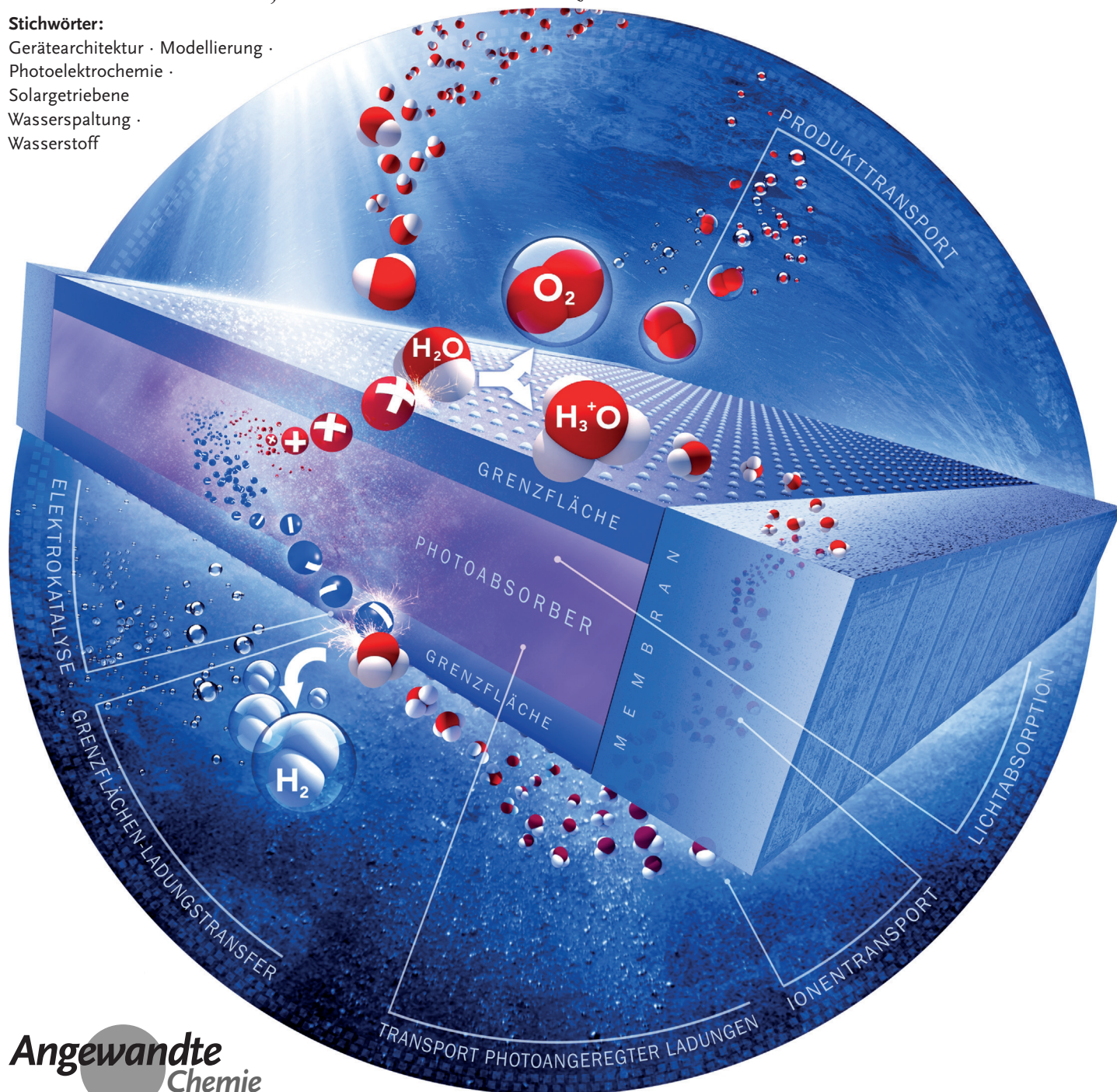


# Modellierung, Simulation und Implementierung von Zellen für die solargetriebene Wasserspaltung

Chengxiang Xiang,\* Adam Z. Weber,\* Shane Ardo, Alan Berger, YiKai Chen, Robert Coridan, Katherine T. Fountaine, Sophia Haussener, Shu Hu, Rui Liu, Nathan S. Lewis, Miguel A. Modestino, Matthew M. Shaner, Meenesh R. Singh, John C. Stevens, Ke Sun und Karl Walczak

**Stichwörter:**

Gerätearchitektur · Modellierung ·  
Photoelektrochemie ·  
Solargetriebene  
Wasserspaltung ·  
Wasserstoff




**E**ine integrierte Zelle für die solargetriebene Wasserspaltung besteht aus mehreren funktionellen Komponenten und kombiniert verschiedene photoelektrochemische (PEC-)Prozesse auf unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen. Der Gesamtwirkungsgrad eines derartigen Systems für die Umwandlung von Solarenergie in Wasserstoff (solar-to-hydrogen; STH) wird von der Leistung und den Materialeigenschaften seiner Einzelkomponenten sowie ihrer Integration, von seiner Gesamtarchitektur und den Betriebsbedingungen bestimmt. Dieser Aufsatz beschäftigt sich mit der Implementierung von solargetriebenen Prototypen für die Wasserspaltung auf der Basis von Modellierungen und Simulationen, welche die Wechselwirkungen zwischen den Einzelbauteilen in ihrer Gesamtheit berücksichtigen. Physik und Wechselwirkungen innerhalb der Zelle werden diskutiert, und die Anwendung des Zellmodells für die Bestimmung der benötigten Materialeigenschaften sowie beim Design von herkömmlichen und ungewöhnlichen Architekturen wird erörtert.

## 1. Einleitung

Die Tatsache, dass die Sonneneinstrahlung nicht unterbrechungsfrei ist, macht eine großtechnische Speicherung von umgewandelter Sonnenenergie z. B. in der Form von chemischen Bindungen auf Basis eines künstlichen Photosyntheseprozesses attraktiv, dessen Durchschnittswirkungsgrad den der meisten Nutzpflanzen signifikant übersteigt.<sup>[1]</sup> In Bezug auf das Einfangen, die Umwandlung und die Speicherung von Sonnenenergie mithilfe künstlicher Photosynthese sind noch wesentliche Aufgaben zu lösen. Von allen einschlägigen Lösungen zeichnet sich die solargetriebene Wasserspaltungszelle durch die einfachste chemische Bildungsreaktion für den Brennstoff, den größten Wirkungsgrad, die höchste Stabilität und die beste Skalierbarkeit aus.<sup>[2]</sup> Die effiziente selbständige solargetriebene Wasserspaltung ist für zwei verschiedene Systeme im Labormaßstab nachgewiesen worden, nämlich für ein System in Einzelbauweise, bei dem eine Photovoltaik- und eine Elektrolyseur-Einheit (PV-E) elektrisch in Reihe geschaltet sind, sowie für ein monolithisch integriertes Photoelektrolysesystem (PEC). Die Modulbauweise des PV-E-Systems ermöglicht die Optimierung seiner Einzelkomponenten, und es gibt keine Inkompatibilität zwischen Materialien seiner Energieerzeugungs- und Wasserelektrolyseeinheiten. Beispielsweise wurde ein PV-E-Aufbau mit Si-PV-Minimodulen und Perowskit-Solarzellen vorgestellt,<sup>[3]</sup> und es gab viele Demonstrationen von handelsüblichen PV-Modulen und Elektrolyseuren in verschiedenen Größenordnungen.<sup>[4]</sup> Technisch-ökonomische Analysen haben gezeigt, dass der Wasserstoff aus PV-E-Systemen gegenüber demjenigen aus der Dampfreformierung oder durch stromnetzbasierter Elektrolyse wegen hoher Kosten der Systemkonfiguration (Balance of System Components) und des geringen Jahresnutzungsgrades relativ teuer ist.<sup>[5]</sup> Ein integriertes PEC-System andererseits bietet durch seinen einfachen Aufbau viele Vorteile gegenüber einem PV-E-System und ermöglicht

## Aus dem Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	13169
<b>2. Kontinuumsmodellierung</b>	13170
<b>3. Zelldesign und Implementierung</b>	13176
<b>4. Zusammenfassung</b>	13180

- [\*] Dr. C. Xiang, Y. Chen, Prof. S. Hu,<sup>[†]</sup> Dr. R. Liu, Prof. N. S. Lewis, Dr. M. M. Shaner, Dr. K. Sun  
Joint Center for Artificial Photosynthesis  
California Institute of Technology  
Pasadena CA 91125 (USA)  
E-Mail: cxx@caltech.edu
- Dr. A. Z. Weber, Prof. M. R. Singh,<sup>[#]</sup> Dr. J. C. Stevens, Dr. K. Walczak  
Joint Center for Artificial Photosynthesis  
Lawrence Berkeley National Laboratory  
Berkeley, CA 94720 (USA)  
E-Mail: azweber@lbl.gov
- Prof. S. Ardo  
Department of Chemistry  
and Department of Chemical Engineering and Materials Science  
University of California Irvine (USA)
- Dr. A. Berger  
Air Products and Chemicals, Inc.  
Allentown (USA)
- Prof. R. Coridan  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Arkansas (USA)
- Dr. K. T. Fountaine  
Nanophotonics and Plasmonics Laboratory  
Northrop Grumman Aerospace Systems  
Redondo Beach (USA)
- Prof. S. Haussener  
Laboratory of Renewable Energy Science and Engineering, EPFL  
Lausanne (Schweiz)
- Prof. N. S. Lewis, Dr. M. M. Shaner, Dr. K. Sun  
Division of Chemistry and Chemical Engineering  
210 Noyes Laboratory, 127-72  
California Institute of Technology, Pasadena (USA)
- Dr. M. A. Modestino  
School of Engineering, EPFL, Lausanne (Schweiz)
- [†] Derzeitige Adresse:  
Department of Chemical and Environmental Engineering  
Yale University (USA)
- [#] Derzeitige Adresse:  
Department of Chemical Engineering  
University of Illinois at Chicago (USA)
-  Die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors ist unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201510463> zu finden.



eine besondere Flexibilität für das Design der Systemkonfiguration.<sup>[2b,5c,6]</sup>

Eine integrierte, sichere, solargetriebene Wasserspaltungsanlage enthält Lichtabsorber, Elektrokatalysatoren, Membranseparatoren und eine Elektrolytlösung in einer bestimmten Systemgeometrie. Der Gesamtwirkungsgrad des Systems für die Umwandlung von Solarenergie in Wasserstoff (STH) wird von den Leistungen und Materialeigenschaften aller Einzelkomponenten sowie vom Systemdesign bestimmt. In den letzten Jahren gab es wesentliche Fortschritte bei neuen Materialien und Einzelbauteilen sowie beim Design und der Implementierung von solargetriebenen Anlagen für die Wasserspaltung auf der Systemebene. Auf der Geräteebe sind mehrdimensionale Kontinuumsmodelle und Simulation für die Festlegung der Eigenschaften der Zielmaterialien, die Voraussage des erreichbaren Zellwirkungsgrads,<sup>[7]</sup> die Eingrenzung der Betriebsbedingungen,<sup>[8]</sup> die Festlegung der Zellabmessungen,<sup>[9]</sup> den Vergleich von Kompromisslösungen bei Material und Betrieb sowie die Bewertung neuartiger Zellarchitekturen und Konzepte von Bedeutung.<sup>[10]</sup> Multiphysikmodelle helfen dabei, den Betrieb und Zielkonflikte auf der Geräteebe zu verstehen und die Einzelkomponenten virtuell miteinander zu integrieren. Idealerweise wird so eine Modellierung mit einer Geräteentwicklung im Labormaßstab verbunden, wobei man auch hier in den letzten Jahren in Bezug auf den Wirkungsgrad und die Stabilität wesentlich vorangekommen ist.<sup>[2b,3,11]</sup>

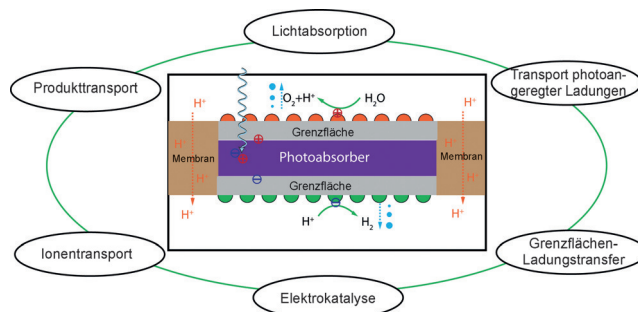
Angesichts des großen Interesses an der Wasserspaltung mit Solarenergie als einer sauberen Energiegewinnungstechnik sowie neuer Studien zur Simulation, zum Prototypdesign und zur Integration von Materialien ist es an der Zeit für einen Aufsatz über diese Themen. Der vorliegende Aufsatz unterscheidet sich von anderen in letzter Zeit erschienen Arbeiten über solare Brennstoffe<sup>[12]</sup> dadurch, dass nunmehr grundlegende Multiphysikphänomene und Konstruktionsprinzipien sowie deren Implementierung aus der Perspektive der integrierten Geräteeinheit untersucht werden sollen. Eine solche ganzheitliche Sichtweise ist für die technische Weiterentwicklung auf diesem Gebiet hin zu einer Kommerzialisierung notwendig, und wir werden entsprechend kommentieren.

Im ersten Teil des Aufsatzes werden gekoppelte chemische und physikalische Phänomene, die in einem PEC-System in verschiedenen Längsbereichen auftreten, auf der

Grundlage eines Kontinuumsmodells beschrieben. Dies betrifft den Lichteinfang und -transport im Halbleiter, die Elektrokatalyse der Sauerstoff- und der Wasserstoffentwicklungsreaktion (OER und HER), den Ionentransport in der Membran und in wässrigen Elektrolyten, den Transport gasförmiger Produkte und schließlich gekoppelte Mehrkomponentenwechselwirkungen zwischen einzelnen dieser physikochemischen Phänomene. Die Simulationsergebnisse und Leitlinien werden anschließend für verschiedene, auch ungewöhnliche prototypische Gerätesysteme untersucht, die der Modellierung zufolge besonders aussichtsreich sind.

