

6. Photovoltaische Versuche

Rutheniumkomplexe mit Carboxylgruppen können mit der Titanoxidoberfläche esterartige Bindungen eingehen. [90] Auf diese Weise lassen sich photochemische Eigenschaften des Rutheniums mit den Halbleitereigenschaften des Titanoxids kombinieren.

6.1 Funktion der Farbstoffzelle von Grätzel

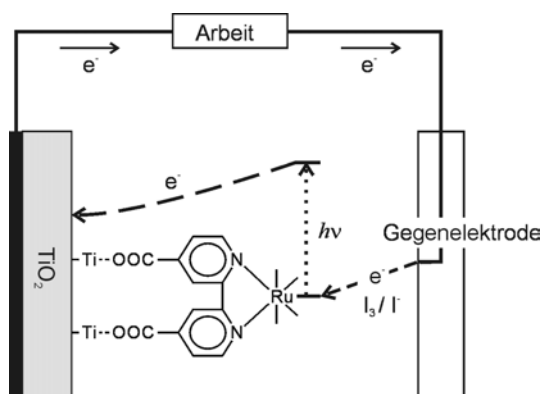
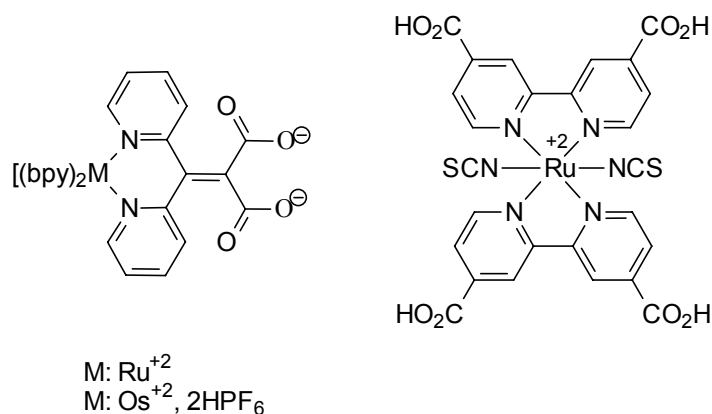


Abb. 166: Photovoltaik: Das Modell einer Grätzelzelle

Die Photoanode der Grätzelzelle besteht aus einer nanokristallinen TiO_2 -Membran auf transparenter, leitfähiger Glasfläche, die ihre Leitfähigkeit einer dünnen Schicht aus fluordotiertem SnO_2 verdankt. Das Titanoxid ist mit einer Monolage des Photosensibilisators beschichtet, der seinerseits vom Elektrolyten bedeckt wird. Der Elektrolyt besteht aus einer Lösung des Iodid/Triiodid-Redoxpaars (0,5 M KI, 50 mM I_2 , 0,2 M t-Butylpyridin), welches den Ladungsaustausch zwischen Photokathode und Pt-beschichteter Gegenelektrode ermöglicht. Nach Absorption eines Photons kann der Rutheniumkomplex sein angeregtes Elektron über das π^* -Orbital des Carboxyl-substituierten Bipyridylrestes in das Leitungsband des Halbleiters injizieren, wodurch eine Spannung zwischen Photo- und Gegenelektrode erzeugt wird.

Solche Farbstoffzellen lassen sich auch mit anderen Halbleitern, wie z.B. Zinnoxid, herstellen, wenn dessen Bandkante (Leitungsband) ein niedrigeres Nernstpotential besitzt als das Metall $\text{E}_{\text{Ru}}^{2+/3+}$ und das Nernstpotential der reduzierenden Spezies $\text{E}(\text{I}_2/\text{I}^-)$ des Elektrolyten zwischen Bandkante und $\text{E}_{\text{Ru}}^{2+/3+}$ liegt.

