[5] L. Gao, Y. Cui, J. Wang, A. Cavalli, A. Standing, T. T. T. Vu, M. A. Verheijen, J. E. M. Haverkort, E. P. A. M. Bakkers, P. H. L. Notten, *Nano Lett.* **2014**, 14, 3715.
[6] A. Heller, R. Vadimsky, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 46, 1153.
[7] O. Khaselev, J. A. Turner, *Science* **1998**, 280, 425.
[8] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, H. Tributsch, *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, 26, 653.
[9] D. M. Powell, M. T. Winkler, H. J. Choi, C. B. Simmons, D. B. Needleman, T. Buonassisi, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5874.
[10] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovoltaics* **2015**, 23, 1.
[11] a) S. W. Boettcher, E. L. Warren, M. C. Putnam, E. A. Santori, D. Turner-Evans, M. D. Kelzenberg, M. G. Walter, J. R. McKone, B. S. Brunschwig, H. A. Atwater, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1216; b) B. Seger, A. B. Laursen, P. C. K. Vesborg, T. Pedersen, O. Hansen, S. Dahl, I. Chorkendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9128; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 9262.
[12] Y. Hou, B. L. Abrams, P. C. K. Vesborg, M. E. Björketun, K. Herbst, L. Bech, A. M. Setti, C. D. Damsgaard, T. Pedersen, O. Hansen, J. Rossmeisl, S. Dahl, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Nat. Mater.* **2011**, 10, 434.
[13] D. V. Esposito, I. Levin, T. P. Moffat, A. A. Talin, *Nat. Mater.* **2013**, 12, 562.
[14] L. Ji, M. D. McDaniel, S. Wang, A. B. Posadas, X. Li, H. Huang, J. C. Lee, A. A. Demkov, A. J. Bard, J. G. Ekerdt, E. T. Yu, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, 10, 84.
[15] B. Seger, T. Pedersen, A. B. Laursen, P. C. K. Vesborg, O. Hansen, I. Chorkendorff, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1057.
[16] B. Seger, D. S. Tilley, T. Pedersen, P. C. K. Vesborg, O. Hansen, M. Grätzel, I. Chorkendorff, *RSC Adv.* **2013**, 3, 25902.
[17] T. Wang, Z. Luo, C. Li, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7469.
[18] M. G. Kast, L. J. Enman, N. J. Gurnon, A. Nadarajah, S. W. Boettcher, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 22830.
[19] Y. Lin, C. Battaglia, M. Boccard, M. Hettick, Z. Yu, C. Ballif, J. W. Ager, A. Javey, *Nano Lett.* **2013**, 13, 5615.
[20] M. H. Lee, K. Takei, J. Zhang, R. Kapadia, M. Zheng, Y.-Z. Chen, J. Nah, T. S. Matthews, Y.-L. Chueh, J. W. Ager, A. Javey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10760; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10918.
[21] Y. Lin, R. Kapadia, J. Yang, M. Zheng, K. Chen, M. Hettick, X. Yin, C. Battaglia, I. D. Sharp, J. W. Ager, A. Javey, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 2308.

- [22] N. C. Strandwitz, D. J. Comstock, R. L. Grimm, A. C. Nichols-Nieler, J. Elam, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4931.
- [23] K. Sun, X. Pang, S. Shen, X. Qian, J. S. Cheung, D. Wang, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2064.
- [24] a) J. J. H. Pijpers, M. T. Winkler, Y. Surendranath, T. Buonassisi, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 10056; b) S. Y. Reece, J. A. Hamel, K. Sung, T. D. Jarvi, A. J. Esswein, J. J. H. Pijpers, D. G. Nocera, *Science* **2011**, *334*, 645; c) C. R. Cox, M. T. Winkler, J. J. H. Pijpers, T. Buonassisi, D. G. Nocera, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 532.
