

Von Sand und Sonne zu Elektrizität und Wasserstoff

Polysilane: Bausteine einer zukünftigen Silicium-Technologie



von Norbert Auner

Die Sonne strahlt weltweit pro Tag genügend Licht ein, um den Weltenergiebedarf für ein ganzes Jahr abzudecken. Somit ist sie die Quelle aller erneuerbarer Energien, denn neben der Erzeugung von Elektrizität aus Licht (Photovoltaik) regelt sie die Gezeiten und damit auch Wind und Wellen, die bei der Windkraft und in Gezeitenkraftwerken genutzt werden. Außerdem liefert sie die Energie für die Photosynthese in nachwachsenden Rohstoffen. Es gibt diesbezüglich nur ein grundlegendes Problem: Erneuerbare Energien finden wir in ausreichender Menge vor allem an Stellen mit mangelnder Infrastruktur. Sonnenenergie gibt es am meisten in der Wüste, Wind auf dem Meer und Biomasse im Dschungel. An Orten hoher Industrialisierung und damit auch hoher Bevölkerungsdichte ist für die »Erneuerbaren« so gut wie kein Platz. Es gibt demnach kein Energieproblem, aber ein Problem der Energiespeicherung und des Energietransportes.

Unser Problem liegt damit in der Schaffung eines geeigneten Energieträgers. »Unsere Vision ist, dass Solarenergie künftig gespeichert und chemisch freigesetzt werden kann, ähnlich wie dies in Pflanzen durch die Photosynthese geschieht«, erklärte deshalb im November 2006 der Geschäftsführer der BASF, Jürgen Hambrecht.^{1/1} Diesem Ziel sind wir durch die Synthese von Polysilanen ein gutes Stück näher gekommen.

Engpässe beim Solar-Silicium

Der Ausgangspunkt unserer Forschungsarbeiten war zunächst ein anderer: Es ging darum, Engpässe bei den Materialien für gängige Photovoltaik-Elemente zu beheben. Die Basismaterialien für heute produzierte Solarmodule lassen sich in hauptsächlich drei Katego-

rien gliedern: Cadmium-Tellurid (CdTe), Kupfer-Indium-Gallium-Selenid (CIGS) und Silicium. Unter dem Gesichtspunkt der Umweltverträglichkeit sowie der Verfügbarkeit sind die beiden erstgenannten Materialien – selbst unter strengen Recyclingauflagen – nur wenig zukunftsrelevant; sie können Strom nicht in Gigawattmengen liefern. Als Ausweg bleibt die Verwendung von mono- und/oder polykristallinem Silicium als Basismaterial, zumal das Silicium mit etwa 26 Prozent nach dem Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste ist.

Mit dem Siemens- und auch dem Degussa-Prozess stehen zwei großtechnische Verfahren zur Verfügung, Silicium in Photovoltaik(PV)- oder Elektronikqualität in ausreichender Menge zu produzieren. Trotz dieser

Wie im Labor aus Wüstensand Silicium für die Photovoltaik wird, illustrierte das Fachmagazin »Photon International« auf seiner Titelseite im September 2006. Hier legt der Autor selbst Hand an. Im Kolben ist perchloriertes Polysilan zu sehen, das schwarze Pulver im Hintergrund ist granuläres Silicium.



4 Vom Sand zum Modul: Aus der Pyrolyse des perchlorierten Polysilans PCS fällt granulares Silicium mit großer Oberfläche an, das jedoch unter Standardbedingungen schmelzbar ist. Zellen aus Mischungen von herkömmlichem Photovoltaik-Silicium mit »unserem« Material zeigen die erforderlichen PV-Eigenschaften. Module, die vollständig aus »Sand« gefertigt sind, überzeugen durch ihre charakteristischen elektrischen Eigenschaften. (Sie sind vom p-Typ, elektrischer Widerstand 4–4,5 Ohm · cm, Konzentration freier Ladungsträger $p = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; Beweglichkeit der Ladungsträger $\mu \sim 300 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$; CZ-Einkristalle, gezogen aus granulearem Si: p-Typ, 10 Ohm · cm).

