

2 Aufbau und Funktion der Farbstoffsolarzelle

Bei dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Zelltyp handelt es sich um die mit Abstand meistuntersuchte und effizienteste Farbstoffsolarzelle. Die gebräuchlichsten Namen für die Zelle sind DSC oder DYSC (Dye Sensitization Solar Cell) und Grätzelzelle.

Nach einem Überblick über den Aufbau der Zelle werden in diesem Kapitel das Funktionsprinzip, sowie Probleme und ungeklärte Fragen erörtert.

2.1 Aufbau der Zelle

Die Zelle läßt sich entsprechend ihrer Funktionsweise in drei Hauptkomponenten unterteilen. Die Photoelektrode, an der die Lichtabsorption erfolgt und die Ladungsträger generiert werden. Die Gegenelektrode, an der die Reduktion der im Elektrolyten gelösten oxidierten Spezies erfolgt, und den Elektrolyten selbst, der für den Ladungstransport zwischen Photo- und Gegenelektrode verantwortlich ist. Die beiden Elektroden sind miteinander verklebt und das Zellvolumen ist mit Elektrolyt befüllt. Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau der Zelle im Überblick.

2.1.1 Die Photoelektrode

Die Photoelektrode besteht aus FTO-Glas (Fluorine doped TinOxide — $\text{SnO}_2:\text{F}$)¹ auf der eine Schicht nanokristallines TiO_2 abgeschieden ist. Der für die Lichtabsorption verantwortliche Farbstoff ist dort an der Oberfläche adsorbiert.

2.1.1.1 Die TiO_2 -Halbleiterschicht

Voraussetzung für einen hohen Solarzellenwirkungsgrad ist zuerst einmal eine möglichst effiziente Absorption des Lichts. Für die DSC bedeutet dies, daß eine möglichst große Anzahl von Farbstoffmolekülen zur Verfügung stehen muß. Die Belegung des TiO_2 beschränkt sich jedoch auf eine Monolage Farbstoff². Eine planare TiO_2 -Schicht könnte deshalb nicht mehr als ca. 1 % des einfallenden Lichtes absorbieren. Die TiO_2 -Oberfläche muß also erheblich vergrößert werden. Ermöglicht wird dies durch nanokristalline Teilchen mit einem Durchmesser von ca. 10–25 nm. Kleinere Partikel würden zwar eine

¹ITO (Indium Tin Oxide) sollte nicht verwendet werden, da es sich als instabil gegen die Temperung bei 450 °C erwiesen hat.

²Mehrere Lagen würden die Zelle verschlechtern, da dann keine Injektion der Elektronen in das TiO_2 mehr erfolgen könnte.

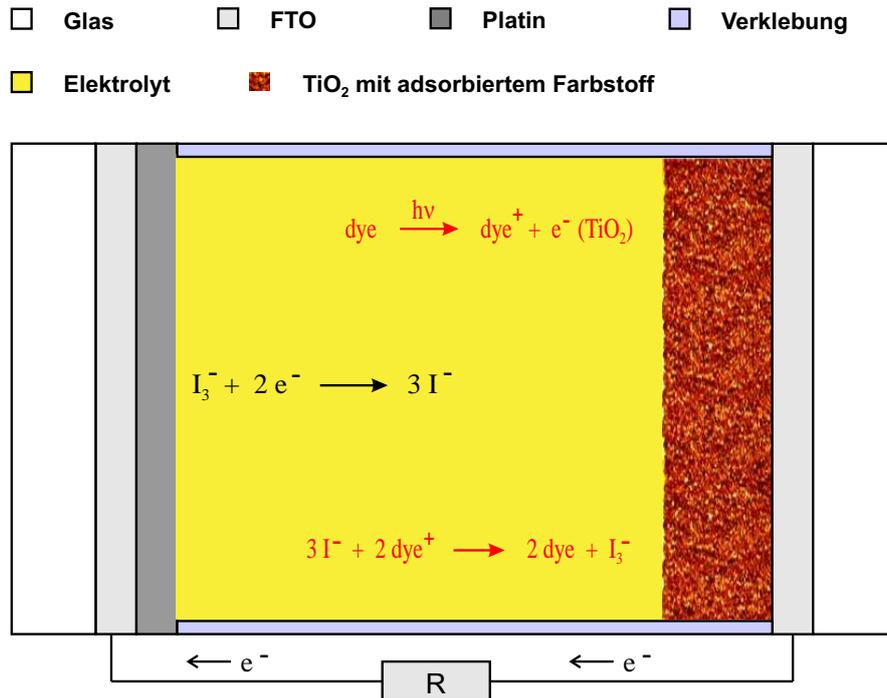


Abbildung 2.1: Aufbau der Farbstoffsolarzelle mit (photo)-chemischen Reaktionsabläufen an Photo- und Gegenelektrode.

noch größere Oberfläche für die Farbstoffadsorption bereitstellen, die Diffusion der im Elektrolyten gelösten Ionen wäre dann jedoch eingeschränkt. Dies hätte einen höheren Innenwiderstand sowie eine unzureichend schnelle Reduktion des oxidierten Farbstoffes zur Folge. Für größere Partikel nimmt die TiO₂-Oberfläche ab, was ein Absinken des Wirkungsgrades nach sich ziehen würde. Bei den nanokristallinen Teilchen handelt es sich um reine Anatas-Partikel, mit einer Bandlücke von 3,2 eV. Rutil, die thermodynamisch stabilere Modifikation, wäre zwar prinzipiell auch denkbar, ist jedoch aufgrund ihrer geringeren Bandlücke von 3,0 eV weniger geeignet, da sie einen zusätzlichen Teil des sichtbaren Spektrums abschneiden und deshalb zu geringeren Wirkungsgraden führen würde. Die Injektion der Elektronen ins Leitungsband ist bei Anatas und Rutil ähnlich effizient [41].