**48, 49**

ein erprobter Farbstoff für die Grätzel-Zelle

Abb. 167: Os²⁺- und Ru²⁺ Komplexe **48** und **49** der 2,2'-Dipyridylmethylmalonsäure werden auf ihre Verwendbarkeit in Grätzelzellen untersucht (links)

6.2 Farbstoffe

Ein bekannter Photosensibilisator für photovoltaische Elemente dieser Art ist das *cis*-Bis(4,4'-bipyridindicarboxylato)di(thiocyanato)ruthenium(II). (Abbildung 167, rechts) Der Komplex ist ziemlich stabil und verfügt über eine hohe Injektionsrate. In der Arbeitsgruppe von M. Tributsch wird die Haltbarkeit von Grätzelzellen untersucht. Man hat festgestellt, daß die Lebensdauer solcher Zellen mit dem genannten Farbstoff ungefähr ein Jahr beträgt. Neben Verunreinigung oder Verflüchtigung, ist die photolytische Zersetzung des Farbstoffs (z.B. Fotosubstitution) für die zeitlich begrenzte Lebensdauer verantwortlich.

Untersuchungen haben ergeben, daß sich die Zersetzung des Farbstoffes bei hoher Iodidkonzentration zurückdrängen läßt, wenn die Regeneration des Ru³⁺-Zustands schneller abläuft als die Desaktivierung (1/τ) des angeregten Komplexes.

Mit begrenztem Erfolg sind andere Farbstoffe mit Säuregruppen getestet worden. Os²⁺-Komplexe besitzen den Vorteil, daß sie durch ein (im Vergleich zu Ru²⁺) weniger positives Oxidationspotential weniger Energie ungenutzt lassen, was die Effizienz des gesamten Systems steigern könnte. Einerseits wird bei der Reduktion von Os³⁺ mit I⁻ weniger Energie ungenutzt gelassen, andererseits ist aber nicht sicher gestellt, ob die Triebkraft des Os³⁺-Komplex' groß genug ist, um I₃⁻/I⁻ so schnell zu oxidieren, daß für eine ausreichende Stromdichte zwischen den Elektroden gesorgt ist.

6.2.1 Grätzel-Zellen mit dem Ru²⁺-Komplex **48** der Disäure

T. Moehl hat mit dem Bis(2,2'-bipyridin)-2,2'-dipyridylmethylenmalonatoruthenium(II)-Komplex **48** und den Estern Farbstoffzellen auf TiO₂- und SnO₂-Halbleiterelektroden hergestellt und Photoströme untersucht. Dazu wird die Oberfläche der Zelle in einer Apparatur zur Aufzeichnung von Fotostromabbildungen (SMSC) abgetastet. Dabei wird eine Rasteraufnahme erzeugt, bei der gemessene Stromdichten in Farbtöne umgewandelt werden. Das Experiment hat gezeigt, daß sich mit dieser Zelle schwache Ströme erzeugen lassen. Die gemessenen Stromdichten sind allerdings um drei Zehnerpotenzen kleiner als bei der Dithiocyanato-Verbindung. (Abbildung 167) Das Resultat ist nicht endgültig, weil die Zellpräparation nur einmal ausprobiert worden ist. Eventuell kann man die Effizienz der Zelle durch den pH-Wert oder Gegenionen des Komplexes beeinflussen, wie das auch bei **48** möglich ist. Sowohl die Art und Weise, wie der Komplex auf der Oberfläche des Halbleiters gebunden wird, als auch das Oxidationspotential von Ru²⁺, sind vom pH-Wert abhängig. [91]. Die Carboxylgruppen der Malonsäure **48** werden auf der TiO₂-Oberfläche entweder durch Wasserstoffbrückenbindungen oder durch esterartige Bindungen gebunden.

