

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem AZ 39188/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Weiterentwicklung der Photokatalysezelle und Nutzung von Solarthermie

3C-SiC Photokatalyse

von

Prof. Dr. Siegmund Greulich-Weber

Berlin, Juni 2025



The Yellow SiC Development GmbH
Schwarzschildstraße 1
12489 Berlin

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen.....	3
Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen.....	4
Zusammenfassung	5
Einleitung	6
Projektverlauf.....	10
Projektplan	10
Doppelelektroden und Dotierung.....	11
Design der Doppelelektrode.....	13
Dotierung und Charakterisierung der SiC-Elektroden.....	13
Laboranlage	16
Grenzflächenprozesse und elektrisches Verhalten	18
Analytik.....	22
Nutzung der Solarthermie	25
Prototyp.....	26
Fazit.....	27
Literaturverzeichnis.....	28

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

<i>Abb. 1: Parametervergleich verschiedener Elektrolyseure.</i>	8
<i>Abb. 2: Photokatalytische Wasserspaltung</i>	9
<i>Abb. 3: Die 3C-SiC-Elektrode</i>	12
<i>Abb. 4: Mikroskopieaufnahme einer 3C-SiC pn-Struktur.</i>	12
<i>Abb. 5: Bor-Dotierung in 3C-SiC liefert ein Zwischenband.</i>	13
<i>Abb. 6: Simulierte Effizienz zur Optimierung der Doppelelektrode</i>	13
<i>Abb. 7: OCP-Messung</i>	14
<i>Abb. 8: Messanordnung zur wellenlängenabhängigen Kennlinien-Aufnahme</i>	15
<i>Abb. 9: Kennlinien</i>	15
<i>Abb. 10: Labor-Photokatalyse-Messplatz</i>	16
<i>Abb. 11: Der Photokatalyse-/Elektrolyse-Zellenmessplatz</i>	17
<i>Abb. 12: Temperaturabhängigkeiten der I-V-Charakteristik.</i>	17
<i>Abb. 13: Zyklovolametrieogramm einer p-leitenden 3C-SiC Elektrode.</i>	18
<i>Abb. 14: Zyklovolametrieogramm einer n-dotierten 3C-SiC-Elektrode.</i>	19
<i>Abb. 15: OCP-Messung für Oberflächenmodifikation</i>	19
<i>Abb. 16: Photoaktivität</i>	20
<i>Abb. 17: Reduktion der Einsatzspannung</i>	20
<i>Abb. 18: Langzeittests.</i>	21
<i>Abb. 19: Raman-Spektren von 3C-SiC und von Graphit</i>	22
<i>Abb. 20: Raman-Spektrum einer SiC-Elektrode</i>	22
<i>Abb. 21: EPR-Spektren der Elektroden I0142 und I0045.</i>	23
<i>Abb. 22: EPR-Messungen der Elektroden aus Abb. 19</i>	24
<i>Abb. 23: EPR-Messungen an der Elektrode I0142</i>	24
<i>Abb. 24: Photolumineszenz an Elektrode I0142.</i>	25
<i>Abb. 25: Photokatalysezelle mit integriertem Solarthermiekreislauf.</i>	26
<i>Abb. 26: Prinzip einer Photokatalyseanlage mit Solarthermienutzung.</i>	26
<i>Abb. 27: 3C-SiC-Photokatalysezellen-Prototyp</i>	27
<i>Abb. 28: Befüllung des Prototypen mit Elektrolyt</i>	28

Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

Abb.	Abb.
AEL	alkalische Elektrolyse
At.	Atome
CFK	carbonfaserverstärkten Kunststoff
E	Energie
EPR	Elektronenparamagnetischer Resonanz
GDMS	Glow discharge mass spectrometry
IGA	Instrumental Gas Analysis
KOH	Kaliumhydroxid
Λ	Wellenlänge
NHE	Normal Hydrogen Electrode
OCP	Open Circuit Potential
PEC	Photoelektrokatalytische Zelle
PEM	Proton Exchange Membrane
PL	Photolumineszenz
ppm	parts per million
ppb	parts per billion
SiC	Siliziumkarbid
3C-SiC	kubisches Siliziumkarbid
VIS/UV	sichtbares/ultraviolettes Licht
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung)
[N]	Stickstoffkonzentration

Zusammenfassung

Die Herstellung von grünem Wasserstoff ist aktuell noch sehr kostenintensiv und kann wirtschaftlich mit fossilen Brennstoffen nicht konkurrieren. Im Fokus stehen derzeit Elektrolyseverfahren, die durch Verwendung von „grünem elektrischen Strom“ Wasserstoff erzeugen. Dieses mehrstufige Verfahren ist verlustbehaftet und moderne, effiziente Elektrolyseure verwenden seltene und extrem teure Elektrodenmaterialien. Hier setzt das Projekt an. Es werden Elektroden aus Siliziumkarbid (SiC) hergestellt, da dieses Material bekannt für seine extreme Härte und hohe chemische Stabilität ist. Es wurde ein Verfahren entwickelt, welches eine kostengünstige Herstellung nahezu beliebig großer SiC-Elektroden erlaubt. In diesem Projekt wurde zunächst das Herstellungsverfahren weiterentwickelt, um die Oberfläche der Elektroden zu maximieren und eine möglichst hohe Wasserstoffproduktion zu gewährleisten. In weiteren Schritten wurde die Leitfähigkeit der SiC-Elektroden durch gezielte Dotierung des Materials verbessert. Auf der Wasserstoffseite (Kathode) wird n-leitendes SiC benötigt, welches durch eine hohe Stickstoffkonzentration als Donator realisiert werden kann. Auf der Sauerstoffseite wird p-leitendes SiC verwendet, welches z. B. durch eine Aluminium-Dotierung erreicht wird. Durch eine omnipräsente Stickstoffverunreinigung in SiC wird die Aluminiumdotierung kompensiert, so dass die Hauptaufgabe zunächst die einer Stickstoffreduktion in SiC war. Eine zusätzliche Dotierung mit Bor ermöglicht einen Zweiphotonenprozess und die Nutzung des Infrarotbereichs der solaren Strahlung. Eine Laboranlage zur Elektrolyse und Photokatalyse hat die Voraussetzungen für den Bau eines Prototypen geschaffen. Das Vorhaben wurde durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt unter dem Aktenzeichen AZ 39188/01 „3C-SiC Photokatalyse“ gefördert.

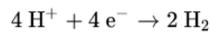
Einleitung

Um die Energiewende erfolgreich zu gestalten und zügig voranzubringen, sind große Anstrengungen notwendig. Insbesondere sind Lösungen gefragt, die ausgesprochen ökonomisch sind. Der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien gehört die Zukunft. Jedoch gibt es nach wie vor eine Reihe von Bereichen, die aktuell noch von fossilen Energieträgern abhängig sind, wie beispielsweise die Eisen- und Stahlerzeugung oder auch Teile des Verkehrssektors wie Schiffs-, LKW- und Flugverkehr. In all diesen Bereichen stellt grüner Wasserstoff eine umweltfreundliche Alternative zu fossilen Brennstoffen dar. Das Gas ist ein „Schlüsselrohstoff für eine erfolgreiche Energiewende“. Die Industrie unterstützt diesen Kurs: Turbinenbauer rüsten ihre Produkte ebenso auf reinen Wasserstoffbetrieb um, wie Stahlunternehmen ihre Hochöfen. Automobilbauer forcieren die Entwicklung von Brennstoffzellenantrieben und beteiligen sich am Aufbau eines Tankstellennetzes. Und der Chemieverband VCI erklärt den Einsatz von grünem Wasserstoff zur Treibhausgasminderung in seiner Roadmap 2050 für „alternativlos“. Die Herstellung von grünem Wasserstoff ist aktuell jedoch noch sehr kostenintensiv und kann wirtschaftlich mit fossilen Brennstoffen nicht konkurrieren. Derzeit werden weltweit nur rund 1 % des Wasserstoffs mittels Elektrolyse hergestellt (inkl. aus erneuerbaren Energien). Im Vergleich dazu liegt der Anteil des aus Erdgas reformierten Wasserstoffs bei 41 %, gefolgt vom durch Schweröl gewonnenen Wasserstoff mit 21 %. Es ist daher dringend notwendig, elektrolytische Herstellungsverfahren für Wasserstoff und insbesondere grünen Wasserstoff wirtschaftlicher zu machen, entweder durch Effizienzsteigerung, durch Senkung der Herstellungskosten oder im besten Fall durch beides.

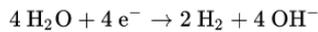
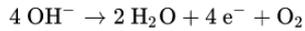
Hier setzt das geplante Projekt an. An der Universität Paderborn ist es durch jahrelange Forschungsarbeit gelungen, ein neues Verfahren für die Herstellung von kubischem Siliciumcarbid (3C-SiC) zu entwickeln, das deutliche Kostenvorteile bei der Erzeugung von Wasserstoff verspricht. Das wegen seiner gelben Farbe von den Antragstellern „Yellow-SiC“ genannte 3C-SiC hat gegenüber dem bisher bekannten hexagonalen Siliciumcarbid enorme Vorteile, sowohl hinsichtlich seiner technischen Eigenschaften als auch der Herstellungskosten. Im geplanten Projekt sollen Yellow-SiC beschichtete Elektroden für die Wasserstoffelektrolyse entwickelt werden. Diese 3C-SiC-Elektroden sollen im Ergebnis leistungsfähiger, langlebiger und günstiger in der Herstellung sein als bisher am Markt übliche Produkte. Auf Grundlage dieser Ergebnisse soll ein neues System der Wasserstoff-Photokatalyse entwickelt werden, welches einen weitaus höheren und damit wirtschaftlichen und marktfähigen, Wirkungsgrad aufweist als aktuelle Systeme.

Siliciumcarbid (SiC) kommt auf der Erde so gut wie nicht natürlich vor (außer in Moissanit, einem seltenen Meteoriten-Mineral). Dementsprechend muss es hergestellt werden, was mit großem Energieeinsatz verbunden ist. Es ist im Aufbau und den Eigenschaften ähnlich zum Diamanten, da sich Silicium und Kohlenstoff in derselben Hauptgruppe und benachbarten Perioden des Periodensystems befinden und die Atomdurchmesser ähnlich sind. Eine Besonderheit von SiC ist der Polytypismus, es existiert in vielen verschiedenen Phasen, die sich in ihrer atomaren Struktur unterscheiden. Es kristallisiert in über 200 Modifikationen, von denen die beiden hexagonalen Formen 4H und 6H-SiC im kommerziellen Bereich am meisten verbreitet sind. Ein typischer Anwendungsbereich von SiC sind Halbleiter – Halbleiter auf Basis von SiC verarbeiten Strom in einigen Bereichen effizienter als herkömmliche Halbleiter. Eine Form des SiC, welches sich besonders gut als Halbleiter eignet, ist das kubische SiC (3C-SiC), das sich bisher jedoch in reiner Form nicht in großem und wirtschaftlichem Maßstab herstellen lässt. Auf dem Markt befindliches SiC liegt oft in verunreinigter Form vor, dementsprechend muss es erst aufwendig gereinigt werden, um es als Halbleitermaterial verwenden zu können. Das von dem Antragsteller entwickelte Herstellungsverfahren ermöglicht es zum ersten Mal, reines 3C-SiC in großen Mengen wirtschaftlich herstellen zu können. Damit wird es auch erstmals interessant für kommerzielle Anwendungen im Halbleiterbereich.

Die Wasserstoffelektrolyse, kurz auch Wasserelektrolyse, ist ein Verfahren zur Aufspaltung von Wasser in seine beiden Bestandteile Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O₂) mit Hilfe eines elektrischen Stroms nach folgender Formel:



Der elektrische Energiebedarf zur Herstellung von 1 Kubikmeter Wasserstoff im Normzustand definiert den Wirkungsgrad eines Elektrolyseurs. Im Regelfall liegt der Wirkungsgrad zwischen 60 und 70 % (bezogen auf den unteren Heizwert von Wasserstoff), vereinzelt Anlagen erreichen heute schon über 80 %. Es gibt verschiedene Arten der Wasserelektrolyse, die heute gebräuchlichste Art ist die alkalische Elektrolyse (AEL) mit folgender Reaktionsgleichung:



Die AEL verwendet Metallelektroden, in der Regel Titanelektroden mit einer Rutheniumoxid-Beschichtung, die in eine alkalische wässrige Lösung eingetaucht werden. Die Halbzellen, in denen die Elektroden hängen, werden durch eine permeable Membran getrennt (Diaphragma). Als Elektrolyt dient Kalilauge (Kaliumhydroxid-Lösung, KOH) mit einer Konzentration von 20 - 40 %. Diese Methode gilt als recht kostengünstig, da z. B. für das Elektrodenmaterial keine Edelmetalle benötigt werden.

Ein weiteres Verfahren zur Wasserelektrolyse ist die Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyse (PEM) oder „saure“ Elektrolyse. Im Gegensatz zur alkalischen Elektrolyse arbeitet dieses Verfahren im sauren Milieu mit destilliertem Wasser als Elektrolyt. Dadurch wird für die Elektroden der Einsatz von Edelmetallen notwendig, um Korrosion zu vermeiden (Platin, Iridium, Ruthenium). Die Trennung der beiden Halbzellen erfolgt durch eine gasdichte Membran. Der große Vorteil dieser Technologie ist das gute Lastwechselverhalten. Im Vergleich zu anderen Verfahren kann hier schneller auf schwankende Strommengen eingegangen werden. Darüber hinaus ist der Betrieb im Teillastbereich über die gesamte Bandbreite möglich. Da es sich hierbei jedoch noch um eine relativ neue Technologie handelt, die aktuell nur einen kleinen Marktanteil hat, und die verwendeten Materialien kostenintensiv sind, sind die Investitionskosten höher als bei der alkalischen Elektrolyse.