Die Oberflächenvergrößerung der zu einem Verbund gesinterten TiO₂-Nanokristalle kann bis zu 1000 bezüglich der geometrischen Fläche betragen [11, 40] und erreicht eine spezifische Oberfläche von 40 m²/g [42]. Abbildung 2.2 zeigt die SEM-Aufnahme einer solchen Schicht aus gesinterten nanokristallinen Anataspartikeln. Die Schichtdicken betragen üblicherweise zwischen 5 und 20 μm, wobei nach theoretischen Berechnungen die optimale Schichtdicke bei 15 μm liegt [43].

Die Herstellung der nanokristallinen TiO₂-Schichten erfolgt im allgemeinen mit dem sogenannten Sol-Gel-Verfahren, wie es in Kapitel 4 beschrieben ist.

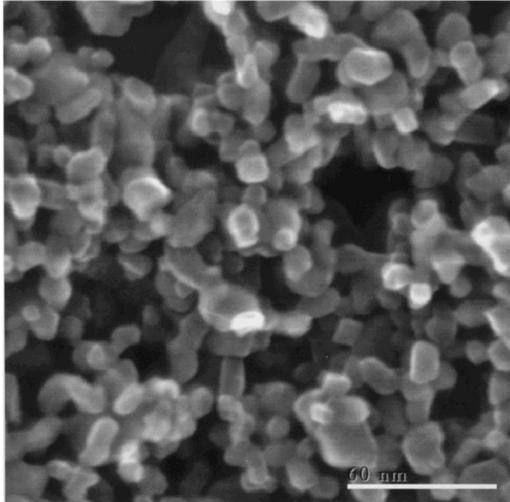


Abbildung 2.2: SEM-Aufnahme einer nanokristallinen TiO₂-Schicht aus [44]. Die zu einem Verbund gesinteren nanokristallinen Partikel, sowie die schwammartige Struktur sind gut erkennbar. Die Länge der in der Abbildung dargestellten Vergleichseinheit beträgt 60 nm.

2.1.1.2 Der Farbstoff

Die Eignung des Farbstoffes als Absorber für die farbstoffsensibilisierte Solarzelle wird durch folgende Kriterien bestimmt:

- Grundvoraussetzung ist zunächst eine gute Adsorption am Halbleiter mit einer möglichst engen Anbindung, da die Injektionsrate der Elektronen stark vom Abstand Farbstoff/Halbleiter abhängt [45].
- Damit eine Injektion von Elektronen in den Halbleiter möglich ist, muß die energetische Lage des angeregten Zustands oberhalb der Unterkante vom Leitungsband des verwendeten Halbleiters liegen.
- Um eine Reduktion des durch die Injektion im oxidierten Zustand vorliegenden Farbstoffmoleküls zu ermöglichen, muß sich dessen energetische Lage des Grundzustands unterhalb des Redoxniveaus des Elektrolyten befinden.
- Um hohe Photoströme zu gewährleisten muß der Farbstoff über ein breites Absorptionsspektrum im Bereich des solaren Spektrums verfügen und eine möglichst hohe Lichtabsorption aufweisen.
- Eine der wichtigsten Voraussetzungen ist eine hinreichende Stabilität. Geht man von einer Haltbarkeit der Zellen von 20 Jahren aus, durchläuft ein Farbstoffmolekül ca. 10^8 mal den Zyklus Anregung, Injektion (Oxidation) und Reduktion.

Am besten werden diese Anforderungen bisher von Rutheniumkomplexen erfüllt. Ausgehend von einer Sensibilisierung mit Ru(bpy)₃²⁺ konnte durch die Einführung von Carboxyl-Gruppen eine deutliche Verbesserung erreicht werden [46, 47]. *J. Desilvestro et al.* konnten mit Ru(tris(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylat))Cl₂ bereits eine externe Quanteneffizienz von 44 % erreichen, was etwa dem 30-fachen Wert von Ru(bpy)₃²⁺ entspricht [9]. Die externe Quanteneffizienz wird oft auch als IPCE (Incident Photon to