sogenanntem „umg-Silicium“ in Photovoltaik-Qualität verwendet werden. Umg-Silicium (englisch: upgraded (purified) metallurgical silicon) wird dazu mit SiCl_x gemischt und bei etwa 1500 °Celsius einer »Ko-Schmelze« unterzogen. Dabei wird langsam Chlor freigesetzt, das mit den Silicium-Verunreinigungen im umg-Silicium flüchtige Chloride bildet. Derart werden alle störenden Verunreinigungen an Phosphor, Bor, Calcium, Eisen und Kupfer nahezu vollständig entfernt. Mehrfaches Wiederholen des Vorgangs erhöht den Reinheitsgrad noch zusätzlich, so dass technisches Silicium durch einen einfachen Prozess in teureres PV-Silicium überführt werden kann [siehe »Reinheitsgrade von Silicium, ihre Preise und ihre Anwendung«, Seite 20].

Das weiterhin entstehende graue, granulare Silicium mit extrem großer Oberfläche ist ebenfalls technisch sehr gesucht und unter anderen Herstellungsbedingungen – wenn überhaupt – nur sehr aufwendig herstellbar. Die Idee eines PV-Moduls aus Wüstensand und/oder aus Reisasche oder gar Glasabfällen ist somit verifiziert 4. Und nicht nur für die gegenwärtige PV-Generation ist gesorgt, es sind bereits die Grundbausteine für die zukünftige Photovoltaik zweiter (»Dünnschicht-Technologie«) und dritter Generation (»Strom aus Nanodrähten«) gelegt.

Wasserstoffspeicher für Antriebsmotoren und Brennstoffzellen

Perchlorierte Polysilane lassen sich durch weitere chemische Verfahren in Wasserstoffspeicher umwandeln. Dazu wird das Chlorid gegen Wasserstoff ausgetauscht (Hydrierung mit Metallhydriden). Das entstehende perhydrierte Polysilan (HPS) ist ein weißes, sehr schwer lösliches und wasserstabiles Pulver, das sich erst oberhalb von 80 °C an Luft entzündet. Verbrennungsrückstand ist wieder Sand (SiO_2). Dieses weiße Pulver verfügt über eine Reihe herausragender Eigenschaften, wobei die Verwendung als Wasserstoffträgermaterial näher erläutert werden soll: HPS setzt in einer Reaktion mit Wasserdampf bei Temperaturen um 300 °C, mit wässrigen Laugen schon bei Raumtemperatur, mehr

als 20 Prozent seines Gewichts in Form von Wasserstoff frei. Damit handelt es sich um einen nichtmetallischen Wasserstoffspeicher mit chemisch gebundenem Wasserstoff, der durch einfache Reaktionen freigesetzt und – zum Beispiel in einer Brennstoffzelle – genutzt werden kann.

Der Speicherinhalt an Wasserstoff in HPS übertrifft bei Weitem die Anforderungen des Washington-Energieministeriums an ein Trägermaterial, wobei den Zahlenwerten definierte Bedingungen zugrunde gelegt sind.^{14/} HPS hat einen dem Öl analogen Kettenaufbau,

Das Degussa- und das Siemens-Verfahren

Zunächst wird in einem technisch aufwendigen Verfahren Quarzsand (Silicium-Oxidationsstufe +4) im elektrischen Lichtbogenofen bei circa 2000 °C mit Kohle zum elementaren Silicium (Oxidationsstufe 0) reduziert. Anschließend oxidative Addition von Chlorwasserstoffgas führt zum Trichlorsilan (HSiCl_3), einer niedrig siedenden ($T = 32 \text{ °C}$) hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit, die durch Destillation hoch aufgereinigt wird. Dieses Trichlorsilan wird im Siemensprozess bei etwa 1000–1100 °C zum hochreinen Silicium zersetzt; alternativ dazu lässt es sich katalytisch zum Silan (SiH_4) hydrieren. Im Degussa-Prozess wird dieses an Luft explosive Gas bei circa 800 °C zum Silicium pyrolysiert.

