

5 Präparative Methoden

5.1 Herstellung und Charakterisierung von TiO_2

Die Eigenschaften des Substrats sind für das Funktionieren der Injektionssolarzelle von großer Bedeutung. Deswegen wurde mit verschiedenen Methoden die Herstellung der porösen TiO_2 Matrix getestet und mit kommerziell erhältlichen Substraten verglichen. In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten, die den Einfluss der Struktur und der optischen und elektrischen Eigenschaften der TiO_2 -Schicht untersucht haben.^{219,220,221,222,223,224,225,226,227,228,229}

Während dieser Arbeit wurden zahlreiche Methoden für die Herstellung von Metalloxiden untersucht. Die Herstellungsmethoden für die nicht weiter charakterisierten Schichten finden sich im Anhang.

Zur Herstellung von Farbstoffsolarzellen wird gewöhnlich P25 TiO_2 von Degussa verwendet. Das Material wird durch Hydrolyse von $TiCl_4$ in einer heißen Flamme produziert und ergibt ein Produkt mit einer Oberfläche von $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem Verhältnis von Anatas zu Rutil von 4:1.

Zur Herstellung kostengünstiger Farbstoffsolarzellen wäre die Verwendung von flexiblen, organischen Substraten hilfreich, in diesem Fall könnte das sog. Roll to roll Verfahren angewendet werden. Aufgrund der geringen Temperaturstabilität wäre das Vermeiden der üblichen Temperung der Schichten bei 450 °C wünschenswert. Solche Niedertemperaturabscheidungen wurden in jüngster Zeit in Japan entwickelt.²³⁰ Außerdem könnten mit Hilfe solcher Abscheidungen energieintensive Produktionsschritte vermieden werden.

5.1.a Entwicklung der kompakten TiO_2 -Schicht

Wie schon in Kapitel 5.1 erwähnt, ist eine kompakte TiO_2 -Schicht bei Injektionssolarzellen mit festem Elektrolyten wichtig, um Rekombination zwischen der leitenden FTO-Schicht an der Frontelektrode und dem Festkörperelektrolyten zu unterbinden. In der vorliegenden Arbeit wurden kompakte Schichten mit verschiedenen Verfahren hergestellt und untersucht. Die im Institut produzierten

Schichten wurden aus 0.6 ml Titanisopropylat in 30 ml Petrolether hergestellt.²³¹ Um eine bessere Benetzung des Substrats zu erreichen, wurden 0.1 ml Triton X dazugegeben. Die Glassubstrate wurden in die Lösung getaucht und an Luft getrocknet. Dieser Vorgang wurde 3-mal wiederholt und die Schicht anschließend bei 450 °C 1 h getempert. Die fertigen Schichten zeigten zunächst eine ausgeprägte Rissbildung, wie in Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 zu sehen ist:

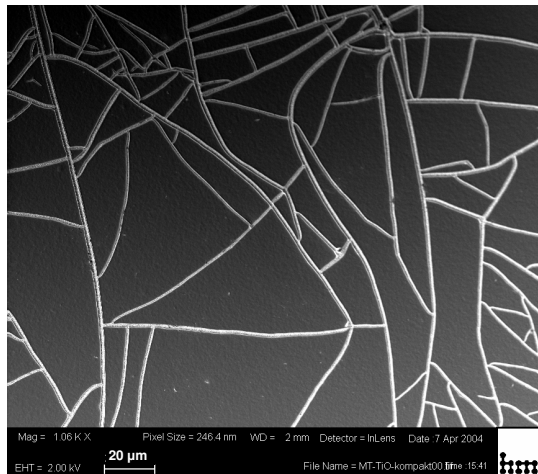


Abbildung 5.1: SEM Aufnahme: Kompakte TiO₂-Schicht auf FTO Substrat

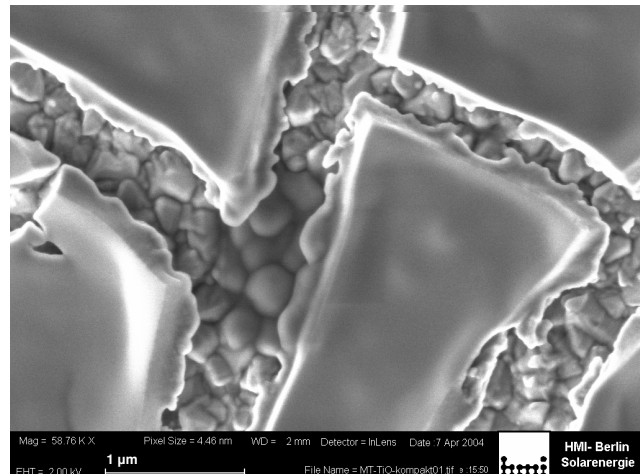


Abbildung 5.2: SEM Aufnahme: Kompakte TiO₂-Schicht auf FTO Substrat, Vergrößerung

In der Abbildung 5.2 ist unter der kompakten TiO₂-Schicht das darunter liegende FTO zu sehen. Um das Problem der Rissbildung zu lösen, wurden die neuen Beschichtungen mit einer verdünnten Titanisopropylat Lösung (0.1 M) und mehrmaligem Auftragen hergestellt. Die Rissbildung konnte deutlich reduziert werden (Abbildung 5.3):

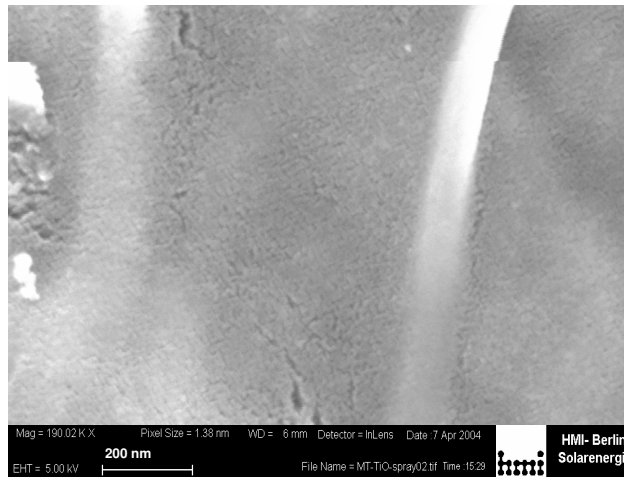


Abbildung 5.3: SEM Aufnahme: Verbesserte, kompakte TiO_2 Schicht

Im Folgenden werden kurz die unterschiedlichen Herstellungsmethoden für die porösen Schichten vorgestellt.

5.1.b Entwicklung poröser TiO_2 -Schichten

Im Rahmen dieser Arbeit sollten poröse TiO_2 -Schichten mit diversen nasschemischen Verfahren sensibilisiert werden. Da diese Abscheidungen oft am Siedepunkt des Lösungsmittels stattfinden, sind die TiO_2 -Schichten starken mechanischen Belastungen ausgesetzt. Die gewöhnlichen P25-Schichten haben sich als nicht stabil genug erwiesen. Aus diesem Grund wurde nach geeigneten Herstellungsverfahren gesucht, die poröse und trotzdem sehr stabile TiO_2 -Schichten liefern. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden vorgestellt.

