

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.

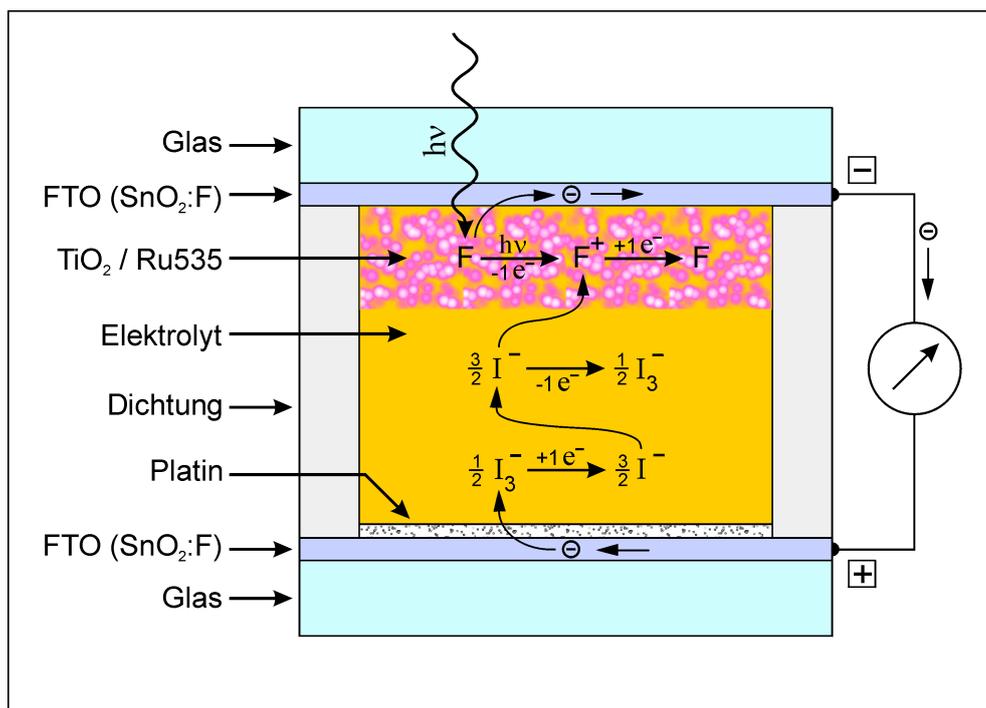


Abb. 10.2: Aufbau und Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Injektionssolarzelle mit einer mikroporösen Halbleitersubstratschicht aus nanokristallinen TiO_2 -Partikeln und mit Ru535 als sensibilisierendem Farbstoff (F). (Erweitert nach Hagfeldt und Grätzel [182].)

Mit einem Dichtungsmaterial, das gleichzeitig auch als Abstandshalter fungiert, wird eine platinbeschichtete FTO-Glasscheibe an den Scheibenrändern mit der sensibilisierten Halbleiterträgerscheibe verklebt. Durch eine kleine freigelassene Öffnung wird der Redoxelektrolyt eingefüllt und die Zelle endgültig verschlossen.

Eine schematische Darstellung von Aufbau und Funktionsweise einer Ru535-sensibilisierten Injektionssolarzelle auf TiO_2 -Basis mit Iod/Iodid-Redoxelektrolyt ist in Abb.10.2 gezeigt. Dieser Aufbau entspricht dem der hier beschriebenen farbstoffsensibilisierten Zellen. Das zugehörige Energieniveauschema ist in Abb.10.3 gezeigt.

Ein Lichtquant trifft durch das FTO-Frontglas auf ein Farbstoffmolekül F, das unter Absorption des Lichts in einen angeregten Zustand übergeht. Dabei sind nur nichtbindende d-Elektronen des Ru-Atoms im Farbstoff beteiligt, deren Orbitale im annähernd oktaedrischen Ligandenfeld energetisch aufgespalten sind. Unter Lichtabsorption wechselt ein ein Elektron aus einem energetisch niedrigeren Orbital (t_{2g}) in ein höherliegendes (e_g). Die Energiedifferenz entspricht etwa dem Absorptionsmaximum des Farbstoffs von 1,65 eV. Aus dem angeregten Zustand kann das d-Elektron direkt in das Leitungsband des TiO_2 -Partikels injiziert werden, wobei der Farbstoff wieder in den elektronischen Grundzustand übergeht und zunächst positiv geladen bleibt (F^+).

