

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die genaue Kenntnis der Vorgänge innerhalb einer Solarzelle ist unerlässlich, um eine gezielte Weiterentwicklung zu ermöglichen. In diesem Zusammenhang ist es von großer Bedeutung, Degradationsprozesse zu erkennen und deren Abläufe und Ursachen zu verstehen. Erst danach kann man gezielt nach Lösungen suchen, um diese Degradationen zu minimieren. Es galt daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit, die Frage nach auftretenden Degradationsphänomenen und deren Ausmaß zu klären, sowie die dabei ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Langzeituntersuchungen an *cis*-Ru(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylato acid)₂(NCS)₂-sensibilisierten Farbstoffsolarzellen auf Titandioxidbasis vorgenommen. Bei diesem Zelltyp handelt es sich um die mit Abstand am weitesten entwickelte und die höchsten Wirkungsgrade erzielende Farbstoffsolarzelle.

Insgesamt wurden 5 verschiedene Degradationsphänomene beobachtet:

1. Die *photoinduzierte Degradation*, also der Rückgang des Wirkungsgrades der Solarzelle als unmittelbare Folge der Belichtung.
2. Ein *sekundäres Degradationsphänomen*, welches als Begleiterscheinung bei der Untersuchung der photoinduzierten Degradation zu beobachten war, und belichtete und unbelichtete Zellbereiche gleichermaßen betraf.
3. Ein starker Rückgang des Photostroms und damit des Wirkungsgrades der Zelle bei einer *Lagerung im Dunkeln*.
4. Die *Degradation des Elektrolytsystems*, die durch dessen Entfärbung, bedingt durch das Verschwinden von I₂, zu erkennen ist.
5. Die mangelnde *Langzeitstabilität der Verklebung*, welche sich einerseits durch das Entweichen des Elektrolyten aus dem Zellinneren, andererseits aber auch durch das verstärkte Eindringen von Fremdstoffen in die Zelle bemerkbar macht.

Als Untersuchungsmethoden wurden das SMSC (Scanning Microscope for Semiconductor Characterization) und die FTIR-Spektroskopie herangezogen. Erstere bietet die Möglichkeit über ortsaufgelöste Photostrombilder das Ausmaß der *photoinduzierte Degradation*, der *sekundären Degradation* und der *Degradation bei Lagerung der Zellen im Dunkeln*, zu ermitteln. Die *Degradation des Elektrolytsystems* und die unzureichende *Langzeitstabilität der Verklebung* ist mit bloßem Auge zu erkennen. Eine Aussage über die innerhalb der Zelle ablaufenden Prozesse, ist mit dem SMSC jedoch nicht möglich. Um diese zu untersuchen, wurde, da sowohl Farbstoff als auch Elektrolyt über ein ausgeprägtes IR-Spektrum verfügen, die FTIR-Spektroskopie eingesetzt.

Insgesamt zeigten die Untersuchungen, daß die *photoinduzierte Degradation* deutliche variiert. Sie hängt stark von den Herstellungsbedingungen ab. So ergaben die ersten Messungen eine ausgeprägte Degradation von mehr als 30 % nach einer kontinuierlichen Belichtung von 9 Tagen mit einer Intensität von 100 mW/cm^2 . Dies entspricht näherungsweise einer Zeit von 1,5 Monaten unter realen Nutzungsbedingungen in Mitteleuropa. Auslöser hierfür waren hohe Temperaturen bei der Verklebung der beiden Elektroden. Eine veränderte Verklebungstechnik, welche geringere Temperaturen bei der Herstellung der Zellen erlaubte, brachte eine deutliche Verbesserung der Stabilität. Offensichtlich scheidet die Klebefolie bei höheren Temperaturen eine Substanz aus, welche die Stabilität der Zelle deutlich verschlechtert. Auch bei einer Verklebung bei tieferen Temperaturen wurden jedoch deutliche Degradationen festgestellt. Die stabilste Zelle aus eigener Herstellung zeigte nach einer Belichtungszeit von 28 Tagen, also etwa 4,6 Monate unter realen Nutzungsbedingungen, eine Degradation von 6,8 %. Neben den selbst hergestellten Zellen wurden auch Zellen von anderen Arbeitsgruppen untersucht. Diese zeigten ein analoges, wenn auch teilweise etwas stabileres Verhalten. Den geringsten Rückgang des Wirkungsgrades zeigte dabei eine Zelle der Firma IMRA Europe S.A. (Sophia Antipolis Cedex, Frankreich). Die *photoinduzierte Degradation* lag hier nach einer Belichtungszeit von 64 Tagen (10,6 Monate reale Nutzungsbedingungen) bei 8,1 %. Im weiteren Verlauf der Belichtung dieser Zelle zeigte sich nach 282 Tagen (3 Jahre 11 Monate reale Nutzung) ein Wert von 12,7 %. Während dieser Belichtungsperiode ist jedoch eine Degradation des Elektrolytssystem aufgetreten. Bei einem intakten Elektrolytssystem wäre die Degradation größer gewesen. Es läßt sich abschätzen, daß dieser Wert frühestens nach einer Zeit von 175 Tagen bzw. 2 Jahren und 5 Monaten realer Nutzung erreicht werden konnte.