5.1.b.1 Herstellung der TiO_2 -Schichten aus TiOSO_4

Bei diesem Herstellungsverfahren²³² werden 440 mg einer 15% TiOSO_4 Lösung in 40 ml H_2O (dest.) gelöst. 4.0 g Harnstoff werden zugegeben. Die so entstandene Lösung wird auf 60°C erhitzt. Die Glassubstrate werden in die 60°C heiße Lösung hineingestellt und bei 60°C 1 - 7 Tage gehalten. Es entsteht eine weiße Schicht. Diese ist von kompakter Natur, haftet jedoch nicht besonders gut am Substrat, ist damit also

eher ungeeignet. In der Abbildung 5.4 ist eine SEM Aufnahme dieser Schicht zu sehen. Die Oberfläche ist durch viele Risse stark zerklüftet.

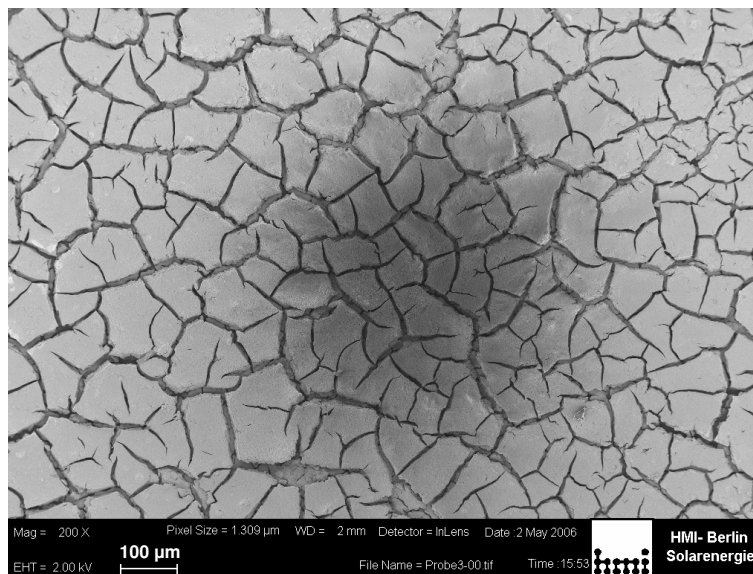


Abbildung 5.4: SEM-Aufnahme TiO_2 aus TiOSO_4

In der Vergrößerung (Abbildung 5.5) ist zu erkennen, dass die einzelnen Schollen aus kleinen, ca. 20 nm großen Körnern bestehen. Diese Größe entspricht etwa der Größe der TiO_2 Partikel in der Farbstoffsolarzelle und wäre damit durchaus erstrebenswert. Da die mechanische Stabilität der Schicht nicht gegeben ist, muss dieses Verfahren jedoch trotzdem ausgeschlossen werden.

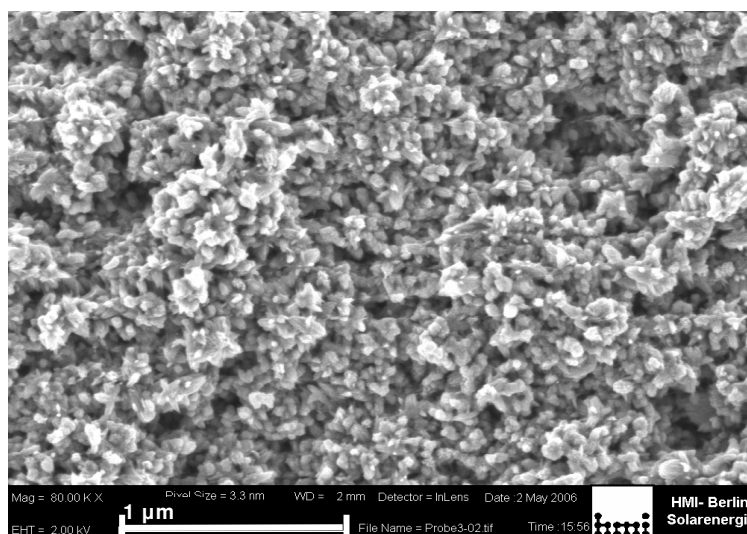


Abbildung 5.5: SEM-Aufnahme Vergrößerung einer TiO_2 -Schicht aus TiOSO_4

Die Messung des XRD Spektrums hat bei diesen Proben Folgendes ergeben:

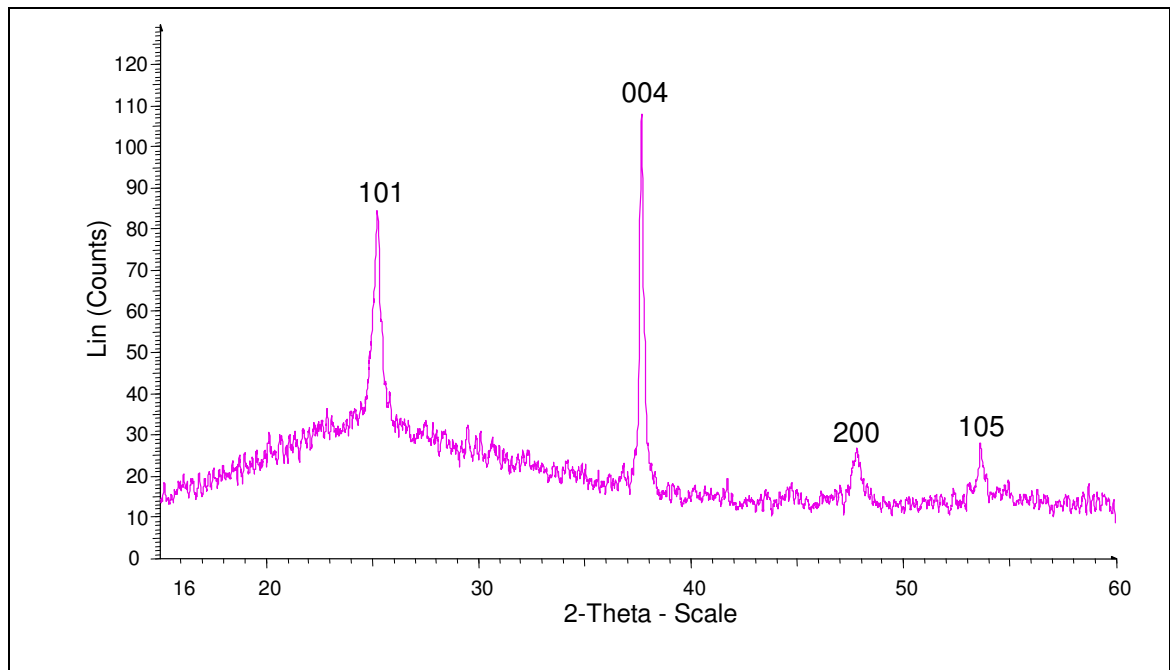


Abbildung 5.6: XRD Spektrum von TiO_2 aus TiOSO_4

Es sind die 101, 004, 200 und 105 Signale der TiO_2 Modifikation Anatas zu sehen. Trotz der niedrigen Abscheidetemperatur ist die Probe kristallin.