- [25] K. Sun, S. Shen, J. S. Cheung, X. Pang, N. Park, J. Zhou, Y. Hu, Z. Sun, S. Y. Noh, C. T. Riley, P. K. L. Yu, S. Jin, D. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4612.
- [26] Y. W. Chen, J. D. Prange, S. Dühnen, Y. Park, M. Gunji, C. E. D. Chidsey, P. C. McIntyre, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 539.
- [27] M. J. Kenney, M. Gong, Y. Li, J. Z. Wu, J. Feng, M. Lanza, H. Dai, *Science* **2013**, *342*, 836.
- [28] S. Hu, M. R. Shaner, J. A. Beardslee, M. Lichterman, B. S. Brunshawig, N. S. Lewis, *Science* **2014**, *344*, 1005.
- [29] S. G. Kumar, K. S. R. K. Rao, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 45.
- [30] M. F. Lichterman, A. I. Carim, M. T. McDowell, S. Hu, H. B. Gray, B. S. Brunshawig, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3334.
- [31] A. B. Laursen, T. Pedersen, P. Malacrida, B. Seger, O. Hansen, P. C. K. Vesborg, I. Chorkendorff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 20000.
- [32] K. Sun, N. Park, Z. Sun, J. Zhou, J. Wang, X. Pang, S. Shen, S. Y. Noh, Y. Jing, S. Jin, P. K. L. Yu, D. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7872.
- [33] J. Yang, K. Walczak, E. Anzenberg, F. M. Toma, G. Yuan, J. Beeman, A. Schwartzberg, Y. Lin, M. Hettick, A. Javey, J. W. Ager, J. Yano, H. Frei, I. D. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6191.
- [34] K. Sun, Y. Kuang, E. Verlage, B. S. Brunshawig, C. W. Tu, N. S. Lewis, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1402276.
- [35] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2060.
- [36] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7787.
- [37] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, S. Z. Qiao, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3426.
- [38] R. N. Dominey, N. S. Lewis, J. A. Bruce, D. C. Bookbinder, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 467.
- [39] B. Hinnemann, P. G. Moses, J. Bonde, K. P. Jorgensen, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5308.
- [40] T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, *Science* **2007**, *317*, 100.
- [41] J. R. McKone, E. L. Warren, M. J. Bierman, S. W. Boettcher, B. S. Brunshawig, N. S. Lewis, H. B. Gray, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3573.
- [42] E. L. Warren, J. R. McKone, H. a. Atwater, H. B. Gray, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9653.
- [43] T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6474.
- [44] J. Yang, D. Wang, H. Han, C. Li, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1900.
- [45] B. Mei, B. Seger, T. Pedersen, M. Malizia, O. Hansen, I. Chorkendorff, P. C. K. Vesborg, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1948.
- [46] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072.
- [47] a) E. R. Young, D. G. Nocera, V. Bulović, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1726; b) E. R. Young, R. Costi, S. Paydavosi, D. G. Nocera, V. Bulović, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2058.
- [48] R. D. Smith, M. S. Prevot, R. D. Fagan, Z. Zhang, P. A. Sedach, M. K. Siu, S. Trudel, C. P. Berlinguette, *Science* **2013**, *340*, 60.
- [49] K. Jun, Y. S. Lee, T. Buonassisi, J. M. Jacobson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 423; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 438.
- [50] H.-P. Wang, K. Sun, S. Y. Noh, A. Kargar, M.-L. Tsai, M.-Y. Huang, D. Wang, J.-H. He, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2817.
- [51] Z. Zhang, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5520.
- [52] A. I. Hochbaum, P. Yang, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 527.
- [53] S. Chattopadhyay, Y. F. Huang, Y. J. Jen, A. Ganguly, K. H. Chen, L. C. Chen, *Mater. Sci. Eng. R* **2010**, *69*, 1.

Eingegangen am 13. April 2015
 Online veröffentlicht am 23. Juli 2015
 Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim