

Photoelektrochemische Charakterisierung von auf TiO₂-Oberflächen gebundenen Metallkomplexen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Ingenieur Tamara Fidler
geboren am 09.02.1980 in Zagreb, Kroatien

Gutachter:

1. Prof. G. Kreisel
2. PD Dr. W. Imhof

Tag der öffentlichen Verteidigung: 06.09.2006

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Günter Kreisel, der mir die Chance gegeben hat, nach Deutschland zu kommen und in seiner Arbeitsgruppe diese Arbeit anzufertigen. Sein unerschütterliches Vertrauen und Verständnis sowie gute Betreuung sind Erfahrungen, die ich mir in meinem zukünftigen Berufsleben im Umgang mit Menschen zum Vorbild nehmen möchte.

PD Dr. Wolfgang Imhof danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Dr. Susann Meyer möchte ich für ihre anfängliche Betreuung, die gute Zusammenarbeit während der Anfertigung dieser Arbeit und für das Korrekturlesen danken.

Dr. Sven Rau und Dr. Bernhard Schäfer als Stellvertreter der Arbeitsgruppe Rau am Institut für Anorganische Chemie gebührt mein Dank für die gute Zusammenarbeit, ihre kreativen Anregungen sowie für die Herstellung der Metallkomplexe, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden.

Ute Uhlemann und die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Popp vom Institut für Physikalische Chemie möchte ich für die Anfertigung und Aufklärung der ATR-IR und Raman Messungen der metallkomplexmodifizierten Titandioxidschichten danken.

Marina Sammler und Renate Grunert möchte ich für die Lösung bei unzähligen Problemen im Labor, während der Anfertigung dieser Arbeit sowie in Privatleben besonderes danken. Corinna Graf und Dr. Dana Kralisch möchte ich für das Korrekturlesen der Arbeit danken. Ihnen und allen anderen Mitarbeiter des Institutes für Technische Chemie und Umweltchemie möchte ich weiterhin für die angenehme Arbeitsatmosphäre danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 436 „Metallvermittelte Reaktionen nach dem Vorbild der Natur“.

Danken möchte ich ebenfalls Mario Šušković und Margarita Chylewski für das Korrekturlesen meiner Arbeit, und dass sie gute Freunde sind, die auf jeden meiner Hilferufe geantwortet haben. Allen Kroaten, die in Jena für kürzere oder längere Zeit Teil meines Lebens waren, besonderes Ana Bedalov und Ivana Radojčić, danke ich dafür, dass sie mir geholfen haben, meinen Platz zwischen zwei Welten hier in Jena zu finden. Meiner Familie möchte ich danken, dass Sie mir gezeigt haben, dass 1000 Kilometer für eine gute Beziehung keine Entfernung darstellen.

Danksagung

Meinen Eltern, die mich lehrten, Träume zu haben und zu verfolgen und mich dabei mein ganzes Leben in jeder Hinsicht unterstützt haben, gilt mein besonderer Dank.

Mein größter Dank gilt meinem Ehemann Nenad Bašić dafür, dass er mir sein Vertrauen geschenkt hat, mir nach Deutschland gefolgt ist und mir seine unermüdliche Unterstützung gab.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG.....	1
2.	AUFGABENSTELLUNG	3
3.	THEORETISCHER TEIL	5
3.1.	Grundlagen der photovoltaischen Energieumwandlung	5
3.1.1.	Solareinstrahlung und Verfügbarkeit der Solarenergie.....	5
3.1.2.	Solarzellen und Kennwerte für Bestimmung deren Effizienz.....	7
3.1.3.	Lichtquellen	9
3.2.	Die farbstoffsensibilisierte Solarzelle	13
3.2.1.	Entwicklung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle	13
3.2.2.	Aufbau der farbstoffsensibilisierten Solarzelle	14
3.2.3.	Arbeitsweise der farbstoffsensibilisierten Solarzelle	15
3.2.4.	Halbleitereigenschaften.....	23
3.2.5.	Elektrolyt.....	25
3.2.6.	Farbstoff.....	27
3.3.	Plasmachemische Beschichtung- Herstellung der verwendeten TiO ₂ -Schicht.....	29
3.3.1.	Entwicklung der Methode	29
3.3.2.	Eigenschaften der SOLECTRO [®] -Schichten	30
4.	EXPERIMENTELLER TEIL	32
4.1.	Lichtquelle - Entwicklung der LED-Beleuchtungseinheit.....	32
4.2.	Herstellung einer farbstoffsensibilisierten Titandioxid-Elektrode mittels SOLECTRO [®] -Verfahren.....	37
4.2.1.	Beschichtungsparameter	37
4.2.2.	Herstellung der Titandioxidelektrode	38
4.2.3.	Sperrschichtoptimierung	39
4.3.	Reproduzierbarkeit und Besonderheiten in der Charakterisierung der farbstoffsensibilisierten Solarzellen	43
4.3.1.	Gleichgewichteseinstellungszeit.....	43
4.3.2.	Einfluss der Vorschubsrichtung auf photoelektrochemische Messungen.....	44
5.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	47

Inhaltsverzeichnis

5.1.	Einfluss der Schichtdicke - Schichtoptimierung	47
5.2.	Elektrolytoptimierung	52
5.2.1.	Optimierung der Iodkonzentration	52
5.2.2.	Optimierung der Iodidkonzentration und Kationeinfluss	55
5.2.3.	TBP Einfluss	56
5.3.	Charakterisierung der Zelle bei Verwendung verschiedener Farbstoffe	59
5.3.1.	Verwendete Farbstoffe	59
5.3.2.	Elektrochemische Untersuchungen	61
5.3.3.	Farbstoffadsorption	65
5.3.4.	Photoelektrochemische Untersuchungen	69
5.3.5.	Reaktion an dem auf der Oberfläche gebundenen Komplex	74
5.4.	Modifizierung der Oberfläche – Einfluss des Protonierungsgrades	76
5.4.1.	pH-Einfluss auf den Metalloxidhalbleiter	76
5.4.2.	Einfluss des Oberflächen-Protonierungsgrades auf den Farbstoff	77
5.4.3.	Einstellung des Oberflächen-Protonierungsgrades auf den SOLECTRO® - Schichten	78
6.	ZUSAMMENFASSUNG	87
7.	LITERATURVERZEICHNIS	92
ANHANG		98
A.	Vorschriften	98
A1.	Beschichtungsparameter	98
A2.	Elektrolytzusammensetzung	98
A3.	Bestimmung der auf den TiO ₂ -Schichten adsorbierten Farbstoffmenge	99
A4.	LED-Beleuchtungseinheit	100
A5.	Strahlungsstärkemessungen	100
A6.	Bestimmung des pH-Wertes der Oberfläche mittels Massentitration	101
A7.	Bestimmung des Flachbandpotenzials	101
A8.	Elektrochemiemessungen	102
A9.	ATR-IR und Ramanmessungen	103
B.	Abbildungen	104
LEBENS LAUF		114

SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG 115

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 3-1	Eigenschaften der SOLECTRO®-Titandioxidschichten	31
Tabelle 4-1	LED Lichtwellenlängen der zwei verwendeten Beleuchtungseinheiten	33
Tabelle 4-2	Koeffizienten der Geradegleichung für verschiedene LED-Arrays	34
Tabelle 4-3	Betriebsparameter der Beleuchtungseinheit für Strahlungsstärke von ca. 1,5 mW/cm ²	35
Tabelle 4-4	Zusammensetzung des verwendeten Beschichtungselektrolyts	37
Tabelle 4-5	Standardbeschichtungsparameter für den Aufbau der farbstoffsensibilisierten Solarzelle	37
Tabelle 4-6	Optimierung der Sperrschichtdicke – 1	40
Tabelle 4-7	Optimierung der Sperrschichtdicke – 2	41
Tabelle 5-1	Voltammetrische Daten, gemessen für die Oxidation (an einer Platin Elektrode) und die Reduktion (an einer hängenden Quecksilbertropfenelektrode) in einer 1 mmolaren Metallkomplexlösung in ACN (0,1 molare TBABF ₄). Die Potenziale sind gegen Fc/Fc ⁺ dargestellt. 1). Die Reduktion wurde nicht gemessen.	62
Tabelle A1-1	Veränderung der Schichtdicke	98
Tabelle A1-2	Beschichtungsparameter für Bestimmung der adsorbierten Farbstoffmenge	98
Tabelle A2-1	Optimierung der Iodidkonzentration	98
Tabelle A2-2	Optimierung der Iodkonzentration	99
Tabelle A2-3	Optimierung der Konzentration von 4- <i>tert</i> -Butylpyridin	99
Tabelle A3-1	Extinktionskoeffizienten für Absorption bei 450 nm für verschiedene Farbstoffe in ACN bzw. 10 ⁻⁴ molaren KOH/MeOH-Lösungen	100
Tabelle A4-1	Eigenschaften der LEDs, die in der LED-Beleuchtungseinheit verwendet wurden	100
Tabelle A8-1	Messparameter für lineare Voltammetrie (U-I Kurven)	102
Tabelle A8-2	Messparameter für Cyclovoltammetrie	103
Tabelle A8-3	Messparameter für Square-wave-Voltammetrie	103
Tabelle A8-4	Messparameter für Differential-pulse-Voltammetrie	103