5.1.b.2 Sol-Gel Methode

Eine weitere Methode zur Herstellung der TiO_2 -Schichten ist die sog. Sol-Gel Methode,^{233,234,235,236} mit deren Hilfe auch die für diese Arbeit kommerziell erworbenen Schichten hergestellt wurden. Allgemein wird eine Lösung aus Titan(IV)isopropoxid mit Eisessig bzw. mit Salpetersäure gemischt und danach für 12 h im Autoklaven erhitzt. Dabei entstehen 10 – 15 nm große TiO_2 Nanopartikel.²³⁷ Diese werden mit dem Abstandshalter Polyethylenglycol gemischt, und danach auf das Substrat^a mit Hilfe von

^a (In unserem Fall mit FTO (Fluor dotiertes Zinnoxid) beschichtetes Glas)

Spin Coating bzw. von Dip Coating aufgetragen, und bei 450 °C getempert (Abbildung 5.7).

In der vorliegenden Arbeit wurde die Sol-Gel-Methode abgewandelt eingesetzt. Titan-tetraisopropylat in Propanol wurde unter kontrollierter Luftfeuchtigkeit mittels Dip-Coating auf die Substrate aufgetragen. Durch die Kontrolle der Luftfeuchtigkeit sowie der Coating-Geschwindigkeit können poröse bzw. kompakte TiO₂-Schichten hergestellt werden. Die hergestellten Proben erhielten gewöhnlich eine kompakte und darauf eine poröse Schicht. Die Schichten wurden danach bei 450 °C getempert (Abbildung 5.7).

Die kompakte Schicht an der Frontelektrode wird meistens bei den Farbstoffsolarzellen eingesetzt, die mit festem Elektrolyten arbeiten.²³⁸ Bei diesen Solarzellen ist nämlich die Gefahr der Rekombination zwischen den Elektronen aus dem Frontkontakt und den Löchern im Elektrolyten am höchsten.^a

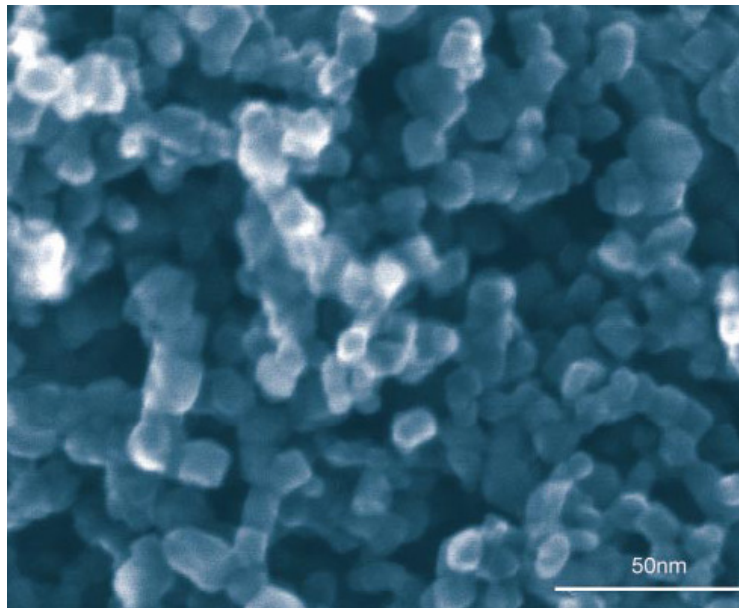


Abbildung 5.7: SEM Aufnahme: TiO₂ Partikel hergestellt mit Sol-Gel

In Abbildung 5.8 ist der Querschnitt zweier aufeinander geklebten Schichten zu sehen. Es ist deutlich die poröse Struktur der Schicht mit einzelnen Partikeln zu erkennen, die

^a Die TiO₂ Substrate wurden bei der Firma SG Lux gekauft: fon 49 (0)30-53 01-52 11 Ostendstr.25, 12459 Berlin

ca. 50 nm - 100 nm groß sind. Außerdem wird der Aufbau der Schicht sichtbar mit Glas, FTO, kompakter TiO_2 -Schicht und poröser TiO_2 -Schicht.

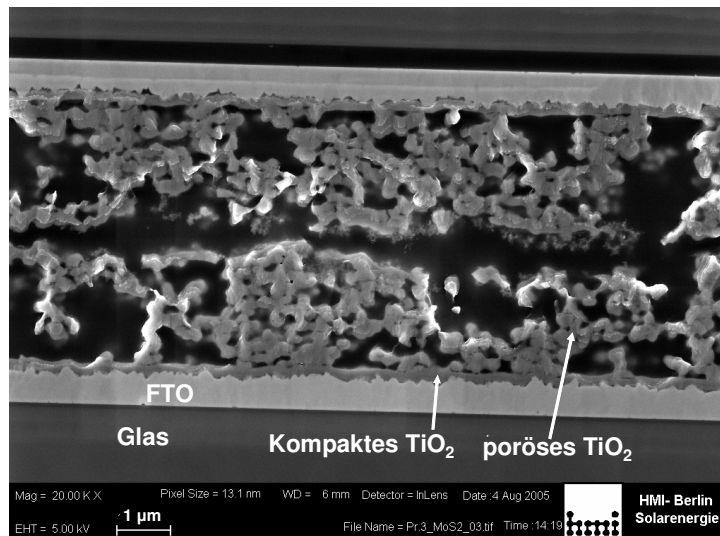


Abbildung 5.8: SEM Aufnahme: Querschnitt durch Sol-Gel TiO_2

Die Dicke der Schicht betrug 4 – 5 μm (Abbildung 5.15).

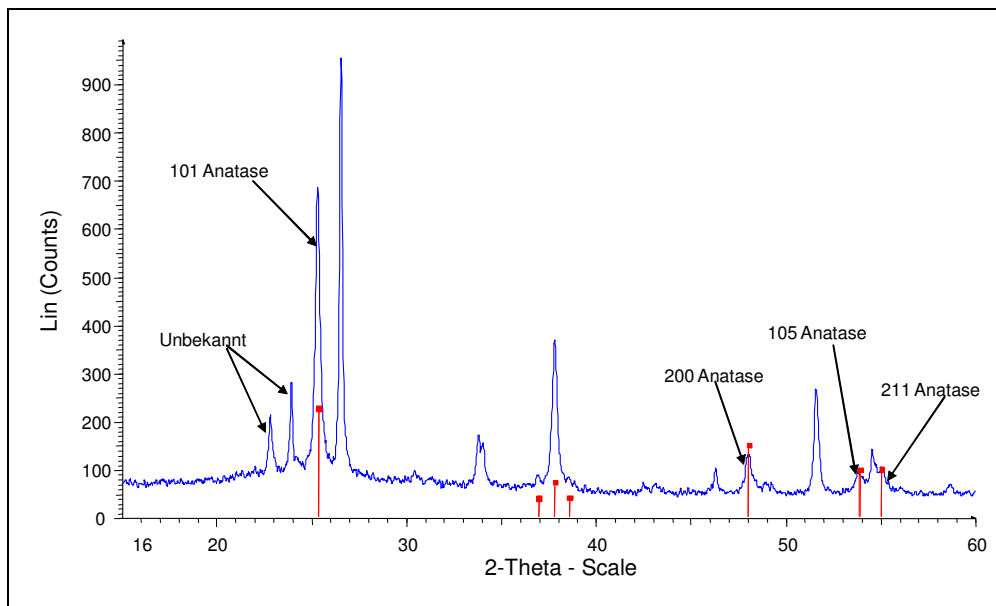


Abbildung 5.9: XRD Spektrum von der SG Lux TiO_2 -Schicht

In Abbildung 5.9 ist das Röntgenspektrum einer SG-Lux TiO_2 -Schicht zu sehen. Im Vergleich zu reinen FTO-Schicht (Abbildung 5.10) sind zusätzliche Beugungssignale bei 23°, 24°, 25° (101 Reflex von Anatas), 48° (200 Reflex von Anatas), 53° (105 Reflex von Anatas) und 55° (211 Reflex von Anatas) zu sehen. Der Ursprung der

Beugungsreflexe bei 23° und 24° konnte nicht geklärt werden, sie gehören jedoch nicht zu den anderen Formen von TiO₂ (Rutil oder Brookit). Die restlichen Beugungsreflexe gehören zu FTO.