## 2. Kontinuumsmodellierung

Eine funktionelle solargetriebene Wasserspaltungszelle besteht aus mehreren (photo)elektrochemischen Komponenten, die in unterschiedlichen Längen- und Zeitbereichen arbeiten. In Abbildung 1 sind verschiedene photoelektro-



**Abbildung 1.** Gekoppelte photoelektrochemische Prozesse in einer integrierten solargetriebenen Wasserspaltungszelle.

chemische Prozesse eines integrierten solargetriebenen Wasserspaltungssystems dargestellt. Entscheidende elektrochemische Prozesse sind die Lichtabsorption und der Transport photoangeregter Ladungen in Halbleitermaterialien, der Ladungstransport über Grenzflächen und die Elektrokatalyse für die HER und OER, der Mehrkomponenten-Ionentransport in Elektrolyten und der Transport gasförmiger Produkte. Während des stationären Betriebs der Zelle sind diese Prozesse vollständig miteinander gekoppelt, und man erhält eine



Chengxiang („CX“) Xiang ist Principle Investigator und Staff Scientist am Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP) des California Institute of Technology. Er promovierte 2009 im Fach Chemische und Materialphysik an der University of California, Irvine bei E. M. Penner und war von 2009 bis 2011 Postdoctoral Scholar bei N. Lewis am California Institute of Technology. Seine Forschungsinteressen umfassen die Herstellung von Solarbrennstoff-Prototypen, die optoelektronisch-katalytische Modellierung mikro-/nanostrukturierter photoelektrochemischer Systeme sowie die Multiionentransport-Modellierung in Lösung und in Polymerelektrolyten.



Adam Z. Weber erhielt 1999 seinen B.Sc. und M.Sc. von der Tufts University und promovierte 2004 bei J. Newman an der University of California, Berkeley. Am Lawrence Berkeley National Laboratory leitet er die Gruppe für Energieumwandlung und ist Koordinator des Joint Center for Artificial Photosynthesis. Zu seinen Forschungsschwerpunkten zählen elektrochemische Techniken einschließlich Flussbatterien, Brennstoffzellen und die solare Brennstoffherzeugung. 2012 erhielt er einen Presidential Early Career Award for Scientists and Engineers (PECASE) und 2014 den Charles W. Tobias Young Investigator Award der Electrochemical Society.

einzelne Reaktionsgeschwindigkeit für die Wasserspaltung. Die Modellierung eines einzelnen physikalischen Phänomens oder einer individuellen Komponente des Systems liefert damit nicht genügend Einblicke in das Verhalten einer integrierten Baueinheit. Es wird stattdessen ein gekoppeltes Multiphysik- und Multiskalenmodell benötigt, das das Verhalten des integrierten Systems verständlich machen kann. So operieren die physikalischen Phänomene, welche die Absorption und Umwandlung von Licht in getrennte elektronische Ladungen bestimmen, auf der Nanometerebene und haben Konsequenzen für die optimale Morphologie und Struktur der photoelektrochemischen Anordnungen im Mikrometerbereich und letztlich für das Design und die Zellkonfiguration im Zentimeterbereich und darüber hinaus. Diese Abhängigkeit besteht in beide Richtungen, da Gerätekonfiguration und -betrieb die Materialauswahl und Betriebspunkte im Mikrometer- und Nanometerbereich einschränken.

Ein Modell, das sämtliche entscheidenden (photo)elektrochemischen Prozesse einer integrierten solarbetriebenen Wasserspaltungsanlage umfasst, kann wichtige Leitlinien für die Materialermittlung, die Bewertung neuer Systemdesigns sowie die Bestimmung von Betriebsbedingungen und technischen Randbedingungen liefern und ein quantitatives Verständnis der Systemleistung ermöglichen, das für Prognosen genutzt werden kann. Während Einzelprozesse wie die Lichtabsorption und der Ladungstransport in Halbleitern oder Elektrokatalysatoren für Wasserspaltungsreaktionen ausführlich modelliert und simuliert worden sind, gibt es kaum Modellierungen des Betriebs vollständiger Systeme mit mehr als zwei Prozessen.<sup>[6a,7a,b,8b,10a,13]</sup> Die Auswirkungen des Transports von Reaktionsprodukten auf die Lichtabsorption und den Ionentransport werden z.B. häufig übersehen und nicht quantitativ behandelt. Außerdem haben die Eigenschaften des Ionentransports durch die Membran einen großen Einfluss auf die pH-Bedingungen, wenn ein effizientes, sicheres System aufgebaut werden kann. Hieraus wiederum folgt, welche Materialien als aktive, stabile Elektrokatalysatoren und Lichtabsorber infrage kommen, die mit den betreffenden Elektrolyten und Betriebsbedingungen kompatibel sind. Weiterhin sind die PEC-Systeme in den meisten Studien als nulldimensional (analytisch) oder eindimensional behandelt worden.<sup>[14]</sup> Dies lieferte zwar wichtige Trends und Leitlinien für die Forschung auf dem Gebiet solarer Brennstoffe, jedoch sind die zwei- oder dreidimensionalen Effekte eines realen Systems entscheidend, wenn man die Funktionsweise eines wirklichen Prototyps verstehen will. So hängt die Änderung der Stromdichte entlang der Photoelektroden stark von den Zellmaßen ab und beeinflusst direkt den der STH-Gesamtumwandlungswirkungsgrad der Zelle.<sup>[6a,10,13]</sup>

Fortgeschrittene mehrdimensionale Multiphysik-Modellierungen umfassen deshalb nicht nur detaillierte Modelle der Komponenten, sondern auch die genaue Definition von Randbedingungen und den Informationsaustausch zwischen einzelnen Gerätebestandteilen. Erhaltungsgleichungen (z.B. für Energie, Ladung, Impuls und Masse) und Transportgleichungen (z.B. für elektromagnetische Wellen und Spezies) werden mit den genauen Grenzflächenbedingungen für die

Kopplung der Komponenten gelöst.<sup>[15]</sup> Die Beschreibung einer Grenzfläche kann einfach eine Kontinuität der Flüsse voraussetzen oder aber komplexe physikalische Phänomene berücksichtigen (z.B. elektrochemische Reaktionen oder den Ladungstransport an der Halbleiter-flüssig-Grenzfläche). Diese Kopplung führt zu zusätzlicher Komplexität, weil detaillierte Komponentenmodelle für eine Teilmenge physikalischer Phänomene die Lösung von zusätzlichen Gleichungen erfordern könnten (für detaillierte temperaturabhängige Materialeigenschaften werden z.B. Informationen über die Temperaturverteilung benötigt).<sup>[16]</sup> Daraus folgt, dass die gekoppelte Modellierung zusätzliche externe iterative Lösungsschritte erfordert, die mit mehr Rechenaufwand verbunden sind, wobei insbesondere auf die Robustheit und Konvergenz der Modelle geachtet werden muss.

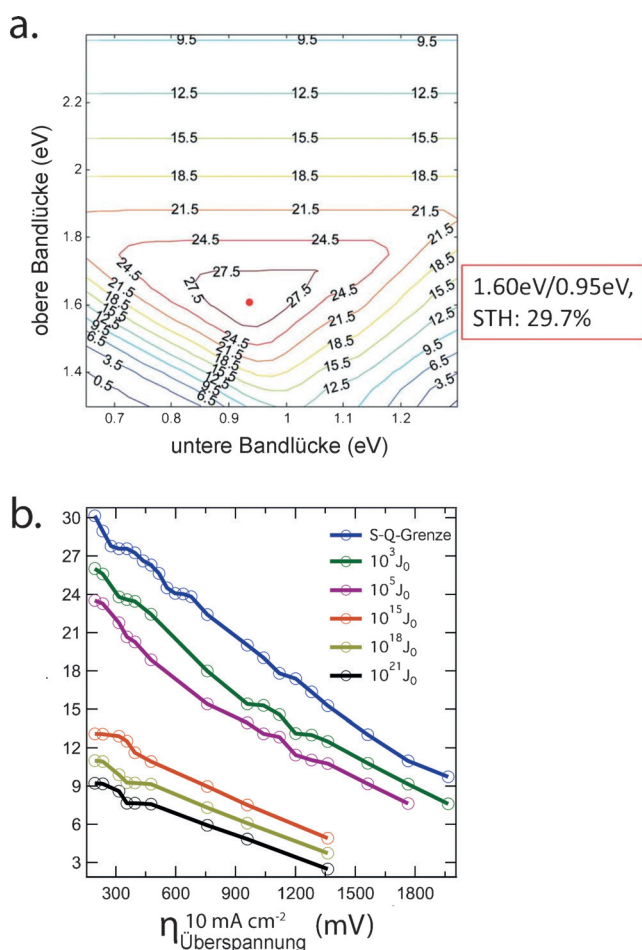
In diesem Abschnitt werden wir die einzelnen grundlegenden Phänomene im Kontext eines Modells gekoppelter Systeme betrachten. Diese Analyse umfasst nicht nur eine Diskussion der Modellierung, einschließlich der maßgeblichen Physik, sondern auch wichtige Erkenntnisse aus der Literatur. Im Folgenden untersuchen wir nacheinander einzelne Komponenten und Phänomene und kommentieren die dominanten Wechselwirkungen.

### 2.1. Halbleiter und Lichttransport

Entscheidend für die Gesamtleistung eines Systems zur PEC-Wasserspaltung sind die Auswahl und das optoelektronische Design der Halbleiterkomponente. Die Halbleiterkomponente erzeugt die Photospannung und den Photostrom für photoelektrochemische Reaktionen, indem Photonen, deren Energie diejenige der Bandlücke übertrifft, absorbiert und energiereiche Elektronen generiert werden. Für das Design der Halbleiter in einer photovoltaischen Einheit sind dagegen auch optische und elektronische Wechselwirkungen zwischen Halbleitern, Schutzschichten, Elektrokatalysatorschichten, Lösungselektrolyten und Produktbläschen wichtig, wenn die PEC-Gesamtleistung optimiert werden soll. Zwar gibt es noch keine Modellierung und Optimierung, die sämtliche relevanten optischen und elektronischen Effekte umfasst, doch wurden signifikante Fortschritte bei der Bestimmung der optimalen Bandlückenkombinationen und Bandstrukturen für Halbleitermaterialien mithilfe nichtiterativer Modelle erzielt.<sup>[7b–d]</sup>

Die Auswahlkriterien für die optimale Bandlückenkombination der Halbleitermaterialien sind bei einer Solar-Wasserstoffzelle andere als bei einer photovoltaischen Feststoffzelle. Gemäß der Shockley-Queisser-Grenze des Wirkungsgrades einer Solarzelle verhalten sich Photospannung und Photostrom bei Variation der Bandlückenkombinationen gegensätzlich zueinander, was zu einer optimalen Halbleiter-Bandlückenkombination mit dem höchsten Wirkungsgrad für die Umwandlung von Sonnenenergie in Elektrizität führt. Demgegenüber definiert die elektrochemische Potentialdifferenz zwischen HER und OER (d.h. 1.23 V unter Standardbedingungen) die Untergrenze der erforderlichen Photospannung einer Solar-Wasserstoffzelle. Die Photospannung muss höher sein als 1.23 V, damit verschiedene (z.B. kinetisch

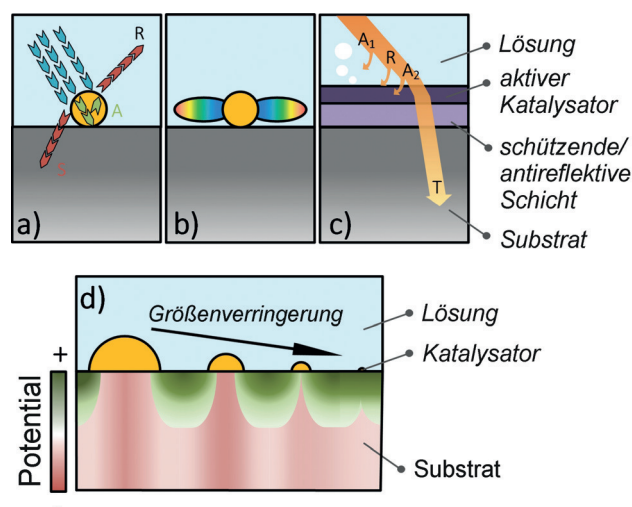
oder durch den Transport bedingte) Verluste in der Zelle ausgeglichen werden, weil der Wirkungsgrad der STH-Umwandlung nur vom Produkt aus Photostrom und elektrochemischem Potential der Reaktion abhängt und nicht wie bei der Solarzelle vom Produkt aus Photostrom und Photospannung. Maximale Wirkungsgrade für die Wasserspaltung werden mit Zellen mit Zweifachübergang erreicht; erzeugt wird die notwendige Photospannung hier durch die Kombination der Photospannungen zweier Halbleiter. Die optimalen Bandlückenkombinationen für eine Tandemzelle zur solarbetriebenen Wasserspaltung sind erforscht worden.<sup>[7b–d,14]</sup> Unter simulierter Bestrahlung mit einem Sonnenspektrum bei Luftmasse (Air Mass; AM) 1.5 ist die Kombination obere/untere Bandlücke 1.60/0.95 eV gemäß Abbildung 2 optimal, und in einem System mit planaren Pt- und RuO<sub>x</sub>-Elektrokatalysatoren und bei optimiertem Systemdesign, das den Lösungswiderstand minimiert (5 Ohm cm<sup>-2</sup>), könnte ein Wirkungsgrad von 29.7% für die STH-Umwandlung erreicht