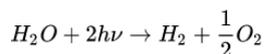
Neuere Forschungen und Entwicklungen befassen sich mit Hochtemperatur-Elektrolyseuren, die mit Temperaturen zwischen 100 und 850 °C arbeiten, wie z. B. die Solid-Oxid-Elektrolyse (SOEC). Diese Systeme benötigen weniger elektrische Energie als die zuvor genannten, weil ein Teil der notwendigen Energie durch Wärme zugeführt wird. Da diese Wärmezufuhr in der Regel günstiger ist als die elektrische Energie (z. B. Abwärme aus anderen Prozessen), ist diese Art der Elektrolyse wirtschaftlicher. Demgegenüber stehen aber auch eine Reihe von Nachteilen. Zum einen müssen günstige CO₂-neutrale Wärme-Energiequellen zur Verfügung stehen (z. B. aus Solar- oder Geothermie) und zum anderen liegen die Investitionskosten heute noch deutlich über denen alkalischer Elektrolyseure. Hinzu kommt der für die Verwendung von fluktuierendem Strom im Vergleich zur alkalischen oder PEM-Elektrolyse schmalere Betriebsbereich sowie die aufgrund der hohen thermischen Spannungen unvermeidbaren Materialbeanspruchungen bei Lastwechseln. Ferner kann die für den Betrieb notwendige hohe Temperatur lange Aufheizphasen bedingen, sodass die Aktivierungszeit aus dem Stillstand relativ lang ausfällt. Nachfolgende Tabelle gibt einen vergleichenden Überblick der einzelnen Verfahren auch mit zukunftsprognostischen Daten.

Um die Effizienz bekannter Elektrolyse-Systeme zu erhöhen, gibt es auch Forschungen im Bereich einzelner Bauteile. So haben z. B. Forscher der Fraunhofer-Institute HHI und IFAM gemeinsam mit Experten von Amphos und weiteren Partnern im Förderprojekt GreenH2 nachgewiesen, dass die Effizienz der Elektrolyse deutlich zunimmt, wenn Ultrakurzpuls-(UKP)-Laser die metallischen Elektroden strukturieren, um deren elektrochemisch aktive Oberfläche zu vergrößern. Zudem nehmen die Langzeitstabilität und elektrische Leitfähigkeit der UKP-strukturierten Elektroden zu. Um die Effizienz bekannter Elektrolyse-Systeme zu erhöhen, gibt es auch Forschungen im Bereich einzelner Bauteile. So haben z. B. Forscher der Fraunhofer-Institute HHI und IFAM gemeinsam mit Experten von Amphos und weiteren Partnern im Förderprojekt GreenH2 nachgewiesen, dass die Effizienz der Elektrolyse deutlich zunimmt, wenn Ultrakurzpuls-Laser die metallischen Elektroden strukturieren, um deren elektrochemisch aktive Oberfläche zu vergrößern. Zudem nehmen die Langzeitstabilität und elektrische

		Alkali- elektrolyse	PEM- Elektrolyse	Solid-Oxid- Elektrolyse
Wirkungsgrad in %	2020	65	63	81
	2030	68	63	83
	2050	69	68	83
Stromdichte	in A/cm ²	0.2 – 0.5	2	0.46 – 1.3
Verfügbare Anlagenleistungsbereich	in MW	Bis 130	Bis 6	0.018
Temperaturbereich	in °C	50 - 80	50 - 80	600 – 900
Lastgradient	in %/s	<1	10	5.7
Produktionsraten pro Einheit	in Nm ³ /h	1000460	5.7	
Lebensdauer	in h	bis zu 90 000	bis zu 50 000	-

Abb. 2: Parametervergleich verschiedener Elektrolyseure [1].

Leitfähigkeit der UKP-strukturierten Elektroden zu. In die gleiche Richtung zielt das vorliegende Projekt ab. Im Gegensatz zu (teureren) Metallelektroden soll hier jedoch die Optimierung mit Hilfe der 3C-SiC-Elektroden erfolgen, was sich kostengünstiger und mit einem vermutlich noch höheren Optimierungspotential realisieren lassen wird. Neben den oben beschriebenen Elektrolyseuren gewinnt ein weiteres Verfahren, die Photokatalyse, zunehmend an Bedeutung bei der Herstellung grünen Wasserstoffs. Bei der Wasserstoff-Photokatalyse handelt es sich um eine Sonderform der Elektrolyse, bei der die zur Aufspaltung des Wassers notwendige Energie durch Sonnenlicht erzeugt wird und keine externe Stromquelle erforderlich ist. Die Reaktion lässt sich wie folgt beschreiben:



Der Vorteil der Photokatalyse gegenüber anderen Techniken wie der Elektrolyse besteht darin, dass Ladungstrennung und Spaltung des Wassers von einem Material an der gleichen Grenzfläche durchgeführt werden können, wodurch Übertragungsverluste minimiert werden können, und Material gespart werden kann. Um die Wasserspaltung mittels Sonnenlichts zu ermöglichen, muss eine Spannung von mindestens 1.23 V zwischen Anode und Kathode aufgebaut werden. Das entspricht der Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Wasserstoffatom von einem Sauerstoffatom zu trennen. In der Praxis ist die benötigte Spannung jedoch höher, typischerweise im Bereich von 1.6 bis 2.4 V, was sich auf eine starke Bindung während der Reaktion an den Katalysator sowie auf Leitungsverluste zurückführen lässt.

Ein schon seit langem bekannter direkter Weg führt über die Halbleiterphotokatalyse. Dabei wird die für eine Wasserspaltung notwendige Energie durch die Photospannung eines Halbleiter-überganges bereitgestellt. Damit an der Gegenkathode die H₂-Produktion stattfinden kann, muss das Leitungsband höher und damit negativer liegen als das Reduktionspotential von H₂O → H₂ (E₀ = 0). Außerdem muss das Valenzband an der Anode positiver liegen als das Oxidationspotential von H₂O → O₂ (E₀ = +1.23 V). Die mit dem Halbleiter erreichbare Photospannung (Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus) muss größer sein als die zur Elektrolyse notwendige Spannung. Diese setzt sich aus der thermodynamischen Zersetzungsspannung, der zur Erzielung einer bestimmten Stromdichte notwendigen Diffusionsüberspannung, einer für die Grenzfläche des speziellen Halbleitermaterials jeweils charakteristischen kinetischen Überspannung und der Spannungen zusammen, die an den im elektrischen Kreis auftretenden Widerständen (bes. im Elektrolyten, im Halbleiter und an den Kontakten) abfallen. Nach Aufbau der Photospannung muss noch eine Bandverbiegung bestehen bleiben, damit das damit verbundene elektrische Feld die bei Belichtung gebildeten Elektron/Loch-Paare räumlich trennen und eine Rekombination verhindern kann (Abb. 2). Ferner kann wegen der nicht vermeidbaren strahlenden Rekombination die Photospannung (Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus) nur einen kleineren Wert erreichen als der Bandlücke entspricht. Diesen Einschränkungen, die dazu führen, dass die Photospannung nur einen um etwa 0.5 eV kleineren Wert erreichen kann als der Bandlücke entspricht, unterliegen Festkörpersolarzellen in gleicher Weise. Um eine Ladungsübertragung zum Elektrolyten zu ermöglichen, müssen die Bandkanten an der Grenzfläche zum Elektrolyten geeignete Energien besitzen. Für die Wasserreduktion

Photokatalytische Wasserspaltung in Photoelektrochemischen Zellen (PEC)
PEC sind Solarzellen und wandeln sichtbares Licht in chemische Energie um.

$4h^+ + 2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+$
an der Halbleiterelektrode
 $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$ an der Gegenelektrode
(oder n-Typ Halbleiter als Gegenelektrode)

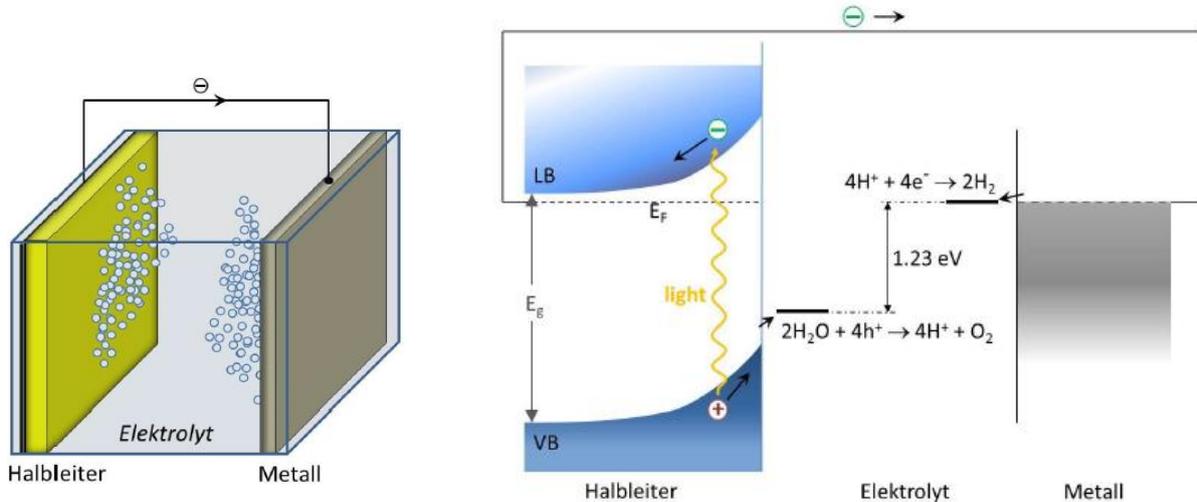


Abb. 2: Photokatalytische Wasserspaltung.

muss das Leitungsband so weit oberhalb (kathodisch) vom Reduktionspotential des Wassers (Wasserstoff-Potential, in neutraler Lösung -0.42 eV (NHE)) und das Valenzband so weit unterhalb des Oxydationspotentials des Wassers (Sauerstoff-Potential, in neutraler Lösung $+0.81$ eV (NHE)) liegen, dass die beiden obigen Bedingungen noch erfüllt werden können (Abb. 2). Der Gesamtprozess ist nach heutigem technischem Stand höchst verlustbehaftet. Der Wirkungsgrad liegt bei nur ca. 10 %. Aus diesem Grund befindet sich das Verfahren heute noch nicht in praktischer Anwendung.

Durch den starken Ausbau der Nutzung von erneuerbaren Energien wird davon ausgegangen, dass die Wasserelektrolyse als Bestandteil von Power-to-Gas-Anlagen mittel- bis langfristig eine große Bedeutung zur Herstellung von Synthesegas erreichen wird. Mit Wasserstoff als Energiespeicher wird die Verstärkung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien, insbesondere bei Windkraft und Photovoltaik, gefördert, indem Überschüsse von Wind- und Solarstrom chemisch zwischengespeichert werden können. Der erzeugte Wasserstoff kann für chemische Prozesse genutzt oder direkt nach anschließender Methanisierung als Methan dem Erdgasnetz zugeführt werden. Anschließend steht er für verschiedene Anwendungszwecke wie z. B. als Rohstoff für die chemische Industrie (Power-to-Chemicals), als Antriebsenergie von Fahrzeugen, Schiffen und Flugzeugen (Power-to-Fuel) oder für die Rückverstromung in Gaskraftwerken oder Brennstoffzellen zur Verfügung. Jedoch ist die Erzeugung von grünem Wasserstoff heute noch zu teuer und der Wirkungsgrad zu gering, um einen raschen Ausbau der Technologie zu ermöglichen. Ferner zielen viele der aktuellen Projekte zur Erzeugung grünen Wasserstoffs eher auf großtechnische Anlagen ab.

Das von der Antragstellerin entwickelte neue Verfahren für die Herstellung von kubischem Siliciumcarbid (3C-SiC) bildet die Grundlage für die aktuellen Forschungsarbeiten. In einem von der DBU geförderten Erstprojekt wurden 3C-SiC beschichtete Elektroden für die Wasserstoffelektrolyse entwickelt. Diese 3C-SiC-Elektroden sind leistungsfähiger, langlebiger und günstiger in der Herstellung als bisher am Markt verfügbare Produkte. Ebenfalls Gegenstand des Vorhabens war die Entwicklung einer ersten Photokatalysezelle für die 3C-SiC Wasserstoff-Photokatalyse. Die Ergebnisse dieses Vorhabens bilden die Grundlage für die weiteren Entwicklungsschritte und dieses Folgeprojekt. Wesentlicher Bestandteil des Vorhabens ist die Steigerung der Effizienz des Systems. Zum einen soll dies durch die Entwicklung einer 3C-SiC-beschichteten Doppelektrode erfolgen und zum anderen durch die Nutzung des IR-Bereichs zur Gewinnung von Solarthermie. Schließlich soll ein erster Prototyp des Systems entwickelt werden, der unter Realbedingungen getestet werden soll.