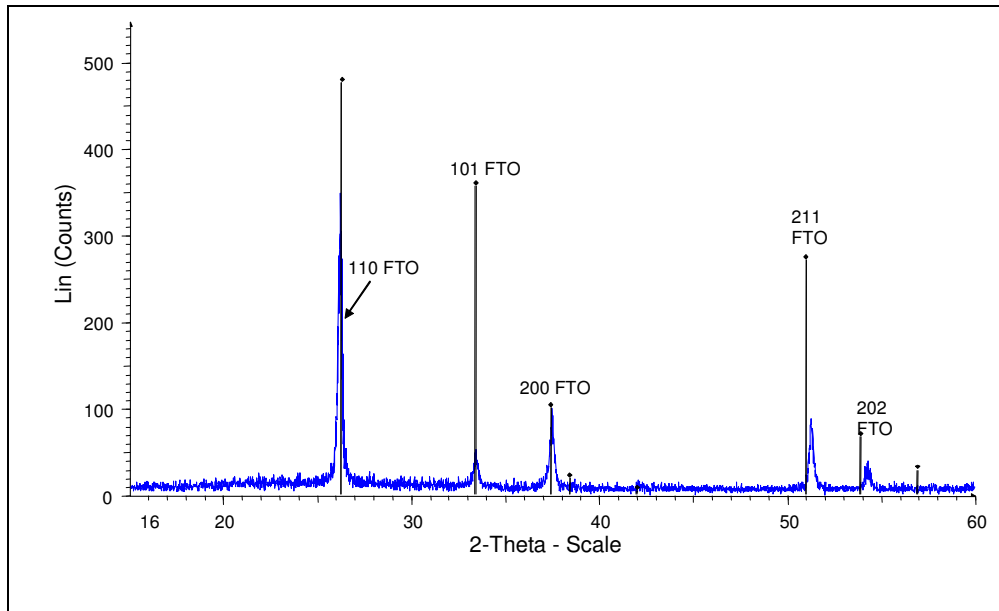
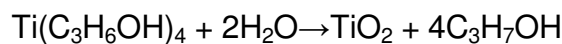


Abbildung 5.10: XRD Spektrum von FTO-Schicht auf Glas

Mit diesem Herstellungsverfahren konnten poröse und trotzdem sehr stabile Schichten hergestellt werden.

5.1.b.3 Herstellung durch TiO₂-Sprühpyrolyse

Bei der Sprühpyrolyse entsteht die TiO₂-Schicht durch die hydrolytische Umsetzung von Titanetraisisopropylat:



Das Sprühen der Lösung erfolgte mittels einer Airbrush Pistole, die manuell betätigt wurde. Für eine Sprühabscheidung wurden 0.5 L einer 1% Titanetraisisopropylat-Lösung in Propanol eingesetzt. Das Substrat wurde senkrecht auf einer Heizplatte befestigt und auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt. Bei niedrigen Temperaturen entstanden poröse Schichten (Abbildung 5.11, Abbildung 5.12).

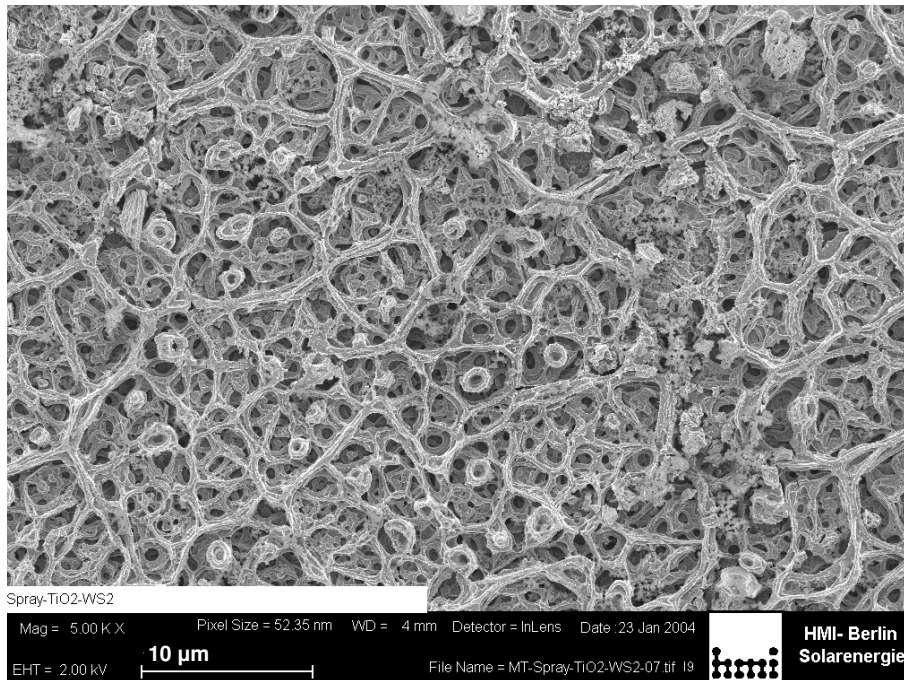


Abbildung 5.11: SEM Aufnahme: TiO_2 Sprühpyrolyse Schicht, 5000fache Vergrößerung, Substrattemperatur ca. 200°C

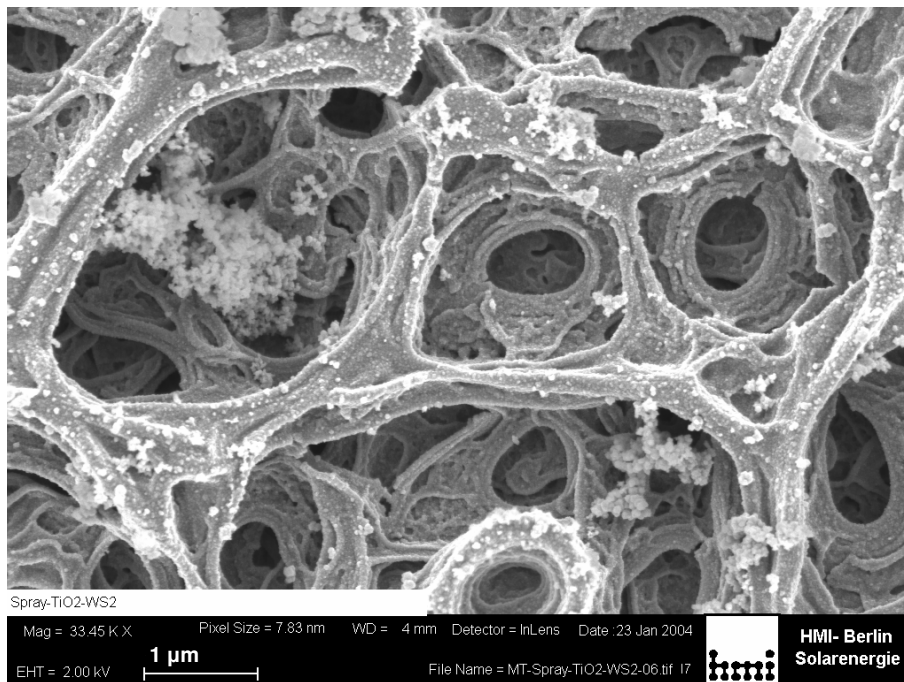


Abbildung 5.12: SEM Aufnahme: Poröse TiO_2 -Schicht aus Sprühpyrolyse, Substrattemperatur 200°C , 33000fache Vergrößerung