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 3-1	Wenn die Sonne unter dem Erhebungswinkel θ positioniert ist, überquert das Sonnenlicht eine Strecke von $d_{\text{atm}}n_{\text{AM}}$ bis es die Erdoberfläche erreicht, wobei d_{atm} die Atmosphärendicke und n_{AM} der reziproke Wert vom Cosinus des Erhebungswinkel θ sind.....	5
Abbildung 3-2	Standard AM 1,5 globale Verteilung des Sonnenspektrums.....	6
Abbildung 3-3	Mittlere jährliche Sonnenstrahlung auf eine horizontale Fläche auf dem Erdboden in W/m^2	6
Abbildung 3-4	Photostrom-Photospannungskurve.....	7
Abbildung 3-5	Strahlungsspektrum einer Xenonlampe, ausgestattet mit einem Wasserfilter, der die Strahlung im IR-Teil des Spektrums dämpft; im Vergleich dazu das Standard AM 1,5 Spektrum der Globalstrahlung.....	10
Abbildung 3-6	Aufbau einer Leuchtdiode.....	11
Abbildung 3-7	Prinzipieller Aufbau einer Bestrahlungsanordnung.....	12
Abbildung 3-8	Aufbau der farbstoffsensibilisierten Solarzelle.....	14
Abbildung 3-9	Arbeitsweise und Energiebänder einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle.....	16
Abbildung 3-10	Schematische Darstellung der Elektroneninjektions- und Ladungsrekombinationsprozesse in farbstoffsensibilisierten Solarzellen.....	19
Abbildung 3-11	Schematische Darstellung der Kinetik auf der TiO_2 / Farbstoff / Elektrolyt Grenzfläche.....	21
Abbildung 3-12	Position der Bandkanten für verschiedene Halbleiter in wässrigen Elektrolyten.....	23
Abbildung 3-13	Molekülstruktur von a) <i>cis</i> -ditiocyanato-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridyl)-ruthenium(II) Komplex (N3 dye) und b) tritiocyanato-2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylat-ruthenium(II) Komplex (black dye).....	28
Abbildung 3-14	IPCE-Effizienz Spektren von N3 und Black dye sensibilisierten TiO_2 -Elektroden.....	28
Abbildung 3-15	REM Aufnahme einer SOLECTRO [®] -Titandioxidschicht im Querschnitt.....	30
Abbildung 4-1	LED-Beleuchtungseinheit.....	32
Abbildung 4-2	Strahlungsstärkeveränderung mit Pulsweite für verschiedene Stromstärken.....	34
Abbildung 4-3	Strahlungsspektrum der weißen Leuchtdioden (InGaN/Sapphire).....	36

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4-4	a) Titanplättchen b) Titanplättchen mit abgeschiedener Sperrschicht c) Titanplättchen mit 1 cm ² beschichteter Titandioxidoberfläche d) Titanplättchen mit 1 cm ² farbstoffsensibilisierter Titandioxidoberfläche.....	38
Abbildung 4-5	Dunkelstrommessungen von 3x1 cm ² Titanelektroden, die verschiedene Sperrschichtdicke besitzen.....	40
Abbildung 4-6	Dunkelstrommessungen von Schichten, die eine 1 cm ² große poröse Titandioxidfläche besitzen. Auf der „unbeschichteten“ Oberfläche wurden die Sperrschichten in verschiedenen Schichtdicken verstärkt: a) natürliche Sperrschicht b) 35 nm bzw. c) 70 nm dickere Sperrschicht.....	42
Abbildung 4-7	Zeitaufgelöste Photostrommessungen bei ein- und zweimalige Bestrahlung	43
Abbildung 4-8	Photostrom-Photospannungskurve, gemessen in anodischer bzw. kathodischer Vorschubsrichtung	44
Abbildung 4-9	Differenz zwischen Messungen in anodische und kathodische Vorschubsrichtung in Abhängigkeit von Stromstärke a) für Kurzschlussströme b) für Leerlaufspannungen.....	45
Abbildung 5-1	a) Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom, Füllfaktor und IPCE-Werte und b) Effizienz (bei 380 nm) von unmodifizierten TiO ₂ -Schichten mit steigender Schichtdicke	49
Abbildung 5-2	Adsorbierte Farbstoffmenge mit steigende Schichtdicke (auf 10 g TiO ₂ normiert).....	50
Abbildung 5-3	a) Füllfaktor mit steigendem Kurzschlussstrom, b) Leerlaufspannung, c) IPCE-Werte und d) Effizienz (auf eine bestimmte Wellenlänge bezogen) von farbstoffmodifizierten TiO ₂ -Schichten bei verschiedenen Lichtwellenlängen für verschiedene Schichtdicken: ◆ 18 μm, ▲ 20 μm, ◇ 30 μm und x 50 μm.....	51
Abbildung 5-4	a) Photostrom, b) maximale Leistung, c) Photospannung, d) Füllfaktor und e) Effizienz in Abhängigkeit von der Iodkonzentration (Elektrolytzusammensetzung in Anhang Tabelle A2-2)	53
Abbildung 5-5	Photostrom-Photospannungskurven bei verschiedenen Iodkonzentrationen	54
Abbildung 5-6	a) Leitsalzkatoneinfluss auf die Photostrom-Photospannungs-Kurve b) Effizienz der FSSZ mit verschiedenen Iodidkonzentrationen (Elektrolytzusammensetzung in Anhang Tabelle A2-1).....	56

Abbildung 5-7	Photostrom-Photospannung Kurve im Abhängigkeit von TBP Konzentration (Elektrolytzusammensetzung in Anhang Tabelle A2-3).....	57
Abbildung 5-8	a) Photostrom, b) maximale Leistung, c) Photospannung, d) Füllfaktor und e) Effizienz im Abhängigkeit von TBP Konzentration.....	58
Abbildung 5-9	Molekülstruktur der verwendeten Farbstoffe. Die benutzten Abkürzungen werden im Abkürzungsverzeichnis erklärt	60
Abbildung 5-10	Cyclovoltammogramm von 1 mM Komplex 1 in ACN (0,1 molare TBABF ₄) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten gemessen an einer Platin-Elektrode.	64
Abbildung 5-11	a) Oxidationspotenzial Me ²⁺ /Me ³⁺ und b) erste Reduktionsstufe für verschiedene Metallkomplexe. c), d) Reduktionsstufen für verschiedene Metallkomplexe. Die Potenziale sind gegen Fc/Fc ⁺ dargestellt.....	64
Abbildung 5-12	Adsorbierte Farbstoffmenge im Abhängigkeit von der Adsorptionszeit für Komplex 1	65
Abbildung 5-13	Abhängigkeit der IPCE-Werten (a) und b)) und Photospannung (c) und d)) von Adsorptionszeit für Komplex 1 (a) und c)) und Komplex 2 (b) und d)).....	66
Abbildung 5-14	Adsorbierte Farbstoffmenge für verschiedene Farbstoffe (auf 10 g TiO ₂ normiert)	68
Abbildung 5-15	a), b) IPCE-Werte, c) maximale Leistung, d) Füllfaktor, e) Leerlaufspannung und f) Effizienz (als Funktion der Wellenlänge) von 1 (♦), 2 (■), 3 (◇), 4 (Δ), 5 (⊗), 6 (-) oder 7 (▲) modifizierte TiO ₂ -Schichten bei verschiedenen Lichtwellenlängen	70
Abbildung 5-16	Veränderung des a) Kurzschlussstroms der b) Leerlaufspannung und der c) Gesamteffizienz mit Strahlungsstärke bei Bestrahlung mit einer Xenonlampe; ausgestattet mit Wasser- und 400 cut-off Filter (x) bzw. mit weißen LEDs (♦).....	73
Abbildung 5-17	Dipyridopiperazinreduktion des adsorbierten Komplexes	74
Abbildung 5-18	ATR-IR Spektren von sauer bzw. basisch vorbehandelten und unbehandelten TiO ₂ -Schichten	78
Abbildung 5-19	Valenzbandverschiebung als Funktion des pH-Wertes Veränderung bei SOLECTRO [®] - bzw. Degussa P25-TiO ₂ -Schichten	79

Abbildung 5-20	Adsorbierte Farbstoffmengen auf unbehandelten und mit Säure bzw. Base verschiedener Konzentrationen vorbehandelten TiO ₂ -Schichten (auf 10 g TiO ₂ normiert).....	80
Abbildung 5-21	Arten der Carboxyverbindung an der Metalloxidoberfläche.....	81
Abbildung 5-22	Spektrum des Komplexes 1 adsorbiert auf unbehandelten bzw. pH behandelten TiO ₂ -Schichten	82
Abbildung 5-23	Photostrom-Photospannungskurven von unmodifizierten (a) und b), bestrahlt mit 380 nm Wellenlänge)) und farbstoffmodifizierten (c) und d), bestrahlt mit 470 nm Wellenlänge) TiO ₂ -Schichten, die mit Säure (- - - -) bzw. Base (— —) vorbehandelt wurden oder unbehandelt blieben (——). Messungen wurden in 0,5 TBAI (a) und c)) bzw. 0,5 LiI (b) und d)) durchgeführt.....	84
Abbildung 5-24	Schematische Darstellung der Valenz- und Leitungsbandkante der verschieden vorbehandelten SOLECTRO [®] - TiO ₂ -Schichten	85
Abbildung 5-25	Photostrom–Photospannungs-Kurven für farbstoffmodifizierter TiO ₂ -Schichten a) 1,6 mM TBACl bzw. b) 1,6 mM Neutralrot in Ethanol als Elektrolyt.....	86
Abbildung A8-1	Apparatur für photoelektrochemische Messungen.....	102
Abbildung B-1	Ansicht der Benutzeroberfläche für die LED-Beleuchtungseinheit.....	104
Abbildung B-2	Lichtabsorption des optimierten I ⁻ / I ₃ ⁻ Elektrolyts (0,5 M TBAI, 0,1 M LiI, 0,005 M I ₂ , 0,5 M TBP in ACN).....	104
Abbildung B-3	Cyclovoltammogramme von 1 mM Komplex 1 in ACN (0,1 molare TBABF ₄) bei verschiedenen Vorschubsgeschwindigkeiten..	105
Abbildung B-4	Square-Wave-Voltammogramme von 1 mM Komplex 1 in ACN (0,1 molare TBABF ₄) bei verschiedenen Frequenzen.....	106
Abbildung B-5	Cyclovoltammogramme von 1 mM Komplex 2 in ACN (0,1 molare TBABF ₄) bei verschiedenen Vorschubsgeschwindigkeiten.	106
Abbildung B-6	Square-Wave-Voltammogramme von 1 mM Komplex 2 in ACN (0,1 molare TBABF ₄) bei verschiedenen Frequenzen.....	107
Abbildung B-7	Cyclovoltammogramme von 1 mM Komplex 3 in ACN (0,1 molare TBABF ₄) bei verschiedenen Vorschubsgeschwindigkeiten..	108
Abbildung B-8	Square-Wave-Voltammogramme von 1 mM Komplex 3 in ACN (0,1 molare TBABF ₄) bei verschiedenen Frequenzen.....	108