Die *photoinduzierte Degradation* ist kein linearer Prozeß. Vielmehr zeigt sich anfangs eine sehr schnelle Degradation, welche sich dann deutlich abschwächt. Das exponentielle Verhalten einer Reaktion erster oder zweiter Ordnung konnte dieses Verhalten jedoch nicht ausreichend beschreiben, was verdeutlicht, daß es sich um einen komplexen Reaktionsmechanismus handelt. Es ist in diesem Zusammenhang denkbar, daß es zu einer Sättigung kommt, wenn man sich vorstellt, daß ein bereits nach der Zellherstellung vorhandenes Edukt bei einer chemischen Reaktion verbraucht wird, und damit eine weitere Degradation auf diesem Reaktionsweg nicht mehr möglich ist. Dies konnte jedoch nicht verfolgt werden, da keine der Zellen eine derart lange Untersuchung erlaubte.

Um die Frage zu klären, was der Auslöser für die uneinheitliche Degradation ist, wurden verschiedene Parameter, wie die Präparation der TiO_2 -Schicht, der Wassergehalt im Elektrolyten und andere Herstellungsbedingungen variiert. Keiner dieser Parameter war jedoch für die mehr oder weniger starke Degradation verantwortlich, was wiederum auf ein kompliziertes und sehr sensibel reagierendes System schließen läßt. Dies wurde durch Experimente verifiziert, bei denen an zwei verschiedenen Stellen derselben Zelle, die *photoinduzierte Degradation* bestimmt wurde. Es zeigten sich mitunter deutliche Unterschiede bis zu 22,9 %. Auch Langzeitbelichtungen, bei denen die gesamte Zellfläche einer Belichtung unterzogen wurde, bestätigten dieses Ergebnis einer inhomogenen *photoinduzierten Degradation*. Hier waren die Unterschiede mit bis zu 32 % noch deutlicher. Daraus läßt sich die wichtige Erkenntnis gewinnen, daß die Beschaffenheit der TiO_2 -Schicht eine entscheidende Rolle im Prozeß der *photoinduzierten Degradation*

spielt. Lokal variierende Oberflächenzustände könnten hier von entscheidender Bedeutung sein.

Grünwald und Tributsch [17, 70] vermuteten, aufgrund der von ihnen durchgeführten FTIR–Untersuchungen, bei Belichtung einen Zerfall des Farbstoffmoleküls unter Abspaltung eines bpca–Liganden, welcher in das Elektrolytsystem abdiffundiert. Um festzustellen, ob dies auch in diesem Fall zu beobachten ist, wurden FTIR–Messungen am Elektrolyten durchgeführt. Dafür wurde eine Transmissionszelle entwickelt, die es ermöglichte Veränderungen am Elektrolytsystem zu beobachten, ohne daß dadurch die Zellfunktion beeinträchtigt wurde. Es konnten keine Bruchstücke des Farbstoffes im Elektrolyten nachgewiesen werden. Dies bedeutet entweder, daß die Reaktion nur in dem von *Grünwald und Tributsch* verwendeten Zellaufbau (sie verwendeten u. a. ein anderes Elektrolytsystem) auftritt, oder daß die Degradationsprodukte an der TiO₂–Oberfläche adsorbiert bleiben.

Eine wichtige Beobachtung bezüglich der *photoinduzierten Degradation* wurde bei Zellen gemacht, bei denen während der Belichtung der Stromfluß unterbrochen war. Wenn kein Strom fließt hat dies zur Folge, daß der Farbstoff nach der Anregung durch die Absorption des Photons, kein Elektron injizieren kann. Er muß also bis zur Relaxation im angeregten Zustand verbleiben, was bedeutet, daß der Farbstoff den oxidierten Zustand nicht durchläuft. Für diesen Fall war keinerlei *photoinduzierte Degradation* festzustellen. Dies zeigt eindeutig, daß der oxidierte Zustand des Farbstoffes das kritische Stadium ist, und die Degradation nur von diesem aus vonstatten geht.