Durch hohe Substrattemperaturen entstanden Schichten, die eher kompakter Natur waren (Abbildung 5.13):

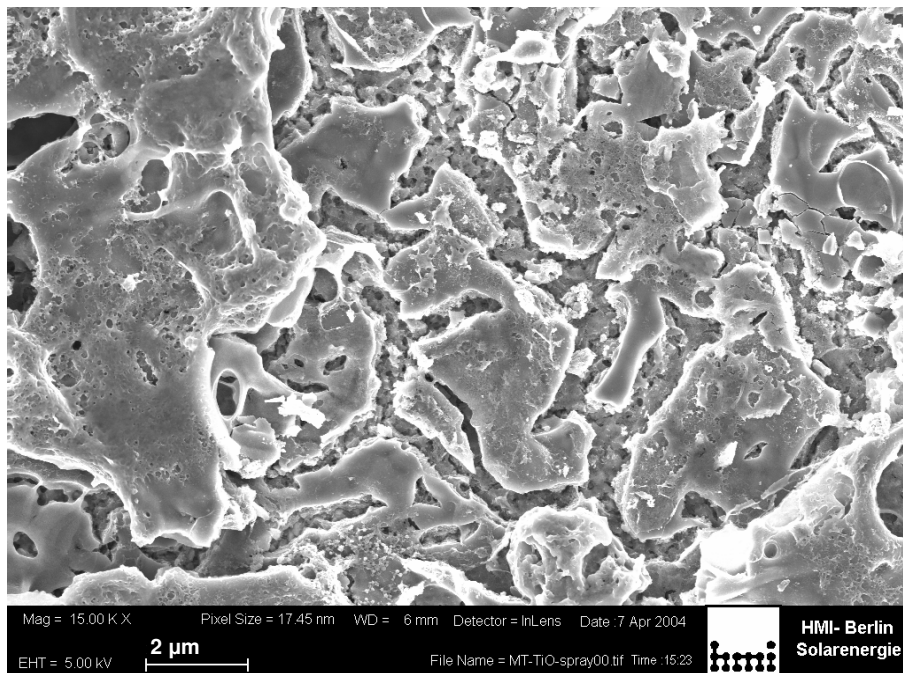


Abbildung 5.13: SEM Aufnahme: Kompakte Sprühpyrolyse TiO₂ Schicht, Substrattemperatur ca. 400 °C, 15000fache Vergrößerung

Es sind flächige TiO₂ Kristalle zu erkennen. Bei höheren Temperaturen ist jedoch die Rissbildung wieder ausgeprägter.

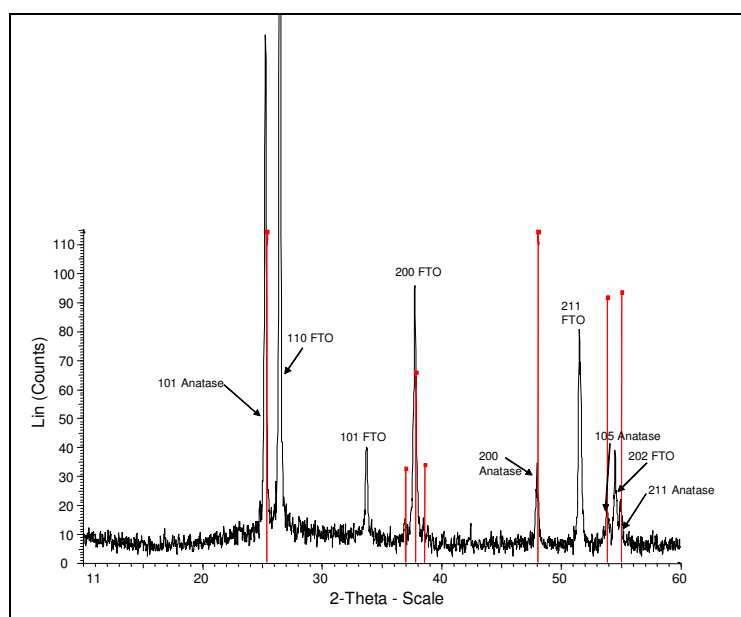


Abbildung 5.14: XRD Spektrum einer TiO₂-Schicht Sprühpyrolyse

In Abbildung 5.14 ist das Röntgenspektrum der durch Sprühpyrolyse hergestellten TiO_2 -Schicht gegeben. Die 101 und 200 Signale sind deutlich zu sehen, wohingegen die 112, 113, 105 und 211 Signale nur schwach erkennbar sind. Im Vergleich zu den Sol-Gel-Schichten sind die Signale ausgeprägter, was auf die bessere Kristallinität der Sprühpyrolyseschichten deutet.

Die beiden Herstellungsarten Sprühpyrolyse und Sol-Gel wurden bezüglich ihrer Schichtdicke verglichen. Dazu wurde ein Dectak-Profilometer eingesetzt. Bei diesem Verfahren fährt eine Nadel über die Oberfläche der Probe, so können Rückschlüsse über die Schichtdicke und die Porosität gewonnen werden. Die Auswertung der Dickenbestimmung ergab:

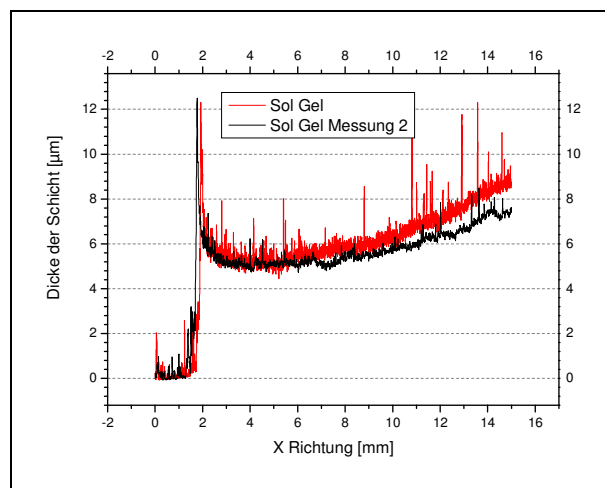


Abbildung 5.15: Dicke der Sol-Gel Schicht

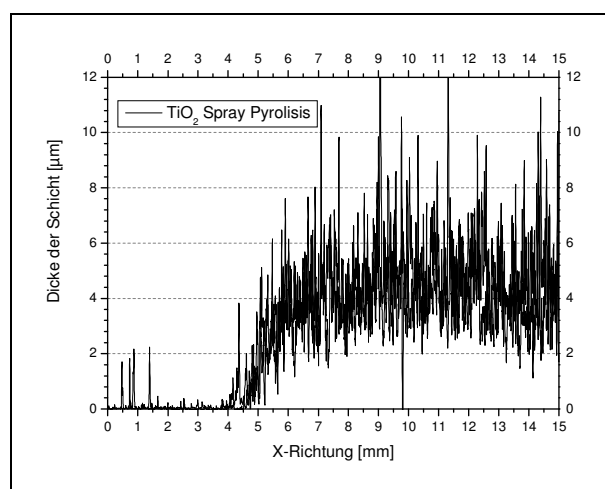


Abbildung 5.16: Dicke der Sprühpyrolyse Schicht

Aus dem Vergleich der beiden Messungen ist zu erkennen, dass die Sol-Gel-Schicht wesentlich gleichmäßiger als die gesprühte Schicht ist. Die Dicke der Schichten ist etwa gleich (Sol-Gel ca. 6µm, Sprühpyrolyse 5µm).