Abbildung B-9	Cyclovoltammogramme von 1 mM Komplex 4 in ACN (0,1 molare TBABF ₄) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.....	109
Abbildung B-10	Square-Wave-Voltammogram von 1 mM Komplex 4 in ACN (0,1 molare TBABF ₄) bei verschiedenen Frequenzen.....	110
Abbildung B-11	Cyclovoltammogramme von 1 mM Komplex 5 in ACN (0,1 molare TBABF ₄) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.....	111
Abbildung B12	Square-Wave-Voltammogramme von 1 mM Komplex 5 in ACN (0,1 molare TBABF ₄) bei verschiedenen Frequenzen.....	111
Abbildung B-13	Cyclovoltammogramme von 1 mM Komplex 7 in ACN (0,1 molare TBABF ₄) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.....	112
Abbildung B-14	Square-Wave-Voltammogramme von 1 mM Komplex 7 in ACN (0,1 molare TBABF ₄) bei verschiedenen Frequenzen.....	113

SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Lateinische Buchstaben:

A	Schichtoberfläche
a	Koeffizient der Geradengleichung für verschiedene LED-Arrays
b	Koeffizient der Geradengleichung für verschiedene LED-Arrays
c	Konzentration
c_{Licht}	Lichtgeschwindigkeitskonstante
d_{atm}	Atmosphärendicke
d_s	Schichtdicke
e	Elementarladung
E_{fb}	Flachbandpotential
E_{ref}	Referenzstrahlungsstärke
E_S	Sonnensimulatorstrahlungsstärke
F	Faraday-Konstante
h	Planckkonstante
I	Strom
I_{max}	Photostrom im maximalen Leistungspunkt der Solarzelle
I_{ph}	Kurzschlussstrom (photocurrent)
I_R	Kurzschlussstrom unter Referenzspektrumsbestrahlung
I_T	Kurzschlussstrom unter Sonnensimulatorbestrahlung
j_{ph}	Kurzschlussstromdichte
K	Konstante
k_{inj}	Elektroninjektionsgeschwindigkeitskonstante
k_S	Protonierungsgleichgewichtskonstante
l	die Weglänge des Lichtes in der Lösung
M	Koeffizient der spektrale Unausgeglichenheit
n_{AM}	Luftmassennummer
n_{ads}	Adsorbierte Farbstoffmenge
n_{el}	Zahl der Elektronen
n_{ph}	Zahl der einfallenden Elektronen
O_R	Referenzsolarzellenoutput unter Referenzspektrumsbestrahlung
O_T	Referenzsolarzellenoutput unter Sonnensimulatorbestrahlung
P_{Licht}	Strahlungsstärke
P_{max}	Maximale Leistung

R	Widerstand
S	Farbstoffsensibilisator
S*	Farbstoffsensibilisator im angeregten Zustand
S _{BET}	Spezifische Oberfläche
S _R	Spektralantwort der Referenzsolarzelle
S _T	Spektralantwort der Messsolarzelle
t	Haltezeit
T	Transparenz
U	Spannung
V	Elektronische Kopplungsenergie zwischen Farbstoff und Halbleiter
V _{max}	Photospannung im maximalen Leistungspunkt der Solarzelle
V _{oc}	Leerlaufspannung (open circuit voltage)
V _p	Spezifisches Porenvolumen

Griechische Buchstaben:

ε	molarer Extinktionskoeffizient
η_c	Elektronenauffangwirkungsgrad auf Rückkontakt
η_{gl}	Gesamteffizienz (global efficiency)
η_λ	Effizienz der Zelle unter Bestrahlung von Licht der Wellenlänge λ
θ	Strahlungseinfallwinkel
λ	Lichtwellenlänge
ν	Wellenzahl
$\rho(E)$	Leitungsbandzustanddichte
Φ	Photonenfluss
Φ_{inj}	Quantenausbeute von Elektroninjektion

Abkürzungen:

Abs	Absorptionsvermögen der Farbstoff
AM	Luftmasse (air mass)
AM 0	Verteilung des Sonnenspektrums oberhalb der Erdatmosphäre
AM 1,0	Verteilung des Sonnenspektrums wenn Sonne im Zenit steht
AM 1,5	Verteilung des Sonnenspektrums wenn Einfallwinkel der Sonnestrahlung 48,2°C beträgt (Referenzspektrum für Charakterisierung der Solarzellen)
ACN	Acetonitril
ANOF	Anodische Oxidation unter Funkentladung

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

ASD	Anodic spark deposition method
bpy	2,2'-bipyridyl
bpy*	4,4'-tertbutyl-2,2'-bipyridyl
CTWR	Continuous-time-random-walk Model
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung, Chemical Vapour Deposition
dcbpy	4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridyl
dppz	Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin
DPV	Differential pulse Voltammetrie
ferr	Ferrocen
FF	Füllfaktor der Solarzelle
FSSZ	Farbstoffsensibilisierte Solarzelle
FTO	Flour doped Tinoxide leichtfähige Glas
HOMO	Höchste besetzte Molekülorbitale (highest occupied molecular orbital)
Int	Strahlungsstärke
IPCE	Monokromatische Effizienz (Incident photon to current efficiency)
ITO	Indium-Tin oxide leichtfähige Glas
LB	Leitungsband
LED	Leuchtdiode (light emitting diode)
LHE	Lichtsammelleffizienz (light harvesting efficiency)
LiI	Lithium Iodid
LUMO	Niedrigste nichtbesetzte Molekülorbitale (lowest unoccupied molecular orbital)
mcbpy	4-Carboxy-4'-methyl-2,2'-bipyridyl
mcdppz	11-Carboxy-dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin
MLCT	Metall-Ligand-Ladungstransfer (metal to ligand charge transfer)
N3	Cis-dithiocyanato-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridyl)-ruthenium(II) Komplex
P25	Titandioxid der Firma Degussa (seit 2003 unter der Namen Aeroxid bekannt)
Ph	Phenyl
PVM	Pulsweitereänderung
pzc	Ladungsnullpunkt (point of zero charge)
SWV	Square Wave Voltammetrie
TBABF ₄	Tetrabutylammonium-Tetrafluoroborat
TBAI	Tetrabutylammonium-Iodid
TBP	4-tert-Butylpyridyn
tpy	2,2',2''-terpyridyl
TPES	Totaler Primärenergieverbrauch, Total Primary Energy Supply
VB	Valenzband

XX

1. EINLEITUNG

Die Strahlungsenergie der Sonne, die die Erdoberfläche erreicht, ist eine ergiebige Ressource, die man relativ unabhängig von der geographischer Lage oder den Klimazonen nutzen kann. Jährlich gelangt eine Energie von 3×10^{24} Joule von der Sonne zur Erde, das ist mehr als genug um den totalen Primärenergieverbrauch (Total Primary Energy Supply, TPES) der Erde ($4,33 \times 10^{20}$ Joule für 2002)^[1] zu decken. Momentan werden weltweit lediglich ca. 0,039 % der produzierten Energie aus Solarenergie gewonnen, während 80,0 % aus fossilen Energieträgern stammen.^[2] Bis 2030 wird der Primärenergieverbrauch in Bezug auf 2003 voraussichtlich um mehr als 50 % steigen.^[3] Deshalb ist es notwendig den Anteil an erneuerbarer Energie zu vergrößern, um den für kontinuierliche Wirtschaftsentwicklung erforderlichen Energiebedarf zu sichern, bei gleichzeitiger Verminderung der Umweltverschmutzung und der Treibhausgasemissionen. Politische Spannungen und andere soziale und ökonomische Gründe offenbaren genügend Anlässe, um Technologien für diese erneuerbare, saubere und nicht erschöpfbare Energiequelle zu verbessern. Die Solarenergietechnologie muss allerdings im Vergleich zu den anderen Energieformen noch konkurrenzfähiger werden, in dem deren Kosten gesenkt und der Wirkungsgrad erhöht werden. Das erfordert weitere Forschung und Produktentwicklung.

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Technologien entwickelt, die Sonnenenergie in nutzbare Energie umwandeln (solare Thermalsysteme für Wasser- und Raumheizung, Solarenergiekonzentratoren, Aufwindtürme usw.).^[1]

Biologische Systeme dagegen nutzen im Prozess der Photosynthese die Sonnenenergie und sind in der Lage, diese in chemische Energie umzuwandeln und in organischen Verbindungen zu speichern. Ziel vieler Wissenschaftler ist es daher, im Bereich der Photovoltaik und Katalyse biomimetische Systeme zu entwickeln, die Sonnenlicht als Antrieb für thermodynamisch nachteilige Reaktionen einsetzen.

Diese Arbeit soll zu dieser Problematik einen Beitrag leisten. Es werden neuartige Titandioxidschichten untersucht, die eine einfache Herstellungsmethode und für die photoinjizierte Ladungstrennung potentiell attraktive Eigenschaften besitzen. Außerdem ist diese Arbeit ein Versuch, kommerziell erhältliche Leuchtdioden als Strahlungsquelle für

Einleitung

photoelektrochemische Untersuchungen zu etablieren, die als zweckdienliche und preiswerte Laborausrüstung oder für den Einsatz in der Lehre gut geeignet sind.

