

II. Experimenteller Teil

4 Die Präparation der Zellen

Basis der Langzeitstabilitätsuntersuchungen sind eine ausreichend stabile Versiegelung, sowie akzeptable und reproduzierbare Wirkungsgrade der Farbstoffsolarzellen. Um diese Bedingungen zu erfüllen, wurden im Laufe dieser Arbeit eigene gesammelte Erfahrungen und Informationen von anderen Arbeitsgruppen in die Präparation eingeflochten.

Die leitfähigen FTO–Gläser, wie sie bei dieser Zelle verwendet werden, erlauben aufgrund ihrer hohen Ladungsträgerkonzentration keine FTIR–Untersuchungen. Um solche Messungen durchführen zu können ist es notwendig die Zellen zu modifizieren, jedoch möglichst ohne die physikalischen und chemischen Abläufe zu beeinflussen.

In diesem Abschnitt wird die Präparation der Zellen sowie die Fertigung spezieller FTIR–Meßzellen beschrieben. Dabei wird nur auf die präparativen Aspekte eingegangen. Aufbau und Funktion wurden bereits in Kapitel 2 ab Seite 17 beschrieben.

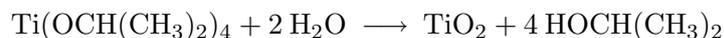
4.1 Die Präparation der Farbstoffsolarzellen

4.1.1 Die Photoelektrode

Die Herstellung der Photoelektrode erfolgt durch die Abscheidung einer nanokristallinen TiO₂–Schicht auf leitfähigem Glas. Dazu wird eine TiO₂–Suspension hergestellt und anschließend auf dem Glas ausgestrichen¹ und getempert. Die Adsorption des Farbstoffes erfolgt im Anschluß aus einer ethanolschen Lösung.

4.1.1.1 Die Darstellung der TiO₂–Suspension

Die Grundlage für die Herstellung des nanokristallinen Titandioxids ist die Hydrolyse von Titan-tetraisopropylat [55, 63] nach Reaktionsgleichung 4.1:



Reaktionsgleichung 4.1

Dabei wurde zunächst eine in der Arbeitsgruppe bereits bekannte Darstellungsmethode eingesetzt [102–104]:

¹Auch andere Verfahren wie Aufsprühen oder elektrophoretische Abscheidung sind möglich [101].

Variante A: 120 mL demin. H₂O werden in einem Rundkolben vorgelegt und mit 1 mL 65%-iger HNO₃ versetzt. Eine Lösung von 10 mL Titantetraisopropylat in 10 mL Isopropanol wird unter starkem Rühren innerhalb von 45 Minuten zugetropft, wobei ein leichter Argonstrom anliegt. Es bildet sich ein weißer kolloidaler Niederschlag. Beim anschließenden Hochheizen geht bei einer Kopftemperatur von ca. 80 °C ein azeotropes H₂O/Isopropanol-Gemisch über. Läßt eine konstante Kopftemperatur von ca. 100 °C darauf schließen, daß nur noch reines Wasser abdestilliert, wird das Gemisch 8 Stunden unter Rückfluß gehalten. Anschließend läßt man unter weiterem Rühren auf Raumtemperatur abkühlen.

Nach *Barbé et al.* hat die Zutropfgeschwindigkeit, sowie die vorherige Verdünnung des Titantetraisopropylats mit Isopropanol keinen Einfluß auf Morphologie und Eigenschaften der hergestellten TiO₂-Schichten [105]. In einer weiteren Herstellungsvariante B wurde deshalb auf eine Verdünnung verzichtet und bei offenem Kolben direkt aus einer Glaspipette zugetropft. Auf einen Argonstrom, der im obigen Fall eine Verstopfung des Tropftrichters verhindern sollte, konnte demzufolge auch verzichtet werden:

Variante B: 75 mL demin. H₂O werden in einem Rundkolben vorgelegt und mit 0,5 mL 65%-iger HNO₃ versetzt. Dazu werden unter starkem Rühren jedoch ohne Argonstrom innerhalb von 2 Minuten 10 mL Titantetraisopropylat zugetropft. Im weiteren wird wie bei Variante A verfahren.

Bei der anschließenden Autoklavierung bilden sich die gewünschten Anataskristalle, durch die sogenannte „Ostwald-Reifung“. Dabei lösen sich kleinere Kristalle und amorphe Verbände zu Gunsten von größeren, weiter wachsenden, auf [106]. Die Temperatur hat dabei entscheidenden Einfluß auf die Teilchengröße und sollte für Kristallitgrößen von 10-20 nm zwischen 200 und 250 °C liegen. Man muß sich hierbei vor Augen halten, daß es sich um mittlere Kristallitgrößen handelt, welche um den Mittelwert streuen. Temperaturen unterhalb von 200 °C liefern zu kleine Teilchen, während für Temperaturen oberhalb 250 °C bereits langsam die unerwünschte Bildung von Rutil einsetzt.

Autoklavierung: Die nach Variante A bzw. B erhaltenen TiO₂-Suspension werden danach bei 230 °C² in einem titanbeschichteten Autoklaven für 12 Stunden unter kräftigem Rühren autoklaviert. Dabei tritt eine deutliche Sedimentation von Agglomeraten auf, welche sich jedoch bei der weiteren Verarbeitung wieder auflösen.

Um die TiO₂-Suspension gut verarbeiten zu können, d.h. um gleichmäßige Schichten herstellen zu können, muß das Sol durch Koagulation in einen gelartigen Zustand überführt werden³. Dabei wird dem System Wasser entzogen, bis der TiO₂-Gehalt von ca. 4-6 % nach dem Autoklavieren auf ca. 11-20 % [3, 105] angestiegen ist. Diese breit anmutende Prozentspanne ist bedingt durch die Tatsache, daß je nach Agglomeration der Teilchen die gewünschte Konsistenz des TiO₂-Gels sich bei unterschiedlichem TiO₂-Gehalt einstellt.

²Heiztemperatur des Autoklaven — Innentemperatur nicht bekannt.

³Daher der für die Herstellung oft verwendete Name Sol-Gel-Verfahren; eine kurze Beschreibung findet man z.B. in [21].

Tabelle 4.1: Herstellungsdaten der TiO_2 -Suspensionen

Charge	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11
Variante	A					B					
TiO_2 -Gehalt [Gew.-%]	12,8	13,3	13,2 ^a	12,4	11,2	10,3	26,6 ^b	11,8	14,1	15,7	15,0

^aBei diesem Ansatz wurden um höhere Temperaturen beim Autoklavieren zu ermöglichen Silberdichtungen verwendet. Dies führte jedoch dazu, daß die TiO_2 -Schichten nach dem Tempern dunkelgrau gefärbt waren. Die Annahme, daß beim autoklavieren Silber aus den Dichtungen herausgelöst wurde konnte durch XPS-Messungen bestätigt werden. Die Charge wurde nicht weiter verwendet.

^bBei diesem Ansatz wurde versucht die sich beim Autoklavieren bildenden Agglomerate durch erneutes Kochen unter Rückfluß für 1 Stunde wieder aufzulösen. Dabei zeigte sich nach dem Abdestillieren des H_2O bis zur streichfähigen Konsistenz der Suspension ein deutlich erhöhter TiO_2 -Gehalt. Aus dieser TiO_2 -Suspension hergestellte Zellen zeigten eine deutlich verringerte Farbstoffadsorption und demzufolge auch deutlich geringere Photoströme. Die Charge wurde deshalb nicht zur Fertigung weiterer Zellen herangezogen.

Um die Porosität der TiO_2 -Schicht zu verbessern und das Abplatzen während des Temperns zu verhindern, wird Polyethylenglycol 20000 zugesetzt. Es fungiert als Platzhalter und wird beim Tempern bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig zu CO_2 umgesetzt [107].

Fertigstellung der TiO_2 -Paste: Die abgekühlte Mischung wird in einem Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck (ca. 30 mbar) eingeengt. Dabei verschwinden die während der Autoklavierung entstandenen Agglomerate und eine gelartige weiße Paste entsteht. Ist eine streichbare Konsistenz und ein Gew.-%-Anteil des TiO_2 von ca. 11-20 % erreicht, werden 40 % Polyethylenglycol 20000 bezüglich der TiO_2 -Masse zugesetzt und unter kräftigem Rühren aufgelöst.

Insgesamt wurden 11 verschiedene Chargen hergestellt (T1 bis T11). Aus Tabelle 4.1 lassen sich die Darstellungsparameter der Suspensionen ablesen.

Die fertige Suspension ist ca. 4 Wochen haltbar, verliert dabei jedoch durch die Bildung von Agglomeraten beständig an Qualität. Dies hat zur Folge, daß immer weniger Farbstoff an der Oberfläche der Schicht adsorbiert werden kann, und die Wirkungsgrade der Solarzellen sich demzufolge verschlechtern. Verarbeitet man die Suspension jedoch, wie in Kapitel 4.1.1.2 beschrieben sofort weiter, so wird dadurch eine sehr lange Haltbarkeit gewährleistet. Zwar liegen diesbezüglich keine genauen Untersuchungen vor, da es sich jedoch nach dem Tempern um einen Verbund chemisch relativ inerte, gesinteter Anataspartikel handelt, sollte bei einer Luft- und UV-geschützten Lagerung eine Haltbarkeit von mindestens 12 Monaten gewährleistet sein. Vor der Verwendung müssen diese vorgezogenen Schichten jedoch erneut getempert werden, um die aufgesammelten Adsorbate wieder von der Oberfläche zu entfernen.

4.1.1.2 Fertigung der TiO₂-Schichten

Im weiteren wird nun die nanokristalline TiO₂-Schicht auf dem leitfähigen Glas abgeschieden.

Als leitfähige Gläser wurden dabei zwei verschiedene Typen verwendet:

1. 1,1 mm starke SnO₂:F-beschichtete Gläser der Firma Solems (Frankreich) mit einem Schichtwiderstand von ca. 5-10 Ω/□
2. 3 mm starke SnO₂:F-beschichtete Gläser der Firma Asahi Glass (Japan) mit einem Schichtwiderstand von ca. 10 Ω/□

Es zeigte sich, daß die höhere Festigkeit der 3 mm starken Gläser für die Versiegelung der Zellen von Vorteil war, da sie beim Verkleben vermutlich geringere Spannungen aufbauen, und somit länger dicht halten. Da in der Zellcharakteristik kein signifikanter Unterschied bezüglich der verwendeten Gläser festzustellen war, wurde im Laufe der Zeit auf die Verwendung der unter 1. genannten Gläser verzichtet.

Die Abscheidung der nanokristallinen TiO₂-Schicht auf dem FTO-Glas erfolgte mit Hilfe der sogenannten "doctor blade"-Technik:

Abscheidung der TiO₂-Schicht: Das zu beschichtende FTO-Glas wird zunächst für jeweils 15 Minuten im Ultraschallbad mit Isopropanol und Aceton gereinigt. Ein Klebeband wird als Abstandhalter auf das leitfähige Glas aufgeklebt, wobei die zu beschichtende Fläche frei bleibt. Die TiO₂-Paste wird auf das Glas aufgebracht und, wie in Abbildung 4.3-2 zu sehen, mit einem Glasstab⁴ ausgestrichen. Nach 15-minütigem Antrocknen bei Raumtemperatur erhält man, je nach Beschaffenheit der TiO₂-Paste, milchig-trübe bis völlig transparente Schichten, welche anschließend bei 450 °C für 30 Minuten getempert werden.

4.1.1.3 Charakterisierung und Morphologie der Schichten

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte mechanisch mit Hilfe eines Dektak Step-Profilers, wie er in Kapitel 3.3.1 auf Seite 39 beschrieben ist. Sie hängt sowohl vom Gehalt der TiO₂-Paste, als auch von der Stärke des verwendeten Klebebandes ab, und kann demzufolge in gewissen Grenzen variiert werden. Da größere Schichtdicken zu besseren Wirkungsgraden führen, wurde zunächst versucht diese beiden Parameter dahingehend zu optimieren. Dabei zeigte sich jedoch bei Schichtdicken > 6 μm immer wieder ein Abplatzen der Schichten nach dem Tempern. Schichtdicken von 4-5 μm konnten dagegen problemlos mit Hilfe eines handelsüblichen Tesafilms von 50 μm Stärke gezogen werden (s. Abbildung 4.3). Die optimalen Schichtdicken liegen nach theoretischen Berechnungen von *Ferber et al.* im Bereich von 15 μm [43], was sich auch in der Praxis bestätigt hat. Der Wirkungsgrad erreicht nach *Ferber et al.*, mit Schichtdicken von 5 μm über 70 %

⁴Wie der Name „doctor blade“-Technik schon sagt, wurde hierfür ursprünglich ein Skalpell verwendet. Ein Glasstab liefert meist jedoch auf Grund seiner höheren Festigkeit bessere Ergebnisse und ist wesentlich handlicher.

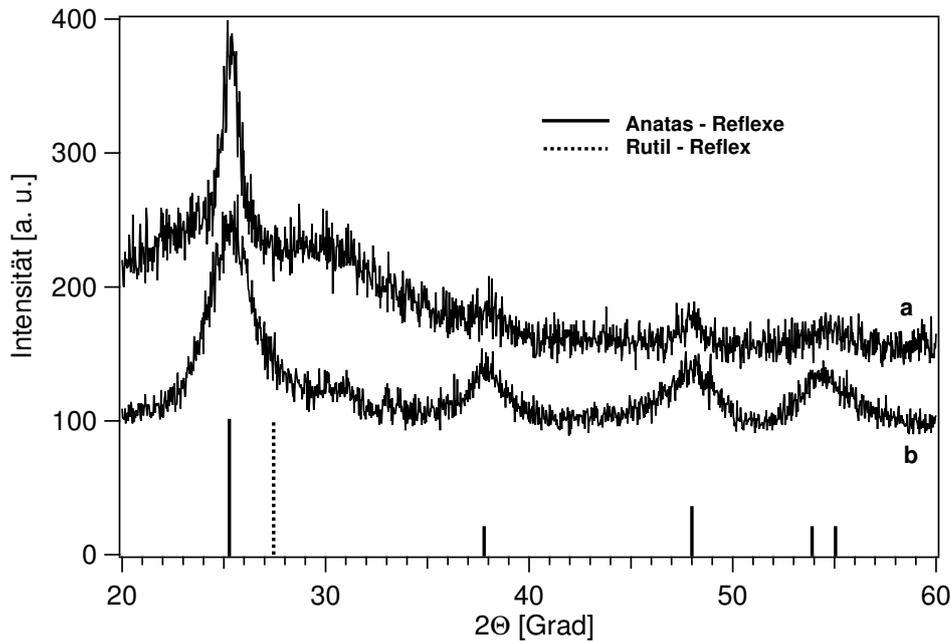


Abbildung 4.1: Beugungsspektren zur Bestimmung der Modifikation und zur Abschätzung der Kristallitgröße. Die eingezeichneten Balken repräsentieren Lage und Intensität der Referenzen [100].

(a) — XRD-Messung einer nanokristallinen TiO_2 -Schicht (Charge T1). Sie zeigt, daß bei der Synthese ausschließlich Anatas entstanden ist. Die Berechnung der Größe der Anataspartikel aus der Halbwertsbreite ergibt ca. 10 nm.

(b) — Ein Vergleich mit einem XRD-Spektrum kleinerer Anataspartikel zeigt einen deutlichen Unterschied in der Halbwertsbreite. Die Kristalle wurden von M. Hilgendorff synthetisiert [108].

verglichen mit der optimalen Schichtdicke von $15 \mu\text{m}$. In Anbetracht der Tatsache, daß der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Untersuchung des Degradationsverhaltens lag, wurde deshalb auf eine weitere Optimierung der Schichtdicke verzichtet.

Abbildung 4.1-(a) zeigt die XRD-Messung einer nach Variante A (Charge T1) hergestellten TiO_2 -Schicht. Während der Hauptreflex von Anatas deutlich zu sehen ist, läßt sich, wie erwünscht, keine Rutilbildung erkennen. Neben der Bestimmung der Modifikation erlaubt das Röntgenbeugungsspektrum auch noch eine Abschätzung der Teilchengröße. Aus Gleichung 3.9 auf Seite 40 ergibt sich ein Wert von ca. 10 nm.

Die TEM-Aufnahmen derselben Schicht bestätigen diesen Wert. Direktes Abmessen einer großen Anzahl von Teilchen und anschließende Mittelwertbildung ergeben eine mittlere Partikelgröße von ca. 11 nm. Auch die poröse Schwammstruktur der TiO_2 -Schicht ist in Abbildung 4.2 gut zu erkennen.

Die Schichten können an dieser Stelle zur späteren Verwendung gelagert, oder durch eine anschließende Farbstoffadsorption, sofort für die Zellfertigung vorbereitet werden.

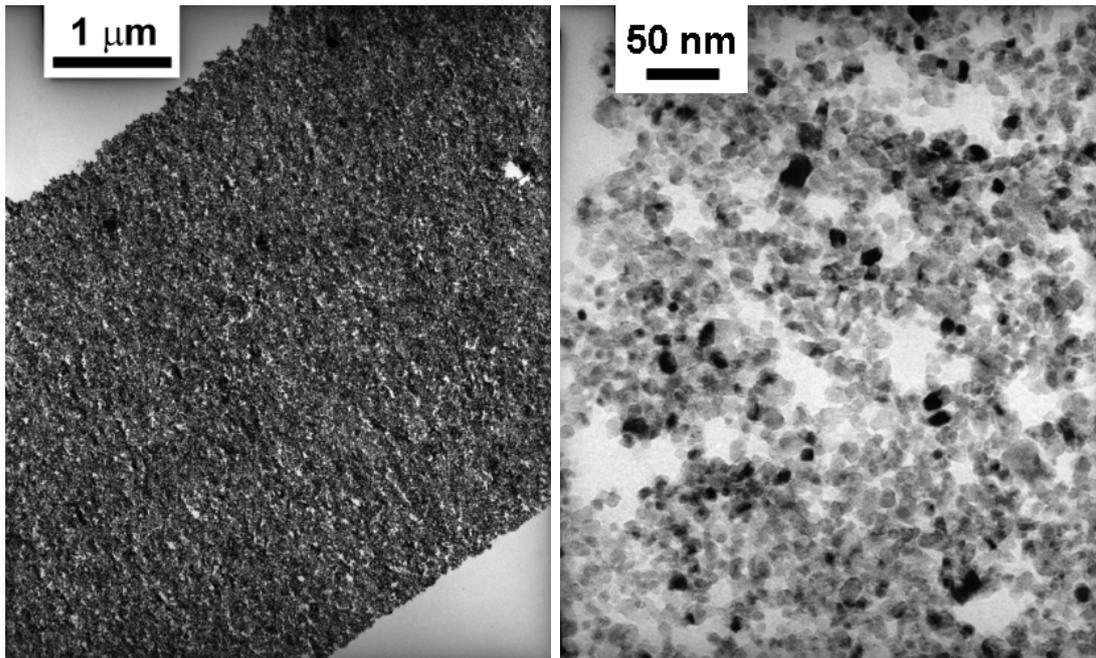


Abbildung 4.2: TEM-Aufnahmen einer TiO_2 -Schicht (Charge T1). Ein ca. 20 nm dicker Streifen wurde der mit Hilfe der Microtome Technik (siehe Kapitel 3.3.3 auf Seite 41) von einer TiO_2 -Schicht abgeschnitten. Die TEM-Aufnahme erfolgte dann senkrecht zur Schnittrichtung. Im Bild links sieht man die Aufnahme der kompletten Schicht mit einer Schichtdicke von ca. 4,5 µm. Bei der höheren Auflösung rechts erkennt man, die gesinterten nanokristallinen Partikel und den schwammartigen Aufbau der Schicht. Die unterschiedliche Färbung der Kristalle resultiert aus ihrer unterschiedlichen Orientierung relativ zum Elektronenstrahl.

4.1.1.4 Die Farbstoffadsorption

Als Farbstoff wurde ausschließlich *cis*-Ru(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylato acid)₂(NCS)₂ der Firma Solaronix SA (Aubonne — Schweiz) verwendet. Die Adsorption erfolgte aus ethanolischer Lösung durch Einlegen der kompletten Schicht über Nacht.

Farbstoffadsorption: Die gesinterten Schichten werden aus dem Ofen genommen. Nachdem sie auf ca. 80 °C abgekühlt sind, werden sie in eine $2 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von *cis*-Ru(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylato acid)₂(NCS)₂ in Ethanol (SeccoSolv, Merck) eingelegt, in der sie über Nacht belassen werden. Die sensibilisierten TiO_2 -Schichten werden aus der Farbstofflösung genommen, kurz mit Ethanol abgespült und nach dem Abtrocknen wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben weiterverarbeitet.

4.1.2 Die Herstellung der Gegenelektroden

Die Qualität der Gegenelektrode spielt, wie in Kapitel 2.1.2 bereits gesagt, für die Farbstoffsolarzelle eine wichtige Rolle. Entscheidend für die Präparation der Zelle ist unter