**Abbildung 2.** a) Konturdiagramm, das den Wirkungsgrad der Wasserspaltung in einer photoelektrochemischen Zelle mit Zweifachübergang als Funktion der oberen und unteren Halbleiterbandlücke darstellt; Wiedergabe aus Lit. [7b] mit Genehmigung. b) Optimaler Wirkungsgrad der STH-Umwandlung für alle Bandlücken-Kombinationen als Funktion der Gesamtüberspannung für die Wasserspaltung bei 10 mA cm<sup>-2</sup>. Die Sperrsättigungsstromdichten für die Photoabsorber wurden zwischen der Shockley-Queisser (S-Q)-Grenze,  $J_0$ , und  $10^{21} J_0$  aufgenommen.<sup>[7a]</sup>

werden.<sup>[7b]</sup> Die optimale Bandlückenkombination für Tandem-Photoabsorber hängt von der Leistung der Elektrokatalysatoren, den Transporteigenschaften der Membranseparatoren und des Elektrolyts sowie von der Architektur des integrierten Geräts ab.<sup>[7b,d,17]</sup> Durch die gute Anpassbarkeit der Bandlücken einer Tandemzelle könnte Kurzschluss-Photostrom gegen Leerlaufspannung eingetauscht werden, um die von verschiedenen Systemkomponenten verursachten Spannungsabfälle zu kompensieren und den Wirkungsgrad der Baueinheit zu optimieren.<sup>[7a,b]</sup>

Die optischen, elektrischen und elektrochemischen Wechselwirkungen zwischen Halbleitern, Schutzschichten und Elektrokatalysatoren eines integrierten PEC-Systems bieten eine zusätzliche Dimension für die Optimierung von Lichtmanagement und Geräteleistung, die in einem PV-E-System nicht vorhanden ist. Bei einem diskreten PV-E-System dagegen sind das Lichtmanagement und die Diffusionsspannung in der PV-Komponente unabhängig von den Elektrolysekomponenten. Ein einfallendes Photon könnte nach seinem Auftreffen auf die Oberfläche eines PEC-Systems, anstatt von darunter liegenden Halbleitermaterialien absorbiert zu werden, durch Komponenten wie Elektrolyt, Bläschen, Katalysatoren, Schutzschichten und Oberflächenstrukturen, die sich im optischen Pfad zwischen Lichtquelle und Lichtabsorber befinden, moduliert werden. Die Lichtintensität könnte abgeschwächt und der Wirkungsgrad der Lichtabsorption durch den Lichtabsorber vermindert werden,



**Abbildung 3.** Optische Kopplung zwischen Katalysatoren und Lichtabsorbern. a) Fernfeldstreuung für eine erhöhte Lichtabsorption (blaue Pfeile: einfallendes Licht, rote Pfeile: gestreutes und reflektiertes Licht, grüne Pfeile: absorbiertes Licht, oranger Kreis: metallische oder dielektrische Nanopartikel). b) Nahfeld-Plasmonenresonanz für eine erhöhte lokale Energieabsorption und c) optische Verluste in einer geschützten Photoelektrode mit gleichmäßiger Katalysatorbeladung (A1: Absorptionsverlust durch die Wasserschicht, R: Reflexionsverlust an der Grenzfläche Substrat/Lösung und Streuverlust durch Gasbläschen, A2: Absorptionsverlust durch aktive Katalysatoren, T: optische Gesamtabsorption durch den Lichtabsorber). d) Größenabhängiger inhomogener Schottky-Übergang mit lösungsinduzierter Inversionsschicht (IL); die grüne Fläche repräsentiert die hohe Potentialbarriere an der Grenzfläche Lösung/Halbleiter, der rote Bereich repräsentiert die niedrige Potentialbarriere an der Grenzfläche Katalysator/Halbleiter.



wenn Licht in die Richtung der Lichtquelle zurückgelenkt wird, etwa durch Reflexion einschließlich diffuser Streuung/Rückstreuung und Spiegelreflexion (R in Abbildung 3a) oder infolge parasitärer Absorption durch verschiedene Komponenten (A in Abbildung 3a). Tatsächlich verschlechtert die Absorption von Sonnenlicht durch Wasser die Leistung von Solar-Wasserstoffzellen, besonders wenn diese hocheffiziente Mehrfachübergangs-Photoabsorber enthalten.<sup>[7c]</sup>

Die Lichtstreuung oder -absorption durch Komponenten lässt sich auch nutzen. Wird ein Teil des Lichts von verschiedenen Komponenten nach vorn abgelenkt, kann dieses Vorwärts-Streulicht (S in Abbildung 3a) weiter vom Halbleiter absorbiert werden. Man unterscheidet zwischen elastischer Fernfeldstreuung (Abbildung 3a) und lokalisierter Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR; Abbildung 3b) im Nahfeld,<sup>[18]</sup> die beide wesentlich von der Wellenlänge des Lichts, der Partikelgröße, -gestalt-,morphologie und -dichte, der Polarisierung des Lichts, dem Brechungsindex relativ zum umgebenden Medium und den Oberflächenstrukturen bestimmt werden.<sup>[19]</sup> Nanopartikel an der Frontfläche erhöhen z. B. die Lichtabsorption infolge von Fernfeldstreuung oder Nahfeld-Plasmonenresonanz, hauptsächlich auf Halbleitern mit großer Bandlücke ( $E_g > 2$  eV).<sup>[19b,20]</sup> Bei Halbleitern mit kleiner Bandlücke ( $E_g < 2$  eV) ist diese Strategie aber wegen der breiteren Ausnutzung des Spektrums weniger wirksam. Noch wichtiger ist allerdings, dass der innige Kontakt zwischen Halbleiter und wässriger Lösung bei geringer Nanopartikelbeladung oft zu Stabilitätsproblemen führt. Aus diesem Grund sind verschiedene konforme Schutzschichten entwickelt worden (Abbildung 3c).<sup>[21]</sup> Bei einem solchen Aufbau wird die optische Absorption der Halbleiter stark von der Dicke der Lösungsschicht,<sup>[7c]</sup> der Elektrochromie der Wasseroxidationskatalysatoren, der Katalysatorbeladung, dem Brechungsindex und der Dicke<sup>[21c]</sup> der Schutzschichten sowie der Affinität der Oberfläche für Wasser beeinflusst. Je nach der Konfiguration der Streuzentren bezüglich des Halbleiters kann somit Vorwärts- oder Rückwärtsstreuung genutzt werden, um die Lichtabsorption von Halbleitern, entweder an der Frontfläche oder am Rückkontakt, zu erhöhen. Das Wechselspiel zwischen katalytischer Aktivität und parasitärer Absorption wird im nächsten Abschnitt erörtert. Die Entwicklung von Gasbläschen an der Katalysatoroberfläche während des Betriebs könnte auch die Absorptionseigenschaften der darunter liegenden Halbleiter raum- und zeitabhängig beeinflussen. Es gibt noch keine Modelle, die solche optischen Verluste berücksichtigen, und eine entsprechende Nachoptimierung der Bandlückenkombinationen muss noch durchgeführt werden. Bislang sind lediglich statische Modelle vorgestellt worden.

Die Beladung von Elektrokatalysatoren und/oder vorhandene Schutzschichten können nicht nur die optische Absorption durch den Halbleiter, sondern auch seine Energetik beeinflussen. Zusätzlich zu den erwähnten Absorptions- und Streueffekten vermindern sie oft auch die erreichbare Photospannung des Systems. Dies ergibt sich aus der höheren Zahl von Rekombinationszentren auf der Oberfläche und den niedrigeren Barrieren am Halbleiter/Katalysator-Übergang infolge stärkerer Rekombination durch die thermioni-

sche Emission von Majoritätsladungsträgern. Aus uneinheitlichen Barrierehöhen infolge der Vermischung von nanoskaligen Katalysator/Halbleiter- mit Lösung/Halbleiter-Übergängen über die Oberfläche der Photoelektrode resultiert der „Pinch-off“- oder Abschnüreffekt (Abbildung 3d). Theoretisch berechnet und experimentell gezeigt wurde dies für Ni-Nanopartikel, die schichtartig auf der Oberfläche von n-dotiertem Si in einer Lösung mit einem reversiblen Redoxpaar vorliegen.<sup>[22]</sup> Die Möglichkeit, den Pinch-off-Effekt für Systeme zu Wasserspaltung zu nutzen, ist noch nicht untersucht, weil ein weiterentwickeltes Modell fehlt, das die Höhenvariationen der nanoskaligen Barrieren und die optischen Absorptionseigenschaften des Halbleiter/Katalysator- und Halbleiter/Elektrolyt-Mischsystems berücksichtigt.

## 2.2. Elektrokatalysatoren

Der elektrochemische Ladungstransfer an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolytlösung (d. h. HER und OER) erfolgt an den Elektrokatalysatoren, als deren Träger der Halbleiter normalerweise fungiert. Zwei typische Übergangsarten, der Übergang Halbleiter/Elektrolyt und der im Festkörper „vergrabene“ Übergang, werden modelliert oder experimentell verwendet.<sup>[23]</sup> Ein theoretisches Gerüst, das Halbleiter-flüssig-Übergänge, molekulare Donor-Akzeptor-Systeme und heterogene Halbleiter-Metall-Systeme miteinander verbindet, ist seit langem etabliert.<sup>[23c,d]</sup> Die Bandenergien, die in der Lösung und im Halbleiter vorliegenden Zustände sowie Oberflächenzustände können alle die kinetischen Eigenschaften für die HER und OER an den Halbleiterelektroden beeinflussen. Die Geschwindigkeit des Ladungstransfers auf der Oberfläche ist an die Geschwindigkeit der Ladungsträgerbildung und -trennung im Halbleiter gekoppelt. Oberflächenladungen sind in einer Zelle mit Flüssig-Übergang entscheidend für die Bildung einer Verarmungszone, die den Ladungstransport beeinflusst. Dies ist ein wichtiger Unterschied zu einer Zelle mit vergrabenen Übergang mit einem Elektrokatalysator auf der Oberfläche, in der hohe Ladungstransfer-Geschwindigkeiten zwischen der Absorber-Katalysator- und der Katalysator-Elektrolyt-Grenzfläche dafür sorgen können, dass die Geschwindigkeit des Ladungstransfers unabhängig von den Eigenschaften des Halbleiter-Elektrolyt-Übergangs wird.

Die Ladungstransferreaktionen liefern notwendige Randbedingungen für die Kopplung der Halbleiter- und Elektrolytdomänen. Bei der Bestimmung der Geräteleistung müssen außer den erwünschten elektrochemischen Reaktionen (z. B. Oxidation von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}^+$ ) auch die vielen unerwünschten Nebenreaktionen (Oberflächenrekombination, Crossover-Ströme, Korrosion von Materialien usw.) betrachtet werden. Solche Reaktionen modelliert man gewöhnlich unter Verwendung kinetischer Ausdrücke des Butler-Volmer-Typs.<sup>[15a]</sup> Mikrokinetische oder reaktionsmechanistische Modelle können genutzt werden, sofern die betreffenden Reaktionsschritte und Intermediate bekannt sind. Die Oberflächenrauheit und Veränderungen der Querschnittsfläche sollten ebenfalls berücksichtigt werden, da sie die geometrische Verteilung der Stromdichte entlang der

Elektrodenoberfläche verändern. Die Katalysatorleistung in einem integrierten PEC-System ist außerdem mit der Leistung der anderen Systemelemente, durch die der Strom fließt (d.h. Photoabsorber, Elektrolyte und Membran), verknüpft. Zwischen Halbleiter und Elektrokatalysator können zusätzliche Schichten vorhanden sein, die der Stabilisierung und Steuerung der Stromverteilung entlang der Elektroden dienen. Diese Schichten werden gewöhnlich mithilfe des Ohmschen Gesetzes als leitfähige Medien modelliert.

Unter Verwendung mehrerer Modelle ist die Beziehung zwischen den elektrokatalytischen Eigenschaften und dem Wirkungsgrad der STH-Umwandlung in einer integrierten Einheit untersucht worden.<sup>[7a,d,24]</sup> Für ein Photoabsorbersystem mit gegebenen Photodiodeneigenschaften kann der Gesamtwirkungsgrad der STH-Umwandlung, je nach der Lage des Schnittpunkts zwischen der Kennlinie der Photodiode und der Belastungskurve der Wasserspaltung, extrem stark von der Katalysatorleistung abhängen.<sup>[24]</sup> Wenn die Bandlückenkombination des Photoabsorbers jedoch so optimiert werden kann, dass die Photodiodeneigenschaften für eine Reihe von Elektrokatalysatoren mit unterschiedlichen Leistungen optimal sind, wird der optimale Wirkungsgrad der STH-Umwandlung Rechnungen zufolge nur geringfügig kleiner (die Verbesserung des optimal erreichbaren Wirkungsgrads bei einer um 100 mV verminderten Überspannung beträgt ca. 1 % bei  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ).<sup>[7a]</sup> Daraus folgt, dass ideale Elektrokatalysatoren und ideale Photoabsorber gemeinsam entworfen und bestimmt werden müssen.

