

Einleitung

Infolge der fortschreitenden Industrialisierung steigt der Weltenergieverbrauch immer weiter an. Doch auch ohne diesen Anstieg wäre die Energieversorgung der Zukunft nicht mit den heutigen Energiequellen zu sichern, da der Energiebedarf derzeit hauptsächlich durch nicht erneuerbare Rohstoffe wie Erdöl und Kohle gedeckt wird, und diese Ressourcen in absehbarer Zeit verbraucht sein werden. Die Abschätzungen wann dieser Punkt erreicht sein wird gehen weit auseinander und wären ältere Prognosen eingetreten, so wären diese Vorräte bereits heute erschöpft. Doch auch wenn man den optimistischsten Prognosen glauben schenkt und somit die Energieversorgung der näheren Zukunft gesichert sieht, so bleibt doch das Problem Treibhauseffekt durch das bei der Verbrennung entstehende CO_2 bestehen. Auch wenn niemand mit Sicherheit vorhersagen kann welche Auswirkungen auf das globale Klima zu erwarten sind, so ist doch ein unabschätzbares Risiko unbestreitbar.

Lange Zeit wurde deshalb die Kernspaltung als die Lösung für die Zukunft angesehen, da hier keinerlei CO_2 produziert wird. Diese Technologie birgt jedoch, wie die Vergangenheit deutlich gezeigt hat, andere große Gefahren. Dabei sollte nicht nur die unmittelbare Gefahr durch die Kernkraftwerke, sondern auch das Gefahrenpotential durch den anfallenden Atommüll betrachtet werden.

Momentan wird vielerorts versucht die Vorgänge der Sonne auf der Erde nachzuahmen und die durch Kernverschmelzung von Deuterium und Tritium zu Helium frei werdende Energie zu nutzen. Obwohl hierbei große Anstrengungen unternommen werden blieben die Ergebnisse bisher weit hinter den Erwartungen zurück. Es läßt sich sicherlich nicht behaupten, daß die großen Probleme bei der Kernfusion niemals zu lösen sind, der zeitliche Rahmen jedoch wird sicher nicht derart sein, als daß diese Art der Energieerzeugung in naher Zukunft die Nachfolge der fossilen Brennstoffe antreten könnte. Eine Reduktion des Verbrauchs fossiler Brennstoffe in naher Zukunft ist jedoch unbedingt erforderlich, will man das Risiko Treibhauseffekt entschärfen.

Eine ungefährliche Möglichkeit der Energiegewinnung ohne CO_2 -Produktion bieten die regenerativen Energien und mit ihnen die Photovoltaik. Die Grundlage der Photovoltaik ist die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie. Auch wenn sie alleine nicht in der Lage ist den Energiebedarf der Zukunft zu decken, so kann sie doch einen wichtigen Beitrag leisten¹.

Beschränkten sich die photovoltaischen Systeme zu Anfang nur auf Silizium so wird heute an den unterschiedlichsten Materialien und Prinzipien geforscht. Die häufigsten

¹Da eine detaillierte Diskussion der Energiefrage den Rahmen dieser Einleitung sprengen würde, soll hier nur auf weiterführende Literatur verwiesen werden: siehe z.B. [1, 2].

Solarzellentypen basieren auf einer Absorption des Lichts in einem Halbleiter, welcher auch für den Transport der Ladungen verantwortlich ist. Dies setzt jedoch eine hohe Reinheit der Materialien voraus, um eine Rekombination der Ladungsträger zu vermeiden. Bei Injektionssolarzellen finden Absorptionsprozess und Ladungstransport in unterschiedlichen Medien statt, wodurch die verwendeten Materialien eine wesentlich geringere Reinheit aufweisen müssen, was wiederum die Herstellungskosten bezüglich der Halbleiterkomponente verringert. Die Hoffnung auf preiswertere Solarzellen war dementsprechend groß, als 1991 *B. O'Regan und M. Grätzel* [3] eine photoelektrochemische Injektionssolarzelle mit 7,1 % Wirkungsgrad² vorstellten. Die Hauptkomponenten dieser auch als Grätzelzelle bekannten Injektionssolarzelle sind dabei ein Farbstoff, der Halbleiter TiO_2 und ein flüssiges Elektrolytsystem. Der Farbstoff absorbiert das einfallende Licht, injiziert ein Elektron in das TiO_2 und wird durch das Elektrolytsystem wieder reduziert³.