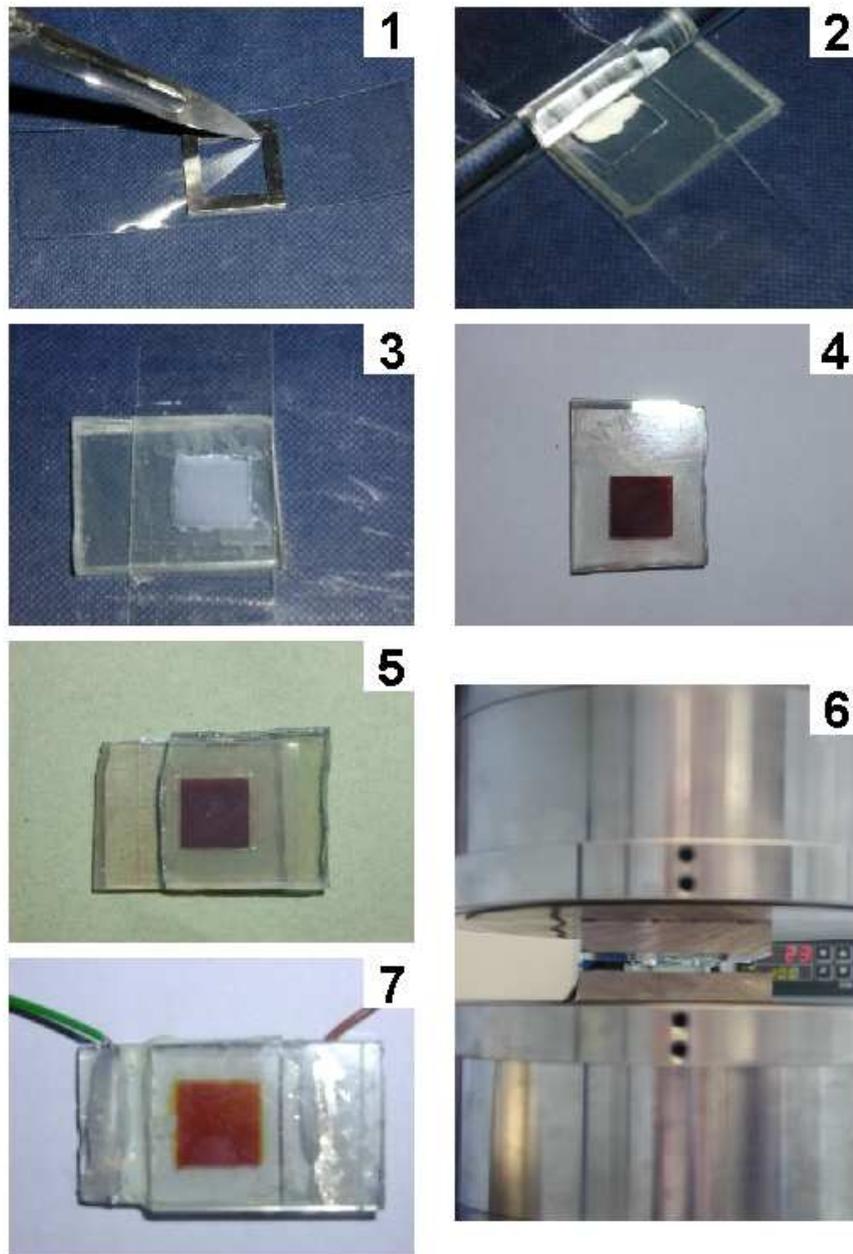


Abbildung 4.3: Wichtige Prozessschritte der Zellherstellung: 1 — Zuschneiden der "doctor blade"-Maske; 2 — Ausstreichen der TiO_2 -Paste; 3 — Fertige TiO_2 -Schicht nach dem Antrocknen und vor dem Tempern; 4 — TiO_2 -Schicht nach der Adsorption des Farbstoffes; 5 — Photoelektrode und Gegenelektrode mit Surlynfolie; 6 — Pressen der Zelle bei ca. 90°C ; 7 — Fertige Zelle nach der Befüllung mit Elektrolyt und dem Anbringen der Kontakte.

diesem Gesichtspunkt eine möglichst sofortige Verwendung frisch hergestellter Gegenelektroden, da eine lange Lagerung den Katalysator vergiftet [83].

Die in dieser Arbeit verwendeten Gegenelektroden wurden auf zwei verschiedene Weisen präpariert. Bei der zunächst angewendeten Elektronenstrahl-Verdampfung, wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl auf das in einem Tiegel befindliche Platin gelenkt. Das Platin verdampft und schlägt sich an der zu beschichtenden Probe nieder. Da diese Art der Platinabscheidung nicht selbst vorgenommen werden konnte und zum Teil längere Wartezeiten in Kauf genommen werden mußten, mangelte es diesem Verfahren jedoch an Flexibilität. Eine Lagerung der platinbeschichteten FTO-Gläser war deshalb unumgänglich und führte so immer wieder zu Solarzellen unterschiedlicher Qualität.

Um dieses Problem zu umgehen kam ein zweites Verfahren zur Platinierung der Gegenelektrode zum Einsatz. Es eignet sich hervorragend, da die Gegenelektroden damit kurzfristig, immer dann wenn sie gebraucht wurden, hergestellt werden konnten. Die Abscheidung des Platins erfolgt dabei thermisch aus einer Lösung von $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ [58]. Dabei entsteht keine geschlossene Schicht, sondern katalytisch hoch aktive, wenige Nanometer große Platincluster.

Thermische Abscheidung aus $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ -Lösung: Die FTO-Gläser werden zunächst für jeweils 15 Minuten mit Isopropanol bzw. Aceton im Ultraschallbad gereinigt. $10\mu\text{L}/\text{cm}^2$ einer Lösung von $5\text{mM}/\text{L}$ $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ in trockenem Isopropanol werden mit Hilfe einer Pipette auf das vorbereitete leitfähige Glas aufgebracht und gleichmäßig verteilt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden die Gläser im Ofen 15 Minuten bei einer Temperatur von 370°C getempert⁵.

4.1.3 Der Elektrolyt

Beim Elektrolyten wurden bezüglich der Zusammensetzung keine Variationen vorgenommen. Als Elektrolyt wurde immer eine Lösung von $0,5\text{ mol}/\text{L}$ LiI (98+%, Alfa Chemicals), $0,05\text{ mol}/\text{L}$ I_2 (doppelt sublimiert, Merck) und $0,2\text{ mol}/\text{L}$ *tert.*-Butylpyridin (Fluka) in Acetonitril (Uvasol, Merck) verwendet. Für eine Zellsérie wurde dieser Elektrolyt vor der Verwendung mit Molsieb (4 \AA) getrocknet.

