

# Zusammenfassung

Die Herstellung von Wasserstoff als erneuerbare Energiequelle aus solargestützten Verfahren war das Ziel vieler Forschungsarbeiten der vergangenen Jahre, um unter anderem einen Bias-freien Betrieb von Metalloxid-Photoanoden in der photoelektrochemischen Wasserspaltung unter natürlicher Sonnenbestrahlung zu ermöglichen und somit die Effizienz dieser Verfahren für einen kommerziellen Einsatz zu verbessern. Die wichtigsten Faktoren der Materialauswahl stellen hierbei neben der hohen photokatalytischen Effizienz auch die Langzeitstabilität und Herstellungskosten dar, wobei weitverbreitete Metalloxide wie z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  vielversprechende Kandidaten in Bezug auf letztgenannte Faktoren sind, jedoch die ungünstigen optischen ( $\text{TiO}_2$ ) bzw. elektrischen ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) Eigenschaften dieser Materialien deren Einsatz als effiziente Photoanoden immer noch begrenzen. Daher wurden diverse Methoden in den letzten Jahren entwickelt, um die Beschränkungen dieser Materialien mittels Oberflächenfunktionalisierung, Mehrschichtsystemen, Nanostrukturierung und Herstellung von Kohlenstoff/Metalloxid Kompositen zu überwinden.

Der Schwerpunkt dieser Doktorarbeit liegt in der Weiterentwicklung von plasmaassistierten chemischen Gasphasenabscheidungsprozessen zur Erzeugung von qualitativ hochwertigen Graphenschichten auf diversen Substraten, um somit durch das direkte Aufwachsen die herausragenden elektrischen Eigenschaften von Graphen auch mit anderen Funktionsmaterialien kombinieren zu können, d. h. ohne einen Transfer des Graphens nach dessen Herstellung. Hierzu hat sich die plasmachemische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen (vornehmlich Methan) bei niedrigen Drücken als zielführende Synthesestrategie für Graphenschichten erwiesen und Bi- bzw. Multilagensysteme mit anderen Übergangsmetall-Metalloxidschichten ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ ) erwiesen sich als verbesserte Photoelektroden mit erweitertem optischen Absorptionseigenschaften und erhöhten Ladungstransport. Neben einer umfassenden Materialcharakterisierung der graphenbasierten Nanokompositelektroden wurden diese Materialien auch als Photoanoden bei der photoelektrochemischen Wasserspaltung in

Bezug auf deren Ladungsträgertrennung, Absorptionsverhalten und Stabilität insbesondere bei Graphen/Hämatit Nanokompositen untersucht.

Die Graphenschichten wurden mittels eines wasserstofffreien, plasmaassistierten chemischen Gasphasenprozesses mit Methan als Kohlenstoffquelle bei minimalen Substrattemperaturen von bis zu 250 °C erhalten und wurden darüber hinaus aus Substrat für die epitaxiale Anordnung bei Raumtemperatur von dispergiertem reduziertem Graphenoxid (r-GO) verwendet. Die erhaltenen Einfach und Mehrschichtsysteme wurden mit Hilfe von Rastersondenmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenbeugungsmethoden, Röntgenphotoelektronenspektroskopie, sowie Raman-Spektroskopie untersucht; Messungen der Photostromdichte von Photoanoden gaben Hinweise auf die Ladungsträgerdichten und Transporteigenschaften der Schichten.

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> Schichten wurden ebenfalls unter Verwendung eines PE-CVD Prozesses erhalten, indem Fe(CO)<sub>5</sub> bzw. Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> als molekulare Precursoren eingesetzt wurden. Mehrschichtsysteme ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Graphen/TiO<sub>2</sub>), welche aus Graphen bzw. selbstorganisiertem r-GO bestanden, zeigten verbesserte Photostromdichten und "Onset"-Potential im Vergleich zu sowohl reinen Metalloxidschichten ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) als auch Metalloxid-Mehrschichtsystemem ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>), was durch eine verbesserte ladungsträgertrennung an der Grenzfläche von Mettalloxid und Graphen erklären lässt. Der Einsatz von TiO<sub>2</sub> Deckschichten auf  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten erhöht darüber hinaus die Langzeitstabilität der Photoelektroden durch Passivierung der Hämatit-Oberflächenzustände. Durch eine Erhöhung der PE-CVD Beschichtungstemperatur konnten dichtere Hämatitschichten erhalten werden, welche eine bessere Lichtabsorption und höhere Ladungsträgerdichte aufwiesen und somit einen höheren Photostrom (3.8 mA cm<sup>-2</sup> bei 1.8 V(RHE)) und erhöhte Wasserstoffproduktion zur Folge hatten. Des Weiteren zeigten mit In und Sn dotierte Hematit-Mehrschichtsysteme ebenfalls verbesserte optische und elektronische Eigenschaften (4.33 mA.cm<sup>-2</sup> bei 1.8 V (RHE), Onset: 0.75 V (RHE)). Die verwendeten Substrate (ITO, FTO) haben nicht nur einen Einfluss auf die inhärente Dotierung der Beschichtungen bei höheren Temperaturen, sondern beeinflussen maßgeblich die

ablaufenden Precursor-Zersetzungsprozesse und somit Kohlenstoffverunreinigungen der Beschichtungen.