Projektverlauf

Projektplan

Die Umsetzung des Lösungskonzepts erfolgt in insgesamt drei Arbeitspaketen. Mit den aus dem Vorprojekt gewonnenen Materialerkennnissen soll zunächst zur Maximierung des Wirkungsgrades eine Doppelelektrode für den Einsatz in der Photokatalysezelle entwickelt werden. Schwerpunkt der Entwicklung ist die Herstellung des p-n-Übergangs mittels entsprechender Dotierung.

AP 1	Entwicklung 3C-SiC-Doppелеlektroden
Zeitraumen	12 Monate
Aufgaben: <ul style="list-style-type: none"> - Umsetzung der Ergebnisse aus dem Vorprojekt und Entwicklung von Doppелеlektroden - Design der Doppелеlektrode - Analyse der entwickelten Dotierungen - Dotierung des p-n-Übergangs - Integration in die und Erprobung in der Laboranlage - Erforschung der Grenzflächenprozesse und des elektrischen Verhaltens verschiedener Dotierungen und Elektrodendesigns - Analyse der Testergebnisse und laufende, iterative Optimierung auf Basis der Ergebnisse aus AP 2 und diesem AP 	

In einem weiteren Schritt wird in AP 2 die Nutzung des IR-Bereichs in die Entwicklung einbezogen. Der Schwerpunkt liegt hier bei einer zusätzlichen Dotierung mit Bor die mit einem zweistufigen Prozess erlaubt auch niederenergetische Infrarotstrahlung zu nutzen. Das Design der Photokatalysezelle wird entsprechend angepasst.

AP 2	Nutzung Infrarotbereich
Zeitraumen	12 Monate
Aufgaben: <ul style="list-style-type: none"> - Technisches Design der kombinierten 3C-SiC-Doppелеlektrode - Erforschung der Auswirkungen einer zusätzlichen Dotierung der p-dotierten Anode zur Erhöhung der IR-Absorption auf die Photokatalyse - Erprobung in der Laboranlage - Analyse der Testergebnisse und weitere, iterative Optimierung auf Basis wiederholter Versuchsdurchführungen 	

In der Laboranlage werden Lösungsmöglichkeiten überprüft, den infraroten Sonnenlichtanteil auch für Solarthermie zu nutzen. Nach positiven Ergebnissen mit der Laboranlage soll ein Prototyp entwickelt und gebaut werden. Im Prototyp sollen die erzielten Testergebnisse unter Realbedingungen und in einem größeren Maßstab validiert werden und die Komponenten ggf. weiter optimiert werden. Ferner steht die Erforschung der Materialien und des Zellkonzepts in Bezug auf Haltbarkeit und Wirtschaftlichkeit im Vordergrund.

AP 3	Photokatalyse Prototyp
Zeitraumen	12 Monate
Aufgaben: <ul style="list-style-type: none"> - Technisches Design und Konstruktion eines Prototyps - Beschaffung/Herstellung der Materialien und Komponenten sowie Montage des Prototyps - Auslegung und Implementierung einer extensiven Messinfrastruktur - Durchführung wiederholter Versuche mit unterschiedlichen Prozessparametern (z. B. Intensität und Winkel der Lichteinstrahlung, Lichtspektrum, Umgebungstemperatur Durchflussgeschwindigkeiten von Wasser oder Sole) - Analyse der Testergebnisse und Ableitung optimaler Prozessparameter. Bewertung der Effizienz (Photokatalyse/Solarthermie) unter den verschiedenen Prozessbedingungen. - Weiterentwicklung einzelner Komponenten auf Basis der Versuche am Prototyp - Untersuchung des Materialverschleiß unter Realbedingungen und zur Gewinnung von Erkenntnissen hinsichtlich Haltbarkeit/Lebensdauer und Wirtschaftlichkeit der Zelle 	

Doppelelektroden und Dotierung

Die aus dem Vorprojekt erarbeiteten Ergebnisse bei der Entwicklung der einfachen photoelektrochemischen Zelle (PEC) dienen als Ausgangsbasis für die geplante Weiterentwicklung.

Im ersten Schritt soll die PEC durch Ersatz der Metall-Kathode durch n-dotiertes 3C-SiC-Material erweitert werden und dann in Kombination der n- und p-dotierten 3C-SiC-Elektroden ein pn-Übergang hergestellt werden.

Abb. 3 zeigt eine Modellvorstellung von diesem pn-Übergang aus porösem, dotiertem 3C-SiC. Die Realisierung erfolgte in einem zweistufigen Prozess, indem auf die zuvor hergestellte p-dotierte poröse 3C-SiC-Struktur eine ebenso poröse n-dotierte 3C-SiC-Schicht aufgewachsen wurde. Ein Beispiel ist in Abb. 4 zu sehen.

Durch den Wegfall der metallischen Kathode (Vorprojekt) und den Umstand, dass nun beide Elektroden aus demselben Ausgangsmaterial sind, ist der wesentliche-Entwicklungspunkt die Herstellung des sog. p-n-Übergangs. Als p-n-Übergang bezeichnet man den Materialübergang in Halbleiterkristallen zwischen Bereichen mit entgegengesetzter Dotierung bzw. Bereichen, in denen die Dotierung von negativ (n) zu positiv (p) wechselt.

Der p-n-Übergang verhindert die Rekombination der durch das Sonnenlicht generierten Elektronen und Löcher im Volumen der Elektrode und sorgt so für eine höchst effiziente Ladungsträgertrennung. Die PEC-Zelle enthält jetzt nur noch eine Elektrode, die auf der lichtbestrahlten Seite p-dotiert ist und Wasserstoff erzeugt, und auf der anderen Seite n-dotiert ist, um Sauerstoff zu erzeugen. In der Elektrodenmitte gibt es einen Bereich, in dem sich p- und n-Dotierung gegenüberstehen, der pn-Übergang. Hier werden die durch Licht erzeugten Ladungsträger (negativ geladene Elektronen (n) und positiv geladene Löcher (p)) durch die p-, bzw. n-dotierten Bereiche jeweils angezogen oder abgestoßen. Es findet so eine 100%ige Ladungstrennung statt, alle Löcher und Elektronen können zur Wasserspaltung beitragen.

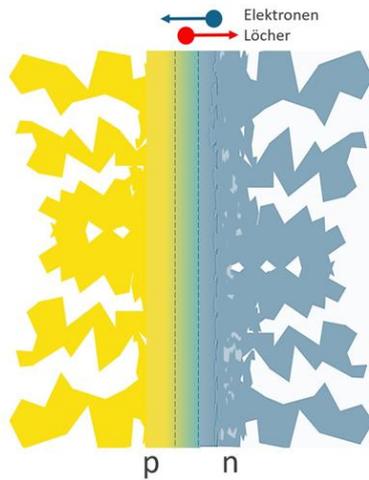


Abb. 3: Die 3C-SiC-Elektrode wird von einer Seite n-, von der anderen p-dotiert. In der Mitte bildet sich der pn-Übergang. Lichtgenerierte Ladungsträger werden von der jeweiligen elektrisch attraktiven Seite angezogen, bzw. abgestoßen. In der Grenzschicht (pn-Übergang) gibt es keine freien Ladungsträger. Durch diese optimale Ladungsträgertrennung stehen alle Ladungsträger für die Wasserspaltung an den Elektrodenoberflächen zur Verfügung.

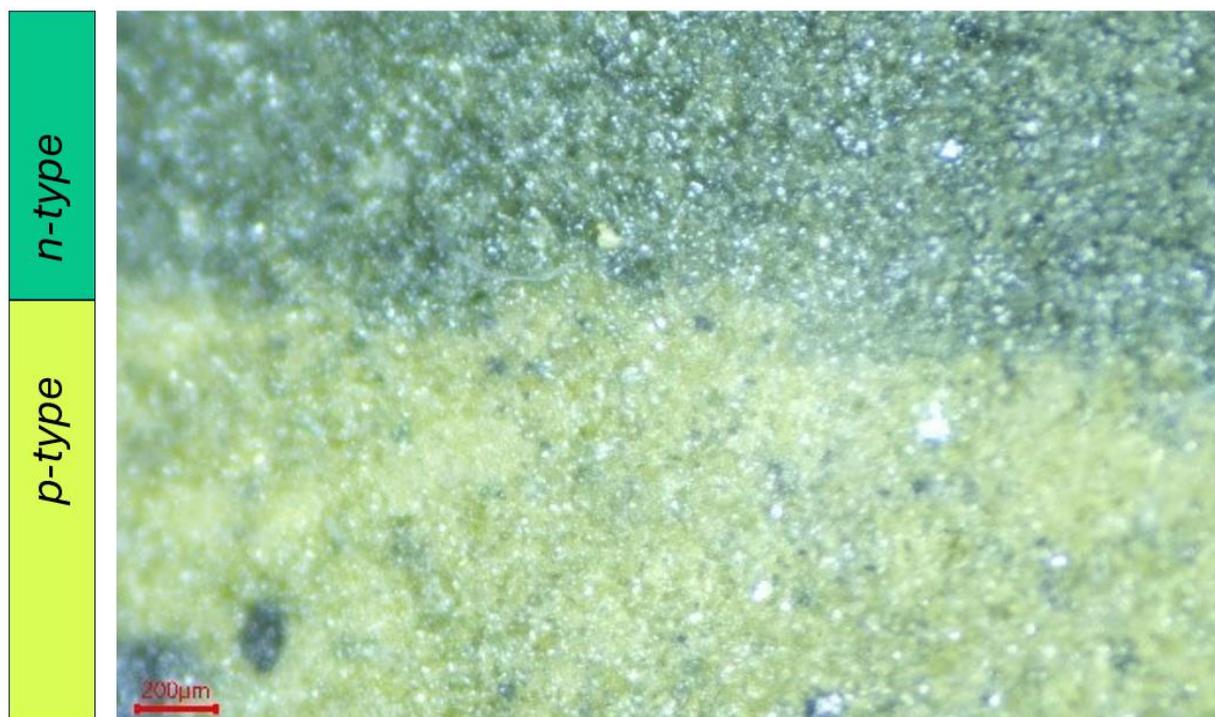


Abb. 4: Mikroskopieaufnahme einer 3C-SiC pn-Struktur. Die p-Dotierung mit Aluminium und die n-Dotierung mit Stickstoff erfolgte in diesem Projekt. Die Porosität betrug 20%.

In einem weiteren Schritt soll auch der IR-Bereich für die Wasserspaltung genutzt werden. Hierzu soll insbesondere eine Bor-Dotierung der p-dotierten Seite der Elektrode eingesetzt werden, die es ermöglicht, in einem zweistufigen Prozess die IR-Strahlung mitzunutzen. Dies führt zu einer deutlichen Erhöhung der Effizienz. Abb. 5 (a) zeigt das Prinzip: Ein tiefes Energieband in der Bandlücke von 3C-SiC ermöglicht eine Anhebung von Ladungsträgern (hier Elektronen aus dem Valenzband) in dieses Zwischenband durch Infrarot-Licht. Infrarot-Strahlung anderer Wellenlänge wird benötigt, um die Ladungsträger aus dem Zwischenband in das Leitungsband anzuheben. Damit werden zwei Lichtquanten unterschiedlicher Energie benötigt, um ein Ladungsträgerpaar für die Wasserspaltung zu generieren. In Abb. 5 (b) sind solche Übergangsenergien eingezeichnet (rote Pfeile). Als Dotierung zur Herstellung eines Zwischenbandes kommen mehrere Elemente in Frage. Favorit ist Bor, welches bereits nachgewiesen lange Ladungsträgerlebensdauern erlaubt, was den Zweiphotonen-Prozess erst möglich macht. [2] Ältere theoretische Untersuchungen hatten bereits gezeigt, dass 3C-SiC in Kombination mit Bor nahe dem Maximum des erreichbaren Wirkungsgrades liegen. [3]

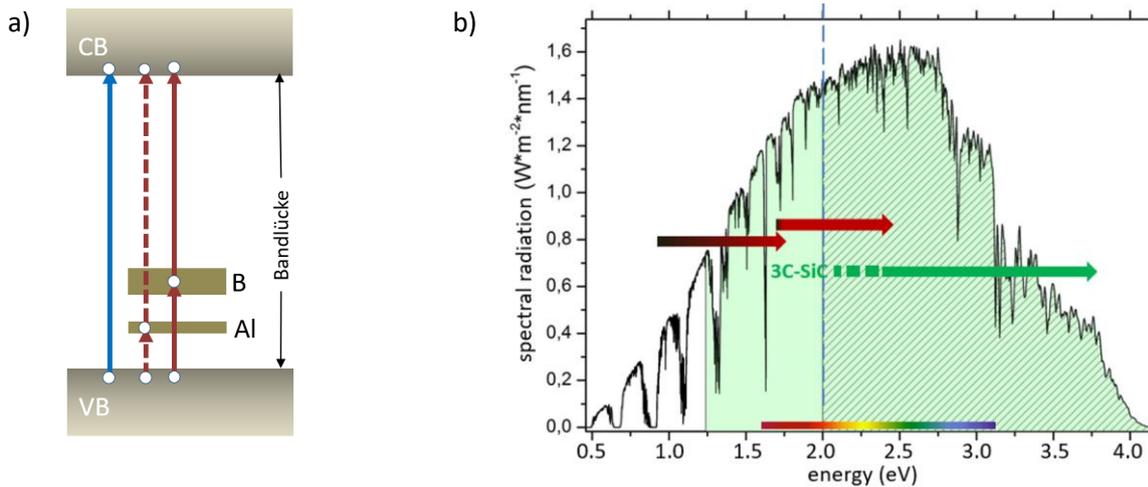


Abb. 5: (a) Eine starke Bor-Dotierung in 3C-SiC liefert ein Zwischenband (B) in der Bandlücke. Über dieses Band kann die Bandlücke mit Licht kleinerer Energie in zwei Schritten zusätzlich überwunden werden. (b) Der grüne Pfeil zeigt den Energiebereich aus dem Sonnenspektrum, den 3C-SiC ohne Modifikation nutzen kann. Die beiden roten Pfeile zeigen den zusätzlich nutzbaren Energiebereich durch ein B-Zwischenband.