4.1.4 Die Fertigung der Zellen

4.1.4.1 Die Verklebung der Elektroden

Die sensibilisierten Schichten wurden durch Surlyn 1702⁶ (DuPont) mit der Gegenelektrode verklebt. Diese $60\mu\text{m}$ starke Folie schmilzt beim Erhitzen und verklebt beim Abkühlen die beiden Gläser. Die zur jeweiligen Zelle passende Maske wurde, analog zum Zuschnitt der „doctor blade“-Maske in Abbildung 4.3–1, mit Hilfe eines Skalpell herausgeschnitten. Die Folie wurde zwischen Photoelektrode und Gegenelektrode plaziert

⁵Höhere Temperaturen sind unbedingt zu vermeiden, da sonst die Stromaustauschdichten schnell kleiner werden [58].

⁶Folie aus Ionomerharzen, wie sie auch in der Lebensmittelverpackung eingesetzt werden.

und die Zelle anschließend unter Druck und Temperatur verklebt. Die Öffnungen, die zur Befüllung der Zelle mit dem Elektrolyten notwendig sind, wurden entweder durch Einfräsung des Glases oder durch Aussparungen am Surlyn selbst geschaffen.

Die Zellen wurden zunächst wie folgt verklebt:

Manuelle Verklebung: Die vorbereitete Zelle wird auf einer Heizplatte auf ca. 100 °C erhitzt. Sobald die Surlynfolie zu schmelzen beginnt, nimmt man die Zelle mit wärmeisolierenden Handschuhen von der Platte und preßt sie zwischen zwei Glasplatten⁷, unter möglichst gleichmäßigem Druck mindestens 3 Minuten zusammen.

Diese Methode brachte es jedoch immer wieder mit sich, daß die Zellen unsauber verklebt waren, nach einer gewissen Zeit leck wurden und austrockneten. Abhilfe konnte hier eine heizbare Presse schaffen, die einen gleichmäßigen Druck während einer gleichmäßigen Abkühlphase erlaubt.

Maschinelle Verklebung: Die Presse wird auf 90 °C vorgeheizt, die zu klebende Zelle dazwischen gelegt und ein Druck von ca. 2 kPa angelegt (Abbildung 4.3–6). Nach 30 Sekunden bei 90 °C wird die Temperatur durch einen Wasserkühlkreislauf abgesenkt. Die fertig verklebte Zelle wird nach dem Erreichen der Raumtemperatur (ca. 3 Minuten) entnommen und bis zur sich sofort anschließenden Befüllung dunkel gelagert.

4.1.4.2 Die Befüllung der Zellen

Die Befüllung der Zellen erfolgte durch Evakuierung der komplett mit Elektrolyt bedeckten Zellen und anschließender Belüftung in einem Vakuum-Exsikkator. Die Zelle besitzt bei dieser Technik nur eine Öffnung, welche anschließend mit Torr Seal (Varian GmbH, Darmstadt) oder Surlyn verschlossen wird.

Weit verbreitet ist es, die Zellen mit einer zweiten Öffnung zu versehen und sie mit Hilfe von Kapillarkräften oder durch Pumpen zu befüllen. Diese Technik, die ganz zu Beginn dieser Arbeit auch angewendet wurde, hat jedoch den Nachteil, daß immer wieder Blasen in der Zelle zurückbleiben.

Zellbefüllung: Die zu befüllende Zelle wird in einer Schale vollständig mit Elektrolyt bedeckt. Die Schale wird in den Vakuum-Exsikkator überführt, welcher dann mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert wird. Nach ca. 2 Minuten wird das System wieder belüftet, wobei sich die Zelle vollständig mit Elektrolyt füllt. Man taucht die Solarzelle zur Reinigung kurz in ein Gefäß mit Acetonitril, trocknet sie ab und verschließt die Öffnung mit Torr Seal oder Surlyn.

Die Kontaktierung erfolgte mit Hilfe von elektrisch leitfähigem Zweikomponenten-Epoxydkleber (Elecolit[®], Panacol-Elesol GmbH, Frankfurt) oder durch Löten mit Indium. Zur Festigung der Kontakte wurden diese zusätzlich mit einem Epoxydkleber überzogen (siehe Abbildung 4.3–7). Eine Kontaktierung mit Indium ist zu bevorzugen, da die Stabilität des elektrisch leitfähigen Zweikomponenten-Epoxydkleber bei dauernder Belichtung teilweise nicht gegeben war.

⁷Glasplatten sind von Vorteil, da sie die Beobachtung des Schmelzvorgangs auf der Heizplatte erlauben.

4.2 Die Präparation spezieller FTIR–Meßzellen

Erste Untersuchungen an den Farbstoffsolarzellen zeigten zwei verschiedene Arten von Degradationserscheinungen. Zum einen deuteten orts aufgelöste Photostrommessungen von teilweise belichteten Zellen auf eine Degradation des Farbstoffes hin, zum anderen konnte eine unregelmäßige aber immer wieder auftretende Entfärbung des Elektrolytssystems beobachtet werden. Es drängte sich damit natürlich die Frage auf, welche chemischen Reaktionen mit diesen Degradationserscheinungen verbunden sind und wie man sie verfolgen kann.