Wenn der Elektrokatalysator in einem gleichmäßigen Film auf dem Photoabsorbermaterial vorliegt, kann die parasitäre Absorption des Katalysators, der entweder intrinsisch optisch opak oder unter Elektrolyse elektrochrom ist, den STH-Umwandlungswirkungsgrad der Zelle stark beeinflussen.<sup>[25]</sup> Die optimale Katalysatorbeladung entspricht deshalb einem ultradünnen ( $< 1 \text{ nm}$ ) Film.<sup>[25a,26]</sup> Ein höherer Zellwirkungsgrad kann mit transparenten und aktiven Katalysatorfilmen erreicht werden, z. B. mit mikrostrukturierten porösen Pt-Filmen<sup>[27]</sup> und transparentem  $\text{NiO}_x$  mit unterdrückter Elektrochromie unter Elektrolyse.<sup>[21a]</sup> Alternativ kann eine Katalysatorbeladung in der Form zufälliger oder regelmäßiger Felder mit sehr kleiner geometrischer Packungsdichte (1–10 %) die Abhängigkeit des optimalen STH-Umwandlungswirkungsgrads der Zelle von den detaillierten optischen Eigenschaften des Katalysatormaterials vermindern.<sup>[28]</sup> Die kleinere katalytische Fläche dieses Aufbaus erfordert eine zusätzliche katalytische Überspannung und/oder zusätzliche transparente Leitungsschichten, was zusätzliche Verluste infolge eines erhöhten Stromflusses durch die Elektrokatalysatoren (d.h. einer höheren Umsatzfrequenz) zur Folge haben könnte. Neue Studien haben gezeigt, dass der durch geringe geometrische Packungsdichten und Katalysatorbeladungen verminderte Verbrauch an Edelmetallen wie Pt selbst mit einer Produktion im Terawatt-Maßstab vereinbar wäre.<sup>[28a]</sup>

### 2.3. Elektrolyte

Der Elektrolyt ist eine entscheidende Komponente einer PEC-Zelle. Er vervollständigt den elektrochemischen Kreislauf und ermöglicht damit die Funktion des Geräts sowie den Ablauf der Reaktionen. Die mathematische Modellierung des Speziestransports im Elektrolyt erfolgt mit den Gleichungen für ideal verdünnte ( $< 0.1 \text{ M}$ ), verdünnte ( $0.1\text{--}1 \text{ M}$ ) und konzentrierte Elektrolyte ( $> 1 \text{ M}$ ).<sup>[15a,29]</sup> Im ideal verdünnten Elektrolyt bewegen sich alle Spezies unabhängig voneinander, und jede einzelne Spezies wechselwirkt nur mit dem Solvens (Wasser), sodass ihre Aktivität mit ihrer Konzentration gleichgesetzt werden kann. Die meisten der für solargetriebene Wasserspaltungszellen interessanten wässrigen Elektrolyte können als ideal verdünnt oder als verdünnt beschrieben werden. Es gibt drei grundlegende Mechanismen des Speziestransports – Diffusion, Migration und Konvektion –, deren Triebkräfte Konzentrationsgradient, elektrisches Feld bzw. Geschwindigkeitsfeld sind. Für die Systemmodellierung werden außer den Flussgleichungen auch Gleichungen, welche Masse, Ladung, Impuls und Energie erhalten, benötigt. Bei verdünnten Elektrolyten ist der jeweilige Aktivitätskoeffizient zu berücksichtigen. Konzentrierte Elektrolyte wie Membranen, die durch signifikante Wechselwirkungen zwischen einzelnen Spezies gekennzeichnet sind, erfordern hochentwickelte Ausdrücke für den Fluss, die Reibungskoeffizienten und binäre Diffusionskoeffizienten für Mehrkomponentenelektrolyte enthalten.<sup>[15a]</sup> Bei einer Wasserstoff-Solarzelle, in der sich Temperaturen räumlich und zeitlich ändern, können auch Temperaturgradienten den Massenfluss (Soret-Effekt) und die Vermischung im Elektrolyt antreiben.

Der Schlüssel für die Modellierung und die Auswahl von Elektrolyten liegt im Verständnis der Wechselwirkungen und Polarisationsverluste, welche die einzelnen Ionenkonzentrationen an den Elektrokatalysatoren und letztlich die Leistung der Zelle bestimmen. Diese Konzentrationen ergeben sich aus dem Speziestransport (durch Migration und Diffusion) und den daraus resultierenden Konzentrationsgradienten, die als eine Summe aus ohmschen und Diffusionsverlusten oder als Konzentrationspolarisation dargestellt werden können. Der ohmsche Verlust resultiert aus dem Widerstand des Elektrolyts und der Diffusionsverlust aus dem Konzentrationsgefälle in der Grenzschicht, die sich infolge elektrochemischer Reaktionen an jeder Elektrode aufbaut. Wir werden hier die Probleme im Zusammenhang mit Verlusten und Wechselwirkungen nacheinander für flüssige und Membranelektrolyte erörtern.

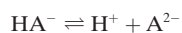
#### 2.3.1. Flüssige Elektrolyte

Die in Solar-Wasserstoff-PEC-Zellen allgegenwärtigen flüssigen Elektrolyte enthalten mehrere Ionenarten. Ihre Hauptfunktion ist der Transport von Protonen (oder Hydroxidionen) zwischen den beiden Photoelektroden. Oft enthalten sie jedoch noch weitere Spezies, die die lokale Umgebung der Elektrokatalysatoren und damit den Wirkungsgrad beeinflussen können. Bei der Modellierung solcher

Systeme ist die Wasserdissoziations-/Wassererzeugungsreaktion [Gl. (1)] zu berücksichtigen.



Bei solaren Wasserspaltungssystemen werden für den Betrieb im neutralen oder nahezu neutralen pH-Bereich außerdem verschiedene pH-Puffer wie Acetat, Phosphat, Borat und Carbonate verwendet. Puffer können Protonen leicht ionisieren oder binden und somit Veränderungen des pH-Wertes des Elektrolyts ausgleichen, die aus dem Verbrauch oder der Erzeugung von Protonen an den Elektroden resultieren. Die Dissoziations-/Assoziationsreaktion des Puffers wird durch Gleichung (2) beschrieben.



Die Pufferreaktion befindet sich im thermischen Gleichgewicht, wenn die Pufferdissoziation viel schneller abläuft als die Protonenbildung an der Elektrode. Mit zunehmender Stromdichte kann die Geschwindigkeit der Protonenbildung jene der Pufferdissoziation erreichen oder sogar übertreffen. Dann bildet sich an jeder Elektrode eine Elektrolytschicht, in der die Konzentrationen der Pufferspezies nicht im Gleichgewicht mit der Volumenlösung sind. Transportphänomene führen zu Spezies-Konzentrationsgradienten, die die Konzentrationen der reagierenden Spezies in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberflächen (z. B. Protonen und Hydroxidionen) gegenüber denen in der Volumenphase verschieben. Solche Veränderungen des pH-Wertes an den Elektroden erhöhen das Gleichgewichtspotential der HER und OER, was sich auf den Wirkungsgrad des Elektrokatalysators und die entsprechenden kinetischen Überspannungen auswirkt.

Drei Arten wässriger Elektrolytsysteme für solargetriebene Wasserspaltungsanlagen sind in letzter Zeit modelliert und experimentell getestet worden: 1) stark saure (1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oder stark alkalische (1 M KOH) Lösungen, 2) nahezu pH-neutrale Elektrolyte ohne Membranseparatoren, 3) nahezu pH-neutrale Elektrolyte mit Membranseparatoren. Mit stark sauren oder stark alkalischen Lösungen resultieren die hohe Leitfähigkeit, Überführungszahlen nahe eins für Protonen oder Hydroxidionen sowie geringe Stromdichten, die dem Photonenfluss der Sonne entsprechen, im Stationärbetrieb in minimalen Elektrolytverlusten, selbst mit Membranseparatoren.

Modellierungen und Simulationen haben gezeigt, dass ein optimiertes Systemdesign mit Membranen, die den Übertritt (Crossover) von gasförmigen Produkten einschränken (siehe Abschnitt 2.3.2), den Gesamtverlust durch Polarisation im Elektrolyt und der Membran bei einer Betriebsstromdichte  $> 20 \text{ mA cm}^{-2}$  auf  $< 100 \text{ mV}$  begrenzen kann, sodass der STH-Umwandlungswirkungsgrad über 24 % liegt.<sup>[6a,13]</sup> Stark saure oder stark basische Elektrolyte sind für die Materialstabilität der Photoabsorber und Elektrokatalysatoren problematisch, d. h., technisch relevante Photoabsorbermaterialien wie GaAs, InP, CdTe, Si sind instabil, und überhaupt sind nur wenige Elektrokatalysatormaterialien unter den betreffenden Bedingungen stabil.<sup>[30]</sup>

Als mögliche Alternativen wurden Systeme mit pH-neutralen oder nahezu pH-neutralen Elektrolyten untersucht.<sup>[3a,8a,31]</sup> Im nahezu pH-neutralen Betrieb ohne Membranseparatoren wurde ein Wirkungsgrad der STH-Umwandlung von 10 % erzielt, indem man einen Satz einzelner Photovoltaikzellen mit einer Elektrolysezelle in Reihe schaltete.<sup>[3a]</sup> Die Simulation zeigte auch, dass Bläschen eine konvektive Vermischung in der Zelle induzieren, was die mit pH-Gradienten verbundenen Polarisationsverluste an den Elektrodenoberflächen reduzieren kann, und dass ein minimaler Transportverlust im Elektrolyt realisiert werden kann.<sup>[8b]</sup> Für die robuste Gastrennung und -sammmlung ist das Fehlen eines Membranseparators allerdings problematisch, besonders im Betrieb bei höheren Temperaturen und Drücken mit räumlichen und zeitlichen Schwankungen im System. So wurde in einer monolithisch integrierten solargetriebenen Wasserspaltungszelle ohne Membranseparator experimentell ein signifikanter Produktübertritt (bis zu 40 %  $\text{H}_2$  in der  $\text{O}_2$ -Kammer) festgestellt.<sup>[8a]</sup>

Weiterhin ist der nahezu pH-neutrale Betrieb mit Membranseparator für eine Reihe von Elektrolyt/Membranen-Kombinationen modelliert und experimentell getestet worden.<sup>[32]</sup> Die meisten dieser Membranseparatoren sind ionenleitende Polymere, die nominell Kationen (d. h. Protonen) oder Anionen (d. h. Hydroxidionen) transportieren und sich daher für den Einsatz unter stark sauren oder stark basischen Bedingungen eignen.<sup>[8,32]</sup> Neue Modellierungen und Simulationen haben aber gezeigt, dass sich unter neutraleren pH-Bedingungen in diesen Systemen eine signifikante Konzentrationspolarisation aufbaut. Diese resultiert, selbst bei geringen Betriebsstromdichten (ca.  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ ), aus Elektrodialyseeffekten infolge der großen pH-Gradienten ( $> 6 \text{ pH-Einheiten}$ ) an der Elektrokatalysator-Oberfläche.<sup>[8b,32]</sup> Es ist noch keine nachhaltige Photoelektrolyse mit Membranseparatoren bei nahezu pH-neutralem Betrieb nachgewiesen worden, jedoch sind bestimmte Puffer-Membran-Systeme wie Imidazolium/Imidazol<sup>[32]</sup> und bipolare Membranen<sup>[33]</sup> ebenso wie Architekturen, die ein Rückführsystem enthalten, untersucht worden.<sup>[31a]</sup>

### 2.3.2. Membranseparator

Membranelektrolyte sind Schlüsselkomponenten von PEC-Zellen, die den Ionentransport ermöglichen und einen Übertritt von Produktgas verhindern. Sie werden gewöhnlich gemeinsam mit einem flüssigen Elektrolyt verwendet, aber in den Dampf-gepeisten Zellen stellen die ionenleitenden Membranen den einzigen Elektrolyt dar<sup>[10a,34]</sup> (siehe Abschnitt 3.4). Aufsätze und Lehrbücher haben sich ausführlich mit einzelnen Materialsystemen, einschließlich Protonen- und Anionenaustauschmembranen, als Separatoren für die Wasserelektrolyse beschäftigt.<sup>[35]</sup> Unabhängig vom pH-Wert des Elektrolyts unterscheidet man zwischen mikroporösen und ionischen Materialsystemen. Poröse Separatoren sind technisch ausgereift, z. B. werden glas- und faserbasierte Diaphragmen in der Chloralkaliindustrie eingesetzt. Ionische Separatoren für solare Brennstoffe sind gewöhnlich Polymermembranen mit hoher ionischer Leitfähigkeit bei Umgebungstemperatur, die einen Übertritt infolge von Druck-



gradienten begrenzen können. Viele Versuche zur Produkttrennung ohne den Einsatz eines Separators sind unternommen worden,<sup>[31b,36]</sup> doch gewöhnlich kam es dabei zu einem großen Spannungsabfall wegen ohmscher Verluste.<sup>[8a]</sup>

Der Ionentransport im Separator erfolgt nach den gleichen Mehrkomponenten-Diffusionsgleichungen wie der Transport im Elektrolyt, allerdings mögen Separatoren die Gleichungen für eine konzentrierte Lösung erfordern.<sup>[15a]</sup> Die Diffusionskoeffizienten im Separator unterscheiden sich wahrscheinlich von jenen im Volumen. Im Falle eines porösen Separators sollten Korrekturen für dessen Porosität und Tortuosität in Betracht gezogen werden. Die Porosität ist zu einem gewissen Grad einstellbar, hat aber in Bezug auf Ionen und Gase die gleiche Wirkung. Dies ist ein grundlegender Nachteil von porösen Separatoren, da eine geringere Gaspermeabilität mit der gleichzeitigen Abnahme der ionischen Leitfähigkeit einhergeht. Der Gastransport durch den Separator ist unerwünscht, weil er gewöhnlich zu parasitärem Produktverlust und dem Abfall der Stromausbeute führt.<sup>[37]</sup> Da aber bereits kleine Druckgradienten einen signifikanten Übertritt bewirken, müssen polymere statt mikroporöser Membranen verwendet werden.<sup>[13,38]</sup>

Wechselwirkungen zwischen der Spezies in Lösung und einem als Membranseparator wirkenden Polymer können die Löslichkeit und das Diffusionsvermögen von Ionen und Gasen unterschiedlich verändern. Es gibt verschiedene Transportmechanismen (z. B. „Vehikel-Mechanismus“ über ein Trägermolekül und Perkulationsmechanismus nach Grotthuß), sodass die Dichte und chemische Natur der funktionellen Gruppen am Polymerrückgrat den Ionentransport beeinflussen können.<sup>[39]</sup> Die benötigten Transporteigenschaften sollten deshalb sorgfältig bestimmt oder abgeschätzt werden.<sup>[40]</sup> Diese Transporteigenschaften können auch von nichtidealem Verhalten beeinflusst werden, das aus morphologischen Veränderungen infolge des Austauschs des flüssigen Elektrolyts oder eines veränderten Wassergehalts resultiert.