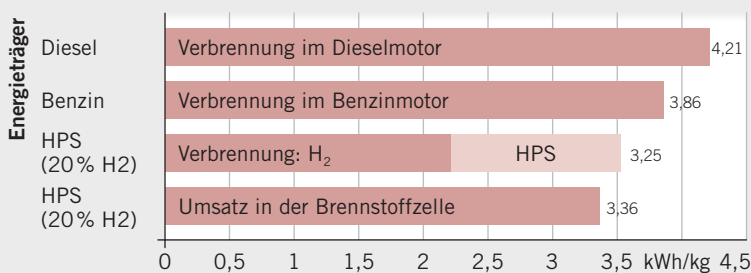
Beiden Verfahren ist gemeinsam, dass pro Kilogramm Silicium mehr als achtzehn Kilogramm an Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) als Nebenprodukt entstehen. Dieses wird zwar von den Produzenten wieder in die chemische Wertschöpfungskette eingespeist (vorwiegend zur Herstellung pyrogener Kieselsäure beziehungsweise von Glasfaserprodukten), aber dennoch gehen der chemischen Industrie dadurch enorme Werte verloren.



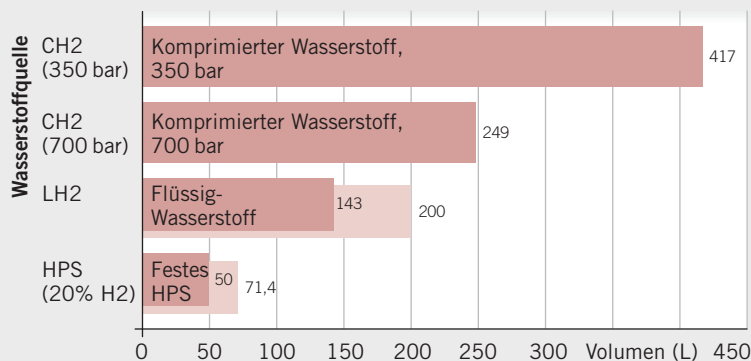
Das weltgrößte Silicium-basierte Photovoltaikkraftwerk mit einer Spitzenleistung von 20 MWp steht derzeit in Benexima, Spanien. Auf einer Fläche von mehr als 500 000 Quadratmetern (circa 71 Fußballfelder), erzeugen circa 100 000 Module den Strom für mehr als 12 000 Haushalte (etwa 3 Millionen Liter Diesel-Äquivalente/Jahr). Die derart erzeugte elektrische Leistung von mehr als 30 Millionen kWh/Jahr führen zu einer CO₂-Einsparung von mehr als 30 000 Tonnen/Jahr.

Energieumsatz verschiedener Energieträger

Betrachtet man den Energieumsatz im Antriebsmotor pro eingesetzter Menge des Energieträgers, zeigt sich, dass die HPS-Wasserstoffnutzung im Verbrennungsmotor ebenso wie in der Brennstoffzelle zu vergleichbaren »Dieselreichweiten« von circa 900 Kilometern pro Tankfüllung führt. Der Volumenbedarf für 10 Kilogramm »gebundenen« Wasserstoff liegt für HPS bei etwa 50 Litern, entsprechende Werte für Flüssigwasserstoff (143 Liter) und komprimierten Wasserstoff (249 Liter bei 700 bar; 417 Liter bei 350 bar) qualifizieren HPS als idealen »strategischen« Wasserstoffspeicher.



Die heller unterlegte Fläche von nochmals 1.31 kWh in der Spalte »HPS im Verbrennungsmotor« resultiert aus der direkten Verbrennung von perhydriertem Polysilan (HPS) mit zusätzlicher Nutzung der freigesetzten chemischen Energie (Wärmerückführung).