Bei der Untersuchung der *photoinduzierten Degradation* zeigte sich ein *sekundäres Degradationsphänomen*, welches sich auf belichtete und unbelichtete Zellbereiche gleichermaßen auswirkte; es war ein Absinken des Photostroms über die gesamte Zellfläche zu beobachten. Die Ausprägung war bei den verschiedenen Zellen sehr unterschiedlich. Während es mit über 43 % bei einer Belichtungszeit von 28 Tagen seinen maximalen Wert erreichte, war in einem anderen Fall auch nach 282 Tagen keine *sekundäre Degradation* erkennbar. Erklären läßt sich das Phänomen entweder durch einen Rückgang der Injektion oder durch erhöhte Rekombinationsverluste, über den gesamten Zellbereich hinweg. Der Rückgang der Injektion hat dabei vermutlich seine Ursache in einem teilweisen Absinken des Injektionsniveaus der Farbstoffmoleküle unter die Bandkante des TiO₂. Diese Moleküle sind dann nicht mehr in der Lage ein Elektron zu injizieren. Die Ursache für erhöhte Rekombinationsverluste könnte in der Ausbildung von Oberflächenzuständen innerhalb der Bandlücke des TiO₂ liegen. Von solchen Zuständen aus könnte dann eine Rückübertragung des Elektrons, sowohl auf den Farbstoff, als auch auf das Elektrolytsystem erfolgen, ohne daß das Elektron den äußeren Stromkreis durchläuft. FTIR–Untersuchungen haben gezeigt, daß die Konzentration von Li⁺ im Elektrolyten sukzessive geringer wird. Es wird an der TiO₂–Schicht adsorbiert bzw. diffundiert in die Schicht ein. Dies steht möglicherweise in direktem Zusammenhang mit der Ausbildung der Oberflächenzustände. Da die *sekundäre Degradation* nicht bei allen Zellen zu beobachten war, kann dies aber nicht die alleinige Ursache sein.

Überraschenderweise zeigten die Zellen auch eine *Degradation bei einer Lagerung im Dunkeln* bei offenem Stromkreis. Auch das Ausmaß war mit einem Rückgang des Photostroms von bis zu 66 % innerhalb von 2,5 Monaten erstaunlich hoch. Das Auftreten dieser Degradation wurde nicht näher untersucht. Ein Zusammenhang mit den Vorgängen bei

der *sekundären Degradation*, also der Ausbildung von Oberflächenzuständen bzw. das Absinken des Injektionsniveaus des Farbstoffes, ist jedoch wahrscheinlich. Auch dort war keine Lichteinwirkung notwendig, um diese Art der Degradation auszulösen.

Der vierte Degradationsprozeß, die *Degradation des Elektrolytsystems*, ist mit dessen stetig voranschreitenden Entfärbung, von einer ursprünglich tiefgelben Färbung bis hin zur Farblosigkeit, verbunden. Diese Entfärbung wird durch den sukzessiven Verlust von Iod verursacht. Auch hier war kein einheitliches Verhalten zu beobachten. Während manche Zellen sich binnen weniger Tage entfärbt hatten, zeigten andere auch nach 52 Tagen Belichtung, keine Anzeichen einer Entfärbung. Es war zu beobachten, daß höhere Temperaturen während der Belichtung den Prozeß beschleunigen. FTIR–Untersuchungen haben gezeigt, daß innerhalb der Zelle, solange die Entfärbung nicht vollständig ist, Wasser verbraucht wird. Das Iod wird also aller Wahrscheinlichkeit nach in einer chemischen Reaktion verbraucht. Die Messungen haben weiter gezeigt, daß Wasser, durch die intakte Verklebung, in die Zelle gelangen kann. Auch ein Eindringen von O_2 ist nach Herstellerangaben möglich. Es liegt also nahe anzunehmen, daß das Iod, unter Einwirkung von H_2O und O_2 , zu Iodid und Iodat disproportioniert. Iodat konnte aber bei in situ–FTIR–Messungen nicht im Elektrolyten nachgewiesen werden. Da auch keine anderen Degradationsprodukte im Elektrolyten gefunden werden konnten, muß man auch hier davon ausgehen, daß sie an der TiO_2 –Oberfläche adsorbiert bleiben, oder Produkte entstehen, die keine deutlichen Absorptionsbanden im MIR–Bereich aufweisen.