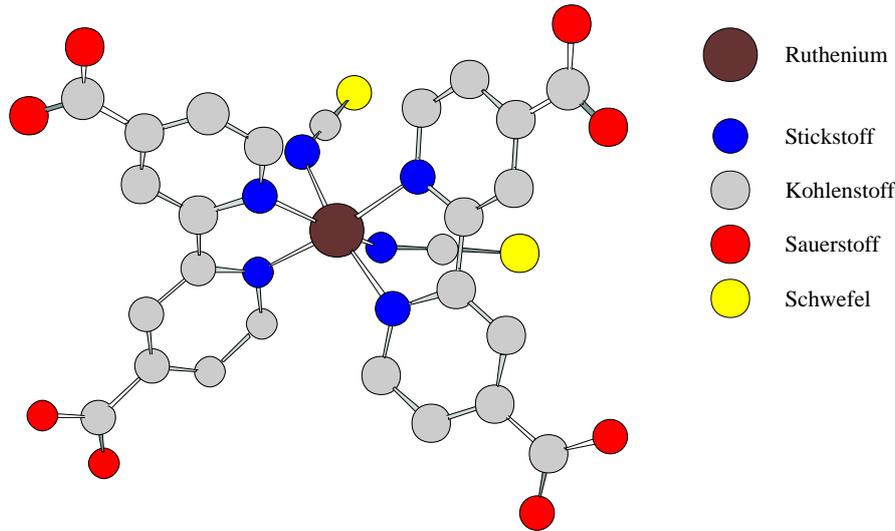


Abbildung 2.3: Die Struktur des in der Arbeit verwendeten Farbstoffes *cis*-Ru(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylato acid)₂(NCS)₂. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Current Conversion Efficiency) bezeichnet und ist nach Gleichung 2.1 das Verhältnis der Anzahl geflossener Elektronen im äußeren Stromkreis zur Anzahl der eingestrahnten Photonen [48]. Der Grund für diese deutliche Steigerung ist eine wesentlich höhere Injektionsrate, was letztendlich auf eine verbesserte Adsorption des Farbstoffes durch die Carboxylgruppen zurückzuführen ist [49].

$$\Phi_{ext}(\lambda) = \frac{n_{el}(\lambda)}{n_{ph}(\lambda)} = IPCE \quad (2.1)$$

n_{el} Anzahl der durch den externen Stromkreislauf geflossenen Elektronen
 n_{ph} Anzahl der eingestrahnten Photonen

Ein entscheidender Durchbruch gelang Anfang der 90-er Jahre mit der Verwendung des dreikernigen Ruthenium-Komplexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]_2\text{Ru}(\text{bpy}(\text{COO})_2)_2^{2-}$ zur Sensibilisierung der TiO_2 -Schicht [50, 51], wobei Wirkungsgrade von fast 8% bei einer Lichtintensität von 750 W/m^2 (AM 1,5) erreicht werden konnten [3]. Seither wurden viele Farbstoffe untersucht [45, 52–54]. Als bis heute unerreicht hat sich dabei *cis*-Ru(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylato acid)₂(NCS)₂ erwiesen. Es handelt sich dabei, wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist, um einen oktaedrisch koordinierten einkernigen Rutheniumkomplex mit zwei Bipyridyl-Liganden, die jeweils zwei Carboxyl-Gruppen tragen, und zwei N-koordinierten Thiocyanatliganden. Die Adsorption an das Titandioxid erfolgt über die Carboxyl-Gruppen der Bipyridyl-Liganden [55, 56].

In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich dieser in Abbildung 2.3 gezeigte Farbstoff zur Sensibilisierung der TiO_2 -Schichten verwendet. Wie Abbildung 2.4 zeigt, läßt die Lichtabsorption dieses Farbstoffes bereits im roten Bereich des sichtbaren Spektrums deutlich nach, weshalb die Zellen auch eine tiefrote Färbung aufweisen. Um das solare