2. AUFGABENSTELLUNG

Die heterosupramolekulare Chemie ist ein Grenzgebiet zwischen molekularer Chemie und Materialwissenschaften, die ihre Anwendung in Nanobiotechnologie, -elektronik und molekularen Photovoltaik findet. Heterosupramolekulare Aggregate sind Einheiten, die aus einer kondensierten Phase und darauf gebundenen molekularen Spezies bestehen. Deren Eigenschaften werden von beiden Komponenten (kondensierte und molekulare Phase) beachtlich beeinflusst, was dazu führen kann, dass diese Aggregate spezielle Funktionen bekommen, wie beispielsweise die Fähigkeit zu einem gerichteten Elektronentransfer.^[4;5] Nanokristalline Titandioxidschichten, die als Träger für Carboxylat-, Sulfonato- oder Phosphonato- substituierte Metallkomplexe dienen,^[6] sind ein im letzten Jahrzehnt häufig erforschtes Beispiel. In diesen Systemen kann ein photoangeregter Rutheniumkomplex ein Elektron in einem gerichteten interfacialen Elektronentransfer in das Leitungsband des Titandioxids injizieren,^[7] was sie interessant für photovoltaische oder photokatalytische Anwendung macht. Das übertragene Elektron kann dann in einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle für die Stromgewinnung genutzt werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit im Anschluss an den gerichteten Elektronentransfer photokatalytische Redoxreaktion zu betreiben.

Titandioxidschichten werden auf verschiedenen Weisen hergestellt (Sol-Gel-Verfahren, mittels CVD, der Fixierung von Nanopartikeln usw.). Am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie wurde ein spezielles plasma-elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Titandioxidschichten entwickelt^[8] und in Arbeiten von Käßbohrer,^[9] Hennig,^[10] Meyer^[11] und Gorges^[12] hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften und ihres Herstellungsprozesses charakterisiert. Das SOLECTRO[®]-Verfahren ermöglicht die Herstellung von trägerfixierten, stabilen Titandioxidschichten, die eine große spezifische Oberfläche und reproduzierbare Eigenschaften besitzen.

Aufbauend auf diesem Wissen und in enger Zusammenarbeit der Arbeitsgruppe Kreisel (Institut für Technische Chemie und Umweltchemie) mit der Arbeitsgruppe Rau (Institut für Anorganische Chemie), wurden die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

Das erklärte Ziel dieser Zusammenarbeit ist der Aufbau heterosupramolekularen Einheiten, die den transmembranalen Elektronentransfer natürlicher Redoxketten (z. B. Photosynthese) simulieren.

Um sich dem Ziel zu nähern, mussten zum einen die im Arbeitskreis Rau gezielt synthetisierten Metallkomplexe mit variablem Ligandgrundgerüst auf Titandioxid adsorbiert, und zum anderen sollten Methoden für die Charakterisierung dieses Verbundes entwickelt werden, aus denen sich die Aufgaben dieser Doktorarbeit ableiten.

In einem ersten Schritt ist eine Messzelle für photoelektrochemische Untersuchungen von metallkomplex-funktionalisierten Titandioxidschichten zu entwickeln. Die bekannten Prinzipien farbstoffsensibilisierter Solarzellen (FSSZ) sollen dabei Berücksichtigung finden, wobei die Eignung der SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten als Farbstoffträger und Transportmedium für einen photo-injizierten Elektronentransfer im Fokus der Arbeiten steht. Eine entsprechende Messzelle und ein geeigneter Elektrolyt muss wegen der besonderen Eigenschaften der SOLECTRO[®]-Schichten im Vergleich zu herkömmlichen Titandioxidschichten entsprechend optimiert werden.

In weiteren Untersuchungen wurden die Schichteigenschaften gezielt beeinflusst, um die Zahl der Haftgruppen zu erhöhen. Der Einfluss der Schichteigenschaften sowie der der Metallkomplexstruktur auf lichtgetriebene Elektronentransferprozesse wurde untersucht.

Eine weitere Teilaufgabe, die sich an Erfahrungen von Gorges anlehnte, der im Rahmen seiner Arbeit die Leuchtdioden als miniaturisierte Lichtquellen zur Bestrahlung des Mikroreaktors verwendete,^[12] war es, die Verwendung von Leuchtdioden (light emitting diode(s) – LED(s)) als preiswerte Lichtquelle für photoelektrochemische Untersuchungen zu etablieren.

LEDs, die mittlerweile als eine fast monochromatische Lichtquelle (max. bis 20 nm Spektralbreite) in fast allen Wellenlängen von UV, VIS und IR Teil des Spektrums kommerziell zugänglich sind, bieten eine preisgünstigere Alternative zu herkömmlichen Lichtquellen (z. B. Xenonbogenlampen). Geringer Stromverbrauch und lange Lebensdauer sind weitere Vorteile dieser Lichtquelle. Obwohl sich LEDs in manchen Branchen schon durchgesetzt haben (z. B. Display- und Automobilbau), gibt es dennoch nur wenige Beispiele für ihren Einsatz in der Photochemie^[13;14] oder für photoelektrochemische Untersuchungen.^[15;16]

3. THEORETISCHER TEIL

3.1. Grundlagen der photovoltaischen Energieumwandlung

3.1.1. Solareinstrahlung und Verfügbarkeit der Solarenergie

Die Oberflächentemperatur der Sonne beträgt 5762 K und ihr Strahlungsspektrum entspricht dem des schwarzen Körpers bei dieser Temperatur. Oberhalb der Erdatmosphäre beträgt die Strahlungsintensität 1353 kW/m^2 , die so genannte Solarkonstante. Die Erdatmosphäre beeinflusst die spektrale Zusammensetzung der Sonnenstrahlung: Luftmoleküle, Aerosole und Staubpartikeln streuen die Lichtstrahlen und Luftmoleküle wie Sauerstoff, Ozon, Wasserdampf oder Kohlendioxid absorbieren Licht bestimmter Wellenlängen. Zur Charakterisierung verschiedenen Sonnenspektren wurde der Begriff Luftmasse eingeführt. Die Luftmasse (air mass, n_{AM}) ist ein Maß für die Länge des Weges, den das Sonnenlicht durch die Atmosphäre zurücklegt und wird mit der Gleichung 1 beschreiben:

$$(1) \quad n_{AM} = \frac{1}{\cos\theta}$$

wobei θ der Strahlungseinfallswinkel ist.^[17]

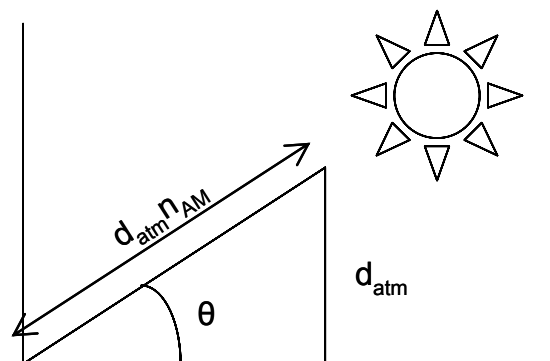


Abbildung 3-1 Wenn die Sonne unter dem Erhebungswinkel θ positioniert ist, überquert das Sonnenlicht eine Strecke von $d_{atm}n_{AM}$ bis es die Erdoberfläche erreicht, wobei d_{atm} die Atmosphärendicke und n_{AM} der reziproke Wert vom Cosinus des Erhebungswinkel θ sind

AM 1,0 steht für senkrechten Einfall des Sonnenlichtes. Die Sonne steht im Zenit steht. AM 0 steht für die Verteilung des Sonnenspektrums oberhalb der Erdatmosphäre. Als Referenzspektrum für Charakterisierung der Solarzellen verwendet man AM 1,5 (Einfallswinkel

etwa $48,2^\circ$), genormt auf 1 kW/m^2 Strahlungsintensität (Abb. 3-2). Diese Bedingungen sind unter dem Begriff „one sun“ Bedingungen bekannt.

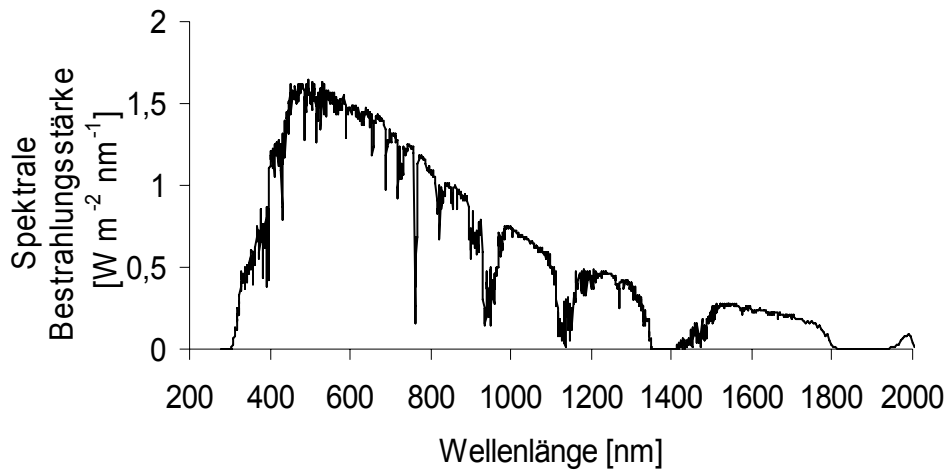


Abbildung 3-2 Standard AM 1,5 globale Verteilung des Sonnenspektrums^[18]

Die vorhandene Sonnenstrahlung hängt von der geographischer Breite, der Höhenlage sowie Jahreszeit, Tageszeit und dem Wetter ab. Abbildung 3-3 zeigt die durchschnittliche Jahresstrahlung welche von der Erdoberfläche absorbiert wird.