Vergleichender Volumenbedarf zur Speicherung von 10 Kilogramm Wasserstoff. Die erweiterten Volumina für Flüssigwasserstoff (LH₂) und HPS resultieren systembedingt. Beispiele für systembedingte Größen sind das »Über-Kopf-Volumen«, die Isolation für LH₂ und Packungsdichten für unterschiedliche HPS-Materialien (Pellets, Kugeln, Würfel und so weiter).

wobei der Kohlenstoff durch Siliciumatome ersetzt wird. Durch die Nutzung des Wasserstoffs wird Energie freigesetzt. Als Produkt solcher Reaktionen bildet sich wieder Sand, der in den Kreislauf zurückgeführt, das heißt, recycelt werden kann. HPS ist somit *das* Wasserstoffspeichermaterial der Wahl für einen mit Wasserstoff betriebenen Antriebsmotor [siehe »Energieumsatz verschiedener Energieträger«, Seite 18]. Der Nachteil beziehungsweise die Limitierung der Einsatzfähigkeit dieses Materials liegt auf der Hand: Eine Metallhydrierung ist bei Weitem zu teuer. Zur Metallrückgewinnung müssen elektrolytische Verfahren eingesetzt werden, deren Energieaufwand deutlich zu hoch ist. Deshalb kann die Kombination HPS/Brennstoffzelle derzeit nur für Spezialanwendungen, beispielsweise für Notstromaggregate im Flugzeug oder im U-Boot, Verwendung finden. Um hier weitere Fortschritte zu erzielen, beschäftigen sich derzeit vier Arbeitsgruppen am Institut für Anorganische Chemie intensiv mit grundlegenden theoretischen und präparativen Aspekten der katalytischen Hydrierung von Halosilanen mit elementarem Wasserstoff. Nur durch katalytische Hydrierung wird aus einem unterschiedlich nutzbaren, kostbaren Material ein breit einsetzbarer Wasserstoffträger und damit eine Alternative zum Öl beziehungsweise Erdgas, zumindest im Bereich mobiler Anwendungen oder der strategisch wichtigen Wasserstoffspeicherung.

Ein neuer Energiekreislauf

Unsere Forschungsergebnisse eröffnen die Möglichkeit, dem natürlichen Energiekreislauf (über die Photosynthese und die Verbrennung von fossilen Brennstoffen zu Kohlendioxid und Energie) einen künstlichen Energiekreislauf auf Siliciumbasis entgegen zusetzen: Sand (SiO₂) wird mit Hilfe der Solarenergie in Silicium, die Grundlage zur photovoltaischen Stromerzeugung, überführt. Der gewonnene Strom wird entweder direkt verwendet oder über die Elektrolyse von Wasser zur Umwandlung von perchlorierten Polysilanen in hydrierte Oligo- und/oder Polysilane genutzt. Wird die Energie aus diesen Speichern wieder freigesetzt, entstehen Wasserstoff und Sand, der erneut als Basismaterial für PV-Elemente verwendet werden kann.

Jürgen Hambrechts Vision von der chemischen Speicherung der Sonnenenergie rückt damit in den Bereich des Möglichen: Mit Solarthermie oder Photovoltaik lie-

ße sich in den Wüstengebieten der Erde aus dem dort vorkommenden Sand Siliciumtetrachlorid herstellen. Anschließend wird daraus mit plasmachemischen Verfahren perchloriertes oder perfluoriertes Polysilan hergestellt. Die daraus produzierten, kosteneffizienten PV-Elemente können einerseits zur Energiegewinnung vor Ort eingesetzt werden. Andererseits kann man überschüssige Energie dazu einsetzen, Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten (Elektrolyse). Der gewonnene Wasserstoff kann gespeichert werden, so dass vor Ort eine Energieversorgung über 24 Stunden gewährleistet ist. Zusätzlich kann der Wasserstoff durch die Hydrierung von perchloriertem Polysilan zu H-substituiertem Polysilan (HPS) für den Transport an Orte mit hohem Energiebedarf gespeichert werden. Dort kann der freigesetzte Wasserstoff zur Stromerzeugung durch konventionelle Verbrennung oder durch Brennstoffzellen-Technologie genutzt werden.