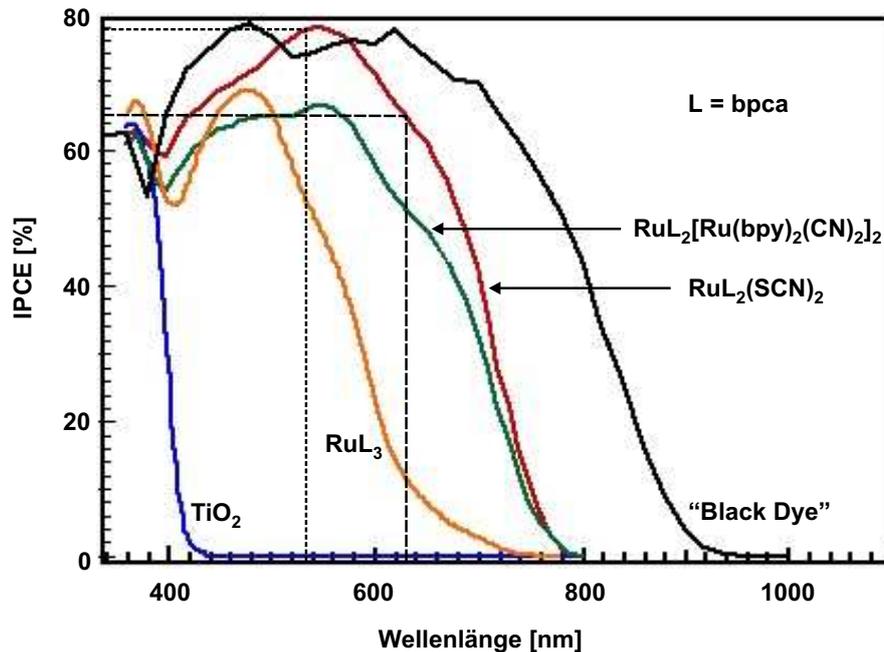


Abbildung 2.4: Vergleich der IPCE einiger Ruthenium-Komplexe (siehe Text). Sie zeigt gleichzeitig den Effekt der Sensibilisierung ausgehend vom Titandioxid. Die beiden gestrichelten Linien zeigen die IPCE von *cis*-Ru(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylato acid)₂(NCS)₂ der bei den SMSC-Messungen verwendeten Laser. Für den HeNe-Laser bei 633 nm ergibt sich ein Wert von 65 %, während man für den Ar-Laser bei 535 nm einen Wert von 78 % erhält.

Spektrum besser ausnutzen zu können wäre eine Ausdehnung dieses Bereiches bis möglichst weit in den infraroten Bereich wünschenswert. Dies konnte in jüngerer Zeit durch einen als „Black Dye“ bezeichneten Farbstoff erreicht werden, welcher eine Ausdehnung des Absorptionsspektrums bis in den infraroten Bereich aufweist [57]. Es handelt sich dabei um Ru[tri(thiocyanato)-2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylate)]. Die dadurch erwarteten höheren Photoströme und damit bessere Wirkungsgrade konnten bisher jedoch nicht erreicht werden.

2.1.2 Die Gegenelektrode

Die Gegenelektrode besteht ebenfalls aus leitfähigem FTO-Glas, welches mit Platin beschichtet ist. Die Aufgabe des Platins besteht darin, als Elektrokatalysator die an der SnO₂:F-Schicht herrschende Überspannung herabzusetzen. Eine Schicht, die keine hohen Stromaustauschdichten erlaubt führt zu einer erheblichen Verschlechterung des Füllfaktors, da sie einen zusätzlichen internen Widerstand darstellt. Die besten Eigenschaften erreicht man durch Aufdampfen oder durch eine chemische Abscheidung [58] wie in Kapitel 4.1.2 auf Seite 52 beschrieben.

2.1.3 Der Elektrolyt

Der Elektrolyt ist für den Ladungstransport zwischen Front- und Rückkontakt verantwortlich. Er besteht aus einem Lösungsmittel und einem Redoxpaar. Meist wird noch *tert.*-Butylpyridin zugesetzt, welches jedoch nicht für den Ladungstransport benötigt wird. Es wird lediglich über den Elektrolyten in die Zelle eingebracht und lagert sich anschließend an der Photoelektrode ab, was wiederum die Photospannung aber auch den Photostrom positiv beeinflusst [11]. Dies kann jedoch auch durch Eintauchen der Photoelektrode in eine entsprechende Lösung geschehen [59].

Die Anforderungen an den Elektrolyten sind im einzelnen:

- Das Redoxniveau muß oberhalb vom Grundzustand des Farbstoffes liegen um die Reduktion desselben zu ermöglichen.
- Transport hoher Stromdichten, um nicht einen zusätzlichen inneren Zellwiderstand zu verursachen.
- Um den Wirkungsgrad der Zelle nicht zu verringern, ist eine möglichst geringe Lichtabsorption im Bereich des solaren Spektrums erforderlich.
- Hohe Stabilität, um eine lange Lebensdauer der Zelle zu gewährleisten.
- Im Interesse einer gutem Umweltverträglichkeit sollte er möglichst wenig toxische Stoffe enthalten.

Das Iodid/Triiodid-Redoxsystem hat sich bisher mit Abstand als am besten geeignet erwiesen. Dem Lösungsmittel werden dabei meist $0,5 \text{ mol/L LiI}$ und $0,05 \text{ mol/L I}_2$ zugesetzt. Die Iodmoleküle werden entsprechend der folgenden Gleichgewichtsreaktion durch Anlagerung eines Iodidions gelöst.



Als bestes Lösungsmittel hat sich bisher Acetonitril erwiesen. Wegen seiner toxischen Eigenschaften wird jedoch versucht, auf andere Lösungsmittel auszuweichen.

2.2 Das Funktionsprinzip

2.2.1 Die elementaren Prozeßschritte in der Solarzelle

Abbildung 2.5 zeigt das Funktionsprinzip der Farbstoffsolarzelle. Es ist gekennzeichnet durch 4 elementare Prozeßschritte. Die daneben existierenden Verlustmechanismen, welche in derselben Abbildung zu sehen sind, wirken diesen Prozeßschritten entgegen und verringern so den Wirkungsgrad der Solarzelle. Auf diese wird in Kapitel 2.2.3 näher eingegangen.