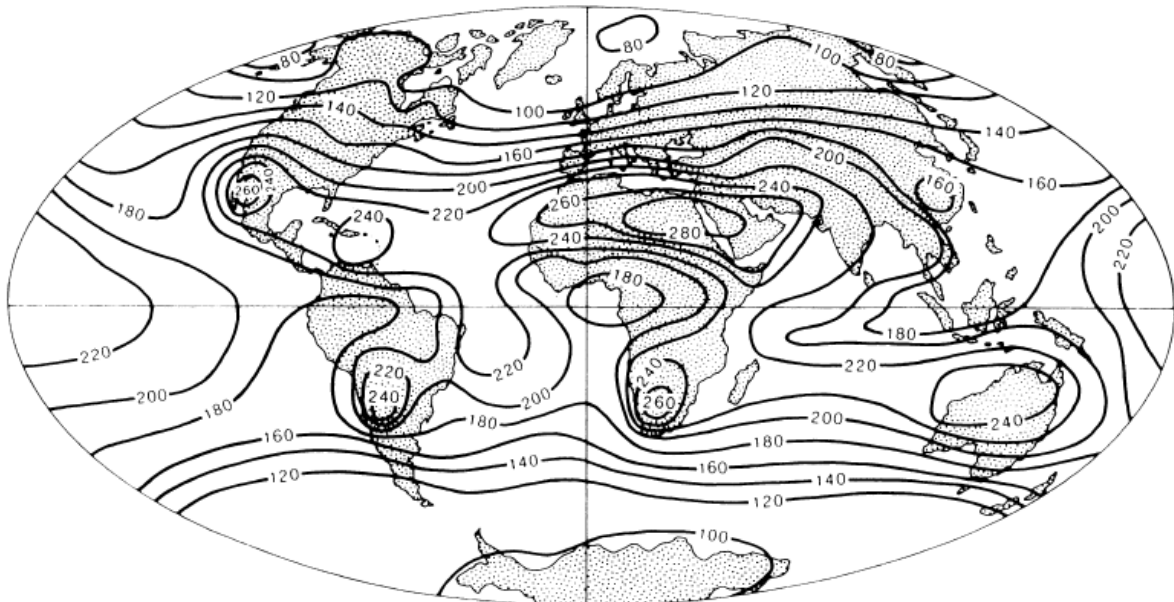


Abbildung 3-3 Mittlere jährliche Sonnenstrahlung auf eine horizontale Fläche auf dem Erdboden in W/m^2 ^[19]

3.1.2. Solarzellen und Kennwerte für Bestimmung deren Effizienz

Solarzellen wandeln Sonnenlichtenergie in elektrische Energie um. Unter Beleuchtung generiert die Solarzelle Strom und Spannung, die voneinander abhängig sind. Die Gesamteffizienz der Solarzelle, d. h. wie effizient die Solarzelle Sonnenlicht in elektrische Energie umwandelt (η_{gl} ; Gl. 3), kann aus unter Standardbeleuchtungsbedingungen gemessenen Strom-Spannungskurven bestimmt werden. In einer typischen Strom-Spannungskurve (Abb. 3-4) kann man die im Folgenden diskutierten Eigenschaften der Solarzelle ablesen.

Bei Beleuchtung unter Kurzschlussbedingungen (Spannung beträgt 0) liefert die Solarzelle maximalen Strom, den sog. Kurzschlussstrom (I_{ph} auch Photostrom genannt), und unter Leerlaufbedingungen (wenn der photogenerierte Strom gleich dem Rekombinationsstrom ist, d. h. der Gesamtstrom, der in der Zelle fließt, Null beträgt) die maximale Spannung. Diese wird als Leerlaufspannung definiert (V_{oc} open circuit potential), manchmal auch als Photospannung bezeichnet.

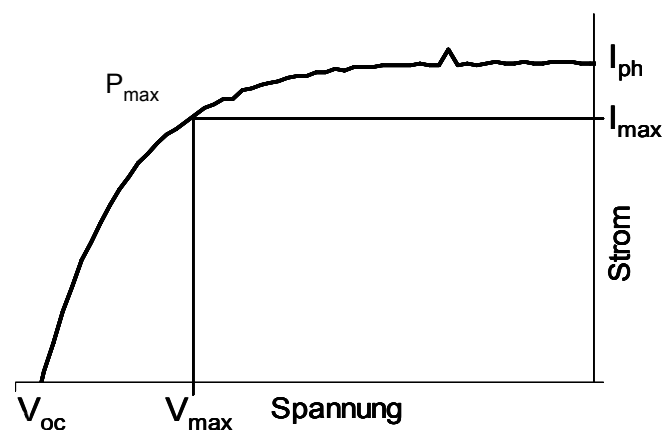


Abbildung 3-4 Photostrom-Photospannungskurve

Das maximale Produkt von Strom und Spannung wird dabei maximaler Leistungspunkt (P_{max}) genannt. Den Füllfaktor der Zelle kann man nach folgendem Ausdruck ausrechnen:

$$(2) \quad FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{ph} \times V_{oc}}$$

Der Energieumwandlungswirkungsgrad (η_{gl}) ist das Verhältnis von maximaler Leistung der Zelle und der auf die Solarzellenwirkfläche einfallende Strahlungsstärke (P_{Licht}) (Gl.3).

$$(3) \quad \eta_{gl} = \frac{P_{max}}{P_{Licht}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{Licht}} = \frac{I_{ph} \times V_{oc} \times FF}{P_{Licht}}$$

Die Messfehler, die aufgrund der Unterschiede im Sonnensimulatorstrahlungsspektrum und im AM 1,5 Referenzspektrum entstehen, kann als der Koeffizient der spektralen Unausgeglichenheit (M) ausgedrückt werden:

$$(4) \quad M = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{ref}(\lambda) S_R(\lambda) d(\lambda) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_S(\lambda) S_T(\lambda) d(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{ref}(\lambda) S_T(\lambda) d(\lambda) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_S(\lambda) S_R(\lambda) d(\lambda)}$$

wobei E_{ref} und E_S die Referenzstrahlungsstärke bzw. Sonnensimulatorstrahlungsstärke und S_R und S_T die Spektralantwort der Referenzsolarzelle bzw. Messsolarzelle sind. Wenn entweder die Sonnensimulatorstrahlungsstärke mit dem Referenzspektrum übereinstimmt oder die Spektralantworten von Referenz- und Messzelle gleich sind, ist dieser Koeffizient gleich eins. Der Photostrom I_{ph} ist weitaus empfindlicher auf die spektrale Unausgeglichenheit als die Leerlaufspannung V_{oc} und der Füllfaktor FF. Jedoch können Fehler mit Messungen von Referenzsolarzellenparametern nach der folgenden Formel bestimmt werden (Gl. 5):

$$(5) \quad M = \frac{I_T \times \frac{O_R}{O_T}}{I_R}$$

wobei I_T und I_R der Kurzschlussstrom der Messzelle unter Sonnensimulator- bzw. Referenzspektrumbestrahlung darstellen und O_R/O_T das Verhältnis von Referenzzellenoutput unter Referenzspektrumbestrahlung und Referenzzellenoutput unter Sonnensimulatorbestrahlung sind.

Ein weiterer Parameter in der Charakterisierung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen, der einen tieferen Einblick in das Verhalten der Zelle bei verschiedenen Wellenlängen ermöglicht, ist der IPCE-Wert (incident photon-to-current) Effizienz. Die IPCE-Effizienz ist das Verhältnis der Zahl der Elektronen, die im äußeren Stromkreis fließen (n_{el}) und der Zahl der einfallenden Photonen (n_{ph}) einer bestimmten Wellenlänge λ , wie es die folgende Gleichung beschreibt:

$$(6) \quad \text{IPCE} = \frac{n_{\text{el}}}{n_{\text{ph}}} = \frac{h \times c_{\text{Licht}} \times I_{\text{ph}}}{e \lambda \times \lambda_{\text{Light}}} = \frac{1240 [\text{eV} \cdot \text{nm}] \times j_{\text{ph}} [\mu\text{Acm}^{-2}]}{\lambda [\text{nm}] \times \Phi [\mu\text{Wcm}^{-2}]}$$

wobei h die Planckkonstante, c die Lichtgeschwindigkeit, e die Elementarladung, j_{ph} die Kurzschlussstromdichte und Φ der Photonenfluss sind.

Die IPCE-Effizienz kann auch als Produkt von drei Parametern beschrieben werden:

$$(7) \quad \text{IPCE} = \text{LHE} \times \Phi_{\text{inj}} \times \eta_c$$

wobei LHE die Lichtsammelleffizienz, Φ_{inj} die Quantenausbeute von Elektroneninjektion und η_c der Elektronenauffangwirkungsgrad auf den Rückkontakt sind. Dabei sind Φ_{inj} und η_c nahezu gleich eins und die IPCE-Effizienz hängt zum überwiegenden Teil von der LHE des adsorbierten Farbstoffes ab (Gl. 8).

$$(8) \quad \text{LHE} = 1 - T = 1 - 10^{-\text{Abs}}$$

mit T als Transparenz und Abs als Absorptionsvermögen des Farbstoffs.

3.1.3. Lichtquellen

Herkömmliche Sonnensimulatoren

Für Testmessungen von Solarzellen im Innenraum setzt man Sonnensimulatoren ein, die natürliches Sonnenlicht simulieren. Herkömmliche Sonnensimulatoren sind Xenonbogen- und Wolfram-Halogenlampen. Das Strahlungsspektrum der Xenonbogenlampe stimmt gut mit dem AM Spektrum überein und ändert sich mit der Arbeitszeit der Lampe nur wenig. Schlechtere Übereinstimmung im infraroten Teil des Spektrums wird mit einem Wasserfilter verringert (Abb. 3-5). Im roten Teil des Spektrums sind Xenon-Emissionslinien sichtbar.