Das Injektionsprinzip wurde schon in früheren Arbeiten untersucht [4–7], der Nutzung für photovoltaische Systeme standen jedoch zwei entscheidende Hindernisse im Weg. Erstens war die Quantenausbeute und damit die Photoströme infolge einer zu geringen Oberfläche des Halbleiters sehr klein und zweitens zeigten die verwendeten Farbstoffe nicht annähernd die nötige Stabilität [4, 5]. Ein großer Fortschritt gelang 1976 durch *Tsubomura et al.* [8], die eine Sensibilisierung von gesinterten ZnO-Pulvern vornahmen. Die vergrößerte Oberfläche dieser ZnO-Sinterscheiben erlaubte eine Adsorption von deutlich mehr Farbstoff, was wiederum zu wesentlich höheren Stomausbeuten führte. Die Verwendung von gesinterten nanokristallinen TiO_2 -Partikeln als Halbleiter einerseits und auf Ruthenium basierende Farbstoffe mit Carboxylat-Gruppen zur verbesserten Adsorption andererseits, waren ein weiterer entscheidender Schritt nach vorne [9, 10]. Heute können mit Hilfe der Kolloidchemie TiO_2 -Schichten mit einer Oberflächenvergrößerung bis zu einem Faktor 1000 gegenüber der geometrischen Fläche hergestellt werden [11]. Als bester Sensibilisator hat sich bisher *cis*-Ru(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylato acid)₂(NCS)₂ erwiesen, als Elektrolyt ist das Iod/Triiodid-Redoxpaar in Acetonitril am besten geeignet. Mit dieser Kombination konnten bei einer Zellfläche von 0,25 cm² bereits Wirkungsgrade von 11% realisiert werden [12]. Für größere Zellflächen liegen die erzielten Wirkungsgrade deutlich niedriger; bei 6,5% für 1,6 cm² Zellfläche bzw. 4,7% für 141,4 cm² Zellfläche [13]. Messungen des INAP (Institut für Angewandte Photovoltaik, Gelsenkirchen) ergaben bereits Wirkungsgrade von 8,1% für eine Zellfläche von 1,2 cm² [14]. Geht man davon aus, daß dieser, im Vergleich zu den heute marktüblichen Silizium-Modulen (η bis zu 18%), geringe Wirkungsgrad noch verbessert, bzw. durch deutlich geringere Herstellungskosten kompensiert werden kann, bleibt als entscheidende Frage noch die der Stabilität. Diese ist, sowohl den Farbstoff als auch den Elektrolyten und die Gegenelektrode betreffend, noch nicht hinreichend geklärt.

Es ergeben sich also zwei wichtige Zielstellungen für die Farbstoffsolarzelle. Zum einen die Verbesserung des Wirkungsgrads, welche durch rege Forschungsaktivitäten gekennzeichnet ist, und zum anderen die Lösung der Fragen zur Langzeitstabilität, womit sich noch sehr wenige Gruppen beschäftigen.

Ziel dieser Arbeit war ausschließlich die Untersuchung der Langzeitstabilität der Farb-

²Bei einer Lichtintensität von 75 mW/cm² (AM 1,5).

³Eine detaillierte Beschreibung findet sich in Kapitel 2 ab Seite 17.

stoff solarzellen.

Ziel der Arbeit

Die Stabilität des Farbstoffes wird von vielen Autoren mit der extrem schnellen (wenige Femtosekunden) Injektion des Elektrons aus dem angeregten Zustand in das TiO_2 [15] und der ebenfalls sehr schnellen Reduktion des oxidierten Farbstoffes begründet [16]. Dies gäbe dem Farbstoff weder im angeregten noch im oxidierten Zustand die Möglichkeit Zerfallsreaktionen einzugehen. Die Richtigkeit dieser Behauptung wurde durch Experimente von *R. Grünwald und H. Tributsch* in Frage gestellt [17]. Diese Ergebnisse wurden jedoch aufgrund eines speziellen Zellaufbaus in Zweifel gezogen. Untersuchungen, die eine Stabilität der Zellen bestätigen, wurden entweder an Zellen mit sehr geringem Wirkungsgrad (ca. 1%) [18, 19] durchgeführt, oder die Intensität der Belichtung war gering (34 mW/cm^2 statt 100 mW/cm^2) und der Wirkungsgrad nicht angegeben [14].

Das Ziel dieser Arbeit war es deshalb, zu untersuchen, ob die propagierte Stabilität des Farbstoffes, bei einer Langzeitbelichtung eine Haltbarkeit der Zelle für einen wirtschaftlich notwendigen Zeitraum von 20 Jahren ermöglicht. Darüberhinaus galt es festzustellen, welche weiteren Degradationsphänomene auftreten und mögliche Abläufe aufzuzeigen und zu untersuchen. Dazu sollten bestehende FTIR-Untersuchungsmethoden erweitert und neue entwickelt werden.