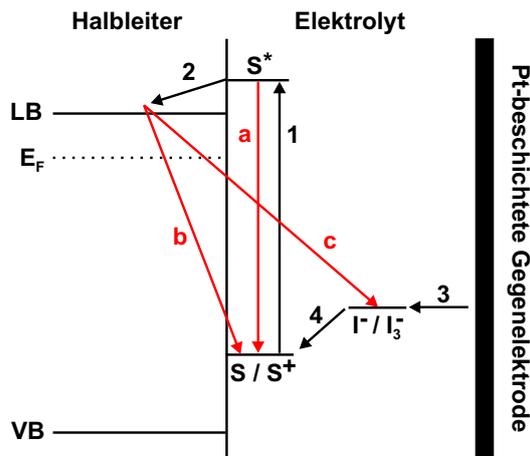


Abbildung 2.5: Das Funktionsprinzip der Farbstoffsolarzelle. Die produktiven Prozesse sind durch Nummern von 1 bis 4 gekennzeichnet, die Verlustmechanismen (a, b und c) sind rot gezeichnet. Die einzelnen Prozesse werden im Text erläutert.

Prozeß 1: Ausgangspunkt für die Funktion der Solarzelle ist die Anregung eines Farbstoffmoleküls ($S = \text{Sensitizer}$), welches dabei in den angeregten Zustand (S^*) übergeht.



Prozeß 2: Aus dem angeregten Zustand erfolgt dann die Injektion des Elektrons in das Titandioxid, wobei der Farbstoff im oxidierten Zustand zurückbleibt:



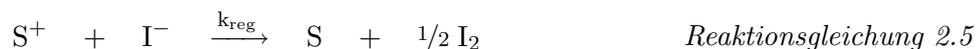
Das Elektron wandert durch die TiO_2 -Schicht zum Frontkontakt. Die Einzelheiten des Ladungstransports werden nach der vollständigen Beschreibung der Prozeßschritte in Kapitel 2.2.2 genauer diskutiert.

Prozeß 3: Nach dem Durchlaufen des äußeren Stromkreises gelangt das Elektron durch die Reduktion der oxidierten Spezies im Elektrolyten wieder zurück in die zellinneren Prozeßabläufe.



Durch Diffusion gelangen die reduzierenden Spezies zum oxidierten Farbstoff.

Prozeß 4: Durch die abschließende Reduktion des Farbstoffes ist der Kreislauf geschlossen.



In der Realität laufen diese Prozesse natürlich simultan und nicht nacheinander wie hier beschrieben ab.

2.2.2 Der Ladungstransport in der TiO₂-Schicht

Der genaue Ablauf des Ladungstransports im TiO₂ ist noch nicht geklärt. Ein elektrisches Feld als treibende Kraft für die Wanderung der Elektronen zum Frontkontakt, wie beim Volumenhalbleiter, ist für den Fall einer nanokristallinen TiO₂-Schicht jedoch nicht möglich. Dies läßt sich aus der Tatsache ableiten, daß in solch kleinen Teilchen von wenigen nm Durchmesser kein elektrisches Feld erzeugt werden kann, welches zu einem Drift der Elektronen führen würde. Die maximale Potentialdifferenz φ_{max} zwischen Oberfläche und Zentrum eines sphärischen Halbleiterpartikels läßt sich nach *W. J. Albery und P. N. Bartlett* [60] berechnen zu:

$$\varphi_{max} = \frac{k T}{24 e} \left(\frac{d}{L_D} \right)^2 \quad (2.2)$$

L_D Debye-Länge

Für die Debye-Länge gilt:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{2 e^2 N_D}} \quad (2.3)$$

N_D Konzentration ionisierter Donatoren
 ε statische Dielektrizitätskonstante

Für ein 16 nm großes TiO₂-Teilchen ergibt sich bei einer Dielektrizitätskonstanten von $\varepsilon=130$ und einer Konzentration ionisierter Donatoren von $N_D=10^{17} \text{ cm}^{-3}$ eine maximale Potentialdifferenz von 0,3 mV. Für einen effektiven Ladungstransport durch Drift im elektrischen Feld wären jedoch einige kT/e (entsprechend etwa 25 mV bei Raumtemperatur) erforderlich. Die Verhältnisse zwischen Volumenhalbleiter und kolloidalem Teilchen sind in Abbildung 2.6 illustriert.

Einen Diffusionsprozeß als Grundlage für den Ladungstransport anzunehmen liegt nahe, betrachtet man die schwammartige Struktur des TiO₂ und erkennt die Elektronen als bewegliche Teilchen in diesem Netzwerk. Tatsächlich konnten *A. Solbrand et al.* unter dieser Annahme, mit Hilfe von zeitaufgelösten Photostrommessungen eine Diffusionskonstante D von $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ermitteln [61]. *F. Cao et al.* kamen zu einem ähnlichen Ergebnis, wobei sie eine Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Lichtintensität, der Schichtmorphologie und der Präparationsmethode feststellten [62]. Die Werte für ein-kristallines TiO₂ (Rutil) bzw. für nanokristallines TiO₂ *innerhalb* eines nanokristallinen Partikels (Anatas) betragen $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ bzw. $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ [63, 64], liegen also um etwa 3 Größenordnungen höher. Daraus läßt sich klar ersehen, daß der Elektronentransport in der nanokristallinen Schicht nicht nur durch die Wechselwirkung mit dem Kristallgitter bestimmt ist, oder das Kristallgitter beim Sinterprozeß (siehe Kapitel 4.1.1) unvollständig ausgebildet wurde. Dies könnte zu einer zusätzlichen Energiebarriere zwischen den nanokristallinen Teilchen führen, welche durch einen Tunnelprozeß überwunden werden muß [65, 66].