Design der Doppelelektrode

Das Design der 3C-SiC-Doppелеlektrode wurde zunächst mit Hilfe der Software SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) [4] untersucht. Soweit möglich wurden experimentell bekannte Daten, wie z. B. Absorptionsverhalten, Dotierungen und deren energetische Lage in der 3C-SiC-Bandlücke, sowie bekannte, unvermeidbare Gitterdefekte, bzw. Verunreinigungen berücksichtigt. Hieraus konnten dann Vorstellungen über das Design abgeleitet werden, die Schichtdicken der p- und n-Bereiche, Beleuchtungsseite und Dotierstärken ergaben. Die Abb. 6 zeigt hierfür ein Beispiel.

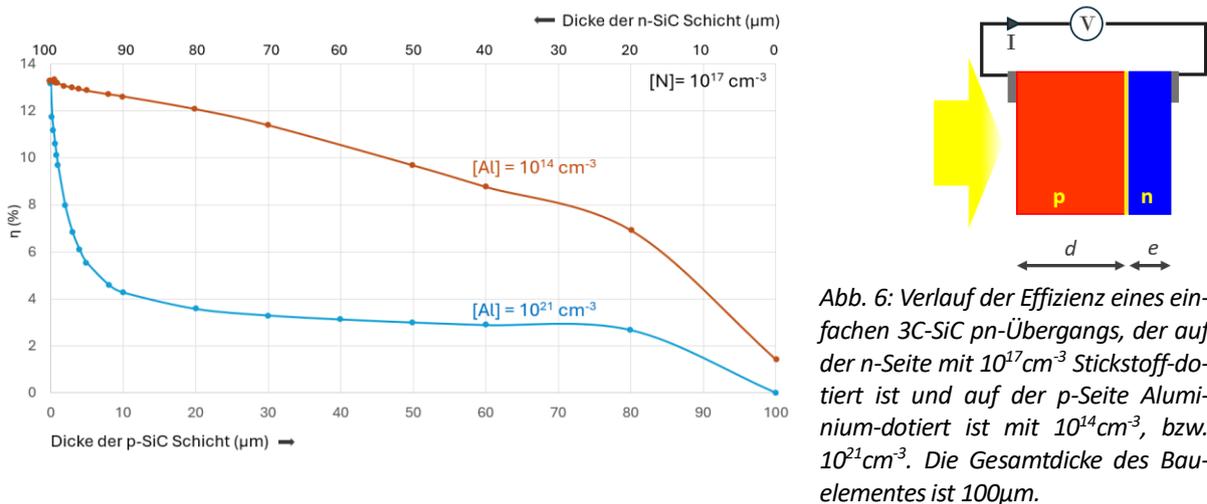


Abb. 6: Verlauf der Effizienz eines einfachen 3C-SiC pn-Übergangs, der auf der n-Seite mit 10^{17} cm^{-3} Stickstoff-dotiert ist und auf der p-Seite Aluminium-dotiert ist mit 10^{14} cm^{-3} , bzw. 10^{21} cm^{-3} . Die Gesamtdicke des Bauelementes ist $100 \mu\text{m}$.

Bei einer festen Stickstoffdotierung wird die Aluminiumdotierung variiert, hier $[\text{N}] > [\text{Al}]$ und $[\text{N}] < [\text{Al}]$. Aufgetragen ist die Effizienz (η in %) gegen die Dicke der p-Schicht (untere Skala), bzw. gegen die Verringerung der resultierenden n-Schicht (obere Skala) bei einer festen Elektrodendicke von $100 \mu\text{m}$. Bei einer Eindringtiefe des Lichtes von etwas mehr als $100 \mu\text{m}$ ist erkennbar, dass die geringere Aluminiumdotierung zu einer höheren Effizienz führt. Solche Berechnungen und Berechnungen von Kennlinien dienen dem theoretischen Design der 3C-SiC-Doppелеlektrode.

Dotierung und Charakterisierung der SiC-Elektroden

Im Verlaufe des Projektes wurden mehr als 400 verschiedene Elektroden mit unterschiedlicher Dotierung und Variationen des Dotierprozesses hergestellt. Die Herstellung einer Elektrode im Labor dauert im Mittel 6 Stunden, abhängig von den Prozessparametern. Neben Temperaturrampen, Temperaturhaltezeiten, Gasdruck in der Wachstumskammer und Gaszusammensetzung (Vakuum, Argon, Stickstoff, Wasserstoff) spielen viele weitere Parameter eine Rolle, um die Dotierung zu optimieren. Da sich verschiedene Dotierelemente bei hohen Temperaturen (2000°C) sehr unterschiedlich verhalten, sind gewonnene Erkenntnisse über ein Dotierelement sich auf andere übertragbar. Yellow SiC konnte für dieses Projekt zwei Hochtemperaturreaktoren parallel nutzen.

In einem Herstellungsprozess können drei identische Elektroden produziert werden, die für verschiedene Untersuchungen verwendet wurden. Zu den Untersuchungsmethoden gehören elektrische Messungen, die den Leitungstyp (p oder n Leitung) bestimmen, die absolute Leitfähigkeit selbst, sowie den Einfluss einer Beleuchtung, auch wellenlängenabhängig, zur Bestimmung der Photoaktivität. Photolumineszenz (PL) wurde sowohl bei tiefen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur gemessen und die Ladungsträgerlebensdauern für beobachtete Defekte (Gitterfehler, Dotierungen) bestimmt.

Mit GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) und IGA (Instrumental Gas Analysis) wurde die Konzentration von Fremdatomen in SiC bestimmt, wobei das Limit bei 1 ppm lag. Unterhalb dieser Konzentration kann die EPR (Elektronenparamagnetischer Resonanz) eingesetzt werden.

Die Klärung der chemischen Natur und Bestimmung der Konzentration unterhalb von 1 ppm von Defekten, Verunreinigungen, Gitterfehlern und Dotierungen erfolgte mit EPR. Die EPR ist insbesondere dann hilfreich, wenn ein chemischer Nachweis nicht möglich ist, z. B. bei Gitterleerstellen.

Strukturelle Aussagen wurden über XRD (X-ray diffraction, Röntgenbeugung) und Raman-Messungen möglich. Letztere erlauben auch die Bestimmung der Anzahl freier Ladungsträger. Abbildende Methoden, wie z. B. optische Mikroskopie und Elektronenmikroskopie geben Eindrücke von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden. Des Weiteren ist eine Messung der Porosität wichtig, da diese über die Wachstumsprozesse bei hohen Temperaturen gesteuert werden kann und für alle Eigenschaften relevant ist.

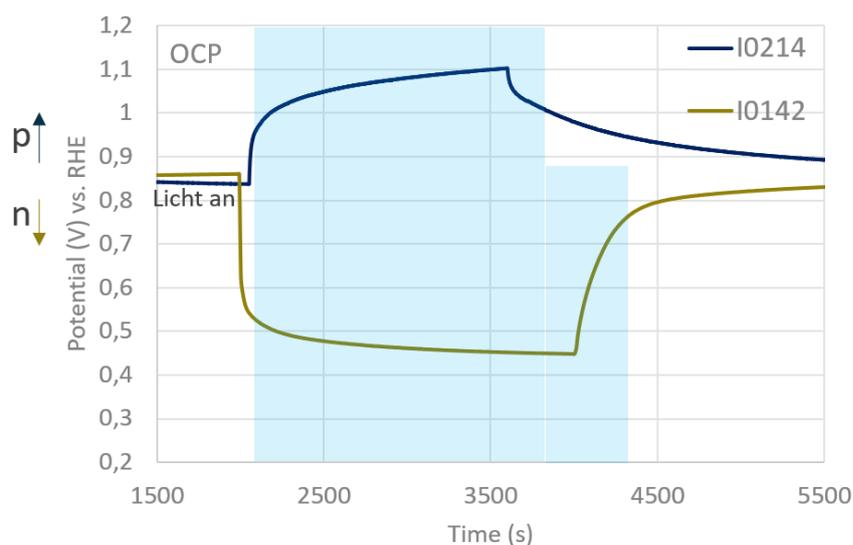


Abb. 7: OCP-Messung an einer n-leitenden 3C-SiC Elektrode (I0142) und einer p-leitenden 3C-SiC Elektrode (I0214). Bei p-Leitung kann das unbesetzte Leitungsband bei Beleuchtung ausreichender Energie (bei 3C-SiC: $E > 2.36$ eV) mit Ladungsträgern bevölkert werden, die dann die Leitfähigkeit erhöhen.

Eine n-Dotierung von SiC ist genau dann schwierig, wenn diese sehr gezielt, und nicht bis zur Sättigungsgrenze des Dotanten in SiC erfolgen soll. Als n-Dotierung in SiC kommt praktisch nur Stickstoff in Frage, da die Alternative Phosphor sich nicht beliebig einbauen lässt. Da Stickstoff bei jedem

kommerziellen SiC-Herstellungsprozess unvermeidlich in SiC eingebaut ist, ist es eine Herausforderung, ein definiertes Konzentrationsniveau einzustellen. Das Herstellungsverfahren von Yellow SiC macht einen definierten Einbau von Stickstoff möglich. Hierzu wurden Verfahrensschritte entwickelt, die die Stickstoffkonzentration sogar unter die Nachweisgrenze vieler Messmethoden bringen können. Dies ist notwendig für eine p-Dotierung, da der Stickstoff diese ansonsten kompensieren würde.

Eine typische Messung zur Bestimmung von n- oder p-Leitung ist in Abb. 7 gezeigt. Das ‚offene-Stromkreis-Potential‘ (OCP, Open Circuit Potential) zeigt unter Beleuchtung den Typ der Leitung.

Um die grundsätzliche Eignung einer Elektrode auch quantitativ zu bestimmen, werden Strom-Spannungskennlinien von Elektroden aufgenommen. Ein solches Messgerät (Eigenbau) ist in Abb. 8 gezeigt. Leistungs-LEDs mit wahlweise verschiedenen Wellenlängen beleuchten eine 3C-SiC-Elektrode, an der Strom-Spannungsmessungen durchgeführt werden.

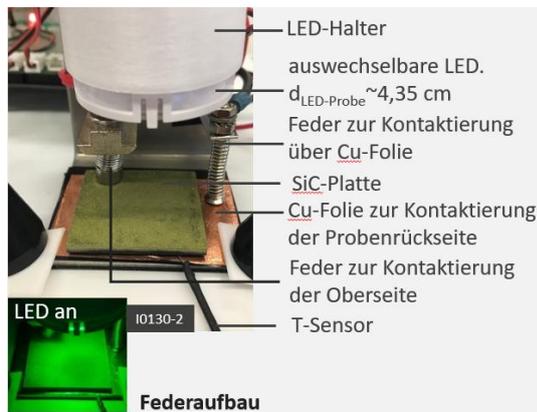


Abb. 8: Messanordnung zur wellenlängenabhängigen Kennlinien-Aufnahme (Strom-Spannungsmessung). Die Abmessung der Elektrode (hier als SiC-Platte bezeichnet) ist 40 mm x 40 mm x 1 mm.