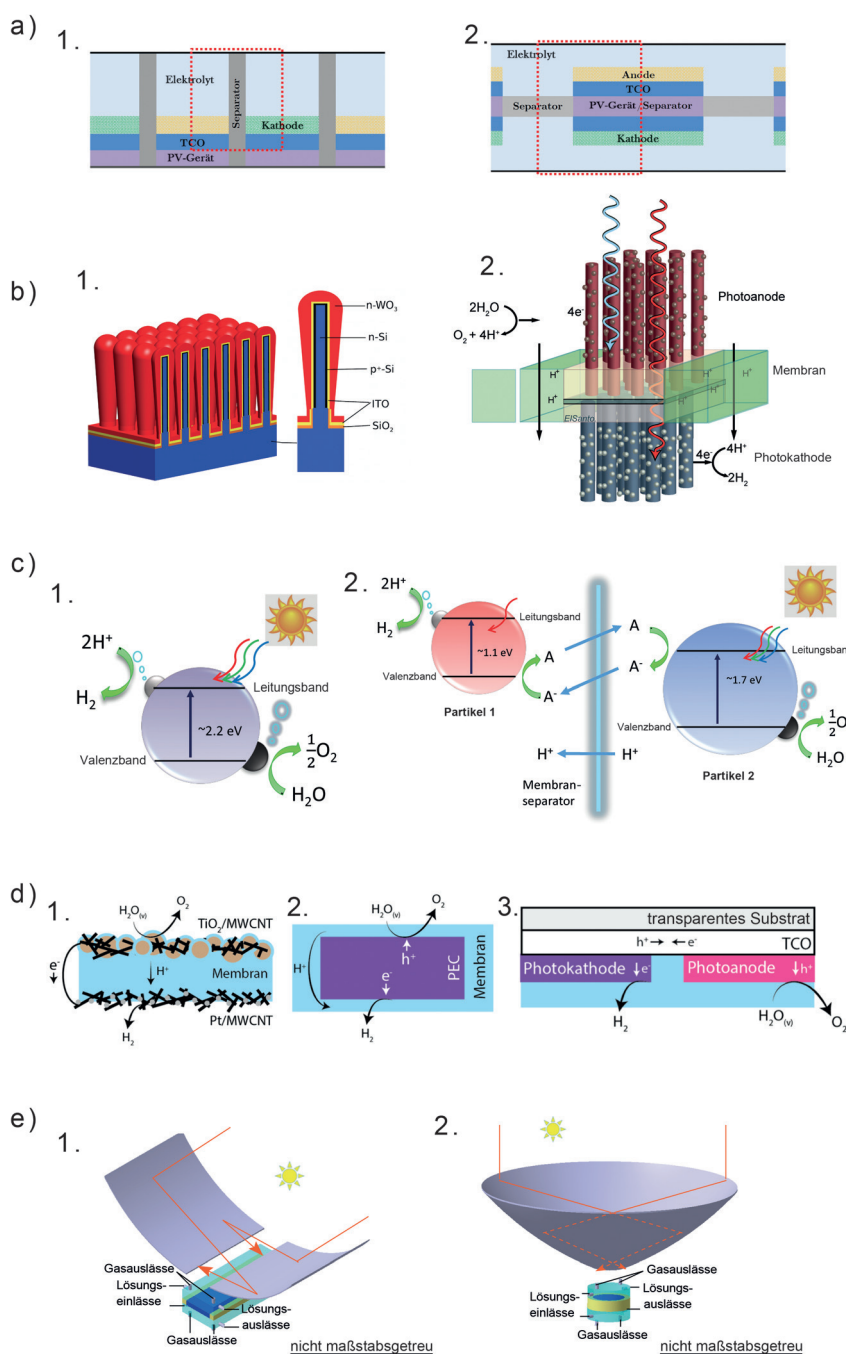
Ein weiterer Gesichtspunkt ist die Handhabung der Grenzfläche Separator/Volumenlösung. Gewöhnlich wird der Massetransferwiderstand an Grenzflächen nicht in der Materialbilanz berücksichtigt, sodass das elektrochemische Potential für jede Spezies über die Grenzfläche hinweg als Randbedingung aufgefasst werden kann. Bei Polymermembranen führen die geladenen Gruppen auf dem Polymer zu einer (Donnan-Spannung genannten) Diskontinuität des Potentials, die berücksichtigt werden sollte.<sup>[37]</sup> Das Potential, das zusammen mit den Referenzzuständen für elektrochemische Potentiale verwendet wird, muss sorgfältig definiert werden. In den meisten Fällen ist die Debye-Länge so kurz, dass Membranen unter der Annahme von Elektroneutralität modelliert werden können, aber nötigenfalls können die Poisson- und die Nernst-Planck-Gleichung verwendet werden.

Das Design von Membranen mit idealen Transporteigenschaften für die Brennstoffherzeugung erfordert innovative Ideen. Zu den verwendeten Strategien zählen die modifizierte Wärmebehandlung von Nafion<sup>[41]</sup> und das Design von Blockcopolymeren mit verankerten funktionellen Gruppen, die auf ionischen Flüssigkeiten basieren.<sup>[42]</sup> Möglicherweise können auch Konzepte aus verwandten Gebieten wie der

Brennstoffzellen-Forschung nützlich sein, z. B. die Verwendung von Polymer-Komposit-Mischungen<sup>[43]</sup> oder die Manipulation der chemischen Zusammensetzung und Kettenlänge.<sup>[44]</sup> Elektrodialyseeffekte können sich, wie erwähnt, stark auf die Zellenleistung im nahezu neutralen pH-Bereich und/oder mit Puffern auswirken. Nahezu pH-neutrale Membranen (z. B. Imidazolium/Imidazol) sowie die Verwendung bipolarer Membranen versprechen eine Verminderung des Elektrodialyseeffekts durch Rückdiffusion der neutralen Pufferspezies in der Membran. Bipolare Membranen sind interessant, weil sie nachhaltige Zellreaktionen an zwei Elektrolyten mit unterschiedlichen pH-Werten ermöglichen.<sup>[33]</sup> Bipolare Membranen werden großtechnisch bei der Elektrodialyse zur Herstellung konzentrierter Lösungen von Säuren und Basen sowie bei der Wasserentsalzung eingesetzt. Solar-Wasserstoffgeräte mit bipolaren Membranen sind aber erst jüngst modelliert und experimentell evaluiert worden.<sup>[33,45]</sup> Eine Reihe von Elektrolytkombinationen mit unterschiedlichen pH-Gradienten ergab nachhaltige solargetriebene Wasserspaltungsreaktionen im stationären Betrieb. Für eine neue Studie mit bipolaren Membranen wurden großflächige ( $> 1 \text{ cm}^2$ ) Photoabsorber mit III-V-Tandemstruktur verwendet, die nur häufig vorkommende Elektrokatalysatoren umfassten. Der STH-Umwandlungswirkungsgrad war 10 %, die Zellstabilität über  $> 100 \text{ h}$  und der pH-Gradient im stationären Zustand pH 9.3/pH 0.<sup>[46]</sup> Aus dem ohmschen Verlust und der zusätzlichen kinetischen Überspannung infolge der Wasserdissoziation an der internen Kation/Anion-Grenzfläche der bipolaren Membran resultierte allerdings ein Spannungsverlust im System von mehr als 400 mV.<sup>[46]</sup> Eine Verbesserung des ohmschen Verlustes im bipolaren Membransystem sowie die Erforschung schwach saurer Membransysteme und weiterer Membranen mit anderen strukturellen und chemischen Eigenschaften könnten zu einem effizienteren und stabileren Betrieb von Solar-Wasserstoffzellen führen.

### 3. Zelldesign und Implementierung

Die Leistung einer integrierten solargetriebenen Wasserspaltungszelle hängt nicht nur von den Eigenschaften und Leistungen ihrer Einzelkomponenten ab, sondern auch von deren Integration, der Gesamtarchitektur der Zelle und den Betriebsbedingungen des Systems. Der Wirkungsgrad der STH-Umwandlung sowie die Zellstabilität, Skalierbarkeit und Sicherheit sind, ungeachtet unterschiedlicher Zellkonfigurationen und Betriebsbedingungen, die Leistungskriterien einer integrierten Solar-Wasserstoffzelle. Der tatsächliche STH-Umwandlungswirkungsgrad der kompletten Zelle sollte sich auf die Gesamtmenge des erzeugten und gesammelten  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  als Funktion der einfallenden Strahlung beziehen. In der Praxis wird die Berechnung aber bezüglich der Photostromdichte unter Beleuchtung durchgeführt, die erreicht wird, wenn Anode und Kathode miteinander kurzgeschlossen sind, sowie unter der Annahme eines hundertprozentigen Faraday-Wirkungsgrades für die Erzeugung und Sammlung des  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ . Die vorher genannte Methode ist jedoch strenger und genauer und empfiehlt sich insbesondere für



**Abbildung 4.** Prototyparchitekturen. a) Makroskopischer planarer Aufbau. 1. PEC-Zelle im Side-by-Side-Design. Wiedergabe aus Lit. [13] mit Genehmigung. 2. PEC-Zelle im Back-to-Back-Design. Wiedergabe aus Lit. [13] mit Genehmigung. b) Mikrodraht- und Mikrostrukturdesigns. 1. Mikrodrahtdesign mit Kern-Schale-Tandemübergang. Wiedergabe aus Lit. [55] mit Genehmigung. 2. Mikrodrahtdesign mit Tandemübergang. Wiedergabe aus Lit. [79] mit Genehmigung. c) Reaktoren mit Partikelsuspensionen. 1. Typ-1-Reaktor mit einem Einzelbehälter. 2. Typ-2-Reaktor mit zwei Behältern. d) Designs für die Speisung mit Dampf. 1. Aufbau mit einer photoaktiven Membran-Elektrode-Einheit. 2. Aufbau einer PEC-Zelle mit verkapselter Membran. 3. Side-by-Side-Aufbau einer Mikrofluidik-PEC-Zelle. e) PEC-Zelle im Verbund mit einem Solarkonzentrator. 1. Zweidimensionales „Wannendesign“. Wiedergabe aus Lit. [10b] mit Genehmigung. 2. Dreidimensionales „Bubble-Wrap-Design“. Wiedergabe aus Lit. [10b] mit Genehmigung.

eine voll integrierte drahtlose Zelle. Die Stabilität einer gesamten Solar-Wasserstoffzelle sollte evaluiert werden, indem

Wirkungsgrad der Produktsammlung und die Zellsicherheit verantwortlich ist und eine schnelle Ionenleitung

man die Geschwindigkeit der Wasserstoffproduktion unter realitätsnahen Bedingungen über einen Tageszyklus der Sonneneinstrahlung hinweg bei unterschiedlichen Temperaturbedingungen misst. Wegen der kleinen Abmessungen labortypischer photoaktiver Substrate und der geringen Langzeitstabilität in vollintegrierten Zellen wird die Stabilität oft charakterisiert als Funktion der Zeit ohne extern angelegte Vorspannung bei kontinuierlichem Betrieb unter simulierter Sonneneinstrahlung beobachtet. Die Skalierbarkeit der Zelle lässt sich anhand der Verfügbarkeit und der erwarteten Kosten der benötigten chemischen Komponenten bewerten. Die Zellsicherheit wird oft danach beurteilt, wie robust der Mechanismus der Trennung und Sammlung gasförmiger Produkte ist. In diesem Abschnitt werden verschiedene Zellarchitekturen diskutiert (Abbildung 4), die den vier Leistungskriterien Wirkungsgrad, Stabilität, Skalierbarkeit und Sicherheit gerecht werden könnten. Darin eingeschlossen sind auch einige unübliche Bauweisen, und Schwerpunkte sind die Wechselwirkungen auf der Zellebene sowie die Beschreibung von Modellierung und Simulation.

### 3.1. Planares Design

Eine Klasse von PEC-Reaktoren beruht auf ebenen makroskopischen Photoelektrodenfeldern (Abbildung 4a). Diese Photoelektroden ermöglichen die Absorption der Sonnenstrahlung, den Transport von Elektronen und Löchern sowie elektrochemische Reaktionen. Oft bestehen diese Mehrkomponentenanordnungen aus nano-/mikrostrukturierter (ultra)dünnen Schichten,<sup>[11d,21f,47]</sup> die die aktive Photoelektrode, Buried-Contact-Solarzellen (herkömmliche Hetero- oder Farbstoffsolarzellen),<sup>[48]</sup> Schutz- und Passivschichten, elektrokatalytische Schichten und ohmsche oder Tunnelkontaktschichten umfassen. Beim Betrieb der PEC-Zelle müssen die planaren Elektroden und der Elektrolyt miteinander in Kontakt stehen. Ein brauchbarer Aufbau erfordert noch eine halbdurchlässige Membran, die für die Produkttrennung, den maximalen Wirkungsgrad der Produktsammlung und die Zellsicherheit verantwortlich ist und eine schnelle Ionenleitung

ermöglicht.<sup>[8a,21f]</sup> Modellierung war der Schlüssel für die Bestimmung der Designanforderungen an planare Elektroden, Elektrolyt und Separator. Die Leitlinien für das Design einer optimierten Mehrkomponenten-Photoelektrode haben eine optimale Strahlungsabsorption durch die Photoelektrode(n) sowie einen effizienten ionischen Ladungstransport im Elektrolyt und den Membranseparatoren zum Ziel.