Das Elektron diffundiert innerhalb der TiO_2 -Partikel zum FTO-Frontkontakt und

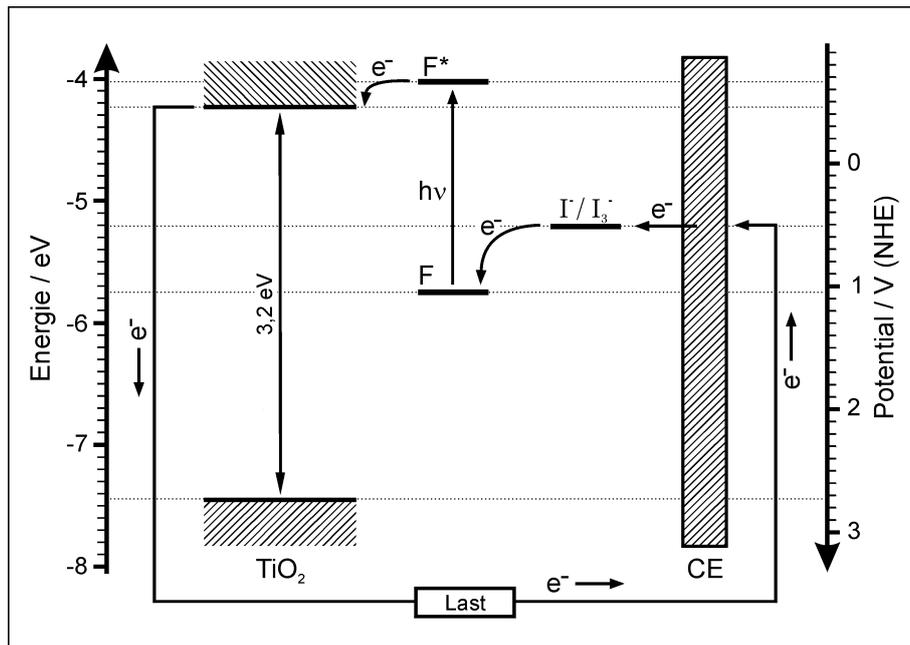


Abb. 10.3: Energieniveauschema einer Ru535 (F) sensibilisierten Injektionszelle mit TiO_2 -Substrat (Anatas) und Iod/Iodid-Redoxelektrolyt. Unter Lichteinstrahlung wird der Farbstoff angeregt, ein d-Elektron kann in das Leitungsband des TiO_2 injiziert werden. Im geschlossenen Stromkreis wandert es zur Gegenelektrode (CE) und wird über den Redoxelektrolyten wieder auf das Farbstoffmolekül übertragen. (nach [182, 213])

gelangt bei geschlossenem Stromkreis zum platinieren FTO-Rückkontakt. Dort reduziert es mengenmäßig ein Iodatome eines Triiodids zu Iodid. Die Platinbeschichtung reduziert dabei die Verluste, die durch die Überspannung an dieser Elektrode bei dem Reduktionsprozeß abfallen würden.

Das positiv geladene Farbstoffmolekül F^+ wird durch ein Iodidion reduziert, wodurch sich der Kreis des Ladungstransports schließt, und der Ausgangszustand in der Zelle wiederhergestellt ist.

Als Elektrolyt werden üblicherweise Iod und Lithiumiodid in Acetonitril verwendet, ein eventueller Zusatz von 4-tert.-Butylpyridin soll durch die Anlagerung an nicht mit Farbstoff belegte TiO_2 -Oberflächenanteile mögliche Nebenreaktionen unterdrücken [185], insbesondere in Gegenwart von O_2 [215].