Das Spektrum einer Wolfram-Halogenglühlampe ist stark von Arbeitsspannung und -strom abhängig. Die Strahlungsintensität sinkt mit der Lebensdauer der Glühlampe, hingegen variiert das Spektrum nicht so stark. Der blaue Teil des Spektrums stimmt schlecht mit den AM Spektren überein.^[20]

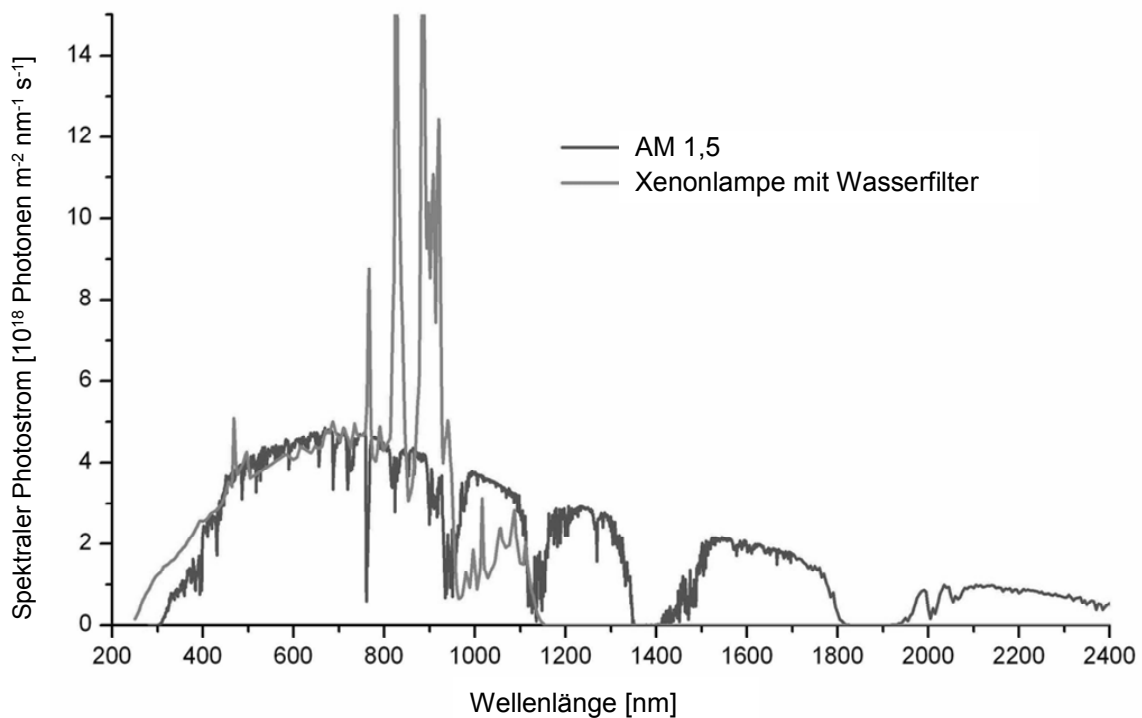


Abbildung 3-5 Strahlungsspektrum einer Xenonlampe, ausgestattet mit einem Wasserfilter, der die Strahlung im IR-Teil des Spektrums dämpft; im Vergleich dazu das Standard AM 1,5 Spektrum der Globalstrahlung.^[21]

Leuchtdioden als Sonnensimulatoren

In den letzten Jahren gab es nur wenige Versuche herkömmliche Sonnensimulatoren durch Leuchtdiodensonnensimulatoren zu ersetzen.^[15;16] Leuchtdioden (light emitting diodes, LEDs) sind Festkörper-Halbleiterbauteile, die durch einen p-n-Übergang elektrische Energie in Licht umwandeln können (Elektrolumineszenz). Durch eine geeignete Wahl von Halbleitermaterialien, ist es möglich verschiedene Lichtwellenlängen zu erzeugen. LEDs verbrauchen weniger Strom und erzeugen weniger Wärme als geläufige Glühlampen, haben eine lange Lebensdauer und sind recht unempfindlich gegen mechanische Stöße. Außerdem sind sie klein und transportabel und kürzlich entwickelte, extrem helle LEDs haben (immer noch) einen deutlichen Preisvorteil zu anderen Lichtquellen.

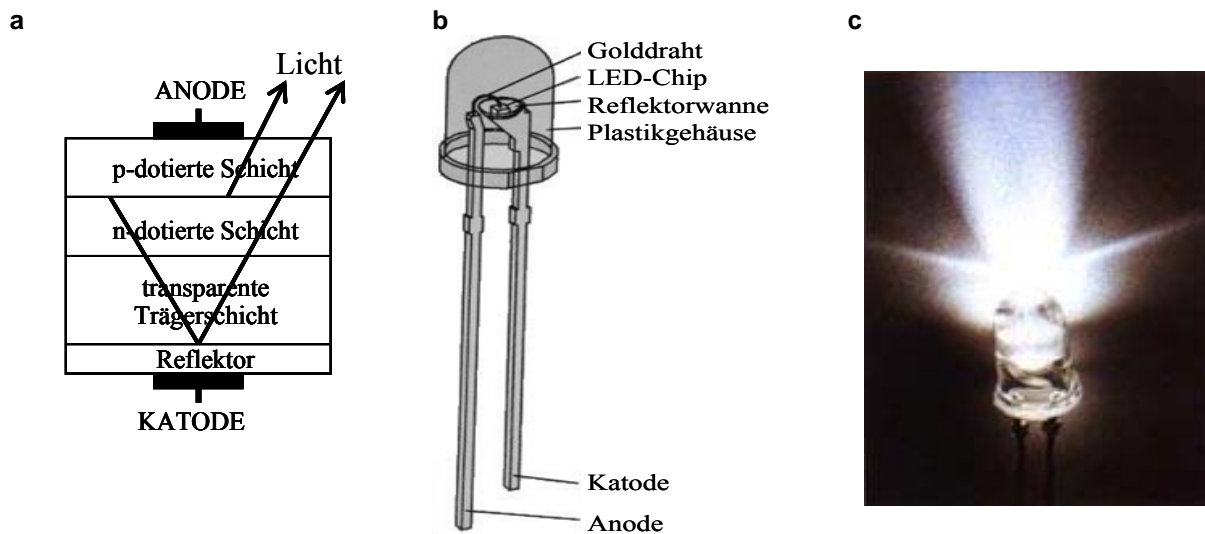
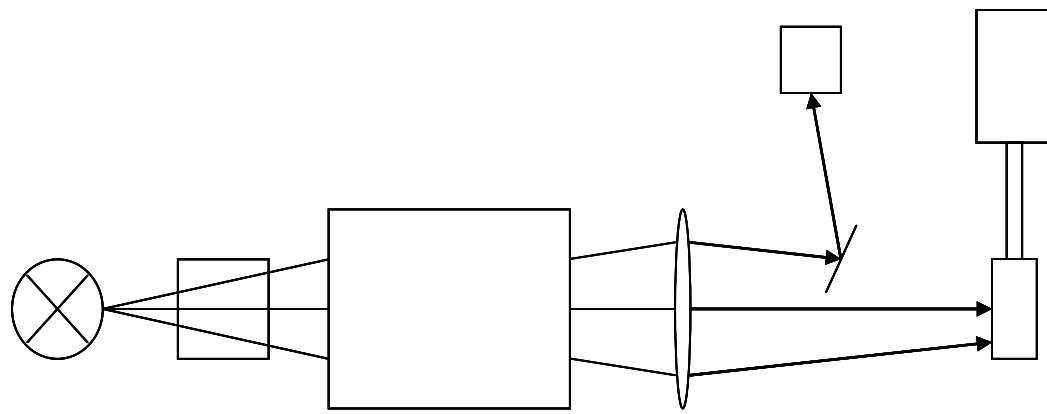


Abbildung 3-6 Aufbau einer Leuchtdiode

In der Literatur sind zwei LED Sonnensimulatoren, die man für die Charakterisierung von Siliziumsolarzellen verwendet hat, beschrieben. Grischke *et al.*^[16] haben ein Diodenarray mit 3 LEDs entwickelt (940 nm / 700 nm / 470 nm, Intensitätsanteile 30.6 % / 44.1 % / 25.3 %), das nur eine sehr kleine Abweichung von einer Standardtestlichtquelle aufweist. Kohuraku und Kurokawa^[15] testeten ein Diodenarray mit 4 LEDs (950 nm / 640 nm / 470 nm und einer weißen LED).

Lichtquelle für monochromatische Messungen

Die Bestrahlung der Solarzellen mit ausgewählten Wellenlängen wird üblicherweise durch die Verwendung einer Xenonbogenlampe durchgeführt, deren Lichtstrahl durch einen Monochromator geleitet wird (Abb. 3-7). Das Prisma (oder ein optisches Gitter) des Monochromators beugt einfallendes Licht und eine Spaltblende lässt nur ausgewählte Wellenlängen durch.