Mit Hilfe der Schichtdicke und der Probenfläche lässt sich nun das Volumen der TiO₂-Schichten ermitteln. Dieses Volumen multipliziert mit der Dichte von TiO₂ Anatas ergibt die theoretische Masse der Schichten. Diese Masse wurde nun verglichen mit der Masse des vom Substrat abgekratzten TiO₂ Pulvers. Dadurch konnte die Porosität grob abgeschätzt werden (Tabelle 4):

Tabelle 4: Porosität der TiO₂-Schichten

	Einwaage [g]	Fläche [cm ²]	Dichte [g/cm ³]	Dicke [µm]	Volumen [cm ³]	Modellgewicht (Dichte*Volumen) [g]	Porosität 100%-Einwaage/Modellgewicht
spray	0.00130	1.84	3.88	5	0.00092	0.00357	64%
Sol-Gel	0.00171	2.31	3.88	6	0.00139	0.00538	68%

Es ist deutlich zu erkennen, dass die mit dem Sol-Gel Verfahren hergestellten Substrate leicht poröser sind als die mit Hilfe der Sprühpyrolyse hergestellten Schichten. Die Haftbarkeit der Schichten auf dem FTO-Substrat ist etwa gleich. Die Schichten auf der Basis dieser beiden Verfahren eignen sich ausgezeichnet, um auch bei hohen Temperaturen und im siedenden Lösungsmittel als Substrat verwendet zu werden.

In Abbildung 5.17 sind die XRD-Beugungsspektren der drei TiO₂-Schichten im Vergleich zu sehen:

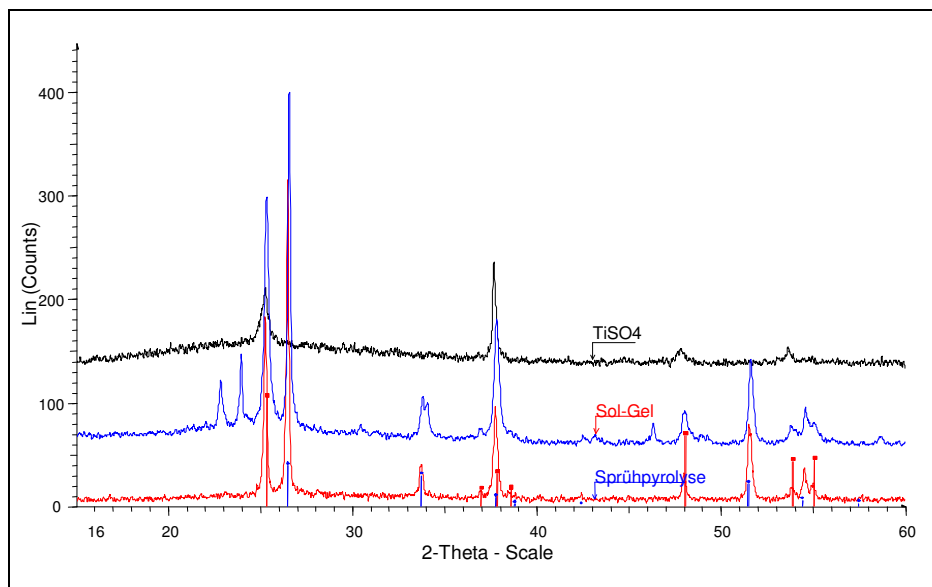


Abbildung 5.17: Vergleich der XRD-Beugungsspektren (rote Striche - Anatas, blaue Striche - FTO)

Die TiO₂-Signale sind bei allen drei Proben sehr ähnlich. Bei allen Schichten hat sich das TiO₂ in der Form von Anatas gebildet. Im Unterschied zu den Sol-Gel und Sprühpyrolyse-Schichten werden bei der aus TiOSO₄ gebildeten Schicht die FTO Signale überdeckt, obwohl diese Schicht nicht dicker als die anderen war. Der Unterschied liegt in der Größe der Partikel und in der Dichte der Schicht. Durch die dichte Packung von kleinen TiO₂-Partikeln innerhalb dieser Schicht werden die Röntgenstrahlen so weit abgeschwächt, dass die FTO-Signale nicht mehr gemessen werden können. Die dichte Packung bei den TiOSO₄-Schichten ist auch in der SEM-Aufnahme zu sehen (Abbildung 5.5). Im Gegensatz dazu ist die Porosität bei den anderen Proben viel stärker ausgeprägt.

Der Unterschied in der Größe der Partikel ist deutlich anhand der Halbwertsbreiten der TiO₂-Peaks zu sehen. Die größten HWB können bei der TiSO₄-Schicht beobachtet werden, diese Schicht enthält deswegen die kleinsten Partikel.

Tabelle 5: Vergleich der Partikelgrößen von TiO₂ berechnet mittels Scherer-Gleichung aus den XRD-Signalen HWB

Herstellungsmethode	2 Theta	FWHM	Richtung	Partikelgröße [nm]
TiO ₂ SG LUX	25.3	0.268	101	31.8
	48	0.157	200	27.4
	53.8	0.287	105	36.5
	55.1	0.265	211	38.2
Mittelwert				33.5
Sprühyrolyse TiO ₂	25.2	0.173	101	49.2
	48	0.146	200	39.2
	53.8	0.222	105	37.2
	55	0.225	211	38.7
Mittelwert				41.1
TiO ₂ TiOSO ₄	25.2	0.38	101	22.4
	47.8	0.509	200	17.8
	53.6	0.364	105	25.6
	Mittelwert			

In Tabelle 5 sind die Partikelgrößen für drei Herstellungsmethoden zu sehen, die mittels Scherer-Gleichung und der XRD Messung ausgerechnet wurden. Die kleinsten Partikel wurden aus der TiOSO₄-Lösung erhalten, sie sind im Mittel 22 nm groß. Etwas größer sind die Sol-Gel Teilchen, hier beträgt die mittlere Größe 33.5 nm. Am größten, im Mittel 41.1 nm sind die Sprühyrolyseteilchen.

5.1.b.4 Herstellung einer P25 TiO₂-Schicht

Zur Beschichtung wurden 5 cm² große (2 cm*2.5 cm) FTO-Floatglas-Substrate verwendet. Diese wurden in Isopropanol und anschließend in Aceton gereinigt (mit Ultraschall) und bis zur weiteren Verarbeitung in einem dichten Gefäß aufbewahrt.