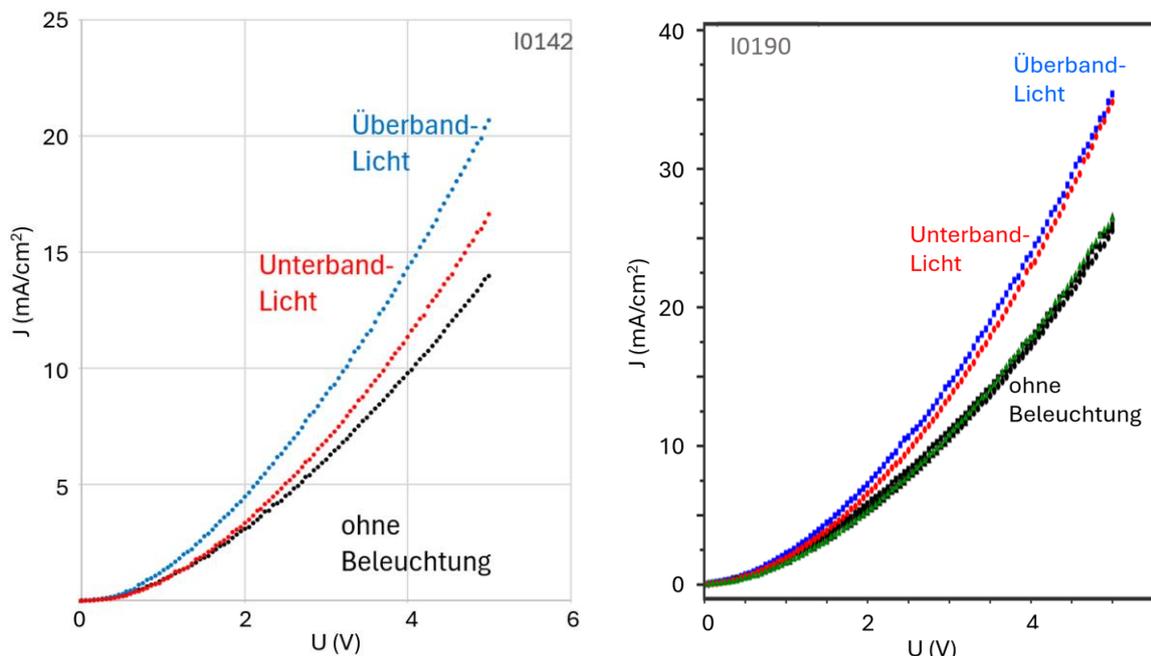


Abb. 9: Links: Kennlinien an einer n-leitenden Elektrode mit Zwischenband-Dotierung (Bor-Dotierung). Rechts: Kennlinien an einer p-leitenden Elektrode mit Zwischenband-Dotierung (Bor-Dotierung). Die Abkürzungen bedeuten: Überband-Licht ($\lambda = 457 \text{ nm}$; $E = 2.7 \text{ eV}$) Unterband-Licht ($\lambda = 730 \text{ nm}$; $E = 1.7 \text{ eV}$)

Der Beleuchtungseffekt mit verschiedenen Wellenlängen ist in Abb. 9 an zwei Beispielen gezeigt. Beide Elektroden sind mit den Akzeptoren Aluminium- und Bor-dotiert und besitzen eine geringe

Hintergrunddotierung mit dem Donator Stickstoff. In der Summe stellt sich für die Elektrode I0142 (Abb. 9, links) schwache n-Leitung ein. Mit Überbandlicht wird der Strom deutlich erhöht, mit Unterbandlicht gibt es ebenfalls eine Stromerhöhung. Letztere fällt allerdings deutlich geringer aus. Elektrode I0190 ist wie I0142 dotiert, allerdings mit einer sehr hohen Aluminium-Akzeptor-Dotierung versehen. Das führt zu p-Leitung für diese Elektrode. Man beobachtet in den Kennlinien (Abb. 9 rechts) eine merkliche Stromerhöhung, die praktisch genau so groß wird, wie mit Überbandlicht-Anregung.

Laboranlage

Für die Untersuchung der hergestellten Elektroden wurde eine Labor-Photokatalyse-Anlage aufgebaut (Abb. 10 und 11). In dieser Anlage können Elektroden in verschiedenen Konfigurationen vermessen werden. Insbesondere ist ein Multichannel-Potentiostat integriert, welches auch Frequenzabhängige Messungen zulässt. Frequenzabhängige Messungen erlauben Aussagen über Änderungen in und auf den Elektroden während der Elektrolyse, bzw. photoelektrochemischen Katalyse, sowie über chemische Prozesse im Elektrolyten, die Bildung von Wasserstoff- oder Sauerstoff-induzierten Vorgängen. So lassen sich Aussagen zu vielen komplexen Vorgängen machen. Ein Beispiel für Parametervariationen ist in Abb. 12 gezeigt. Die Temperaturänderung in der Photokatalysezelle zeigt, dass hohe Temperaturen, wie erwartet, den Elektrolysevorgang begünstigt. Dies ist in Abb. 12 für eine SiC-Elektrode mit zwei unterschiedlichen Gegenelektroden dargestellt. Eine Thermostatisierung bei hoher Temperatur ist deshalb ein Ziel, womit auch die gleichzeitige Nutzung als Solarthermieanlage sinnvoll wird (siehe Kap. Solarthermie).

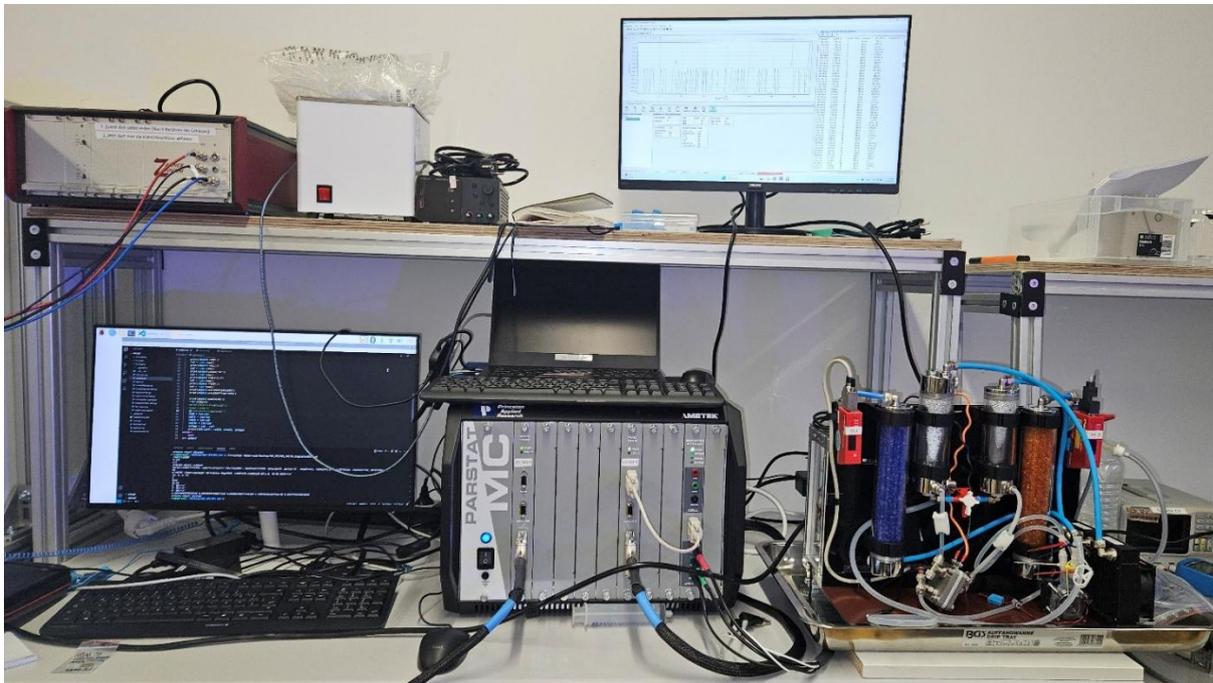


Abb. 10: Labor-Photokatalyse-Messplatz. Zentrales Gerät ist ein Multichannel Potentiostat, welcher in verschiedenen Messmodi arbeiten kann: Kennlinienaufnahme, zyklische Voltametrie, frequenzabhängige Impedanzspektrometrie, Auflösung für geringste Ströme und ein Strom-Booster, speziell für Elektrolyse. Der Photokatalyse-/Elektrolyse-Zellenmessplatz ist in Abb. 11 im Detail zu sehen und beschrieben.



Abb. 11: Der Photokatalyse-/Elektrolyse-Zellenmessplatz ist für unterschiedliche Messzellen geeignet. Die Labor-Messzellen sind von Yellow SiC konstruiert und hergestellt worden. Sie verfügen über unterschiedliche Elektrodenanordnungen, inklusive Referenzelektroden. Der Aufbau verfügt über einen thermostatisierten Elektrolytkeislauf. Die erzeugten Gase werden in zwei Glasbehältern (in der Mitte) aufgefangen und in Silikat-gefüllten Glasbehältern (senkrecht stehend links blau, rechts orange) getrocknet. Die Mengen der getrockneten Gase werden elektronisch registriert. Das gesamte System ist computergesteuert.

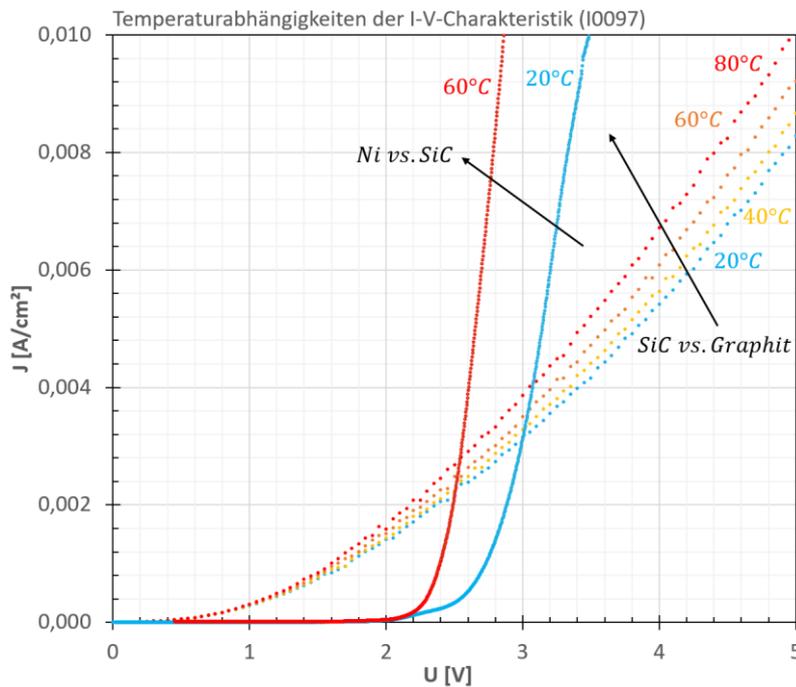


Abb. 12: Temperaturabhängigkeiten der I-V-Charakteristik. Thermostatisierung der Laboranlage bei verschiedenen Temperaturen zeigt deutliche Vorteile höherer Betriebstemperaturen.

Grenzflächenprozesse und elektrisches Verhalten

Neben einer genauen Kenntnis der Festkörpereigenschaften der dotierten 3C-SiC-Elektroden spielen die Oberflächen der Elektroden eine besonders wichtige Rolle. Hier entscheidet sich bei für Wasserspaltung ausreichender Spannung, ob eine effektive Wasserspaltung stattfindet. Dies hängt also nicht nur von der geeigneten Materialwahl und Dotierung für die Elektroden ab, sondern auch von der Oberfläche des Materials und chemischen, bzw. elektrischen Vorgängen auf der Oberfläche der Elektroden ab. Dies kann man unter dem Begriff Grenzflächenprozesse zusammenfassen.

Die Folge von Prozessen, die an der Oberfläche der Elektroden ablaufen, kann man mit abbildenden Methoden, wie optischer Mikroskopie und Elektronenmikroskopie sichtbar machen. Details zu chemischen Reaktionen oder Ursachen sind eher spekulativer Natur.

Mit dem oben beschriebenen Multichannel-Potentiostat lassen sich Grenzflächenprozesse „live“ beobachten. Beim zyklischen Durchfahren von Strom-Spannungskennlinien mit unterschiedlichen Durchfahrgeschwindigkeiten lassen sich verschiedene Grenzflächenprozesse aufdecken, die in den vergangenen Jahrzehnten für andere Elektrodenmaterialien bereits intensiv untersucht wurden. Vergleichbare Erkenntnisse erlangt man durch Impedanzspektrometrie, die frequenzabhängige Diagramme erhält und was mit diesem Gerät ebenso möglich ist. Abb. 13 zeigt Messkurven für ein zyklische Durchfahren der Kennlinien für eine typische p-dotierte 3C-SiC-Elektrode.

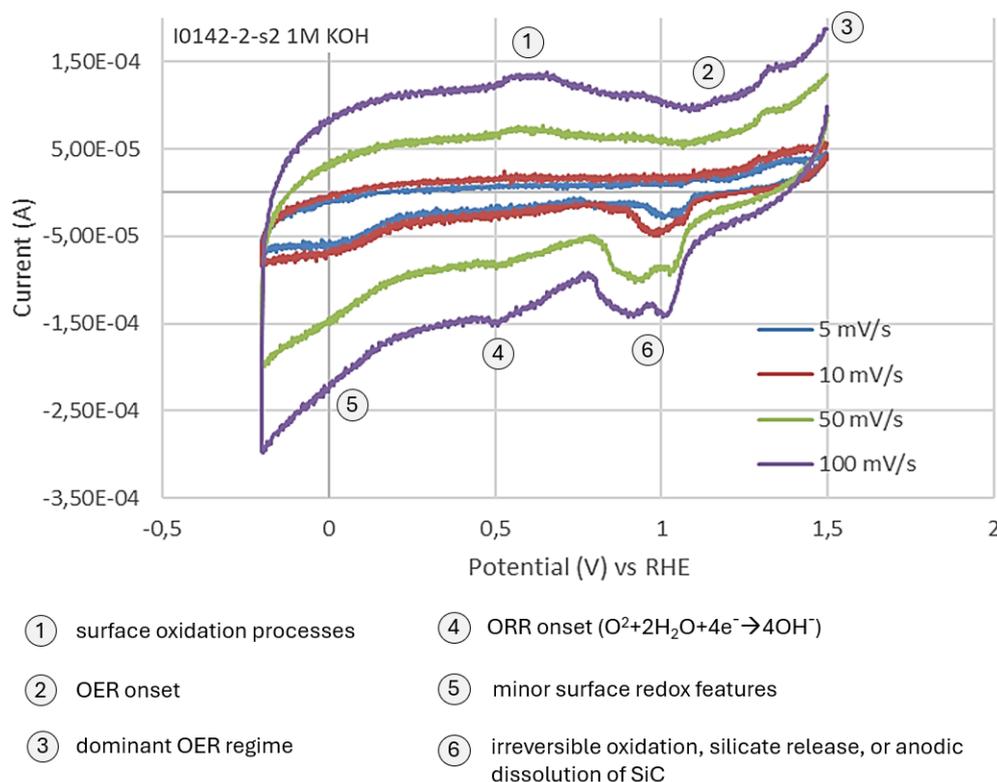


Abb. 13: Zyklovoltammetriogramm einer p-leitenden 3C-SiC-Elektrode. In Abhängigkeit von der Zyklierfrequenz werden verschiedene Grenzflächenreaktionen sichtbar. Details siehe Text.