Xenonlampe Wasserfilter Monochromator Linse Quartzspiegel Solarzelle

Abbildung 3-7 Prinzipieller Aufbau einer Bestrahlungsanordnung

3.2. Die farbstoffsensibilisierte Solarzelle

3.2.1. Entwicklung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle

Das Konzept der Farbstoffsensibilisierung fand seine Anwendung zuerst in der Photographie. Erste photographische Silberhalogenid-Platten waren auf grüne, gelbe und rote Anteile des Lichtspektrums wenig oder gar nicht empfindlich. Deswegen erschienen gelbe bzw. rote Gegenstände auf der Photographie schwarz. Im Jahr 1837 gelang es Vogel durch die Zugabe von Farbstoffen die Lichtadsorption von Silberhalogenidemulsionen zu höheren Wellenlängen zu erweitern, um diese Mängel zu überwinden.^[22] 1887 übernahm Moser^[23] das Konzept der Farbstoffsensibilisierung für die Verstärkung des von Becquerel entdeckten photoelektrochemischen Stroms. In Becquerels ersten Untersuchungen dieser Art im Jahr 1839 wurde unter Bestrahlung einer Metallhalogenidlösung, in die zwei Platinelektroden eingetaucht wurden, Photostrom erzeugt. Moser ist es gelungen, den gemessenen Photostrom, der mit dem Farbstoff Erythrosin behandelten Silberhalogenidelektroden, in Bezug auf die unbehandelten Silberhalogenidelektroden deutlich zu verbessern. Im Jahr 1968 zeigten die Untersuchungen von Tributsch *et al.*, dass bei mit organischen Farbstoffen sensibilisierten ZnO-Elektroden der Elektronentransfer vom angeregten Zustand des Farbstoffs zum Leitungsband des Halbleiters ein wesentlicher Schritt im Mechanismus von photographischen und photoelektrochemischen Sensibilisierungsprozessen ist.^[22] Die nächsten Jahre waren deshalb durch die Suche nach einem Halbleiter, der mehr Farbstoff adsorbieren kann, gekennzeichnet. Es wurde versucht einen Farbstoff mit einem breiten Absorptionsspektrum und ein passendes Elektrolytsystem zu finden. Der höchste Wirkungsgrad der Energieumwandlung in dieser Zeit wurde mit 2,5 % erzielt.^[24] Erst im Jahr 1991 gelang es O'Regan und Grätzel^[7] die richtige Kombination von Materialien zu finden und die Effizienz der farbstoffsensibilisierten Solarzelle (FSSZ) auf bis zu 7 % zu erhöhen. Heute ist eine Effizienz von mehr als 10 % bei „one sun“ Standardtestbedingungen (Kapitel 3.1.1.) erreicht, aber bisher nur für Zellen, die über eine kleine Fläche von 0,18 cm² verfügen und damit nur einen geringen inneren Widerstand besitzen.^[24] Der Arbeitsgruppe Grätzel ist es in der Zwischenzeit gelungen Farbstoffsolarzellen herzustellen, die einen Wirkungsgrad von mehr als 8 % erzielen und sogar 98 % ihrer Anfangsleistung nach 1000 Arbeitsstunden bei 80 °C im Dunkeln bzw. bei 60 °C unter Bestrahlung von sichtbarem Licht bewahrt haben.^[25] Farbstoffsensibilisierte Solarzellen bieten heute wegen preisgünstiger Materialien und der einfachen Herstellungsweise eine viel versprechende Solarzellennische. Die

kommerzielle Produktion der farbstoffsensibilisierten Solarzellen für Innenanwendungen (z. B. Uhren und Rechner) ist aufgrund bestandenen Lebensdaueruntersuchungen unter mildereren Testbedingungen (Raumtemperatur, keine UV Strahlung) in nächster Zeit zu erwarten. Für eine breitere Anwendung müssen allerdings noch mehrere technologische Probleme, die in den folgenden Kapiteln erwähnt werden, überwunden werden. Der Gebrauch biegsamer Polymere statt herkömmlicher Substrate für die Elektrodenherstellung (wie leitfähigen Glas oder Metall) kann das Anwendungsspektrum noch weiter ausdehnen. Die einfache Herstellung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen macht sie auch für Ausbildungszwecke (z. B. der Nachbildung eines artifiziellen Photosynthese-Prozesses) besonders attraktiv und gut geeignet.^[20]

3.2.2. Aufbau der farbstoffsensibilisierten Solarzelle

Eine typische Solarzelle nach Grätzel, Abb.3-8 (daher auch häufig Grätzel-Zelle genannt) ist aus mehreren effektiv in einander greifenden Teilkomponenten aufgebaut. Zunächst benötigt sie nanoporöse dünne Titandioxidschichten mit einer großen spezifischen Oberfläche. Diese Eigenschaft gestattet die Adsorption einer größeren Farbstoffmenge. Auf dieser werden Farbstoffe wie z. B. Rutheniumpolypyridyl-Komplexe mit Hilfe spezieller Ankergruppen chemisorbiert.

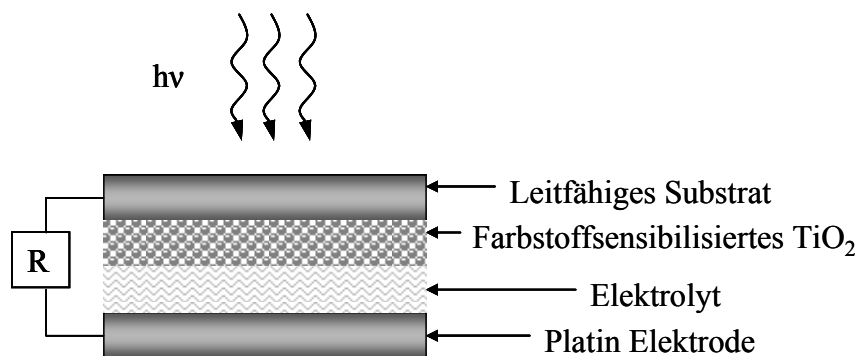


Abbildung 3-8 Aufbau der farbstoffsensibilisierten Solarzelle

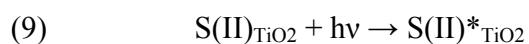
Die Ankergruppen sind funktionelle Gruppen (z. B. Carboxylat-, Sulfonato- oder Phosphonatofunktionalitäten), die eine chemische Bindung zwischen dem Farbstoff und der Halbleiteroberfläche bilden und auf diese Weise eine effiziente Kommunikation (d. h.

Elektronentransfer) zwischen dem Komplex und der Titandioxidoberfläche ermöglichen. Da nur ein Farbstoff in unmittelbarem Kontakt mit der Halbleiteroberfläche effizient Ladung trennen kann, ist es wünschenswert, dass der Farbstoff möglichst in einer Monolage auf dem Halbleiter vorliegt. Die Stabilität dieser heterosupramolekularen Aggregate bildet die Voraussetzung für die photoelektrochemischen Untersuchungen, und damit ist die Art ihrer Bindung von großer Bedeutung. Eine weitere Teilkomponente stellt das in Lösung vorliegende Redoxpaar dar. Aus einer Vielzahl an möglichen Redoxpaaren, konnte Iodid/Triiodid als das geeignetste isoliert werden. Neben gut passenden Redoxpotenzialen verfügt es über optimale kinetische Eigenschaften und ist daher bis heute das effektivste eingesetzte Redoxpaar. Die Zelle kann durch den Front- oder den Rückkontakt (mit Titandioxid beschichteten, bzw. Platin bedampftem leichtfähigem Glas oder Polymer) belichtet werden. Die Seite, von der die Zelle belichtet wird, hat dabei einen maßgeblichen Einfluss auf die Effizienz der Zelle (mehr dazu im Kapitel 3.2.3. über Rekombination).

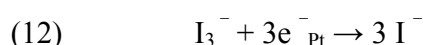
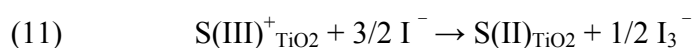
Im nächsten Kapitel wird die Arbeitsweise der farbstoffsensibilisierten Solarzelle erklärt und die darauf folgenden Kapiteln beschäftigen sich intensiv mit wichtigen Eigenschaften der einzelnen Komponenten der Solarzelle (Halbleiter, Elektrolyt und Farbstoff).

3.2.3. *Arbeitsweise der farbstoffsensibilisierten Solarzelle*

Die Abbildung 3-9 zeigt den regenerierenden Arbeitszyklus einer Grätzel-Zelle.^[26] Der Farbstoffsensibilisator absorbiert einen Photonenstrom und gelangt in einen angeregten Zustand (Gl. 9), wobei das Elektron in das Leitungsband des Titandioxids injiziert werden kann (Gl. 10).



Der oxidierte Farbstoff wird durch das Redoxpaar im Elektrolyt wieder reduziert (Gl. 11). Die injizierten Elektronen diffundieren durch die Titandioxidnanopartikel in Richtung Frontkontakt und erreichen danach durch externe Leitungen die Gegenelektrode, wo sie Triiodid-Ionen zu Iodid reduzieren (Gl. 12).



Die erfolgreiche Arbeitsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle setzt eine passende energetische Lage der Energiebänder des Halbleiters und der Redoxpotenziale des Farbstoff und

des Redoxpaares voraus. Die Kinetik einzelner Reaktionen (Gl. 9-12) bestimmt die Effizienz der Zelle. Es ist daher sinnvoll die Funktionsweise der farbstoffsensibilisierte Solarzelle aus energetischem und aus kinetischem Aspekt zu betrachten.

Energetische Betrachtung

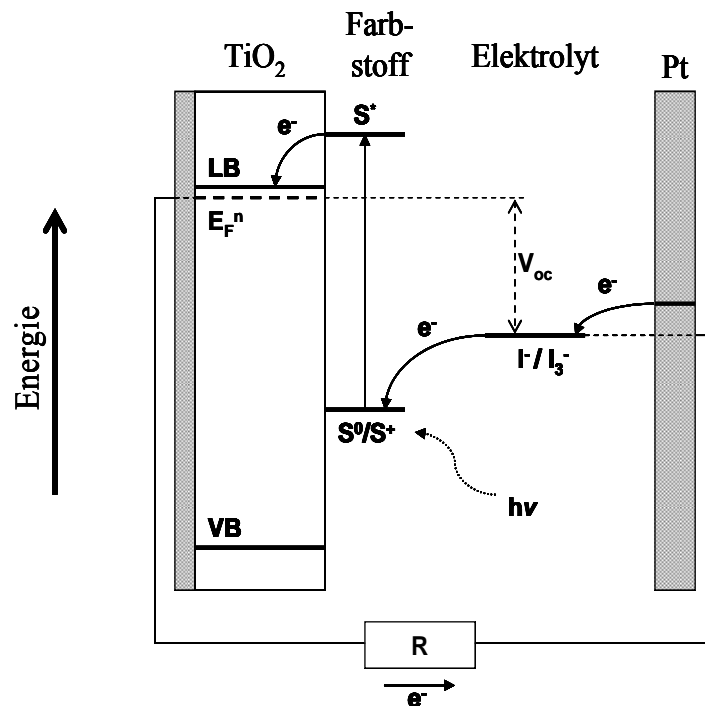


Abbildung 3-9 Arbeitsweise und Energiebänder einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle (Erklärung im Text)

Die Lage der Energiebänder einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle unter Beleuchtung ist in Abbildung 3-9 dargestellt. Nach Lichtanregung wird ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO), das metallzentriert ist, zum niedrigsten nicht besetzten Molekülorbital (LUMO), lokalisiert am Ligand (z. B. Bipyridylligand), angehoben. Es findet ein so genannter Metall zu Ligand Ladungstransfer (metal-to-ligand-charge transfer - MLCT) statt.