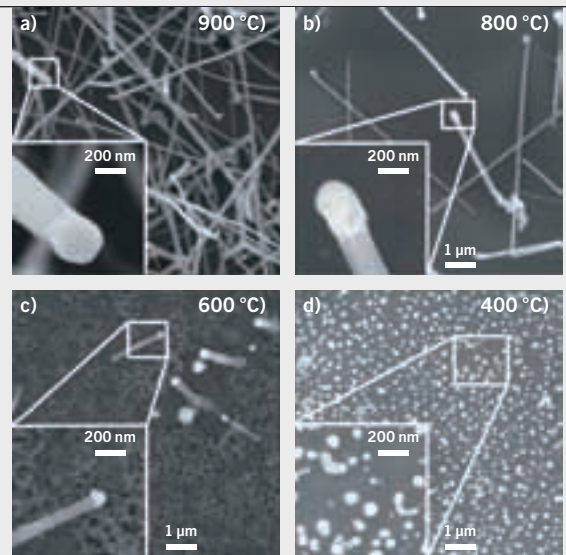
7 So geht's auch: Photovoltaisch gekühlter Transport Hitzeempfindlicher Medikamente durch die Wüste.

Silicium-Dünnschichten und Nanowires

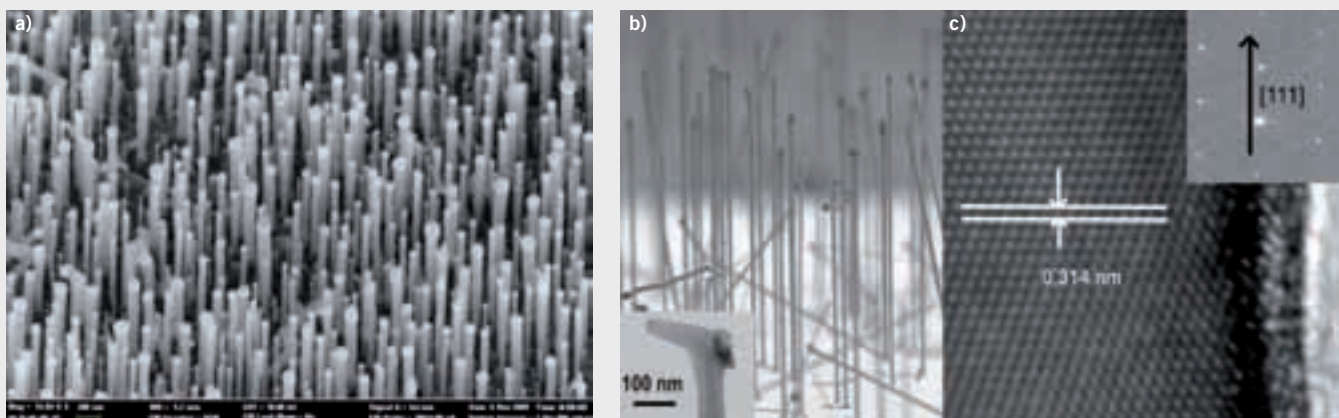
W weitere für die PV-Technik interessante Materialien erhält man, wenn man die langkettigen Polymere unter Anwendung von Wärme (Thermolyse zwischen 150 und 250 °C im Vakuum) oder durch Reaktion mit Chlorgas bei 80 °C in kürzere Oligosilane Si_nCl_{2n+2} (n=2 bis 5) abbaut, wobei die Ausbeuten auf die technisch bedeutsamen Verbindungen mit n=2,3 und/oder neo-5 optimiert werden können. Diese Oligosilane sind im Labor im Kilogramm-Maßstab, technisch jetzt auch im Tonnenmaßstab zugänglich.

Durch geeignete Hydrierung der Oligosilane Si_nCl_{2n+2} erhält man die Oligosilane Si_nH_{2n+2} , die als wichtige Basissubstanzen für die Dünnschicht-PV gehandelt werden. Schonende Abscheidungen auf beliebigen, auch organischen Materialien, sind möglich. Dass mit diesen Verbindungen jetzt auch revolutionäre Ausgangsstoffe für neuartige »Silicium-Tinten« für das »Inkjet-printen« verfügbar sind, sei nur am Rande angemerkt.^{13/}

In einem Kooperationsprojekt mit der Technischen Universität Wien konnten selbst noch chlorierte Oligosilane – und hier besonders das Octachlortrisilan – bei Temperaturen schon ab 400 °C in Silicium-Nanostrukturen (Nanowires) überführt werden 8 9^{15/}. Diese gelten als Hoffnungsträger für die Erzeugung von PV-Modulen der dritten Generation, das heißt für Effizienzen oberhalb 20 Prozent bei deutlich reduzierten Materialkosten.