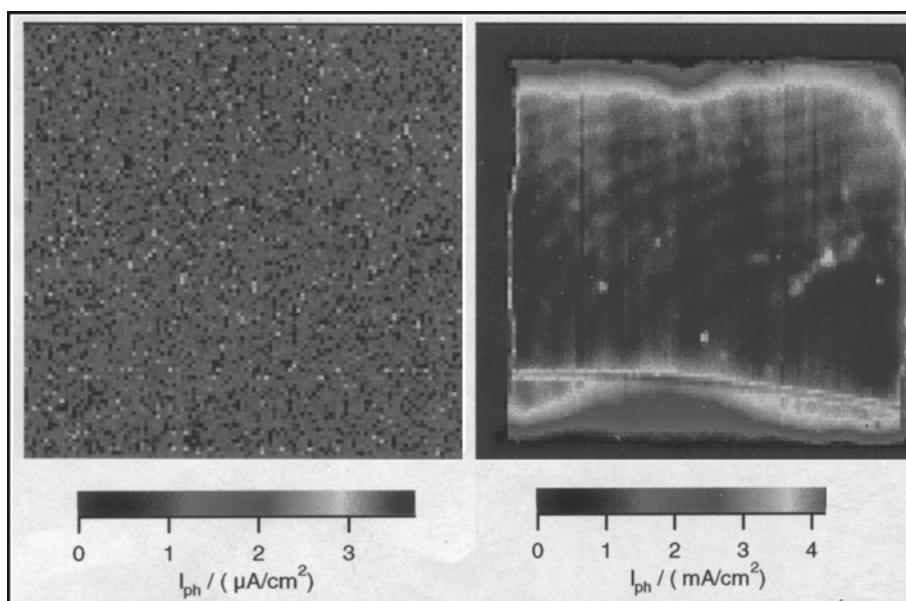


Abb. 168: Vergleich von SMSC-Aufnahmen (Photostrom-Messungen) von **48** und dem technischen Farbstoff in Abbildung 167, rechts

Man könnte versuchen, die Redoxpotentiale des Ru²⁺-Komplexes **48** durch das Einführen von Thiocyanat-Liganden positiv zu beeinflussen („tuning“), so daß man zu einem photochemisch stabileren Komplex gelangt, der sich leichter oxidieren läßt.

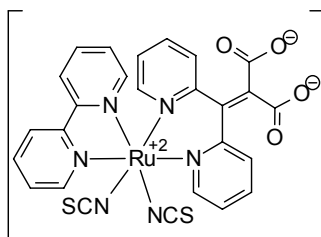
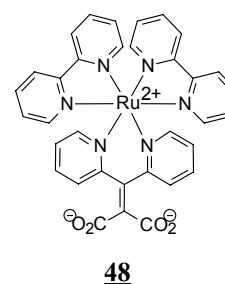


Abb. 169: Vorschlag für einen neuen Sensibilisator mit dem Dicarboxylat-Liganden **41**

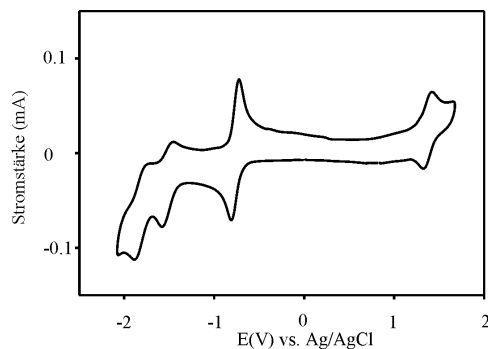
6.3 Cyclovoltammetrie (CV)

Das Dicarboxylat **48** besitzt ein anderes Redoxverhalten als seine langkettigen Diester. Im Acetonitril/Methanol-Gemisch werden für **48** zwei Reduktionswellen bei Potentialen von -1,2V und -1,4V gefunden. Beide Potentiale stimmen ungefähr mit den Potentialen überein, die zur Reduktion der ersten beiden Bipyridinliganden des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ benötigt werden. Die Reduktionswelle des Dipyridylmethylmalonatliganden **41** (oder des zweiten Bipyridins) ist unter den Meßbedingungen nicht nachweisbar (unter -1,5V). Diese Beobachtung läßt sich auf die veränderte elektronische Situation des Dicarboxylates zurückführen: In Folge des +M-Effekts können die negativen Ladungen der Carboxylatgruppen in die Pyridinsubstituenten hineinspielen, wodurch das Potential für die Reduktion der Pyridinsubstituenten stark herabgesetzt wird. Die Oxidation von Ru^{2+} tritt bei 1,36V auf.