Alle bisher genannten Untersuchungsmethoden lassen keine Rückschlüsse auf chemische Prozesse innerhalb der Solarzelle zu. Der Schlüssel für die Lösung des Problems Degradation ist jedoch nur über eine genaue Identifizierung der die Degradation betreffenden Reaktionsabläufe möglich. An erster Stelle steht hierbei zunächst eine Identifikation der entstandenen Reaktionsprodukte. Da es sich bei dem verwendeten Farbstoff sowie beim Elektrolyten vorwiegend um organische Substanzen handelt, bietet sich die Infrarotspektroskopie zur Untersuchung der Degradationsprozesse an. Leider ist es aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration der leitfähigen Gläser nicht möglich, die Zellvorgänge mit einfachen Transmissionsmessungen zu untersuchen. Hierzu sind spezielle Zellen notwendig, welche einerseits eine FTIR–Messung erlauben und andererseits die Abläufe innerhalb der Zelle möglichst unverändert lassen.

4.2.1 ATR–Zellen

R. Grünwald und H. Tributsch [17,70] beschrieben 1997 erstmals die Detektion eines Degradationsprodukts mit Hilfe von in situ FTIR–Untersuchungen an Farbstoffsolarzellen unter Anwendung der ATR–Technik (zur Beschreibung der ATR–Technik siehe Kapitel 3.2.4.3 auf Seite 37). Der dort verwendete Zellaufbau liefert jedoch Anhaltspunkte zur kritischen Betrachtung der Ergebnisse:

- der hohe Widerstand des ATR–Kristalls ließ nur Stromdichten im Bereich $5\text{--}10\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ zu
- um die Rate der Produktbildung nicht zu verringern wurde, zur Anpassung an die geringeren Stromdichten, eine Verringerung der Iodidkonzentration um denselben Faktor vorgenommen⁸
- ein zu großes Elektrolytvolumen erzeugte einen zusätzlichen Diffusionswiderstand
- die Verwendung eines Platindrahts als Gegenelektrode könnte zu Konzentrationsverschiebungen im Elektrolyten geführt haben
- eine gute Abdichtung gegen Umwelteinflüsse war nicht gewährleistet, da die Zelle nicht verklebt sondern nur zusammengedrückt wurde

⁸Die Produktbildung ist nach Gleichung 5.3 auf Seite 101 proportional zum Photostrom und umgekehrt proportional zur Iodidkonzentration.

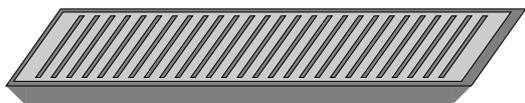


Abbildung 4.4: ATR-Kristall mit aufgedampftem Platingitter zur Erhöhung der Photostromdichte. Der ATR-Kristall ist ein trapezoidal geschliffener Siliziumeinkristall 50 x 20 x 2 mm

- als Lösungsmittel für den Elektrolyten wurde Propylencarbonat verwendet, was wie jetzt bekannt ist, ungeeignet ist, da es sich unter Abspaltung von CO_2 zersetzt

Zur Klärung dieser Fragen wurde deshalb der Zellaufbau der ATR-Zellen weiterentwickelt:

1. Als Elektrolyt wurde 0,5 mol/L LiI, 0,05 mol/L I_2 und 0,2 mol/L *tert.*-Butylpyridin in Acetonitril verwendet.
2. Die Gegenelektrode, bestehend aus dem in üblicher Weise platinierterm FTO-Glas, wurde durch Surlyn mit der Photoelektrode verklebt.
3. Die Stromdichten wurden durch ein zusätzliches Platingitter auf dem ATR-Kristall erhöht.

Da die Haftung von Platin auf Silizium nicht ausreichend ist, wurden zunächst 20 nm Chrom auf dem ATR-Kristall abgeschieden. Anschließend wurde im selben Arbeitsgang auf diese Chromschicht 50 nm Platin aufgedampft. Die Abscheidung erfolgt jeweils durch Elektronenstrahlverdampfung.

Die Zellpräparation der ATR-Zellen unterscheidet sich dann nur noch leicht von der „normalen“ Zellpräparation. Einziger Unterschied ist die Photoelektrode, bei der die TiO_2 -Schicht statt auf leitfähigem FTO-Glas, auf einem mit einem Platingitter versehenen ATR-Kristall (Abbildung 4.4) abgeschieden wird.

4.2.2 Transmissionsmeßzellen zur Elektrolytuntersuchung

Die Untersuchung des Elektrolyten kann durch den Einbau eines IR-transparenten Fensters aus Silizium in die Zelle realisiert werden ohne daß die Zellparameter beeinflußt werden.

Hierzu wird in die Photoelektrode und in die Gegenelektrode nach Abbildung 4.5 neben der aktiven Zellfläche mit einem Glasbohrer ein Loch gebohrt. Nach der Temperung der TiO_2 -Schicht auf der Photoelektrode wird dann mit Torr Seal eine 500 μm dicke, beidseitig polierte Siliziumscheibe eingeklebt. Bei der Gegenelektrode wird, in analoger Weise, die Siliziumscheibe nach der Platinabscheidung eingeklebt. Anschließend wird die Zelle wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben fertiggestellt.

Nach der Fertigstellung ist dann eine einfache FTIR-Untersuchung mit Hilfe von Transmissionsmessungen möglich. Durch die ständige Diffusion im Elektrolytssystem beim Betrieb der Zelle ist ein Konzentrationsausgleich gewährleistet.