Ein planarer Aufbau auf der Basis von Photoelektroden entspricht meist entweder dem Back-to-Back- (Abbildung 4a1) oder Side-by-Side-Design (Abbildung 4a2). Viele PEC-Zellen mit Back-to-Back-Design enthalten Photoabsorber mit Zweifach- oder Dreifachübergangs-Halbleitermaterialien, damit die generierte Spannung für den Antrieb der Netto-Wasserspaltung ausreicht. Beim Back-to-Back-Design ist die Shockley-Queisser-Grenze des Zellwirkungsgrads mit Zweifach- oder Dreifachübergang zwar prinzipiell erreichbar, jedoch hat diese Bauweise auch sehr strenge Materialanforderungen. Die Materialien des Mehrfachübergangs-Photoabsorbers müssen komplementäre Bandlücken sowie ähnliche Gitterparameter, die epitaktisches Wachstum ermöglichen, aufweisen. Deshalb enthält die Mehrfachübergangs-Photoabsorber-Komponente im Back-to-Back-Design oft herkömmliche Photovoltaik-Halbleiter (z. B. Si, GaAs, InP, CdTe, CIGS (Kupferindiumgalliumselenid)). Metalloxide und andere ungewöhnliche Photosorber haben üblicherweise Schwierigkeiten bei Multiübergangs-Zellarchitekturen wegen des Fehlens eines halbleitenden Partners mit passendem Gitter und komplementärer Bandlücke oder der mangelnden Fähigkeit, einen transparenten Tunnelübergang zu beherbergen (oder wegen beidem). Das alternative Side-by-Side-Design, bei dem zwei photoaktive Elektroden elektrisch in Reihe geschaltet werden (aber parallel in Bezug auf die Richtung des einfallenden Lichtes), stellt wesentlich geringere Materialanforderungen. Vor allem sind weder eine gute Gitterpassung noch optisch transparente elektrische Kontakte zwischen Photokathode und Photoanode notwendig. Außerdem kann man der Differenz der katalytischen Überspannungen für die HER und die OER sowie den Zwängen der Stromanpassung zwischen Photokathode und Photoanode gerecht werden, indem man das Verhältnis zwischen den Oberflächen der beiden Photoelektroden ändert. Der maximal erreichbare Wirkungsgrad des Side-by-Side-Designs entspricht allerdings nur dem theoretischen Wirkungsgrad eines Einfachübergangs-Absorbers, sofern keine effiziente Methode zur Aufspaltung des Spektrums in der Zelle implementiert werden kann. Im Labormaßstab wurden zusätzlich zum monolithischen drahtlosen Zellaufbau noch Anordnungen untersucht, die nur aus einer Photoanode<sup>[11d,47a,49]</sup> oder aus einer Photoanode,<sup>[50]</sup> die mit einer dunklen Gegenelektrode verdrahtet war, bestanden. Eine Simulation der Unterschiede zwischen drahtlosem und verdrahtetem Back-to-Back-Design ergab, dass die zweite Variante zu kürzeren Wegen für die Ionenleitung führt.<sup>[51]</sup> Ein drahtloser Aufbau mit ungünstig gewählten Elektrodenabmessungen kann höhere Widerstandsverluste ergeben als ein verdrahteter Aufbau. Der Grund dafür ist, dass die Elektrodenleitfähigkeit der Drähte um eine Größenordnung höher ist als die Ionenleitfähigkeit im Elektrolyt.

Die Evaluierung des Wirkungsgrades der zwei Arten der planaren Zellenarchitektur erfolgt auf der Basis einer Multiphysikmodellierung. Die Elektrodengröße, der Abstand zwischen dem OER- und dem HER-Katalysator sowie die detaillierte Geometrie des Membranseparators und der Kanäle für die Lösung sind wesentlich, um Transportverluste im Elektrolyt und in der Membran zu minimieren und eine effiziente solare Wasserspaltung zu erzielen. Weil die Weglänge des Ionentransports ebenso wie die Elektrolytleitfähigkeit die Effizienz eines PEC-Systems begrenzen können, kann eine brauchbare (großtechnische) Anlage nicht auf großen planaren, monolithischen Photoabsorbern basieren, wie dies oft vorgeschlagen wurde<sup>[5b,52]</sup> und den Erfahrungen bei der Aufskalierung photovoltaischer Zellen entspräche. Räumlich aufgelöste Rechenmodelle haben gezeigt,<sup>[6a,13]</sup> dass die Elektrodenabmessungen für den effizienten Betrieb einer PEC-Zelle typischerweise im Millimeter- bis Zentimeterbereich liegen.

### 3.2. Mikrodraht- und Mikrostrukturdesign

Für solargetriebene Wasserspaltungszellen im Mikrodraht- oder Mikrostrukturdesign (Abbildung 4b) gelten die gleichen Voraussetzungen wie für die planare Bauart, und ihre Modellierung erfolgt deshalb auf die gleiche Weise, außer dass die Größe der Zellen des aktiven Bauelements jetzt im Mikrometer- und nicht im Zentimeterbereich liegt. Das ultimative Kriterium für den Erfolg, ein stabiler STH-Umwandlungswirkungsgrad bei geringen Kosten und sicherem Betrieb, existiert unabhängig von der Architektur der aktiven Komponenten. Somit ergeben sich zwei wichtige Fragen: Welches Risikoprofil ist im Idealfall mit den möglichen Vorteilen einer mikrostrukturierten Zelle gegenüber der planaren Bauweise verbunden, und welche möglichen Nachteile ergeben sich aus thermodynamischen und technischen Restriktionen?

Es sind zahlreiche mögliche Vorteile der Mikrostrukturbauweise gegenüber planaren Architekturen für die Brennstoffherstellung aus Sonnenenergie genannt worden, aber für kein reales System konnte ein Nachweis überlegener ökonomischer Parameter und/oder Leistungsparameter erbracht werden. Alle bekannten Mikrodraht- und mikrostrukturierten Zellen für die selbständige solargetriebene Wasserspaltung haben einen wesentlich geringeren Wirkungsgrad für die STH-Umwandlung als ihre planaren Pendanten. Derartige Leistungsunterschiede sind auch von Solarzellen und PEC-Zellen mit Einfachübergängen bekannt.

Zu möglichen Vorteilen des Mikrostrukturdesigns gegenüber dem planaren Design zählen ein geringerer Materialverbrauch,<sup>[53]</sup> niedrigere Reinheitsanforderungen an Materialien,<sup>[47c]</sup> ein kürzerer Ionentransport,<sup>[13,54]</sup> Robustheit gegen einen Totalausfall der Zelle sowie ein grundlegend anderer Modulaufbau mit anderen Anforderungen an die Systemkonfiguration.<sup>[55]</sup> Probleme ergeben sich allerdings aus dem komplizierteren epitaktischen Wachstum auf ungewöhnlichen terminalen kristallographischen Oberflächenschichten, wie es für hochentwickelte planare Designs angewendet



wurde, und dem allgemein komplexeren Herstellungsverfahren.

Studien an Si-, InP-, GaAs- und CdS-Mikrodrahtfeldern mit Einfachübergängen ergaben Wirkungsgrade von bis zu 7.9, 13.8, 7.6 bzw. 6 %.<sup>[56]</sup> In Si-Mikrodrahtfeldern wurde eine nahezu vollständige Lichtabsorption im Bereich oberhalb der Bandlücke erreicht, wenn Streuelemente in den freien Räumen innerhalb des Mikrodrahtfelds platziert wurden.<sup>[53]</sup> Viele, wenn nicht gar alle, dieser photovoltaischen Studien sind direkt auf Zellen für die solare Wasserspaltung anwendbar, deren effizienter Betrieb auf Einfach-, Zweifach- oder Dreifachübergängen beruht. Wie erwähnt macht jedoch die Instabilität der Halbleiter unter den PEC-Betriebsbedingungen meist eine Schutzschicht erforderlich. PEC-Anwendungen mit Einfachübergang und mikrostrukturierten Feldern gibt es vornehmlich für die HER. Zum Beispiel zeigten  $\text{pn}^+$ -Si-Zellen mit Einfachübergang, die mit einem Elektrokatalysator (z. B. Pt) beschichtet waren, einen Wirkungsgrad für die Wasserstoffentwicklung von 5.8 %.<sup>[11g,i]</sup>

Versuche zur Entwicklung von mikrostrukturierten Zellen mit Tandemübergang sind deshalb schwierig, weil die exponierten Kristallflächen, auf denen ein Material aufwachsen muss, komplex sind. In diesem Zusammenhang sind zwei Methoden untersucht worden: das epitaktische Aufwachsen hochleistungsfähiger Verbindungshalbleiter (GaP, GaInP)<sup>[57]</sup> und das Aufwachsen von nano-/mikrokristallinen Defektmaterialien. Letztere können intrinsische Stabilitätsvorteile gegenüber den bekannten leistungsstärkeren Materialien bieten,<sup>[11j,55,58]</sup> wobei der maximale Wirkungsgrad der STH-Umwandlung 0.12 % war.<sup>[11j]</sup>

Geht es um mehr als nur um rein wissenschaftliches Interesse, müssen klare quantitative Vorteile einer mikrostrukturierten Zelle in Bezug auf Leistung und/oder Wirtschaftlichkeit gegenüber ihren planaren Pendanten demonstriert werden, möglicherweise einhergehend mit der Untersuchung der Auswirkungen auf die Anforderungen an die Systemkonfiguration und die Kosten.

### 3.3. Partikuläre Designs

Das Partikelsuspensionsdesign ist eine Unterart des Mikrostrukturdesigns. Es erfordert im Unterschied zur Photovoltaik keine Paneele und verspricht eine wesentliche Kostenersparnis.<sup>[5c,59]</sup> Auf dieser Basis sind zwei unterschiedliche PEC-Systeme als Konzepte vorgeschlagen und experimentell auf verschiedenen Stufen der Geräteintegration demonstriert worden. Der Typ-1-Reaktor ist ein Einzel- (Abbildung 4c1) und der Typ-2-Reaktor ein Doppelbehälterreaktor (Abbildung 4c2). Für den Typ-1-Reaktor wurden Einzelpartikelsysteme, z. B.  $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ ,<sup>[60]</sup> die festen Lösungen  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)^{[61]}$  und  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)^{[62]}$ ,  $\text{CoO}$ <sup>[63]</sup> und  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{C}$ -Punkte<sup>[64]</sup> sowie Partikel-Tandemsysteme, z. B.  $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}/\text{BiVO}_4$ <sup>[65]</sup> und Stickstoff-dotiertes Graphenoxid (NGO),<sup>[66]</sup> elektrisch mit einem Feststoff-Elektronenmediator verbunden. Der Wirkungsgrad der STH-Umwandlung war bei vielen der untersuchten und stabilen Typ-1-Reaktorssysteme klein (< 2 %). Der niedrige Wirkungsgrad, verbunden mit dem Fehlen eines robusten Mechanismus für die

Produkttrennung, ist ein wesentliches Hindernis für eine großtechnische Implementierung dieses Designs.

Im Typ-2-Reaktor stehen die beiden Partikel für eine Tandemzelle nicht miteinander im Kontakt, und ein Separator sorgt für die Trennung der gasförmigen Produkte und den Redoxmediator-Transport. Eine Modellierung besagt, dass der auf dem Tandemdesign beruhende Typ-2-Reaktor mit Bandlückenkombinationen von ca. 1.7 eV/1.1 eV einen theoretischen Wirkungsgrad der STH-Umwandlung von ca. 25 % erreichen kann.<sup>[7b]</sup> Ein Redoxmediator, z. B. auf Iod-,<sup>[67]</sup> Eisen-<sup>[68]</sup> oder Cobaltbasis,<sup>[69]</sup> könnte für den notwendigen Ionentransport zwischen den zwei elektrochemischen Kammern sorgen (d. h., er würde als ein molekularer oder ionischer Draht fungieren). Ein Hauptproblem des Typ-2-Reaktordesigns ist die Redoxselektivität der jeweiligen Katalysatorzentren für die HER und die OER. So muss die phototriebene Protonenreduktion auf dem HER-Partikel sehr selektiv gegenüber der Reduktion des Redoxmediators sein, obwohl die letztgenannte oft thermodynamisch bevorzugt ist. Aus diesem Grund hat man sich mit Strategien beschäftigt, die den selektiven Transport von Protonen und  $\text{H}_2$  durch poröse Oxide<sup>[70]</sup> oder Kompositschalen<sup>[71]</sup> umfassen und die  $\text{O}_2$ -Reduktion an der Katalysatoroberfläche minimieren sollen. Weitere Probleme sind lange Transportwege für den Redoxmediator in der Lösung und im Membranelektrolyt, pH-Gradienten zwischen den beiden Reaktorbehältern und ungewisse Abmessungen für den Bau des Reaktors. Zur Optimierung des Designs sind noch wesentliche Modellierungs- und Simulationsstudien sowie eine experimentelle Evaluierung notwendig.