In der Elektrode, die in Abb. 13 vermessen wurde, beobachtet man in den Punkten ① und ⑥ eine Oxidation der SiC-Oberfläche. Dies ist ohne weitere Gegenmaßnahmen für p-dotiertes 3C-SiC auf der Sauerstoff erzeugenden Elektroden-seite typisch. ②③④⑤ sind typische Reaktionen der Wasserspaltung. Es sind aber noch weitere Reaktionen in der Abb. zu sehen, die bisher noch Gegenstand der aktuellen Forschung bei Yellow SiC sind.

Die Abb. 14 zeigt Messkurven für ein zyklische Durchfahren der Kennlinien für eine typische n-dotierte 3C-SiC-Elektrode. Typischerweise gibt es hier keine Oberflächenoxydation, während der Einsatz der Sauerstoffentwicklung infolge der Wasserspaltung deutlich sichtbar ist.

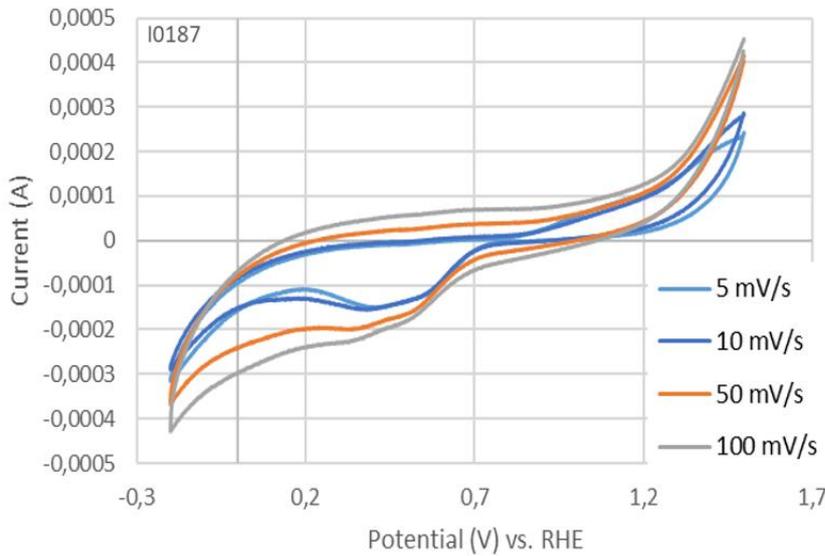


Abb. 14: Zyklovoltammetriogramm einer n-dotierten 3C-SiC-Elektrode. In Abhängigkeit von der Zyklierfrequenz werden verschiedene Grenzflächenreaktionen sichtbar. Details siehe Text.

Um die Oxidation der SiC-Oberfläche aus dem Beispiel in Abb. 11 zu verhindern, wurde basierend auf einer Publikation [5] eine Oberflächenmodifikation für SiC entwickelt. Diese hat sich als besonders resistent und langzeitstabil erwiesen. Zudem verhindert diese die parasitäre Rekombination von Ladungsträgern an Oberflächendefekten und erhöht die Photoaktivität der Elektrode (Abb. 15).

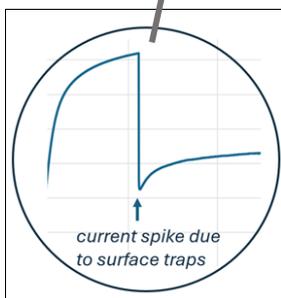
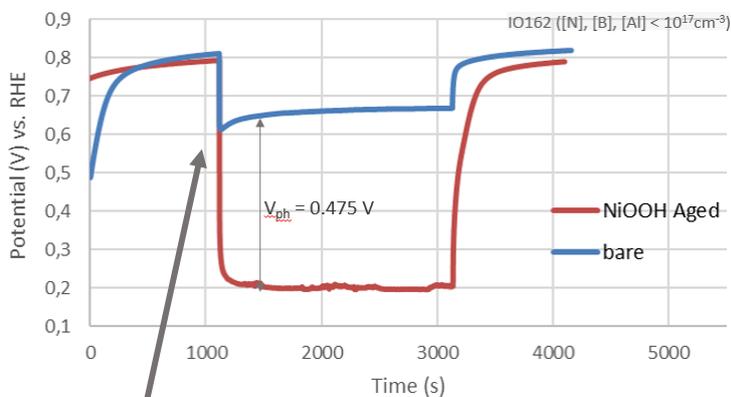


Abb. 15: OCP-Messung für Oberflächenmodifikation von p-leitendem 3C-SiC (siehe Abb. 14) mit gealtertem NiOOH. Die Photoaktivität nimmt deutlich zu und ist langzeitstabil. Der vergrößert dargestellte Spike (links) in der unbehandelten p-dotierten 3C-SiC-Elektrode wird infolge von Oberflächenrekombinationszentren beobachtet. Diese werden durch die Oberflächenmodifikation vollständig deaktiviert.

Kennlinien der Photoaktivität (siehe Abb. 16) zeigen nicht nur die deutliche Verbesserung der Photoaktivität der modifizierten p-dotierten 3C-SiC-Elektroden, sondern auch den in Abb. 17 besser zu sehende verringerte Einsatzspannung für den Wasserspaltungsprozess.

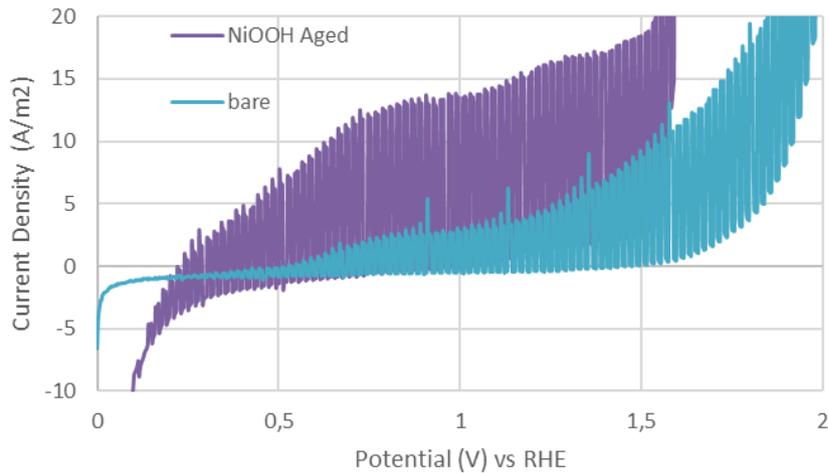


Abb. 16: Photoaktivität der *p*-leitenden 3C-SiC-Elektrode aus Abb. 14.

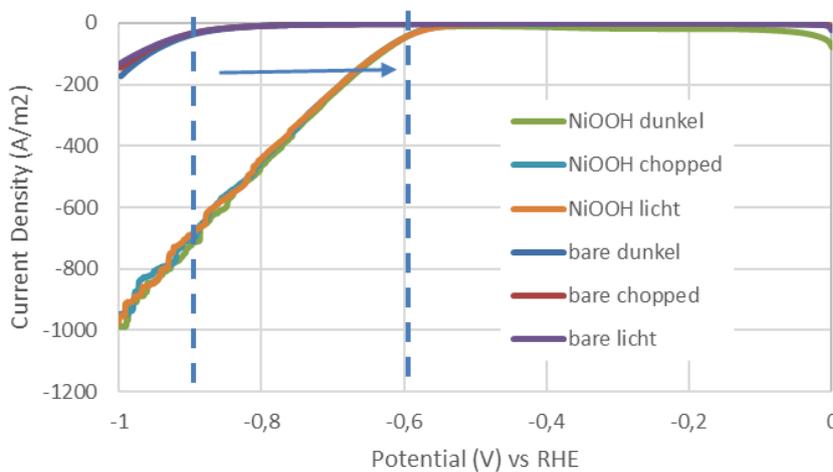


Abb. 17: Reduktion der Einsatzspannung für die Wasserspaltung für die *p*-leitende 3C-SiC-Elektrode aus Abb. 16.

Die Oberflächenmodifikationen, sowie die Stabilität der dotierten 3C-SiC-Elektroden wurden in speziellen Testkammern unter Beleuchtung Langzeittests unterzogen. Abb. 18 zeigt solche Kammern. Über die gesamte Projektlaufzeit haben sich die beschichteten Elektroden als langzeitstabil herausgestellt. Diese Versuche laufen noch.

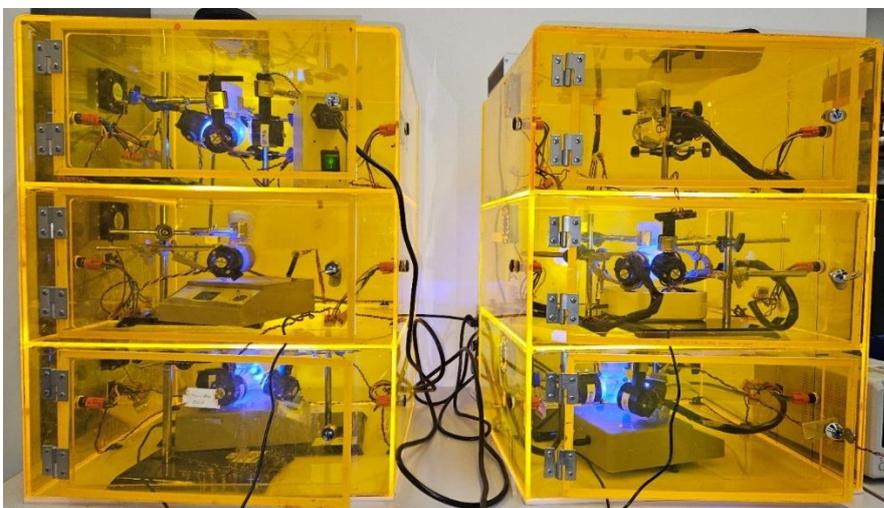


Abb. 18: Langzeittests. Verschiedene Parameter wurden Langzeittests unterzogen. Die Zellen sind aus gelb gefärbtem Plexiglas hergestellt, um trotz intensiver Blaulichtbeleuchtung einen ungestörten Laborbetrieb zu erlauben.

Raman-Messungen sind ein weiteres wichtiges Tool zur Charakterisierung des Elektrodenmaterials. Diese optische Messmethode liefert orts aufgelöst Informationen zum SiC-Polytyp (3C-, 4H-, 6H-SiC), dem Anteil von SiO₂, freiem Silizium, freiem Kohlenstoff, sowie der Konzentration freier Ladungsträger. Abb. 19 fasst mögliche Raman-Linien für unsere Elektrodenysteme zusammen. Da viele Elektroden auf Graphitsubstrat gewachsen sind, sind auch Linien für Graphit (orangenes Spektrum in Abb. 17), sowie solche für SiO₂ angegeben. Als Referenz für 3C-SiC wurde ein Einkristall mit Raman-Spektroskopie (blaues Spektrum in Abb. 19) vermessen. Die aktuell hier vermessene Elektrode gehört zu einer aus der Anfangszeit des Projektes, wo der Einfluss hochkonzentrierter KOH auf die Elektrodenoberfläche untersucht wurde. Das in die Abb. 19 eingefügte Mikroskopiebild zeigt den unbehandelten Teil einer Elektrode oben und einen mit KOH behandelten Bereich unten. Die Unterschiede in den Raman-Spektren zeigen die grüne und die graue Messkurve. Nach KOH-Reaktion wird die Linie bei 985 cm⁻¹ (LO) stärker sichtbar. Diese Linie ist ein Maß für die Konzentration der freien Ladungsträger, sowohl deren Position als auch deren Breite. Die KOH-Behandlung wirkt sich positiv auf die Performance der 3C-SiC-Elektrode aus.

Mit Raman-Messungen lässt sich orts aufgelöst die Polytypen-Reinheit der Elektroden untersuchen. Die Abb. 20 zeigt das Raman-Spektrum einer thermisch behandelten 3C-SiC-Elektrode, die in Teilbereichen bereits andere Polytypen aufweist. Die Transformation von 3C in hexagonale (H) Polytypen beginnt ab ca 2100°C. Die 3C-SiC-Elektroden werden üblicherweise bei 1900 – 2000°C hergestellt. Verschiedene Dotanten mit sehr unterschiedlichen Dampfdrücken können dieses kritische Polytypentransformation beeinflussen. Zudem existieren immer Temperaturgradienten im Reaktor. Da die hexagonalen Polytypen aufgrund ihrer größeren Bandlücke ungeeignet sind für die Wasserspaltung, sind Raman-Messungen zur Beurteilung der Polytypen-Reinheit unerlässlich.