Die Cyclovoltammogramme der komplexen Diester **50-54** in Acetonitril zeigen ein Reduktionsverhalten, daß mit dem des 2,2'-Dipyridylketons **12b** vergleichbar ist. Die erste Reduktion (-0,8V) tritt bei einem Potential auf, welches um ca. 400mV weniger negativ ist als beim 2,2'-Bipyridinliganden (-1,2V). Sie ist auf eine reversible Ein-Elektronen-Reduktion zurückzuführen, was an einem ΔE_p von 60-70mV zu erkennen ist. Die Doppelbindung des Michael-Systems mit zwei konjugierten Pyridinsubstituenten und zwei Estergruppen läßt sich leichter reduzieren als die Bipyridinliganden. Die Oxidation von Ru^{2+} tritt bei einem Potential (1,44V) auf, das um 500mV positiver ist als beim $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **47a** und darauf zurückzuführen ist, daß Dipyridylmethylmalonester **38** ein stärkerer π -Akzeptor als Bipyridin ist.

a)



b)

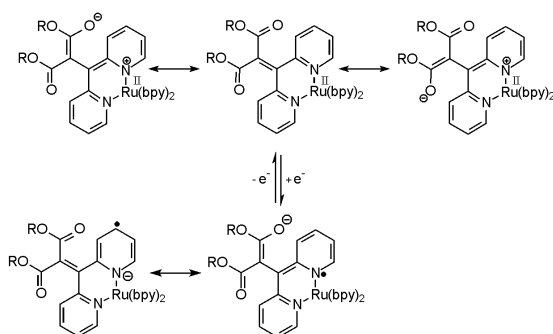


Abb. 170 a) Cyclisches Voltammogramm des Ru²⁺-Amphiphils **52** in Acetonitril/Methanol (1:1); TBAP (0,1M); 100mV/s (s.r.); Pt (w.e.); Ag/AgCl (r.e.)^{*)}, b) mechanistische Deutung

Außerdem sind Cyclovoltammogramme der Ru²⁺-Komplexe **59** und **62** aufgenommen worden. Ihre Halbstufenpotentiale sind in der folgenden Tabelle (Abbildung 171) mit aufgeführt:

Komplex	E _{1/2} [V]	E _{1/2} [V]	E _{1/2} [V]	E _{1/2} [V]	ΔE _R [V]
	(Ru ^{III/II})	(R1)	(R2)	(R3)	(E _{1/2} (R1)-E _{1/2} (R2))
[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ ³⁾ 47a	1,31	-1,28	-1,49	-1,73	0,21
[Ru-I-dicarboxylat] ¹⁾ 48	1,36	-1,19	-1,46		0,27
[Ru-I-diester] ¹⁾ 52	1,44	-0,73	-1,41	-1,79	0,73
[Ru-II-diester] ²⁾ 59	1,37	-1,19	-1,36		0,17
[Ru-IV-diester] ³⁾ 62	1,45	-0,84	-1,33		0,49

Abbildung 171: Cyclovoltammetrische Daten

¹⁾ Acetonitril/Methanol (1:1); TBAP (0,1M); 100mV/s (s.r.); Pt (w.e.); Ag/AgCl (r.e.)

²⁾ Acetonitril; KCl (sat.); 100mV/s (s.r.); Pt (w.e.); Ag/AgCl (r.e.)

³⁾ Acetonitril; TBAP; Pt (w.e.); Ag/AgCl (r.e.)^{*)}

^{*)} w.e. Arbeitselektrode (w.e.), Rate des Scans (s.r.) und Bezugslektrode (r.e.)