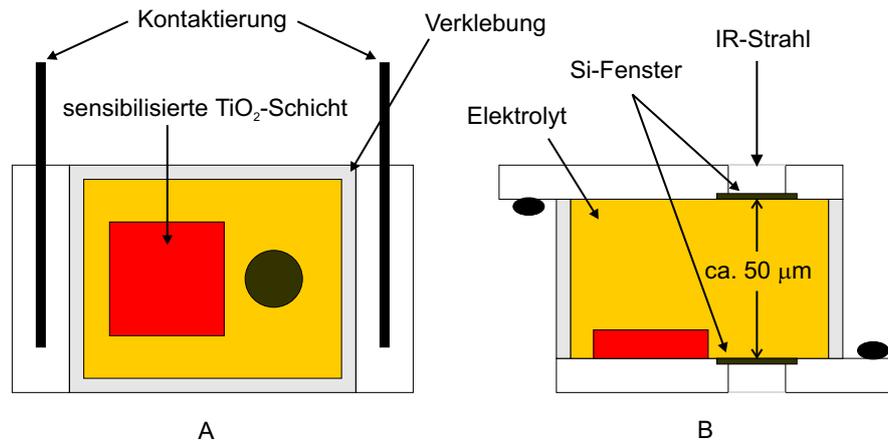


Abbildung 4.5: Aufbau der Meßzellen zur Elektrolytuntersuchung in Draufsicht (A) und Seitenansicht (B)

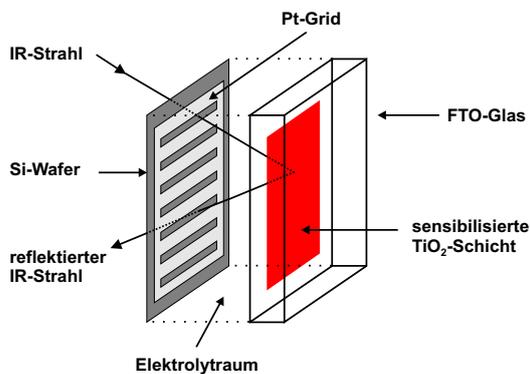


Abbildung 4.6: FTIR-Reflexionszelle bei der die Gegenelektrode durch einen IR-transparenten und mit einem Pt-Gitter versehenen Si-Wafer ersetzt ist. Der IR-Strahl kann durch die nicht Pt-beschichteten Bereiche in die Zelle eindringen, wird an der sensibilisierten TiO₂-Schicht reflektiert und tritt durch einen anderen unbeschichteten Bereich wieder aus der Zelle aus.

Die Zelle ermöglicht so einerseits die Beobachtung von Veränderungen des Elektrolytsystems selbst, gleichzeitig können aber auch Bruchstücke des degradierten Farbstoffes, bei einer vermuteten Abdiffusion ins Elektrolytsystem [17, 70] gefunden werden.

4.2.3 Reflexionsmeßzellen

Da sich im Verlaufe der Arbeit gezeigt hat, daß eine deutliche Erhöhung des Photostroms bei den ATR-Zellen nicht möglich war, wurde zur Untersuchung der Vorgänge an der sensibilisierten TiO₂-Schicht eine weitere Zelle entwickelt. Der große Vorteil dieser als Reflexionsmeßzelle bezeichneten Zelle ist eine unveränderte Photoelektrode, was einen uneingeschränkten Ladungstransport und damit Photostromdichten in normaler Höhe erlaubt. Möglich wird dies durch einen Transfer des IR-transparenten Siliziumfensters zur Gegenelektrode. Diese besteht dann aus einem 500 µm dicken Siliziumwafer, bei dem in analoger Weise zum ATR-Kristall (Abbildung 4.4) ein Platingitter aufgedampft wird. Der Aufbau ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

Die wesentlich verbesserte Photostromdichte gegenüber den ATR-Zellen (Faktor 100) läßt sich dadurch begründen, daß das Silizium jetzt keinerlei Transportfunktion mehr

für den Strom übernehmen muß und damit nicht als zusätzlicher Widerstand in die Zellparameter einfließt. Es dient lediglich noch als IR-transparenter Träger für die Platinschicht, welche hier ausschließlich für den Stromtransport verantwortlich ist. Sie kann aufgrund der hohen Mobilität der Ladungsträger im Elektrolyten leicht durch die die Ladung transportierenden Triiodidionen erreicht werden. Wählt man die Gitter-Parameter so, daß die Oberfläche des Platins ausreichend groß ist um die nötigen Stromaustauschichten zu gewährleisten, erhält man eine Zelle deren Parameter in keinsten Weise beeinträchtigt sind, die aber gleichzeitig in situ-FTIR-Messungen erlaubt.

Die Gegenelektrode wurde mit Hilfe einer Elektronenstrahl-Verdampfung hergestellt. Sie besteht aus einem 15 x 15 mm großen und 500 μm starken Siliziumwafer, der zur Verringerung von Streuverlusten auf beiden Seiten poliert ist. Es wurden zunächst zur Verbesserung der Haftung des Platins 20 nm Chrom abgeschieden. Im selben Arbeitsgang wurden auf diese Schicht dann 50 nm Platin abgeschieden. Vor der Verwendung der Elektroden wurden sie nochmals 15 Minuten auf 370 °C erhitzt, um aufgesammelte Adsorbate zu entfernen.

Wie schon bei den ATR-Zellen unterscheidet sich die Zellfertigung nicht von in Kapitel 4.1 beschriebenen Art und Weise. Es wird lediglich statt des platinbeschichteten FTO-Glases der Siliziumwafer verwendet. Um jedoch ein stärkeres IR-Signal zu erhalten muß der Weg des Strahl durch den Elektrolyten minimiert werden. Deshalb wurde hier statt der üblichen 60 μm Surlynfolie eine 30 μm starke Folie zur Verklebung der Zellen eingesetzt.