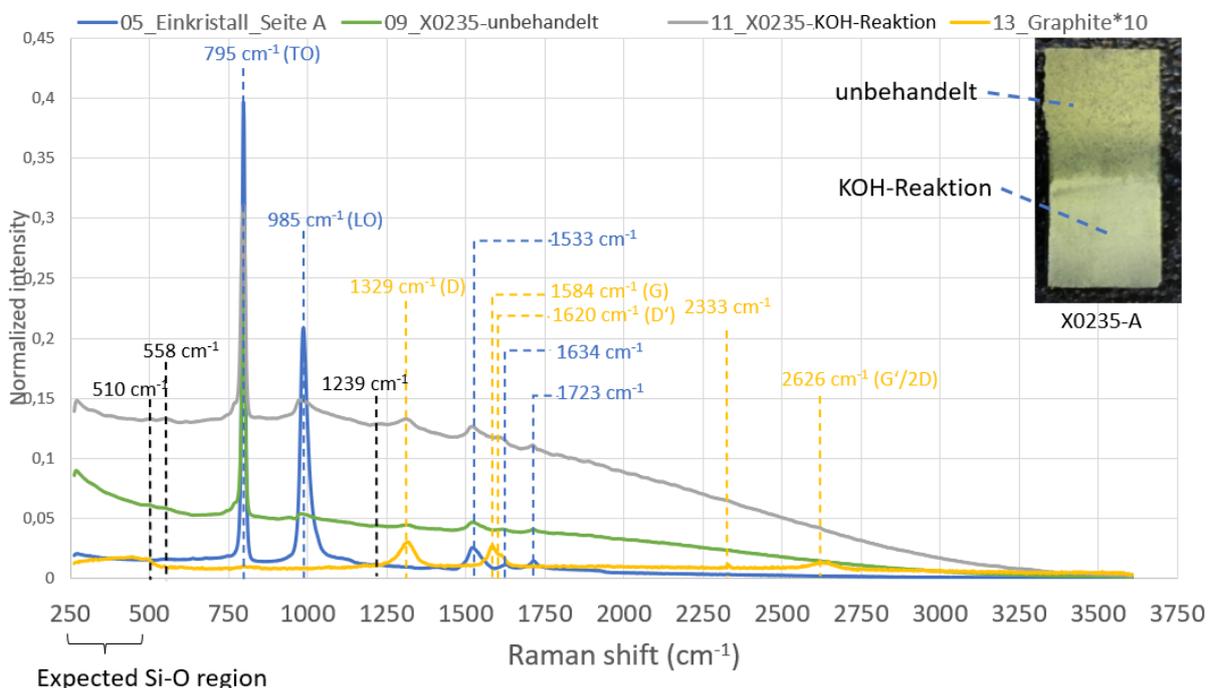


Abb. 19: Raman-Spektren von 3C-SiC und von Graphit. Für 3C-SiC wurde als Referenz ein Einkristall vermessen. Die 3C-SiC-Elektrode wurde zur Hälfte zwei Tage in KOH eingetaucht, die andere Hälfte blieb unbehandelt. In beiden Hälften wurden Raman-Messungen durchgeführt. Die durch gestrichelte Linien eingezeichneten Daten wurden der Literatur entnommen:

- 1400-1800 cm⁻¹: 2nd order optical phonons [6]
- ~1530-1600 cm⁻¹: carbon structure [7,8]
- ~1520 cm⁻¹: maximum of polyene band, [7] G band of amorphous carbon [7,8]
- ~1625 cm⁻¹: D' band for nanocrystalline graphite [8]. Intra-valley resonance with the G band and undergoes splitting due to impurities. [9,10]
- ~2700 cm⁻¹: G' band, 2nd order of zone-boundary phonons [9]

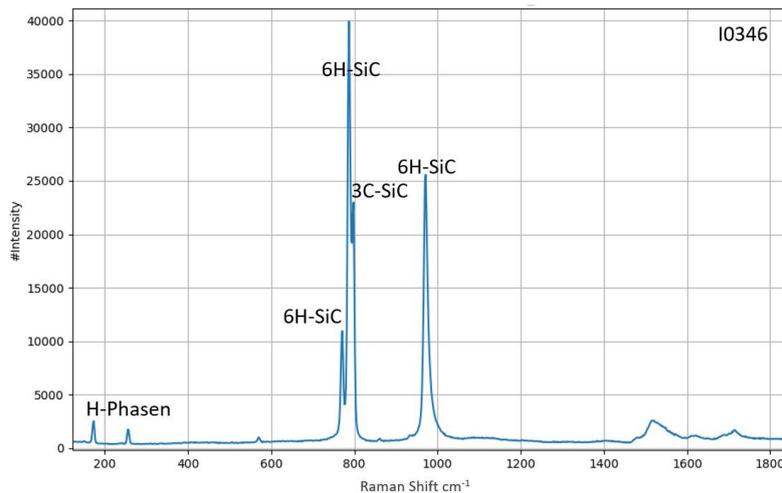


Abb. 20: Raman-Spektrum einer SiC-Elektrode nach einer Temperaturbehandlung bei 2200°C. Bei hohen Temperaturen beginnt die Transformation von 3C-SiC in hexagonale Polytypen (H-Phasen und 6H-SiC).

Analytik

Ein sehr mächtiges Tool ist die Elektronen-paramagnetische Resonanz (EPR). Mit EPR können Verunreinigungskonzentrationen (Dotierungen, Verunreinigungen, Gitterdefekte) bis zu 10 Größenordnungen unterhalb des ppm-Bereichs nachgewiesen werden. Die im Rahmen dieses Projektes entwickelten Elektrodenmaterialien haben Reinheiten, die Restverunreinigungen oder Gitterdefekte in diesem Bereich haben. Andere Methoden können in diesem Bereich keinen Nachweis führen. Mit dieser hohen Empfindlichkeit kann die EPR die chemische Identität einer Verunreinigung und deren elektronische und mikroskopische Struktur klären. ‚Chemische Identität‘ bedeutet, es kann exakt das Isotop mit seiner Konzentration angegeben werden. Die ‚elektronische Struktur‘ gibt die Art der Bindung z. B. eines Fremdatoms im SiC-Gitter an und dessen Ladungszustand. Mit ‚mikroskopischer Struktur‘ ist gemeint, wie z. B. das Fremdatom in das SiC-Gitter eingebaut ist, z. B. auf einem Siliziumplatz, Kohlenstoffplatz oder im Zwischengitter. Insbesondere können auch Gitterdefekte und deren Konzentrationen nachgewiesen werden, wie z. B. Siliziumleerstellen oder Kohlenstoffleerstellen.

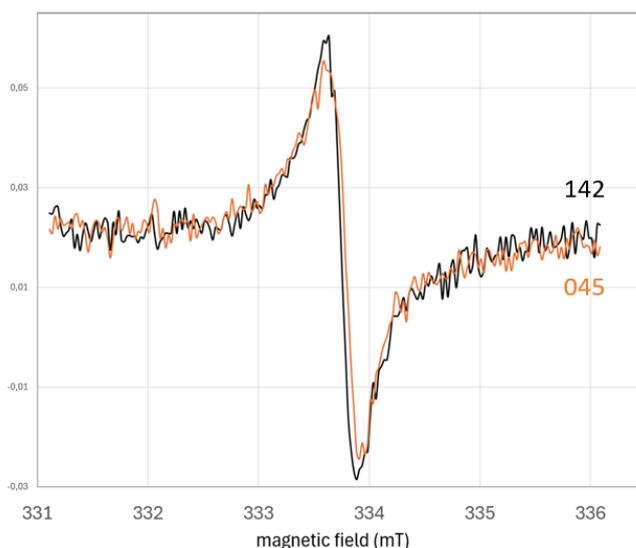


Abb. 21: EPR-Spektren der Elektroden I0142 und I0045. Die Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Unterschied zwischen den Elektroden sind die Stickstoffkonzentrationen. Die beobachteten Resonanzlinien werden durch die Kohlenstoff-Gitterlücke hervorgerufen und hängen bei der Elektrodenherstellung vom Stöchiometrie-verhältnis Si/C ab. Wird von dem perfekten Verhältnis abgewichen entstehen entweder Siliziumlücken (Fehlstellen) oder Kohlenstoff-Lücken.

Abb. 21 zeigt ein Beispiel für zwei Elektroden mit Stickstoffkonzentrationen von $1.9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (I0045), was 10 ppm entspricht und mit einer Stickstoff-Konzentration deutlich unter 10^{17} cm^{-3} (I0142), was <1 ppm entspricht. Für Stickstoff würden 3 Resonanzlinien erwartet statt nur einer, wie beobachtet [11, 12]. Die beobachtete Resonanzlinie ist bekannt und wird durch eine Kohlenstoff-Gitterlücke (Fehlstelle) verursacht [11, 12]. In diesen Fällen ist die Kohlenstoffgitterlücke der dominante Defekt, der die elektrischen Eigenschaften der 3C-SiC-Elektroden bestimmt. Inwieweit dieser Defekt auch die optischen Eigenschaften bestimmt klären Photolumineszenzmessungen, die weiter unten dargestellt werden. Auf diese Weise können auch Konzentrationen und oben erwähnte strukturelle Informationen über Dotanten in höchst reinem 3C-SiC bestimmt werden.

Es können aber auch darüberhinausgehende Informationen erhalten werden, z. B. über die Aktivierung von Ladungsträgern im Leitungsband bei hohen oder geringen Donator-Konzentrationen (Stickstoff-Konzentrationen). Abb. 22 zeigt ein Beispiel für die Aktivierung von Leitungsbandelektronen auf zwei unterschiedlichen Wegen, einmal thermisch aktiviert oder ohne thermische Aktivierung.

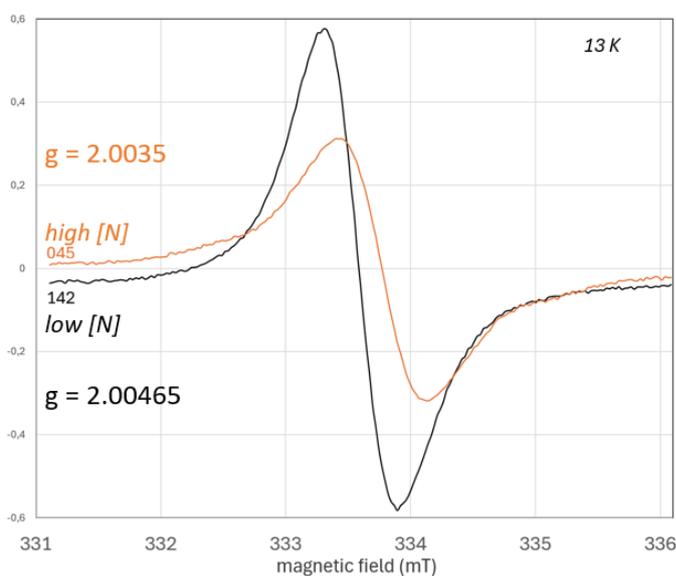


Abb. 22: EPR-Messungen der Elektroden aus Abb. 19 zeigen bei tiefen Temperaturen ($T = 13 \text{ K}$) andere Spektren. Die hoch Stickstoff dotierte Elektrode (I0045) zeigt Stickstoff-Donatoren, die aufgrund der hohen Dotierdichte ein Band bilden, welches mit dem Leitungsband des 3C-SiC überlappen [11, 12]. Dies führt zu einer hohen Leitfähigkeit. Die Elektrode I0142 hingegen zeigt die bekannte Resonanz von Leitungsbandelektronen [11, 12]. D. h. hier werden Elektronen aus Stickstoffdonatorniveaus trotz geringer Konzentration thermisch in das Leitungsband angehoben.

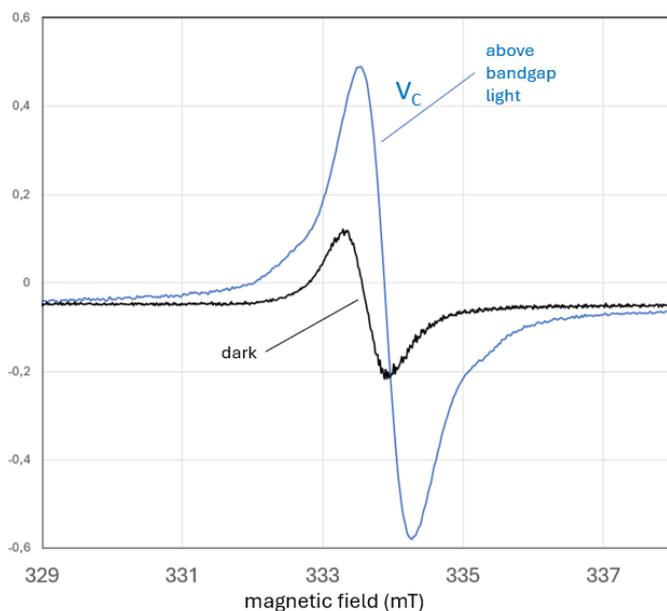


Abb. 23: EPR-Messungen an der Elektrode I0142 bei tiefen Temperaturen ($T = 6 \text{ K}$), gemessen ohne Beleuchtung (dark) und mit Überbandlückenlicht (ELED = 3.2 eV). Ohne Beleuchtung wird das Signal der Leitungsbandelektronen gemessen, mit Überbandlicht-Beleuchtung wird die Kohlenstoff-Gitterlücke beobachtet.