Zur Herstellung der Schichten wurden 2 ml dest. Wasser und 0.2 ml (1.95 mmol) des Stabilisators Acetylaceton in einem Mörser mit 6 g (79.05 mmol) TiO₂ (P25, Degussa) 15 min gemörsert. Alternativ erfolgte die Homogenisierung der Suspension mit einer Ultraschallkanone.



Abbildung 5.18: Vorbereiten einer P25 TiO₂ Suspension

Das Acetylaceton adsorbierte an der TiO₂-Oberfläche und verhindert so die Reaggregation der Nanopartikel. Es entstand eine grünliche, klebrige Masse. Dieser wurden 8 ml dest. Wasser unter Rühren zugetropft. Es bildete sich eine milchige Suspension mit ca. 60 Gewichtsprozent TiO₂, welcher 100 µL (0.16 mmol) Triton X zur Verringerung der Oberflächenspannung zugesetzt wurden (Abbildung 5.18).

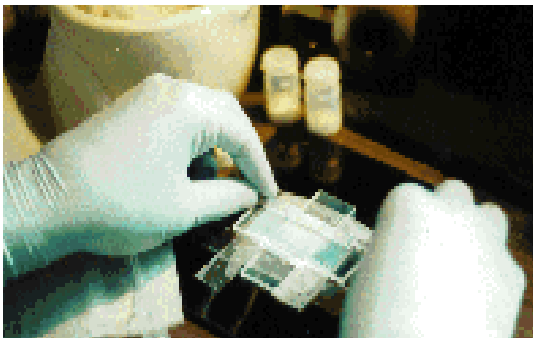


Abbildung 5.19: Vorbereiten der P25 TiO₂ Schicht

Die Auftragung der TiO₂-Suspension erfolgte auf ca. 1 cm² der Substratoberfläche, die restlichen Bereiche wurden mit Tesafilm maskiert. Die Suspension wurde Tropfenweise aufgetragen und mit einem Glasstab gleichmäßig verteilt. Nach Trocknung erfolgte die Temperung bei 450°C für 30 min in einem Heißluftofen.

Während dieses Vorgangs werden alle organischen Bestandteile der Precursorlösung vom Glassubstrat und aus der Schicht entfernt und die eigentliche Schichtstrukturausbildung erfolgt.

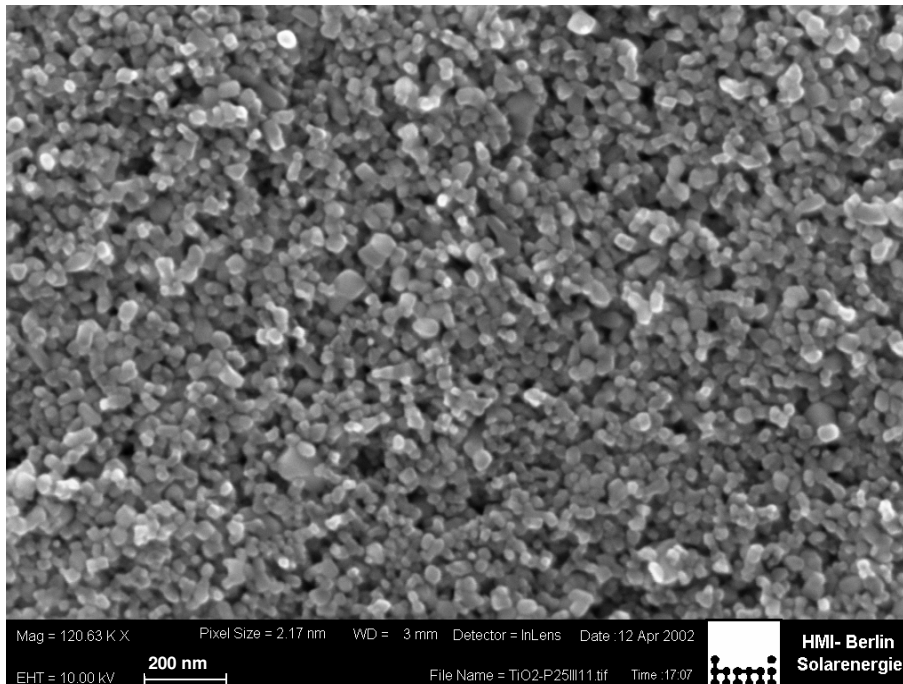


Abbildung 5.20: SEM Aufnahme einer P25 Schicht, Ansicht von oben

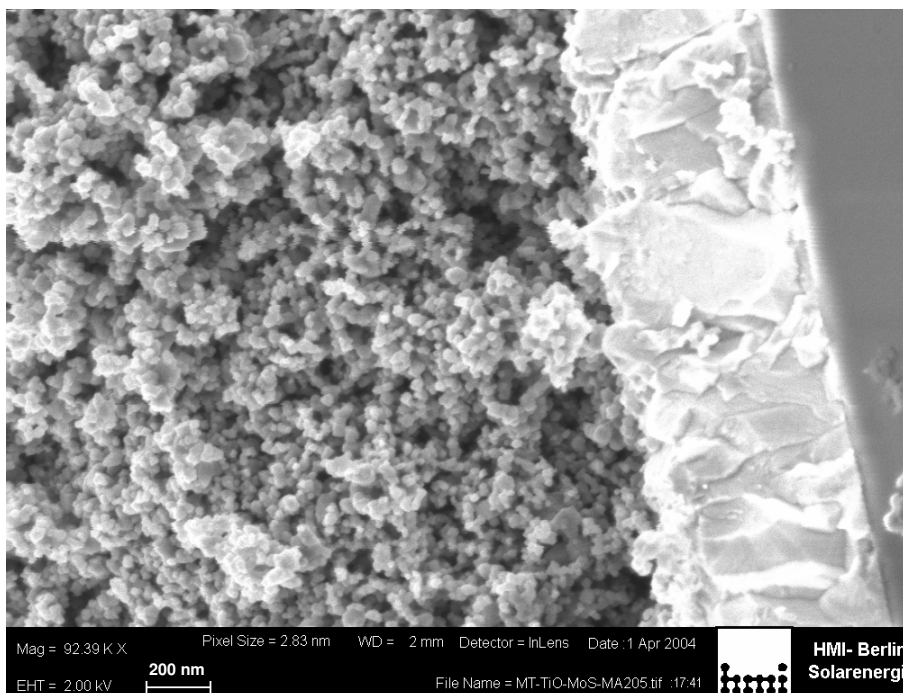


Abbildung 5.21: SEM Aufnahme vom Querschnitt einer P25 Schicht

In Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21 sind entsprechende Schichten in Frontansicht und im Querschnitt gezeigt. Die für P25 charakteristische Partikelgröße von ca. 25 nm ist deutlich zu erkennen.