### 3.4. Design für die Dampfspeisung

Wie in Abschnitt 2.3 dargelegt wurde, können ionenleitende Polymere als feste Elektrolyte in einer Solar-Wasserstoffzelle fungieren. Da kein flüssiger Elektrolyt benötigt wird, resultiert hieraus ein Feststoffgenerator für Wasserstoff, der mit Wasserdampf gespeist wird. Die Verwendung von Dampf hat einige Vorteile: den Wegfall des Lichtmanagements und der Bläschenbildung an den Reaktionszentren, die die Katalyse behindert, den Wegfall korrosiver Flüssigelektrolyte im großtechnischen Einsatz und einen generell einfacheren Aufbau und Betrieb der Zelle.<sup>[72]</sup> Dem steht allerdings gegenüber, dass der Betrieb unter schwächerer Wasserzufuhr erfolgt; der geringere Fluss von Wassermolekülen zu den (photo)katalytischen Zentren kann letztlich eine geringere Zellenleistung bewirken. In Abwesenheit eines Flüssigelektrolyten ist außerdem der Ionentransport zwischen den Kathoden- und Anodenkammern schwieriger. In den Katalysatorschichten von Membran-Elektrode-Einheiten für die Wasserelektrolyse herrschen ähnliche Bedingungen.<sup>[35b]</sup>

Die Wasserelektrolyse von Wasserdampf ergab in handelsüblichen Membran-Elektrode-Einheiten Betriebsstromdichten von mehreren zehn  $\text{mA cm}^{-2}$ , was für den Betrieb einer breiten Palette von Zellen für die solare Wasserspaltung ausreicht.<sup>[73]</sup> Häufige Ursachen für eine verminderte Stromdichte und den Ausfall einer Zelle mit Dampfspeisung sind Einschränkungen des Wassertransports und die Austrock-

nung des Membranelektrolyts, die ohmsche Verluste verstärkt. Für ein lichtgetriebenes Demonstrationssystem wurde eine Membran-Elektrode-Einheit verwendet, in deren Membranschicht photoaktive  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel eingebaut worden waren (Abbildung 4d1). Zwar war die Betriebsstromdichte einer Zelle auf  $\text{TiO}_2$ -Basis mit Wasserdampfspeisung gering, doch könnte das integrierte Absorber-in-Membran-Design zu kostengünstigen, hochleistungsfähigen Systemen führen, falls die Aktivität der Materialien verbessert werden kann. Es wurden auch ähnliche Absorber-in-Membran-Architekturen mit halbleitenden Mikrodrähten vorgeschlagen, wobei die elektrische Leitfähigkeit der Zelle durch Mikrodrähte erreicht wird, die quer durch die Membran verlaufen.<sup>[55,74]</sup>

Neue Modellierungsstudien haben auch Leitlinien für das Design effizienter Solar-Wasserstoffzellen mit Dampfspeisung geliefert, bei denen die photoelektrochemischen Komponenten im Ionomer eingeschlossen werden (Abbildung 4d2). Entscheidende Zellabmessungen für den optimalen Transport von Wasser, Wasserstoff und Sauerstoff sind für unterschiedliche Zellkonfigurationen bestimmt wurden. Damit eine Stromdichte von ca.  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  mit diesem Design erreicht werden kann, muss die Ionomerschicht weniger als  $5 \mu\text{m}$  dick sein. Dies verhindert die Bildung von Wasserstoff- oder Sauerstoffbläschen an der Katalysator/Membran-Grenzfläche, die zur Entlaminierung zwischen Membran und Elektrode führen kann.<sup>[10a]</sup> Weil eine kleine, dünne Membranschicht benötigt wird, müssen die Elektrodenabmessungen ebenfalls klein sein ( $< 300 \mu\text{m}$ ), um die ohmschen Verluste im Elektrolyt klein zu halten. Alternativ kann eine strukturierte Membran verwendet werden, die den Gas- und Ionentransport ausgleicht und größere Elektrodenabmessungen von bis zu einigen Millimetern ermöglicht. Da in der Anode außerdem Wasser verbraucht wird, treten Anisotropien im Wassergehalt des Polymerelektrolyts auf.<sup>[34c]</sup> Diese können den Widerstand noch erhöhen, insbesondere weil das in der Dünnschichtmorphologie eingesperrte Ionomer Wasser nur begrenzt aufnehmen kann.<sup>[75]</sup> Derartige Entwässerungseffekte wurden bei einem mikrofluidischen Wasserdampf-Elektrolyseur gefunden (Abbildung 4d3).<sup>[76]</sup> Beim Betrieb dieses Geräts stieg der ohmsche Widerstand durch den Wasserverlust im Ionomer an und führte zu kleineren Stromdichten im stationären Zustand. Die Wasserdampfspeisung von Solarbrennstoffgeneratoren ist ein vielversprechendes Konzept, sofern die Kosten beherrschbar sind und das richtige Betriebsregime bezüglich der Stromdichte gefunden wird.

### 3.5. Solarkonzentrator-PEC-Design

Zellen mit einem konzentrierenden Solarkollektor (Abbildung 4e), z. B. einem  $10\times$ -Konzentrator, sind für die großtechnische, dezentrale solare Wasserspaltung interessant. Ein wesentlicher Vorteil dieses Aufbaus ist der möglicherweise damit verbundene geringere Materialeinsatz, der die Systemkosten spürbar senken könnte.<sup>[5b,c]</sup> Gewöhnlich verwendet man ein planares Design, auch wenn alle oben diskutierten Bauarten an einen Konzentrator gekoppelt werden

können. Die stärkere Sonneneinstrahlung könnte sich, z. B. über höhere Temperaturen und Stromdichten, negativ auf die Stabilität und den Wirkungsgrad auswirken. Die Betriebsphotostromdichte und Leerlaufspannung der Photoabsorbermaterialien, die katalytische Leistung der Elektrokatalysatoren und der Ionentransport im Elektrolyt zeigen alle komplexe Abhängigkeiten von der Betriebstemperatur und der Strahlungsintensität. Eine höhere Strahlungsintensität erhöht z. B. die Photostromdichte und verbessert zugleich die Leerlaufspannung,<sup>[77]</sup> allerdings wird die daraus resultierende höhere Stromdichte auch zu stärkeren ohmschen Verlusten der Zelle sowie möglicherweise zu größeren Reaktionsspannungen führen.<sup>[29]</sup>

Wegen der komplexen Wechselwirkungen hat man versucht, drahtlose solargetriebene Wasserspaltungszellen mit Konzentrator zu modellieren und zu bauen.<sup>[10b,78]</sup> Für eine planare Architektur wurde eine Multiphysikmodellierung des stationären Betriebs wannenförmiger und axialsymmetrischer  $10\times$ -Zellen für die solargetriebene Wasserspaltung durchgeführt. Man fand, dass die Absorberabmessungen verkleinert werden müssen (auf einige Millimeter), damit der durch den ohmschen Abfall im flüssigen Elektrolyt bewirkte Verlust an Wirkungsgrad akzeptabel bleibt. Dessen ungeachtet könnte mit Tandemübergangs-Lichtabsorbern und hochentwickelten Elektrokatalysatoren ein theoretischer Wirkungsgrad der STH-Umwandlung von über 29% erreicht werden. Abseits vom stationären Betrieb könnten sich tag-eszeitabhängige und räumliche Schwankungen der Strahlungsintensität (die durch den begrenzten Öffnungswinkel der Konzentratorlinse verstärkt werden) und die damit verbundenen thermischen Schwankungen als problematisch für die Sicherheit und die Lebensdauer erweisen. Zum Beispiel könnte die Temperatur an einem heißen Tag ohne Wind über den Siedepunkt des Elektrolyts steigen, oder der Elektrolyt könnte bei kaltem Wetter nachts gefrieren. Die Analyse solcher praktischer Probleme erfordert, sowohl für konzentrierende als auch für nichtkonzentrierende Systeme, eine robuste Modellierungsmethodik, die die Konzentration, das PEC-Verhalten, das örtliche Wetter und die örtliche Sonneneinstrahlung berücksichtigt; ebenfalls müssen Wärmebilanzen aufgestellt werden.

## 4. Zusammenfassung

Die durch Modellierung und Simulation geleitete Entwicklung integrierter solargetriebener Wasserspaltungszellen hat in den letzten Jahren signifikante Fortschritte gemacht. Mehrdimensionale Multiphysikmodelle, die unterschiedliche photoelektrochemische Prozesse berücksichtigen, haben Leitlinien für das Design von Halbleitern, Elektrokatalysatoren, flüssigen Elektrolyten und Membranelektrolyten geliefert. Das Thema dieses Aufsatzes waren die aus diesen Studien resultierenden Leitprinzipien und zentrale Erkenntnisse, wobei der Schwerpunkt auf den Wechselwirkungen lag. Außerdem führte die Modellierung und Simulation zu einer Reihe brauchbarer Zellarchitekturen für effiziente, stabile, skalierbare und sichere solargetriebene Wasserspaltungsreaktionen. Obwohl diese Geräte quantitativ entworfen und

implementiert werden, bestehen noch Herausforderungen bei der Berücksichtigung komplizierter physikalischer Effekte (z.B. thermischer Effekte und Bläschenbildung) und bei der experimentellen Demonstration der verschiedenen gegenläufigen Abhängigkeiten.

## Danksagung

Wir danken den Wissenschaftlern, deren Arbeiten im Aufsatz zitiert werden, insbesondere denen, die am JCAP tätig waren oder sind. Dieses Material beruht auf Forschungsarbeiten des Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP), ein DOE Energy Innovation Hub, mit Unterstützung des Office of Science des U.S. Department of Energy, Award No. DE-SC0004993. S.A. dankt dem U.S. Department of Energy, Award No. DE-EE0006963.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12974–12988  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13168–13183

- [1] a) H. B. Gray, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 7; b) N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729–15735; c) R. E. Blankenship, D. M. Tiede, J. Barber, G. W. Brudvig, G. Fleming, M. Ghirardi, M. R. Gunner, W. Junge, D. M. Kramer, A. Melis, T. A. Moore, C. C. Moser, D. G. Nocera, A. J. Nozik, D. R. Ort, W. W. Parson, R. C. Prince, R. T. Sayre, *Science* **2011**, *332*, 805–809.
- [2] a) M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. X. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446–6473; b) J. W. Ager, M. R. Shaner, K. A. Walczak, I. D. Sharp, S. Ardo, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2811–2824.
- [3] a) C. R. Cox, J. Z. Lee, D. G. Nocera, T. Buonassisi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 14057–14061; b) J. S. Luo, J. H. Im, M. T. Mayer, M. Schreier, M. K. Nazeeruddin, N. G. Park, S. D. Tilley, H. J. Fan, M. Grätzel, *Science* **2014**, *345*, 1593–1596.
- [4] a) A. Dukic, M. Firak, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7799–7806; b) R. E. Clarke, S. Giddey, F. T. Ciacchi, S. P. S. Badwal, B. Paul, J. Andrews, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 2531–2542.
- [5] a) T. Lipman, DOE, **2011**; b) B. A. Pinaud, J. D. Benck, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. B. Chen, T. G. Deutsch, B. D. James, K. N. Baum, G. N. Baum, S. Ardo, H. L. Wang, E. Miller, T. F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1983–2002; c) B. D. James, G. N. Baum, J. Perez, K. N. Baum, „Technoeconomic Analysis of Photoelectrochemical. (PEC) Hydrogen Production“, DOE Report, **2009**.
- [6] a) S. Haussener, S. Hu, C. Xiang, A. Z. Weber, N. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3605–3618; b) J. R. McKone, N. S. Lewis, H. B. Gray, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 407–414.
- [7] a) Y. Chen, S. Hu, C. Xiang, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 876–886; b) S. Hu, C. X. Xiang, S. Haussener, A. D. Berger, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2984–2993; c) H. Döschner, J. F. Geisz, T. G. Deutsch, J. A. Turner, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2951–2956; d) L. C. Seitz, Z. Chen, A. J. Forman, B. A. Pinaud, J. D. Benck, T. F. Jaramillo, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1372–1385; e) A. Berger, R. A. Segalman, J. Newman, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1468–1476.
- [8] a) J. Jin, K. Walczak, M. R. Singh, C. Karp, N. S. Lewis, C. Xiang, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3371–3380; b) M. R. Singh, K. Papadantonakis, C. X. Xiang, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2760–2767.
- [9] K. Walczak, Y. K. Chen, C. Karp, J. W. Beeman, M. Shaner, J. Spurgeon, I. D. Sharp, X. Amashukeli, W. West, J. Jin, N. S. Lewis, C. X. Xiang, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 544–551.
- [10] a) C. Xiang, Y. Chen, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3713–3721; b) Y. K. Chen, C. X. Xiang, S. Hu, N. S. Lewis, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *10*, F1101–F1110.
- [11] a) K. Fujii, S. Nakamura, M. Sugiyama, K. Watanabe, B. Bagheri, Y. Nakano, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 14424–14432; b) T. J. Jacobsson, V. Fjallstrom, M. Sahlberg, M. Edoff, T. Edvinsson, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3676–3683; c) O. Khaselev, A. Bansal, J. A. Turner, *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 127–132; d) O. Khaselev, J. A. Turner, *Science* **1998**, *280*, 425–427; e) S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, H. Tributsch, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8920–8924; f) G. Peharz, F. Dimroth, U. Wittstadt, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3248–3252; g) 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*, 1216–1219; h) M. R. Shaner, S. Hu, K. Sun, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 203–207; i) E. L. Warren, J. R. McKone, H. A. Atwater, H. B. Gray, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9653–9661; j) C. Liu, J. Tang, H. M. Chen, B. Liu, P. Yang, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2989–2992; k) S. A. Bonke, M. Wiechen, D. R. MacFarlane, L. Spiccia, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2791–2796.
- [12] a) H. Ahmad, S. K. Kamarudin, L. J. Minggu, M. Kassim, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *43*, 599–610; b) A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *128*, 85–101; c) M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2007**, *11*, 401–425; d) S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z. X. Guo, J. W. Tang, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 731–759; e) D. M. Fabian, S. Hu, N. Singh, F. A. Houle, T. Hisatomi, K. Domen, F. E. Osterloh, S. Ardo, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2825–2850; f) Z. S. Li, W. J. Luo, M. L. Zhang, J. Y. Feng, Z. G. Zou, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 347–370; g) J. T. Li, N. Q. Wu, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1360–1384; h) X. B. Chen, S. H. Shen, L. J. Guo, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503–6570.
- [13] S. Haussener, C. Xiang, J. M. Spurgeon, S. Ardo, N. S. Lewis, A. Z. Weber, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9922–9935.
- [14] J. R. Bolton, S. J. Strickler, J. S. Connolly, *Nature* **1985**, *316*, 495–500.
- [15] a) J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, 3. Aufl., Wiley, New York, **2004**; b) R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2. Aufl., Wiley, New York, **2002**.
- [16] S. Y. Tembhurne, M. Dumortier, S. Haussener in *15th International Heat Transfer Conference*, Kyoto, Japan, **2014**.
- [17] H. Doscher, J. Geisz, T. Deutsch, J. A. Turner, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2951.
- [18] H. A. Atwater, A. Polman, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 205–213.
- [19] a) M. B. Cortie, A. M. McDonagh, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3713–3735; b) C. Clavero, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 95–103.
- [20] a) M. Murdoch, G. I. N. Waterhouse, M. A. Nadeem, J. B. Metson, M. A. Keane, R. F. Howe, J. Llorca, H. Idriss, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 489–492; b) S. Mubeen, J. Lee, N. Singh, S. Kramer, G. D. Stucky, M. Moskovits, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 247–251.
- [21] a) K. Sun, Y. Kuang, E. Verlage, B. S. Brunschwig, C. W. Tu, N. S. Lewis, *Adv. Energy Mater.* **2015**, 1402276; b) K. Sun, M. T. McDowell, A. C. Nielander, S. Hu, M. R. Shaner, F. Yang, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 592–598; c) K. Sun, F. H. Saadi, M. F. Lichterman, W. G. Hale, H.-P. Wang, X. Zhou, N. T. Plymale, S. T. Omelchenko, J.-H. He, K. M. Papadantonakis, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2015**, *112*, 3612–3617; d) X. Zhou, R. Liu, K. Sun, D. Friedrich, M. T. McDowell, F. Yang, S. T. Omelchenko, F. H. Saadi, A. C. Nielander, S. Yalamanchili, K. M. Papadantonakis, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2644–2649; e) S. Hu, M. R. Shaner, J. A. Beardslee, M. Lich-