Als letztes ist noch die *Langzeitstabilität der Verklebung* als kritischer Parameter zu nennen. So erwies sich beispielsweise die Verklebung der Zellen mit Surlyn nicht nur hinsichtlich der bereits angesprochenen Ausdünstung flüchtiger Stoffe bei der Verklebung, sondern auch bezüglich der Haltbarkeit als problematisch. Es zeigte sich nach längerer Belichtungszeit immer wieder eine Bildung von Luftblasen innerhalb der Zellen. Dies bedeutet, daß offensichtlich Teile des Elektrolyten aus dem Zellinneren entweichen konnten, was nur bei einer nicht mehr vollständig intakten Verklebung möglich ist. Eine zusätzliche Verklebung, beispielsweise mit dem Epoxykleber Torr Seal, kann hier nur bedingt Abhilfe schaffen. Es wird dann zwar verhindert, daß der Elektrolyt ganz aus der Zelle entweicht, es kann jedoch nicht verhindert werden, daß die Surlyn–Klebefolie vom Elektrolyten unterwandert wird. Auch hier kam es dann zu einer, wenn auch wesentlich weniger ausgeprägten, Blasenbildung innerhalb der Zelle. Gleichzeitig führt dies zu einer wesentlich größeren Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Verklebung, was wiederum eine negative Auswirkung auf die Langzeitstabilität der Zelle befürchten läßt.

Insgesamt gesehen haben die Untersuchungen gezeigt, daß beim gegenwärtigen technologischen Stand, ein Betrieb der Zellen für 20 Jahre nicht möglich ist. Dies wäre aber notwendig, um eine wirtschaftliche Alternative zu den Siliziumsolarzellen darzustellen. Betrachtet man die einzelnen Degradationsphänomene, so erscheint es aber nicht unmöglich, dies zu erreichen. So z.B. die Tatsache, daß bei Belichtung ohne Stromfluß auch nach 151 Tagen keinerlei *photoinduzierte Degradation* zu beobachten war. Dies läßt hoffen, daß es möglich ist, den Farbstoff so zu modellieren, daß er eine ähnliche Stabilität auch mit Stromfluß erreicht. Die *sekundäre Degradation* und die *Entfärbung des Elektrolytsystems* traten nicht immer in Erscheinung, was zeigt, daß hier nur die entscheidenden Parameter gefunden werden müssen, um das Zellverhalten kontrollieren zu können. Die *Degradation bei Lagerung im Dunkeln* ist zwar eine interessante Beob-

achtung, letztendlich ist sie aber nicht von entscheidender Bedeutung, da dies nicht die eigentliche Bestimmung der Zellen ist. Hier muß man jedoch noch herausfinden, wie es sich verhält, wenn man bei der Belichtung einen Tag/Nacht-Rhythmus einhält. Die *Langzeitstabilität der Verklebung* ist ein technologisches Problem. Es sollte möglich sein, eine Lösung für die dauerhafte Versiegelung zu finden.

Von entscheidender Bedeutung für die Weiterentwicklung des Zelltyps ist es nun, die ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge zu erforschen. Da im Elektrolytssystem keine Degradationsprodukte detektiert werden konnten, muß der nächste Schritt sein, in situ-FTIR-Messungen direkt an der TiO₂-Photoelektrode vorzunehmen. Eine dafür notwendige spezielle in situ-FTIR-Reflexionsmeßzelle, bei der die FTO-Gegenelektrode durch einen dünnen Silizium-Wafer ersetzt wurde, ist im Rahmen dieser Arbeit bereits entwickelt worden. Auch die Funktion einer solchen Zelle konnte bereits nachgewiesen werden. Problematisch ist nur noch eine ausreichende Haltbarkeit, um Langzeitbelichtungen vornehmen zu können. Ist dieses Problem gelöst, lassen sich mit dieser Zelle alle Vorgänge an der Photoelektrode, in situ und auch während der Belichtung, beobachten. Dann können weitere wichtige Fragen nach den Abläufen bei den beobachteten Degradationen geklärt werden. Die würde dann erlauben, gezielt Veränderungen an der Farbstoffsolarzelle vorzunehmen, um so die Stabilität zu optimieren.