Die Tatsache, daß der Wert von $D=1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ verblüffend ähnlich zu Diffusionskon-

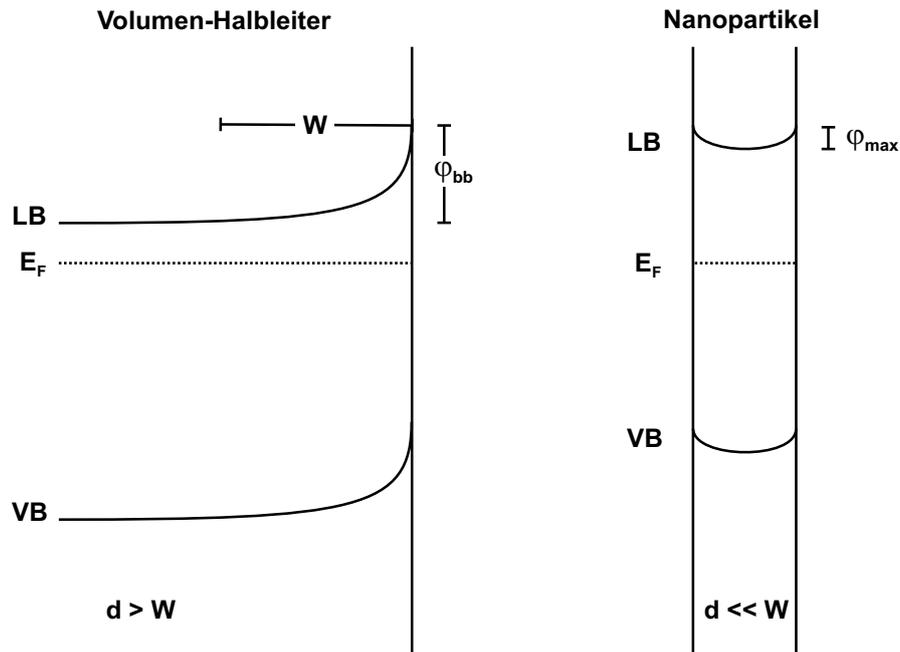


Abbildung 2.6: Potentialverteilung in Volumenhalbleiter und nanokristallinem Halbleiterpartikel.

stanten ist, wie man sie auch für den Ionentransport in Lösungen findet, führt zu einem anderen Erklärungsmodell für den Ladungstransport. Dieses geht von einer Abschirmung der Elektronen durch die im angrenzenden Elektrolyten befindlichen Kationen aus. Die Kationen begleiten dabei das Elektron ab dem Zeitpunkt seiner Entstehung, während des Transports durch die TiO_2 -Schicht bis zum Erreichen des FTO-Kontakts, wodurch sich die Diffusionsgeschwindigkeit für die Elektronen denen des Ionentransports in Lösungen angleicht. Als Folge dieses Modells müssen die Zellparameter bei Verwendung unterschiedlicher Kationen im Elektrolyten Veränderungen unterliegen, was von *Y. Liu et al.* auch bestätigt werden konnte [67]. Für die Alkali-Reihe Li^+ bis Cs^+ fanden sie eine ansteigende Photospannung bzw. einen abfallenden Photostrom. Da der letztere Effekt wesentlich deutlicher ausgeprägt ist, ergeben sich die besten Wirkungsgrade bei Verwendung von Li^+ .

Eine ausführliche Beschreibung des Transportprozesses auf der Grundlage dieses Abschirmungsmodells findet sich in *A. Zaban et al.* [68] oder bei *K. Schwarzburg und F. Willig* [69].

2.2.3 Die Verlustmechanismen

Den zu einem äußeren Strom führenden elementaren Prozessschritten wirken in der Hauptsache drei Verlustmechanismen entgegen und verringern somit den Wirkungsgrad der Solarzelle. Das angeregte Farbstoffmolekül kann unter Aussendung eines Photons

in seinen Grundzustand zurückkehren³ ohne ein Elektron injiziert zu haben (a). Das bereits injizierte Elektron kann durch Rückübertragung auf den Farbstoff (b) oder auf das Redox-System (c) wieder verloren gehen (siehe Abbildung 2.5).



Einen hohen Wirkungsgrad kann die Solarzelle nur erreichen, wenn die Verlustmechanismen gegenüber den produktiven Prozessen eine untergeordnete Rolle spielen. Um dies zu klären, ist eine nähere Betrachtung der konkurrierenden Reaktionen nötig:

*Der angeregte Zustand S**: Die Lebensdauer für den angeregten Zustand S* in Reaktionsgleichung 2.6 beträgt nur ca. 60 ns, was einer Ratenkonstante k_{V1} von $1,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ entspricht [71]. R. Eichberger und F. Willig zeigten jedoch, daß die in Reaktionsgleichung 2.3 beschriebene Injektion ein noch wesentlich schnellerer Prozeß ist. Für *cis*-diaquabis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)-ruthenium(II) adsorbiert an TiO₂ ergaben sich für die Lebensdauer des angeregten Zustands Werte von wenigen ps ($\tau < 10 \text{ ps}$), was einer Ratenkonstante $k_{inj} > 10^{11} \text{ s}^{-1}$ entspricht [15]. Dies hat zur Folge, daß fast alle angeregten Farbstoffmoleküle auch ein Elektron injizieren; die Quantenausbeute η beträgt nach Gleichung 2.4 fast 100%:

$$\eta = \frac{k_{inj}}{k_{inj} + k_{V1}} \quad (2.4)$$

Man spricht deshalb in diesem Zusammenhang auch von einer kinetisch kontrollierten Ladungstrennung [61, 72].