9 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Nanostrukturen bei unterschiedlichen Aufwachstemperaturen. a) 900 °C, b) 800 °C, c) 600 °C und d) 400 °C. Octachlortrisilan diente als Ausgangsmaterial, Gold-Kolloide (Durchmesser 80 Nanometer) wurden als Katalysator eingesetzt.





8 Sub-eutektische Synthese epitaktischer Nanodrähte (NWs) aus Octachlortrisilan, Si_3Cl_8 (OCTS): REM-Seitenan- beziehungsweise -Aufsicht auf NWs, die über 60 Minuten bei 700 °C auf einer Si(111)-Oberfläche aufgewachsen wurden. a) Mit einer 2 nm dicken, durch Sputtern aufgetragenen Goldschicht. b) Eine 80 nm dicke kolloidale Goldschicht wirkt als Katalysator. c) Hochaufgelöste Transmissions-Elektronenmikroskopische Darstellung (HRTEM), auf der die atomaren Ebenen des Si(111)-Einkristalles zu erkennen sind. Der Abstand zwischen den Ebenen beträgt 3.14 Angström. Das Elektronen-Beugungsbild im Inset (oben rechts) belegt, dass das Wachstum in Richtung (111) erfolgt.


Silicium-Qualität	Verwendungszweck	aktueller Circapreis
Ferro-Si, 75 % Si-Gehalt	Silanchemie, Aluminium- und Stahlzumischungen	1500 €/Tonne
technisches Si, 98,5 % Si-Gehalt	Silikonproduktion, Ausgangsmaterial für umg-Si, Siemens- und Degussa-Prozess	2500€/Tonne
umg-Si, 99,9 % Si-Gehalt (3N)	Ausgangsmaterial zur Aufreinigung für Si-Reinheiten > 5 N (99,999 %) für PV-Industrie	30 000 – 40 000 €/Tonne
poly-kristallines-Si, mindestens 99,999 % Si-Gehalt (5N)	PV-Anwendung, Halbleiter-Industrie	2007: 150 €/kg 2008: 450 €/kg 2009: 150 €/kg 09/2010: 50 – 70 €/kg
mono-kristallines Si, bis 99,9999999 % Si (> 5 N bis 9 N)	PV, Elektronik- anwendung, Wafer- und Chip-Technologie	wird frei verhandelt, ist stark qualitäts- und eigen- schaftsabhängig, bei- spielsweise von Polierung und/oder Dotierung

Der Preis des Siliciums hängt von seiner Reinheit und Struktur ab. Welche Qualität benötigt wird, ist wiederum abhängig vom Verwendungszweck.

Die Zukunft der Solarenergie

Bereits 2003 erwartete das »German Advisory Council for Global Change«, dass im Jahr 2100 das »Solar Century« erreicht sein werde. Nahezu zwei Drittel unseres Energiebedarfs sollten bis dahin durch Photovoltaik abgedeckt sein. Dass diese Zielsetzung

bisher unrealistisch erschien, lag an der Knappheit des Basismaterials für die Photovoltaik und an dessen gestiegenen Kosten. Eine Lösung dieser Schwierigkeiten, wie sie hier skizziert wurde, lässt den Anbruch des »Solar Century« nun wieder realistischer erscheinen. Schon bei einer pessimistisch auf 10 Prozent eingeschätzten Effizienz von Solarmodulen reicht eine Fläche von 700 km × 700 km Modulbelegung in Wüstenregionen aus, um den Weltenergiebedarf umfassend zu decken. Da etwa 30 Prozent der Erdoberfläche aus Wüsten bestehen, ist dies durchaus realistisch. Dies zeigt auch das geplante DESERTEC-Projekt, im dem allerdings die Sonnenenergie thermisch durch konventionelle Wärme/Kraft-Kopplungstechnologie in Elektrizität überführt werden soll, und auch der Betrieb des weltgrößten Photovoltaikkraftwerks auf Siliciumbasis in Benexema, Spanien . Die prinzipielle Durchführbarkeit dieser Vorstellung zeigte sich schon viel früher und wird beispielsweise zum Transport Hitze empfindlicher Güter durch die Wüste genutzt .