Interessanterweise beobachtet man für die gering Stickstoff dotierte Elektrode unter Beleuchtung mit Überbandlicht wieder die Kohlenstoff-Gitterlücke (Abb. 23). Dabei werden Ladungsträger (Elektronen) aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben, die dann über die Gitterlücke wieder rekombinieren. Dies bringt die Gitterlücke in einen Ladungszustand, der mit EPR nachweisbar ist.

Photolumineszenz-Messungen (PL) liefern optische Eigenschaften des Elektrodenmaterials, die im Wesentlichen zu vermeidende Ursachen nachweisen. So wird nach optischer Überbandanregung z. B. eine Lumineszenz von Donator-Akzeptor-Paaren nachgewiesen. D. h. die für die Wasserspaltung erzeugten Ladungsträger (Löcher und Elektronen) rekombinieren sofort strahlend (Photolumineszenz) in der SiC-Elektrode, ohne für die Wasserspaltung genutzt werden zu können. Es gibt weitere Rekombinationen, z. B. eine Band-Band-Rekombination, oder auch Rekombinationen mit anderen Dotanten oder Defekten, wie z. B. der Kohlenstoffgitterlücke oder Oberflächendefekten (dangling bonds). Indem die Anregungsenergie variiert wird, können die Lumineszenzen zugeordnet werden. Eine wichtige Rolle spielen die Rekombinationszeiten. Kurze Rekombinationszeiten bedeuten, dass die erzeugten Ladungsträger nicht für die Wasserspaltung zur Verfügung stehen. Typische kurze Rekombinationszeiten liegen im Bereich von Nanosekunden. Für die Wasserspaltung sind Rekombinationen generell unerwünscht. Speziell im Fall des Zweiphotonenübergangs für die zusätzliche Nutzung des Infrarotbereichs sollte die Rekombination von Ladungsträgern vom Zwischenband in das Valenzband im Mikrosekundenbereich liegen, damit die Wahrscheinlichkeit für einen erfolgreichen Zweiphotonenprozess hoch wird.

In Abb. 24 sind drei PL-Spektren für unterschiedliche Anregungsenergien gezeigt. Bei Anregung mit Überbandlicht (Licht mit einer Energie, die größer ist als die Bandlücke von 3C-SiC $E = 2.36$ eV) werden zwei Banden bei jeweils 1.2 eV und bei 0.9 eV beobachtet. Die Bande bei 1.2 eV gehört zu der Kohlenstoff-Gitterlücke mit den Ladungszuständen $V_C^{(++++)}$ und $V_C^{(0|+)}$. Die Bande bei 0.9 eV wird verursacht durch das sogenannte tiefe Bor, welches eigentlich ein Komplex aus Bor und der Kohlenstoff-Gitterlücke ist: $B_{Si}-V_C$. Dieser Komplex soll das Zwischenband bilden und soll in hoher Konzentration gebildet werden. Hierfür ist zum einen die Kohlenstoff-Gitterlücke als Reaktionspartner notwendig und auf der anderen Seite eine Bor-Konzentration, die möglichst hoch ist. In der Elektrode I0142 standen $8.6 \cdot 10^{16}$ Bor-Atome/cm³ zur Verfügung und offensichtlich deutlich mehr Gitterlücken, so dass auch die ungenutzten Gitterlücken noch nachweisbar sind.

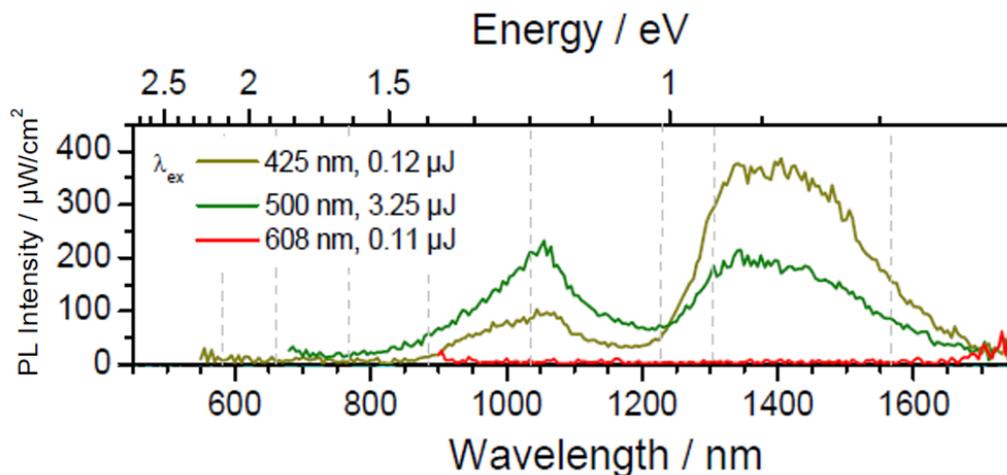


Abb. 24: Photolumineszenz an Elektrode I0142. Die Anregung der Photolumineszenz erfolgte mit Überbandlicht (425 nm \rightarrow 2.92 eV, 500 nm \rightarrow 2.48 eV, 365 nm \rightarrow 3.40 eV, 337 nm \rightarrow 3.68 eV) und mit Unterbandlicht (608 nm \rightarrow 2.04 eV). Bandlücke von 3C-SiC: 2.36 eV.

Mit den oben in Beispielen dargestellten Tools wurden 3C-SiC-Elektroden für die Elektrolyse und die Photokatalyse optimiert. Auch die Elektrodenproduktion wurde optimiert und skaliert, um für die zu

erstellenden Prototypen großflächige Elektroden zur Verfügung zu stellen. Mit den Erfahrungen aus den Laboranlagen (inzwischen wurden mehrere aufgebaut) und den dafür weiterentwickelten Photokatalysezellen konnten die ursprünglichen Ideen für den Prototypen angepasst werden. Dies betrifft auch den Part der Solarthermienutzung.

Nutzung der Solarthermie

Die im laufenden Projekt entwickelten Laborzellen werden fortlaufend weiterentwickelt und Lösungsansätze zur Solarthermienutzung in diese integriert. Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse soll ein Prototyp des Gesamtsystems gebaut werden, an dem die Ergebnisse validiert und weiter optimiert werden sollen. Ferner sollen alle Bauteile des Prototyps auf ihre Eignung und Haltbarkeit untersucht und ggf. optimiert werden, auch im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit bzw. die Herstellkosten des Systems.

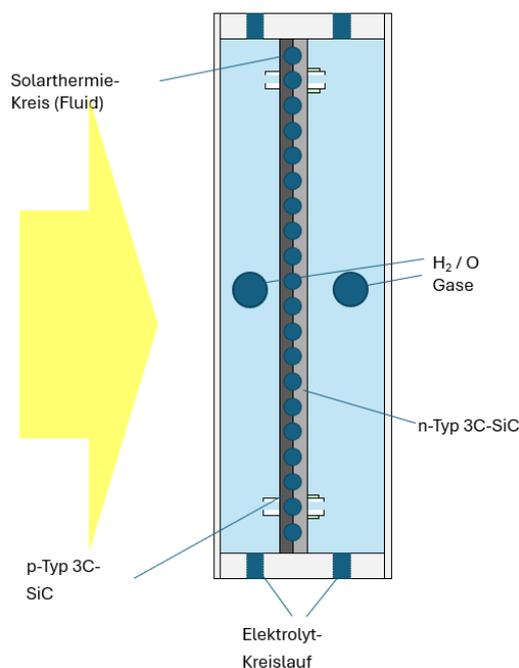


Abb. 25: Photokatalysezelle mit integriertem Solarthermiekreislauf. Es gibt einen Elektrolytkreislauf, der durch den in die Elektroden integrierten Solarthermiekreis thermostatisiert wird.

Die Ausgangsidee, wie in Abb. 25 dargestellt, einen zusätzlichen Solarthermiekreis durch die Elektroden zur Thermostatisierung zu leiten hat sich in der Praxis als zu aufwändig und kostspielig erwiesen. In den Laboranlagen wurde der Elektrolyt über einen externen Wärmetauscher thermostatisiert. Im Fall des Prototypen hat sich dies ebenfalls als die bessere Lösung herausgestellt. Dieser Wärmetauscher kann auch in einen Wasserspeicher integriert sein, wie z. B. in Abb. 26 gezeigt.

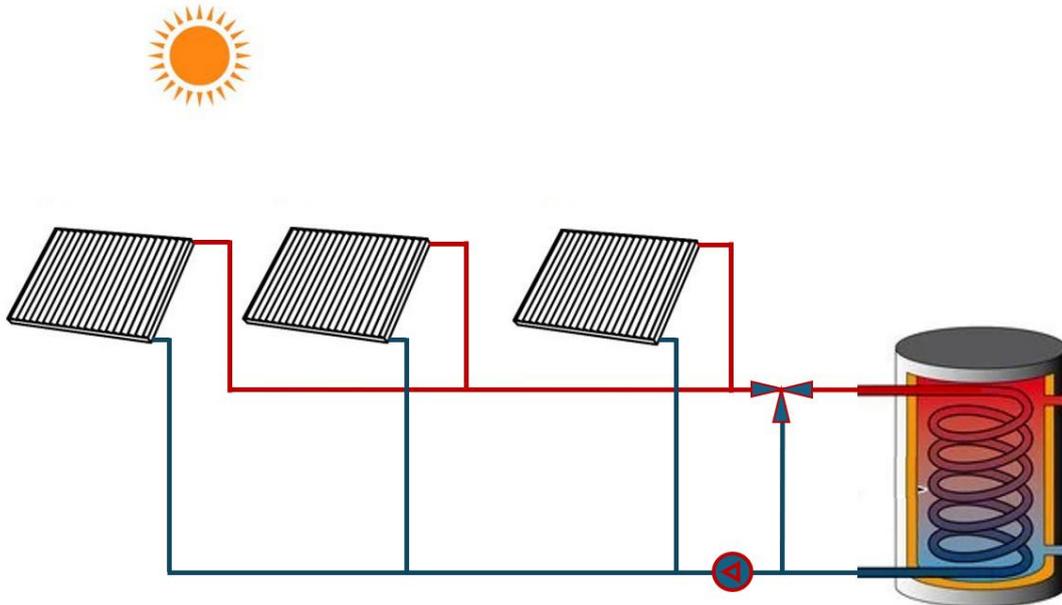


Abb. 26: Prinzip einer Photokatalyseanlage mit Solarthermienutzung.

Prototyp

Der Prototyp zur Photokatalyse mit 3C-SiC wurde mit Messsensoren versehen, um weiterhin Optimierungen vornehmen zu können. Diese sind gegenwärtig noch nicht so weit fortgeschritten, dass hierüber ausführlich berichtet werden kann.



Abb. 27: 3C-SiC-Photokatalysezellen-Prototyp mit Gasableitung, Elektrolytkreislauf und Stromsensoren.



Abb. 28: Befüllung des Prototypen mit Elektrolyt.

Fazit

3C-SiC-Elektroden als Anode und Kathode mit p- bzw. n-Leitung zur Wasserspaltung durch Sonnenlicht wurden durch systematische Untersuchungen, z. T. mit Grundlagencharakter, entwickelt und optimiert. Hierzu wurden auch die Herstellungsprozesse entwickelt, die für eine Skalierung notwendig sind. Im Labormaßstab wurden modulare Anlagen mit verschiedenen Elektrolyse- und Photokatalysezellen aufgebaut, um Informationen für die Konstruktion eines Prototypen zu gewinnen. Der Prototyp steht noch am Anfang seiner Entwicklung.

Literaturverzeichnis

- [1] Forschungsstelle für Energiewirtschaft e. V. und Forschungsgesellschaft für Energiewirtschaft bmH
- [2] M. Syväjärvi, et al., *Cubic silicon carbide as a potential photovoltaic material*, Solar Energy Materials and Solar Cells (2015)
- [3] Okada et al., *Intermediate band solar cells: Recent progress and future directions*, APPLIED PHYSICS REVIEWS 2, 021302 (2015)
- [4] Simulation programme SCAPS-1D for thin film solar cells, developed at ELIS, University of Gent, <https://scaps.elis.ugent.be/> 10. 06. 2025
- [5] Yuanju Qu et al., *Aging Ni(OH)₂ on 3C-SiC Photoanodes to Achieve a High Photovoltage of 1.1 V and Enhanced Stability for Solar Water Splitting in Strongly Alkaline Solutions*, ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16, 50926–50936
- [6] Talwar et al., *Understanding spectroscopic phonon-assisted defect features in CVD grown 3C-SiC/Si (1 0 0) by modeling and simulation*, Computational Materials Science 30 (2004) 419–424
- [7] Ferrari et al., *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Phys. Rev. B, Volume 61, 20, 2000
- [8] Borowicz et al., *Structural investigation of silicon carbide with micro-Raman spectroscopy*, Prze-glad Elektrotechniczny 86(11):123-128
- [9] Ferrari et al., *Raman spectrum of graphene and graphene layers*, PRL 97, 187401 (2006)
- [10] Lee et al., *Enhanced visible light photocatalytic H₂ evolution of metal-free g-C₃N₄*, Applied Surface Science 536 (2021) 14799
- [11] S. Greulich-Weber, *The Microscopic and Electronic Structure of Shallow Donors in SiC*, phys. stat. sol. (b) 210, 415 (1998)
- [12] S. Greulich-Weber, *EPR and ENDOR investigations of shallow impurities in SiC polytypes*, phys. stat. sol. (a) 162 95 (1997)