Das injizierte Elektron: Nach der Injektion des Elektrons ins TiO₂ sind im wesentlichen zwei Verlustmechanismen⁴ möglich; die Rückübertragung auf den Farbstoff (b) bzw. auf das Redoxsystem im Elektrolyten (c). Diese beiden Reaktionen konkurrieren mit dem Transport des Elektrons zum Frontkontakt. Dieser geht, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, mit einer Diffusionskonstanten von $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ sehr langsam vonstatten. Messungen von Photostromtransienten zeigen einen Verlauf, dessen Abklingen je nach Schichtdicke der TiO₂-Schicht im Millisekunden- bis Sekundenbereich liegt [73]. Man würde demzufolge zunächst sehr hohe Verluste durch Rekombination der getrennten Ladungen erwarten. Die Praxis zeigt jedoch,

³Auch ein strahlungsloser Übergang ist denkbar, spielt jedoch eine untergeordnete Rolle [70].

⁴Kein Verlust durch Rekombination im Halbleiter selbst, da die Elektronen Majoritätsladungsträger sind. Eine Rückübertragung des Elektrons vom Frontkontakt (FTO) auf das Redoxpaar im Elektrolyten ist denkbar, spielt jedoch keine Rolle, wegen kleiner Oberfläche und großer Überspannung.

daß dies keineswegs der Fall ist. Beweis dafür ist die in Abbildung 2.4 gezeigte IPCE, die bei einer Wellenlänge von ca. 550 nm ein Maximum von fast 80 % aufweist. Selbst wenn man von einer vollständigen Absorption des eingestrahltten Lichtes und einer quantitativen Injektion ausgeht, beträgt der Verlust der Elektronen durch Rekombination somit maximal etwa 20 %. Das in Kapitel 2.2.2 für den Ladungstransport der Elektronen vorgestellte Abschirmungsmodell kann diese Tatsache jedoch anschaulich erklären.

Grundlage für eine hohe Ratenkonstante k_{V2} bzw. k_{V3} , also für hohe Rekombinationsverluste, ist das Zusammentreffen der beiden Reaktionspartner in Reaktionsgleichung 2.7 bzw. 2.8.

Betrachten wir zunächst die Reaktion der Elektronen mit den I_3^- -Ionen (c). Wie bereits gesagt werden die Elektronen nach der Injektion in das TiO_2 sofort von der im Elektrolyten befindlichen Li^+ -Ionen abgeschirmt. Diese Abschirmung läuft mit einer Zeitkonstanten von Nanosekunden [74] oder sogar Femtosekunden für polare Lösungsmittel [75, 76] extrem schnell ab. Berücksichtigt man noch, daß die Reaktionspartner beide negativ geladen sind, ist verständlich, warum für diese Reaktion keine hohe Ratenkonstante zu erwarten ist. Auch wenn die Ratenkonstante k_{V3} selbst nicht bekannt ist, werden diese Überlegungen doch durch die von *G. Smestad* bestimmten Stromaustauschdichten bestätigt. Es ergaben sich hierbei für Farbstoffsolarzellen Werte zwischen 10^{-11} und 10^{-9} A/cm² [77].

Für die Reaktion der Elektronen mit dem oxidierten Farbstoff (b) muß diese Abschirmung aufgrund folgender Überlegungen weniger effizient sein. Die Farbstoffmoleküle sind direkt an der TiO_2 -Oberfläche adsorbiert, was zur Folge hat, daß der Abstand der beiden Reaktionspartner konstant bleiben muß. Man hat sogar weiter davon auszugehen, daß die Abschirmung der Elektronen durch die positive Ladung der Farbstoffmoleküle zusätzlich abgeschwächt wird, da diese die ebenfalls positiv geladenen Li^+ -Ionen abdrängen. Hinzu kommt noch, daß die Reaktionspartner in diesem Fall entgegengesetzte Ladungen tragen.

Die Tatsache, daß dieser Rekombinationsmechanismus trotzdem nicht zu gravierenden Rekombinationsverlusten führt, ist durch ein weiteres Abschirmungsphänomen zu erklären, welches an den Farbstoffmolekülen auftritt. Diese werden in analoger Weise durch die im Elektrolyten befindlichen I^- - und I_3^- -Ionen abgeschirmt. Im weiteren ist der vollständige Transfer der positiven Ladung vom Farbstoff auf das Iodidion (Reaktionsgleichung 2.5) ein extrem schneller Prozeß ist. Für k_{reg} wurden Ratenkonstanten zwischen 10^8 s⁻¹ und 10^7 s⁻¹ ermittelt [11, 78]. Die Ratenkonstante k_{V2} für den entsprechenden Verlustmechanismus ist stark von der anliegenden Spannung abhängig, liegt jedoch für den Arbeitsbereich der Solarzelle bei Werten um $3 \cdot 10^3$ s⁻¹ [63].

