

10 Injektionsolarzellen

10.1 Einleitung

Injektionsolarzellen nutzen als Absorberschichten farbstoffsensibilisierter Halbleiterpartikel, bei denen unter Belichtung Elektronen von den Farbstoffmolekülen in das Leitungsband des n-Halbleiters injiziert werden.

Das Grundprinzip der Sensibilisierung ist schon länger bekannt [174–178]. Die Anwendung in Form von photoelektrochemischen Solarzellen wurde erstmals 1968 vorgeschlagen, wobei ein System auf der Basis von ZnO mit Eosin-Sensibilisator vorgestellt wurde [174]. Größere Verbreitung erlangte es aber erst mit jüngeren Veröffentlichungen [179–181], die mit der Einführung von Zellen mit stabileren und effizienteren Farbstoffen auf der Basis von Rutheniumkomplexen und dem Übergang zu nicht-wässrigen Elektrolyten verbunden sind.

Wegen seiner einfachen und kostengünstigen Herstellbarkeit bei maximalen Wirkungsgraden um 10% [182–184], in größeren Serien um 5% [185], rief dieser Zelltyp in den letzten 12 Jahren großes Interesse hervor. Auch Versuche zur großtechnischen Umsetzung wurden durchgeführt [185], einer breiten Anwendung dieser Solarzellen stand aber bislang ihre geringe Langzeitstabilität im Wege.

Neben Problemen wie Verlust oder Bleichen des Elektrolyten (chemischer Iodverlust), die mit besseren Dichtungen, Gel- oder Festelektrolyten [186–188] in den Griff bekommen werden könnten, ist dies auch die lichtinduzierte Degradation des Sensibilisator-Halbleitersystems, die eine Anwendung über lange Zeiträume erschweren [1, 2].

Es wurden verschiedene Halbleitermaterialien [175] untersucht. Als geeignet erwiesen sich Zinkoxid [174, 176, 189–193] und insbesondere die Anatas-Modifikation des Titandioxids [179–181]. Titandioxid rückte schon seit 1972 wegen seiner chemischen Stabilität und der Möglichkeit zur Energiegewinnung unter UV-Belichtung Wasser zu spalten [194] in das wissenschaftliche Interesse und wird seit kurzem auch zum photochemischen Abbau von organischen Molekülen eingesetzt [44, 195–197]. Auch organische Photosynthesen wurden an TiO_2 und platinierter TiO_2 beschrieben [36, 198].

Titandioxid-Halbleiterschichten können auf verschiedene Weise präpariert werden. So können TiO_2 -Schichten aus einem Gel auf Glas abgeschieden werden [199], wobei sie Monolagen von TiO_2 -Nanokristalliten bilden, durch reaktives Magnetron-Sputtern eines Ti-Targets mit einem O_2/Ar -Gemisch [200], durch Erwärmen eines Titanblechs auf 600°C in Luft für 40 min [44, 201], mit der CVD-Technik (chemical vapor deposition), durch Zersetzung von Tetraisopropyltitanat an ITO-Glas [202, 203]

oder durch anodische Oxidation von Titanblech [44, 204] in Schwefelsäure bei hohen Spannungen.

Am gebräuchlichsten ist das Aufbringen einer aus TiO_2 -Pulver (meist Degussa P-25), Wasser und Zusätzen wie dem Koagulationshemmer Acetylaceton und Dergentien gemischten Paste auf leitfähiges ITO-Glas durch Siebdruck [205] oder das Verstreichen mit einem Glasstab oder einer Klinge [181, 206] („doctor blade“-Technik). Die Schichten werden anschließend bei 450°C an der Luft für 30 min gesintert.

Als Sensibilisatoren eignen sich Farbstoffe, die eine möglichst hohe Absorption über einen weiten Bereich des Sonnenspektrums zeigen, und bei denen das Energieniveau ihres angeregten Zustandes die Injektion in das Leitungsband des Halbleiters ermöglicht. Prinzipiell kann eine Vielzahl verschiedener Farbstoffe [174, 190, 191] eingesetzt werden, selbst Naturfarbstoffe wie Chlorophyll oder Beerensäfte [167, 174, 207] konnten erfolgreich zur Herstellung von Injektionszellen verwendet werden.

Ein großes Problem ist dabei die Stabilität der Zellen, die über einen längeren Zeitraum einen möglichst hohen Wirkungsgrad aufweisen sollen. Da die meisten Farbstoffe zu einem geringen Wirkungsgrad führten und sich unter Belichtung in der Zelle meist schnell zersetzten, werden heute fast ausschließlich metall-organische Sensibilisatoren verwendet, bei denen der Ladungstransfer über ein Ruthenium-Zentralatom abläuft [184]. Die dafür genutzten inneren d-Elektronen bewirken eine besondere Stabilität des Farbstoffes, da auch bei der Abgabe des Elektrons, wenn der Farbstoff kurzfristig positiv geladen ist, keine Bindungen zu den Liganden gelöst werden.