- terman, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis, *Science* **2014**, *344*, 1005–1009; f) E. Verlage, S. Hu, R. Liu, R. J. R. Jones, K. Sun, C. Xiang, N. S. Lewis, H. A. Atwater, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3166–3172.
- [22] R. C. Rossi, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12303–12318.
- [23] a) A. J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1978**, *29*, 189–222; b) A. Heller, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 154–162; c) N. S. Lewis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 543–580; d) H. Gerischer, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Bd. 1, Interscience, New York, **1961**.
- [24] Y. Surendranath, D. K. Bediako, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 15617–15621.
- [25] a) L. Trotochaud, T. J. Mills, S. W. Boettcher, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 931–935; b) J. M. Gregoire, C. Xiang, S. Mitrovic, X. Liu, M. Marcin, E. W. Cornell, J. Fan, J. Jin, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, F337–F342; c) F. Sveg, B. Orel, M. G. Hutchins, K. Kalcher, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1532–1539; d) B. Orel, M. Macek, F. Sveg, K. Kalcher, *Thin Solid Films* **1994**, *246*, 131–142.
- [26] A. Shinde, D. Guevarra, J. A. Haber, J. Jin, J. M. Gregoire, *J. Mater. Res.* **2014**, *1*–9.
- [27] A. Heller, D. E. Aspnas, J. D. Porter, T. T. Sheng, R. G. Vadimsky, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4444–4452.
- [28] a) Y. K. Chen, K. Sun, H. Audesirk, C. X. Xiang, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1736–1747; b) E. Kemppainen, A. Bodin, B. Sebok, T. Pedersen, B. Seger, B. Mei, D. Bae, P. C. K. Vesborg, J. Halme, O. Hansen, P. D. Lund, I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2991–2999.
- [29] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2. Aufl., Wiley, New York, **2000**.
- [30] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4347–4357.
- [31] a) M. A. Modestino, K. A. Walczak, A. Berger, C. M. Evans, S. Haussener, C. Koval, J. S. Newman, J. W. Ager, R. A. Segalman, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 297–301; b) S. M. H. Hashemi, M. A. Modestino, D. Psaltis, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2003–2009.
- [32] E. A. Hernández-Pagán, N. M. Vargas-Barbosa, T. H. Wang, Y. X. Zhao, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7582–7589.
- [33] D. A. Vermaas, M. Sassenburg, W. A. Smith, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19556–19562.
- [34] a) K.-T. Jeng, Y.-C. Liu, Y.-F. Leu, Y.-Z. Zeng, J.-C. Chung, T.-Y. Wei, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 10890–10897; b) Y. Leng, G. Chen, A. J. Mendoza, T. B. Tighe, M. A. Hickner, C.-Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9054–9057; c) M. R. Singh, J. C. Stevens, A. Z. Weber, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, E3283–E3296.
- [35] a) K. Zeng, D. Zhang, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, *36*, 307–326; b) M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4901–4934; c) G. Gahleitner, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 2039–2061; d) A. Ursua, L. M. Gandia, P. Sanchis, *Proc. IEEE* **2012**, *100*, 410–426.
- [36] M. I. Gillespie, F. van der Merwe, R. J. Kriek, *J. Power Sources* **2015**, *293*, 228–235.
- [37] A. Berger, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, E3328–E3340.
- [38] A. Z. Weber, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B521–B531.
- [39] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4637–4678.
- [40] Y. Ma, M. Doyle, T. F. Fuller, M. M. Doeff, L. C. De Jonghe, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1859–1868.
- [41] C. M. Evans, M. R. Singh, N. A. Lynd, R. A. Segalman, *Macromolecules* **2015**, *48*, 3303–3309.
- [42] a) Y. Schneider, M. A. Modestino, B. L. McCulloch, M. L. Hoffer, R. W. Hess, R. A. Segalman, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1543–1548; b) P. Cotanda, G. Sudre, M. A. Modestino, X. C. Chen, N. P. Balsara, *Macromolecules* **2014**, *47*, 7540–7547; c) A. D. Mohanty, C. Y. Ryu, Y. S. Kim, C. Bae, *Macromolecules* **2015**, *48*, 7085–7095; d) K. M. Meek, S. Sharick, Y. Ye, K. I. Winey, Y. A. Elabd, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4850–4862.
- [43] a) B. P. Tripathi, V. K. Shahi, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 945–979; b) H. Zarrin, D. Higgins, Y. Jun, Z. Chen, M. Fowler, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20774–20781.
- [44] A. Roy, M. A. Hickner, X. Yu, Y. Li, T. E. Glass, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part B* **2006**, *44*, 2226–2239.
- [45] M. B. McDonald, S. Ardo, N. S. Lewis, M. S. Freund, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3021–3027.
- [46] K. Sun, R. Liu, Y. Chen, E. Verlage, N. S. Lewis, C. Xiang, *Adv. Energy Materials*, **2016**, 1600379.
- [47] a) N. A. Kelly, T. L. Gibson, *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 1658–1673; b) H. Dotan, O. Kfir, E. Sharlin, O. Blank, M. Gross, I. Dumchin, G. Ankonina, A. Rothschild, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 158–164; c) B. M. Kayes, H. A. Atwater, N. S. Lewis, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 114302.
- [48] K. Sivula, *Chimia* **2013**, *67*, 155–161.
- [49] J. Brilliet, J.-H. Yum, M. Cornuz, T. Hisatomi, R. Solarska, J. Augustynski, M. Graetzel, K. Sivula, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 824–828.
- [50] a) R. E. Rocheleau, E. L. Miller, A. Misra, *Energy Fuels* **1998**, *12*, 3–10; b) L. Tong, A. Iwase, A. Nattestad, U. Bach, M. Weidelenner, G. Gotz, A. Mishra, P. Bauerle, R. Amal, G. G. Wallace, A. J. Mozer, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9472–9475.
- [51] J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, F309–F311.
- [52] J. J. Turner, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 770–771.
- [53] M. D. Kelzenberg, S. W. Boettcher, J. A. Petykiewicz, D. B. Turner-Evans, M. C. Putnam, E. L. Warren, J. M. Spurgeon, R. M. Briggs, N. S. Lewis, H. A. Atwater, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 239–244.
- [54] C. Xiang, A. C. Meng, N. S. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 15622–15627.
- [55] M. R. Shaner, K. T. Fountaine, S. Ardo, R. H. Coridan, H. A. Atwater, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 779–790.
- [56] a) M. C. Putnam, S. W. Boettcher, M. D. Kelzenberg, D. B. Turner-Evans, J. M. Spurgeon, E. L. Warren, R. M. Briggs, N. S. Lewis, H. A. Atwater, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1037; b) J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Aberg, M. H. Magnusson, G. Siefert, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann, H. Q. Xu, L. Samuelson, K. Deppert, M. T. Borgstrom, *Science* **2013**, *339*, 1057–1060; c) M. Yao, N. Huang, S. Cong, C. Y. Chi, M. A. Seyed, Y. T. Lin, Y. Cao, M. L. Povinelli, P. D. Dapkus, C. Zhou, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3293–3303; d) Z. Fan, H. Razavi, J. W. Do, A. Moriaki, O. Ergen, Y. L. Chueh, P. W. Leu, J. C. Ho, T. Takahashi, L. A. Reichertz, S. Neale, K. Yu, M. Wu, J. W. Ager, A. Javey, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 648–653.
- [57] a) N. C. Strandwitz, D. B. Turner-Evans, A. C. Tamboli, C. T. Chen, H. A. Atwater, N. S. Lewis, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1109–1116; b) C. T. Chen, D. B. Turner-Evans, H. Emmer, S. Aloni, H. A. Atwater, *IEEE Photovoltaic Spec. Conf.* **2013**, 3397–3401; c) A. C. Tamboli, M. Malhotra, G. M. Kimball, D. B. Turner-Evans, H. A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 221914.
- [58] X. Wang, K.-Q. Peng, Y. Hu, F.-Q. Zhang, B. Hu, L. Li, M. Wang, X.-M. Meng, S.-T. Lee, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 18–23.
- [59] D. M. Fabian, S. Hu, N. Singh, F. A. Houle, T. Hisatomi, K. Domen, F. E. Osterloh, S. Ardo, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2825–2850.
- [60] Z. G. Zou, J. H. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature* **2001**, *414*, 625–627.
- [61] X. C. Wang, K. Maeda, Y. Lee, K. Domen, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *457*, 134–136.
- [62] K. Maeda, K. Teramura, K. Domen, *J. Catal.* **2008**, *254*, 198–204.
- [63] L. B. Liao, Q. H. Zhang, Z. H. Su, Z. Z. Zhao, Y. N. Wang, Y. Li, X. X. Lu, D. G. Wei, G. Y. Feng, Q. K. Yu, X. J. Cai, J. M. Zhao,

- Z. F. Ren, H. Fang, F. Robles-Hernandez, S. Baldelli, J. M. Bao, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, 9, 69–73.
- [64] J. Liu, Y. Liu, N. Y. Liu, Y. Z. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Lifshitz, S. T. Lee, J. Zhong, Z. H. Kang, *Science* **2015**, 347, 970–974.
- [65] Y. Sasaki, H. Nemoto, K. Saito, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 17536–17542.
- [66] T. F. Yeh, C. Y. Teng, S. J. Chen, H. S. Teng, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3297–3303.
- [67] K. Maeda, M. Higashi, D. L. Lu, R. Abe, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5858–5868.
- [68] W. Y. Wang, J. Chen, C. Li, W. M. Tian, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4647.
- [69] Y. Sasaki, H. Kato, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5441–5449.
- [70] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 2655–2661.
- [71] A. Agiral, H. S. Soo, H. Frei, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2264–2273.
- [72] a) M. A. Modestino, S. Haussener, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2015**, 6, 13–34; b) J. Rongé, T. Bosserez, L. Huguenin, M. Dumortier, S. Haussener, J. A. Martens, *Oil Gas Sci. Technol.* **2015**, 70, 877–889.
- [73] J. M. Spurgeon, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2993–2998.
- [74] a) J. M. Spurgeon, M. G. Walter, J. Zhou, P. A. Kohl, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1772–1780; b) M. R. Shaner, J. R. McKone, H. B. Gray, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2886–2901.
- [75] a) M. A. Modestino, D. K. Paul, S. Dishari, S. A. Petrino, F. I. Allen, M. A. Hickner, K. Karan, R. A. Segalman, A. Z. Weber, *Macromolecules* **2013**, 46, 867–873; b) M. A. Modestino, A. Kusoglu, A. Hexemer, A. Z. Weber, R. A. Segalman, *Macromolecules* **2012**, 45, 4681–4688; c) S. A. Eastman, S. Kim, K. A. Page, B. W. Rowe, S. Kang, C. L. Soles, K. G. Yager, *Macromolecules* **2012**, 45, 7920–7930; d) M. Bass, A. Berman, A. Singh, O. Konovalov, V. Freger, *Macromolecules* **2011**, 44, 2893–2899; e) D. K. Paul, A. Fraser, K. Karan, *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 774–777; f) A. Kusoglu, D. Kushner, D. K. Paul, K. Karan, M. A. Hickner, A. Z. Weber, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 4763–4774; g) F. I. Allen, L. R. Comoli, A. Kusoglu, M. A. Modestino, A. M. Minor, A. Z. Weber, *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 1–5.
- [76] M. A. Modestino, M. Dumortier, M. Hashemi, S. Haussener, C. Moser, D. Psaltis, *Lab Chip* **2015**, 15, 2287–2296.
- [77] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1981**.
- [78] V. M. Aroutiounian, V. M. Arakelyan, G. E. Shahnazaryan, *Sol. Energy* **2005**, 78, 581–592.
- [79] E. L. Warren, H. A. Atwater, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 747–759.
- Eingegangen am 11. November 2015,  
veränderte Fassung am 31. Januar 2016  
Online veröffentlicht am 27. Juli 2016  
Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Innsbruck