5.1.b.5 Herstellung der TiO_2 -Schichten aus TiF_4

Erst seit kurzem wird untersucht, ob TiO_2 -Schichten bei tiefen Temperaturen (Raumtemperatur bis $160^\circ C$) hergestellt werden können.²³⁹

Bei zwei unterschiedlichen Abscheidetemperaturen (Raumtemperatur und $70^\circ C$) wurde die TiO_2 -Schicht hergestellt. Dazu wurden 0.2 g TiF_4 in 40 ml H_2O (dest.) gelöst, 100 μL einer 2.5% NH_3 Lösung wurde dazugegeben, um den richtigen pH-Wert 2 einzustellen. Die Abscheidung dauerte im Falle der $79^\circ C$ Probe 40 min und im Falle der Raumtemperaturprobe 44 h. Die Schichten wurden mittels REM untersucht:

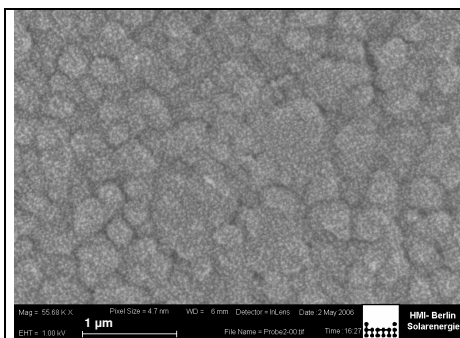


Abbildung 5.22: SEM 44 h Abscheidung TiF_4

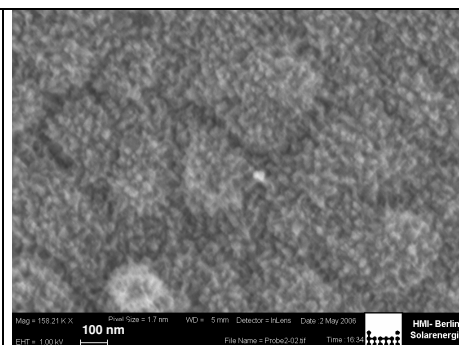


Abbildung 5.23: SEM 44 h Abscheidung TiF_4 , Vergrößerung

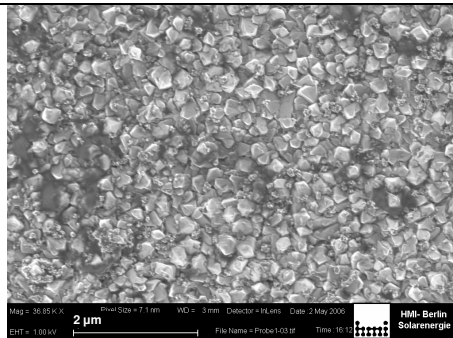


Abbildung 5.24: SEM 40 Minuten Abscheidung TiF_4 bei $70^\circ C$

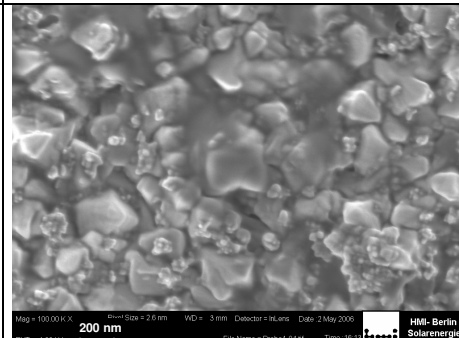


Abbildung 5.25: SEM 40 Minuten Abscheidung TiF_4 bei $70^\circ C$ Vergrößerung

Wie aus den Abbildungen zu sehen ist, ist die „Nanoschicht“ bei der kurzen Abscheidung (4 min bei $70^\circ C$) kaum gewachsen. Die FTO Struktur ist deutlich zu erkennen.

Bei der langen Abscheidung (44 h bei Zimmertemperatur) ist deutlich zu erkennen, dass die FTO Struktur bereits überdeckt ist. Noch besser kann das in der TEM-Querschnittsaufnahme gesehen werden:

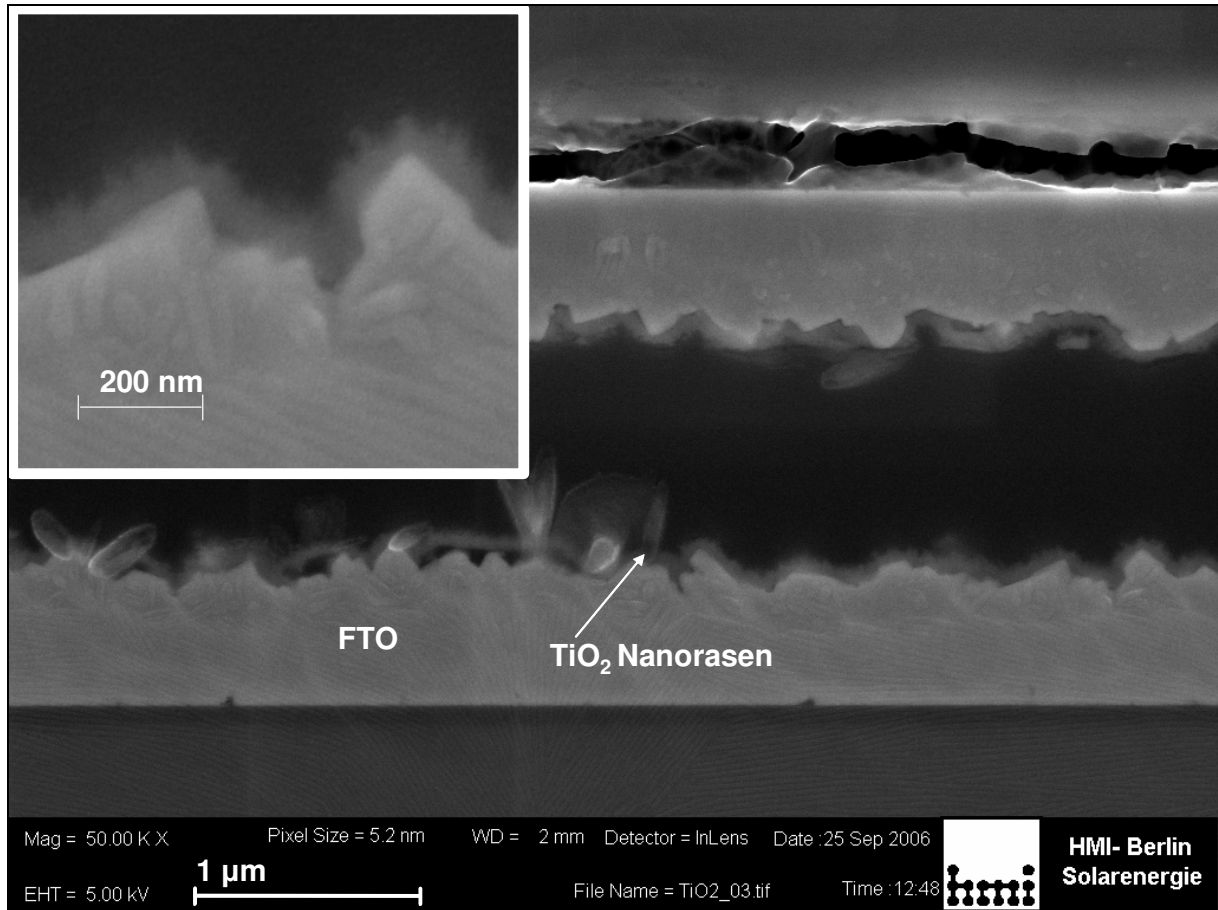


Abbildung 5.26: SEM Querschnittsaufnahme von TiO_2

In der Abbildung 5.26 wurden zwei Proben aufeinander geklebt. Das TiO_2 wächst zu einem „Nanorasen“ (weißer Pfeil). Die Dicke der Nanoschicht beträgt ca. 66 nm, dabei wachsen auf der Schicht einige deutlich größere Partikel (200 nm). Für eine weitere Verwendung als Sensibilisatorsubstratschicht sollte die Schichtdicke vergrößert werden, um eine größere Oberfläche herzustellen.