Der Transfer neuer Silicium-Technologie in eine sichere und nachhaltige Energieversorgung erfordert hohe Investitionen in eine vollständig neue Infrastruktur, für die ein gesellschaftlicher und politischer Paradigmenwechsel notwendig ist. Dessen ungeachtet beeinflussen unsere Forschungsergebnisse heute bereits industrielle Teilbereiche zur Herstellung neuer siliciumbasierter Materialien für die Elektronik- und Photovoltaik-Industrie sowie vielseitig verwendbare neue Werkstoffe. Jede technisch-wissenschaftliche Weiterentwicklung bringt uns dem Ziel eines sicheren Energietransportes und damit einer nachhaltigen Versorgung ein Stück näher – der »proof of concept« ist gemacht. 

Literatur

- ¹¹⁾ J. Hambrecht *and transistors Nature* 2006/440: 783–786. *The Economist* 4. November 2006.
- ¹²⁾ S. Nordschild, N. Auner *Direct Formation of Element Chlorides from the Corresponding Element Oxides through Microwave-Assisted Carbohydrochlorination Reactions* Chemistry – A European Journal 2008: 3694–3702.
- ¹³⁾ Z. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, Y. Takeuchi *Solution – processed silicon films*
- ¹⁴⁾ Entsprechend den Standards des US Departments of Energy (DOE) für 2010 and 2015 sollte ein Wasserstoff-Speichermaterial mehr als 6 Gew.-% Wasserstoff enthalten. Dieser Wert beinhaltet Tank, Verteiler- und Ventil-Systeme, die Wasserstoffbelastung darf nicht länger als 5 Minuten betragen. DOE-Werte sind daher System-behaftet, für HPS gilt der Wert gemäß $1/n$ $(H_2Si)_n + 2H_2O \rightarrow$
- ¹⁵⁾ A. Lugstein et al: *Subeutectic Synthesis of Epitaxial Si-NWs with Diverse Catalysts Using a Novel Si Precursor*, Nano Lett. 2010/10, 3957–3961.
- $SiO_2 + 3H_2$. Daher muss der HPS-Wert nach unten korrigiert werden, je nach System, das in Betracht gezogen wird. [Siehe auch Beitrag »Nanotechnical aspects in materials for hydrogen storage« von M. Fichtner in *Advanced Engineering Materials* 2005/7: 443–445.]

Der Autor



Prof. Dr. Norbert Auner, 58, ist seit September 1997 Professor für Anorganische und Analytische Chemie an der Goethe-Universität. Zu seinen langjährigen Forschungsschwerpunkten gehören hochreaktive und oft auch nur kurzlebige Verbindungen des Siliciums. Mitgliedschaften im

Technical Advisory Board der Firma Dow Corning Corp. (Midland, USA) und im Wissenschaftlichen Kuratorium der Wacker-Chemie, Burghausen, konfrontierten ihn mit grundsätzlich auch großtechnisch orientierten Fragestellungen. Seine Arbeiten der letzten zehn Jahre führten zur Begründung einer neuen Silicium-Technologie. Inzwischen wurden zwei Firmen ausgegründet: Die SPAWNT RESEARCH GmbH beschäftigt sich vorwiegend mit zielgerichteter industrieller Silicium-Forschung, während die NAGARJUNA SPAWNT zukünftig die Produktion von Oligosilanen des Typs Si_nX_{2n+2} ($X=Cl, H$) im Tonnenmaßstab durchführen wird. Grundlegende Aspekte der Halosilanchemie werden derzeit gemeinsam mit drei weiteren Arbeitsgruppen am Institut für Anorganische Chemie im Rahmen des von der Beilstein-Stiftung geförderten Großforschungsprojekts NanoBIC (Projekt e-Net) erforscht.

auner@chemie.uni-frankfurt.de