Seit kurzem wird die Rückdiffusion des nach der Farbstoffreduktion durch Oxidation des Iodids gebildeten Triiodids zur Platinelektrode als strombegrenzender Faktor diskutiert. Wegen der um rund eine Größenordnung geringeren Konzentration des Triiodids gegenüber der des Iodids und seiner langsameren Diffusion, die durch die poröse Struktur der TiO_2 -Elektrode weiter vermindert wird, wirkt sich die Rückdiffusion des Triiodids weit stärker als die Diffusion des Iodids zum Farbstoff aus. [159, 216]

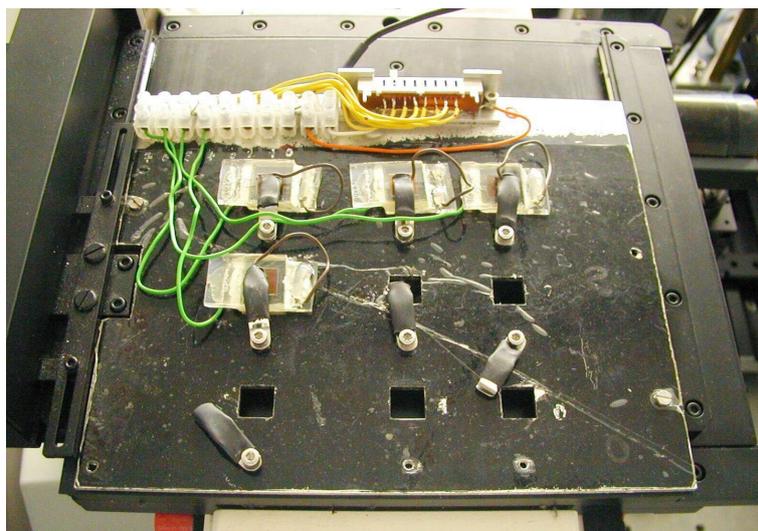


Abb. 10.4: Meßrahmen zur automatisch aufeinanderfolgenden orts aufgelösten Vermessung von bis zu acht Zellen. Der Meßrahmen ist mit vier Injektionszellen bestückt und zur Messung auf den Scantisch des Mikroskops geschraubt. Mit dem Schiebeschalter wird programmgesteuert zwischen den einzelnen Zellen umgeschaltet

Es gibt aber auch neue Versuche, das Triiodid/Iodid-Redoxpaar zu ersetzen. Der Einsatz von $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Paaren in Form verschiedener organischer Kobaltkomplexe, wie etwa $[\text{Co}(\text{dbbip})_2](\text{ClO}_4)_2$ (dbbip = 2,6-Bis(1'-Butylbenzimidazol-2'-yl)pyridin), konnte in effektiven Zellen mit Wirkungsgraden bis 8% eingesetzt werden [217].

10.3 Durchführung der orts aufgelösten Messungen

Schon zu Beginn der Untersuchungen an Injektionszellen zeichnete sich ab, daß wegen der Verknüpfung der vorliegenden Arbeit mit weiteren Forschungsprogrammen am HMI eine Vielzahl von orts aufgelösten Photostrommessungen an Zellen verschiedener Abmessungen durchzuführen wären. Ein Teil dieser rund 300 Messungen wird in [167] und [2] beschrieben.

Um die SMSC-Apparatur tagsüber weiterentwickeln und dazu diese Messungen nachts durchführen zu können, wurden zwei Meßrahmen angefertigt, mit denen die Zellen automatisch nacheinander unter den gleichen Bedingungen vermessen werden können. Zur automatischen Umschaltung werden mechanische Schalter verwendet, die direkt auf dem Meßrahmen festgeschraubt sind. Dieser einfache Aufbau ermöglicht gegenüber einem elektronischen Umschalter mit Transistoren oder Reed-Relais einen besonders kompakten Aufbau und kurze Drahtverbindungen, wodurch Störeinflüsse vermindert werden.

Auf dem in Abb.10.4 gezeigten Meßrahmen können acht Zellen mit einer photo-