Zusammenfassend kann man also sagen, daß keiner der aufgeführten Verlustmechanismen eine wesentliche Rolle bei den chemischen Abläufen in der Solarzelle spielt. Demzufolge leuchtet auch ein, warum die Farbstoffsolarzelle effizient arbeiten kann. Eine hinreichend hohe Effizienz allein reicht jedoch, selbst wenn sie noch deutlich verbessert werden kann, nicht aus, um eine wirkliche Alternative zu Silizium-Solarzellen darzustellen. Dies wäre nur der Fall, wenn auch eine hinreichende Stabilität der Zelle gewährleistet

ist (Modullebensdauer ≥ 20 Jahre). Hier sind jedoch noch einige Fragen offen, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

2.3 Offene Fragen zur Stabilität der Farbstoffsolarzelle

2.3.1 Konstruktionsbedingte Stabilität

Die konstruktionsbedingte Stabilität schließt alle Probleme ein, die durch die zum Bau der Zelle verwendeten Materialien verursacht werden. Dies betrifft in erster Linie die zur Verklebung verwendete Folie Surlyn 1702 (DuPont). Die Zelle muß für ca. 20 Jahre den flüssigen Elektrolyten sicher einschließen. Darüber hinaus dürfen jedoch auch keinerlei Verunreinigungen von außen in die Zelle gelangen, welche dort Zersetzungsprozesse in Gang setzen könnten, sich also negativ auf die chemische und physikalische Stabilität auswirken.

Momentan wird zur Versiegelung die Polymerfolie Surlyn der Firma DuPont⁵ verwendet, welches für H_2O und O_2 nicht vollkommen undurchlässig ist. Dieses Problem kann durch eine zusätzliche Versiegelung mit einem dafür undurchlässigen Material behoben werden. In der Praxis zeigt sich, daß die Verklebung oft durch den Elektrolyten unterwandert wird und die Zelle infolgedessen austrocknet.

Der Vorteil eines flüssigen Systems für den Ladungstransport, sprich die gute Mobilität des Redoxsystems innerhalb der TiO_2 -Schwammstruktur, bringt also den Nachteil erheblicher Probleme bei der Abdichtung der Zellen mit sich. Deshalb beschäftigen sich im Moment viele Gruppen damit das flüssige Elektrolytsystem durch einen Festkörperelektrolyten [79–82] zu ersetzen. Hier wäre eine dann eine einfachere Versiegelung möglich.

Bezüglich der Verbesserung der Versiegelung wurden in der vorliegenden Arbeit keine Versuche unternommen. Eine Verbesserung der Haltbarkeit durch Variation der Klebparameter Temperatur und Druck konnte dennoch erreicht werden.

2.3.2 Chemische und physikalische Stabilität

Hiermit sind alle innerhalb der Zelle ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse gemeint. Dies betrifft die Stabilität des Farbstoffes, des Elektrolytsystems und der Gegenelektrode.

Zur Stabilität der Gegenelektrode ist bisher nur wenig bekannt. *A. Hauch* konnte jedoch eine Vergiftung des Platinkatalysators durch Surlyn bei der Verklebung der Zelle feststellen [83]. Solche Vergiftungserscheinungen an Platin sind in der Chemie ein bekanntes Phänomen [84]. Gleichzeitig wurde auch eine Alterung der platinieren FTO-Gläser an Luft festgestellt. Die Untersuchung der Gegenelektrode war nicht Teil der vorliegenden Arbeit; die Alterung der Platinschichten konnte jedoch ebenfalls beobachtet werden.

⁵Es handelt sich dabei um eine Folie, wie sie zur Verpackung von Lebensmitteln verwendet wird.

Die Stabilität des Elektrolytsystems wurde bisher nicht untersucht. Die Entfärbung des Elektrolytsystems ist jedoch ein bekanntes Phänomen, welches immer wieder auftritt [85]. Dieses Phänomen konnte auch bei den die vorliegende Arbeit betreffenden Untersuchungen immer wieder festgestellt werden. Es wurden deshalb Versuchsaufbauten entwickelt, die zur Klärung dieser Frage beitragen sollten. Die diesbezüglichen Ergebnisse werden in Kapitel 5 erläutert.

Erste Untersuchungen zur Stabilität des Farbstoffes von *R. Grünwald und H. Tributsch* wiesen auf eine Degradation des Farbstoffes hin [17]. Diese wurden jedoch kritisiert, da mit wesentlich geringeren Iodidkonzentrationen als in einer üblichen Farbstoffsolarzelle gearbeitet wurde. Messungen mit üblichen Iodidkonzentrationen zeigten jedoch ebenfalls eine Degradation des Photostroms in den belichteten Bereichen, welche nur durch einen Farbstoffzerfall erklärt werden kann [86]. Diese Untersuchungen sind Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit und werden ebenfalls in Kapitel 5 ausführlich diskutiert.