Der gebräuchlichste Farbstoff aus dieser Gruppe ist *cis*-Bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridyl)bis-(isothiocyanato)ruthenium(II), siehe Abb.10.1, für den sich die Bezeichnungen Ru535 oder N3 eingebürgert haben [181, 182, 208]. Bei allen hier beschriebenen farbstoffsensibilisierten Zellen wurde Ru535 verwendet, das von Solaronix¹ bezogen wurde.

Wichtig ist auch eine möglichst stabile chemische Bindung des Farbstoffs an die Halbleiteroberfläche, damit auch durch die räumliche Nähe immer sichergestellt ist, daß ein Elektron schnell aus dem angeregten Zustand in das Halbleiterleitungsband injiziert werden kann. So ist Ru535 über im Schnitt zwei Esterbindungen [179] oder eine zweizählige Chelatbindung [209] fest an die TiO_2 -Oberfläche gebunden. Nach [210] treten Ester- und Chelatbindungen nebeneinander auf, wobei die Effizienz der Zellen bei vorherrschender Esterbindung höher ist. Ungebundenes gelöstes Ru535 ist dagegen unter Belichtung weit weniger stabil.

Bei einem engen Verwandten des Ru535, bei dem lediglich die Isothiocyanato- durch Aquo-Liganden ausgetauscht sind, dauert der Ladungstransfer zum TiO_2 weniger als 10 ps [211].

Seit kurzem wird ein neuer, dem Ru535 ähnlicher Sensibilisator zunehmend eingesetzt, der als „black dye“ bezeichnet wird, und wegen seiner Absorption in einem weiteren Bereich des sichtbaren Spektrums eine höhere Effizienz der mit ihm sensibilisierten Injektionszellen verspricht [212, 213].

Auch Sensibilisatoren mit einem dem Ru535 und seinen Verwandten sehr ähnli-

¹Ru535; Solaronix SA, Aubonne, Schweiz.

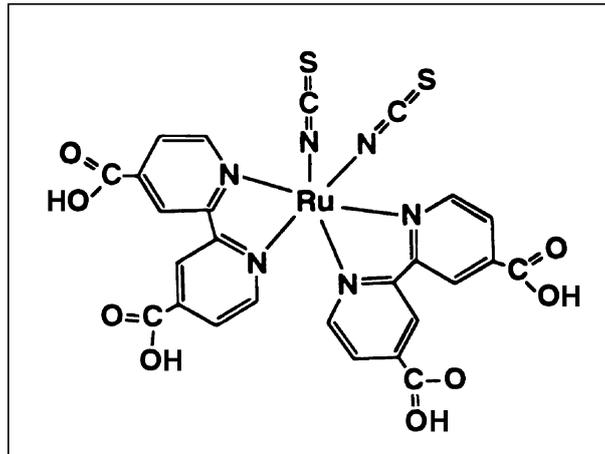


Abb. 10.1: Strukturformel des Sensibilisators Ru535 (*cis*-Bis(4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridyl)-bis(isothiocyanato)ruthenium(II)).

chem Aufbau, bei denen aber das Ruthenium-Zentralatom durch ein Osmiumatom ersetzt wurde, etwa bei *cis*-Bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridyl)dicyano-osmium(II) [214], können in Injektionszellen mit TiO_2 zu hohen Quantenausbeuten führen.

Die hier beschriebenen Zellen wurden von zwei Institutionen zur Verfügung gestellt, mit denen ein Kooperationsabkommen mit dem HMI besteht, das die Nennung ihres Herstellers ausschließt. Sie wurden analog zu den in [2] beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Masken- und Graukeilbelichtungen wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit von Bernd Macht [2] durchgeführt.

10.2 Aufbau und Funktionsweise

Farbstoffsensibilisierte Injektionszellen nutzen Halbleitermaterialien, wie TiO_2 oder ZnO , die aufgrund ihrer großen Bandlücke nicht direkt durch das eingestrahlte Sonnenlicht zur Ladungsträgergeneration und -trennung verwendet werden können. In der Regel wird eine mikroporöse Schicht nanokristalliner Halbleiterpartikel auf eine elektrisch leitende Glasoberfläche aufgebracht. Als leitende Beschichtung des Glassubstrats eignet sich z.B. fluordotiertes Zinnoxid (FTO).

Das Licht wird in diesen Zellen von Farbstoffen absorbiert, die aus einem angeregten Zustand heraus ein Elektron in das Leitungsband des Halbleiters injizieren können. Die Sensibilisatoren werden durch Eintauchen der TiO_2 -Schichten in eine farbstoffhaltige Lösung an die Halbleiterpartikel angelagert. Wird die Schicht etwa 80°C warm in die Farbstofflösung getaucht, führt dies bei Ru535 zur festen Bindung an den TiO_2 -Träger über Esterbindungen [179, 210] oder zweizählige Chelatbindung [209], was den Elektronentransfer und die Stabilität des Farbstoffs wesentlich verbessert.