Energetisch betrachtet ist das LUMO energiereicher als das Leitungsband von Titandioxid, was nun einen Elektronenübergang zum Titandioxid ermöglicht. Der Metallkomplex wird demnach photooxidiert. Je größer energetische Triebkraft für diesen interfacialen Elektronentransfer ist,

desto größer wird der Photostrom. Veränderungen der Protonenkonzentration an der Titandioxidoberfläche ändert die Elektronenstruktur des Titandioxids, was eine Verschiebung der Leitungsbandlage mit dem pH-Wert verursacht (mehr im Kapitel 5.4.1.).^[27] Mit kleinen Anionen (wie Li^+ , Na^+) aus einem Elektrolyt lassen sich ähnliche Effekte erzielen, weil sich diese in das Titandioxidgitter intercalieren können^[28;29] und auf diese Weise ebenso die Elektronenstruktur des Titandioxids ändern, was eine Verschiebung der Energiebänder verursacht.^[30] Das HOMO des Farbstoffes befindet sich dagegen unterhalb des elektrochemischen Potentials des Redoxpaares.

In einem undotierten Titandioxid befindet sich das Fermienergielevel (energetischer Zustand, bei dem die Besetzungswahrscheinlichkeit der Elektronen 50 % beträgt) im Dunkeln genau in der Mitte zwischen dem Leitungs- und Valenzband. In einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle unter Beleuchtung wird die Zahl der Elektronen in Titandioxid größer und das Fermienergielevel verschiebt sich in Richtung höherer Energie. Der Abstand zwischen dem Fermienergielevel des Titandioxids und dem elektrochemischen Potential des Iodid/Triiodid-Redoxpaares aus dem Elektrolyten wird dadurch größer. Dieser Abstand beschreibt die maximale theoretische Photospannung der Zelle V_{oc} .

Kinetische Betrachtung

Elektroneninjektionsprozess

Die Elektroneninjektion von einem Farbstoffsensibilisator zu einem Halbleiter erfolgt sehr schnell (im Femtosekundenbereich)^[31] und ist schneller als die Relaxation aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand. Diese schnelle Elektroneninjektion ist einer der Gründe für die hohe Effizienz von Farbstoffsolarzellen. Die Elektronentransfargeschwindigkeit ist dabei vom adsorbierten Farbstoff und der Position der Halbleiterbandlücke abhängig. Die Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante ist dabei mit Gl. 13 gegeben:

$$(13) \quad k_{inj} = \left(\frac{4\pi^2}{h} \right) \times |V|^2 \times \rho(E)$$

wobei V die elektronische Kopplungsenergie zwischen Farbstoff und Halbleiter, $\rho(E)$ die Zustandsdichte des Leitungsbandes und h die Planckkonstante darstellen. V ist durch die Überlagerung der LUMO Orbitale des Liganden und dem Leitungsband des Titandioxids gekennzeichnet. Zudem ist V vom Abstand zwischen adsorbiertem Farbstoff und der

Halbleiteroberfläche abhängig. Diese Überlagerung ist bei der Verankerung des Farbstoffs mittels Carboxylatgruppen sehr groß,^[32] weil der Farbstoff sehr fest auf der Oberfläche gebunden und damit der Abstand zwischen dem Farbstoff und der Halbleiteroberfläche sehr klein ist.

Elektronentransfer durch den Halbleiter

Der Elektronentransfer durch einen mesopörosen Metalloxidfilm unterscheidet sich sehr vom Transfer durch eine kompakte Schicht. Diesen mesopörosen Oxidfilm kann man sich als ein Netzwerk individueller Partikel vorstellen, die so klein sind, dass sich im Vergleich zu einem Kristall kein inhärentes (built-in) elektrisches Feld formieren kann (elektrisches Feld, das an einem p-n-Übergang wegen dessen elektrostatischer Potenzialdifferenz im p- und n-Teil entsteht, wenn kein externes Potenzial angelegt ist). Dadurch wird die Leitfähigkeit der Schicht kleiner. Mesoporöse Schichten kann man sich daher als ein Netzwerk von einzelnen Partikeln vorstellen, in denen der Elektronentransfer nach einem komplexen Mechanismus verläuft. Es gibt keinen einheitlichen Diffusionskoeffizienten, sondern die Elektronen werden durch unterschiedliche Oberflächenzustände, die verschiedene Energieniveaus besitzen, sog. Oberflächenfallen (Abb. 3-10), weitergeleitet. Diese „Elektronensprünge“ von Energieniveau zu Energieniveau nennt man auch Hopping-Mechanismus. Der Elektronentransfer von einer Oberflächenfalle zu einer anderen verläuft unterschiedlich. In welcher Oberflächenfalle das Elektron während seiner „Reise“ durch den Halbleiter eintrifft, ist von der Höhe des Fermi-niveaus abhängig, das unter Beleuchtung entsteht. Die Fermi-niveauhöhe wird aber von der Lichtintensität beeinflusst. Infolgedessen findet bei niedrigen Lichtintensitäten der Transport über tiefere Energieniveaus statt und ist langsamer als bei höheren Lichtintensitäten. Bei diesen sind die niedrigeren Energieniveaus schon im stationären Zustand gefüllt und der Transport kann nur durch „Fallen“ auf ein höheres Energieniveau erfolgen.^[32]

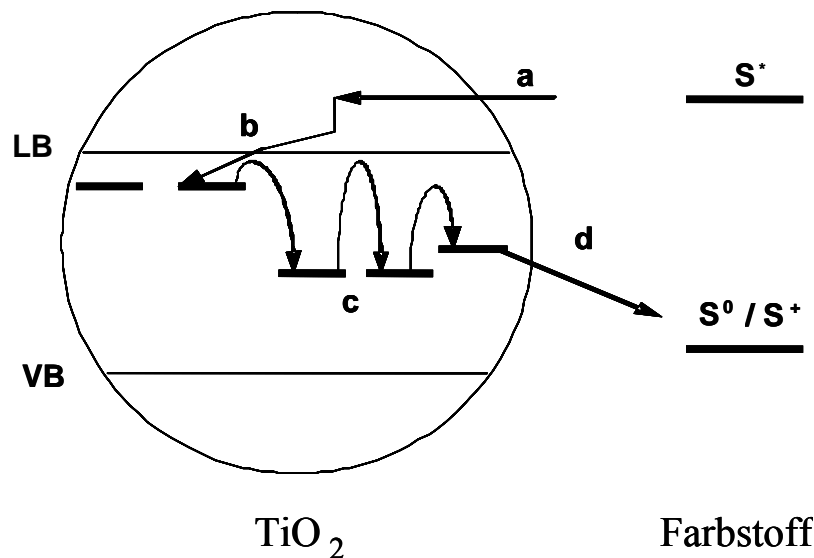


Abbildung 3-10 Schematische Darstellung der Elektroneninjektions- und Ladungsrekombinationsprozesse in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (a – Elektroneninjektion, b – Trapping, c – Elektronentransport, d – Interfacialer Elektronentransfer)^[33]

Die Dynamik der Elektronen in einem mesoporösen Titandioxidgitter stimmt damit gut mit dem numerischen continuous-time random walk (CTWR) Model¹ überein.^[34;35]

Ionen-transport im Elektrolyt

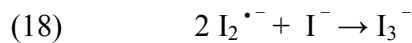
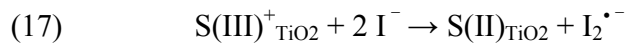
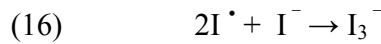
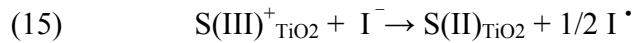
Einen Elektrolyt in einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle kann man sich als Lochladungsträger vorstellen. Im Elektrolyt befinden sich dabei Triiodid- und Iodid-Ionen im Gleichgewicht (Gl. 14).



Die Löcher, I_3^- Ionen, erscheinen an der Titandioxidelektrode (Gl. 11) und werden an der Platin-Elektrode wieder verbraucht (Gl. 12). Gleichung 11 zeigt die Bruttoreaktion. Diese ist aus mehreren Teilreaktionen zusammengesetzt. Für die Iodid-Oxidation mit Metallkomplexen in wässrigen Systemen sind zwei parallele Mechanismen nachgewiesen worden. Zum einen erfolgt

¹ Continuous-time-random-walk Model ist ein Simulationsmodell, das numerisch die Wanderung der injizierten Elektronen durch ein dreidimensionales Gitter beschreibt. Das dreidimensionale Gitter ist in eine endliche Zahl von Gitterzellen geteilt, die die Oberflächenfallen darstellen. Wenn das Elektron in einer Gitterzelle ankommt, wird es in der Oberflächenfalle gefangen. Wie lange es in der Gitterzelle bleibt, ist von der Höhe der Energielage dieser Zelle abhängig, was mit einer Verweilzeitverteilung beschrieben werden kann.

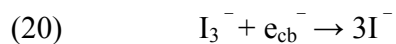
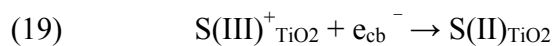
die Oxidation zum I^{\bullet} Radikal (Gl. 15 und 16) und zum andere ist eine Oxidation zum zweiatomigen $I_2^{\bullet-}$ Radikal möglich (Gl. 17 und 18).^[36]



Vorausgesetzt, dass die Titandioxidoberfläche genügend positive Ladungen trägt, kann sich dank elektrostatischer Anziehungskräfte das Iodid-Ion auf der Titandioxidoberfläche adsorbieren. Es entstehen (I^-, I^-) oder (S^+, I^-) Ionenpaare. Wenn dann ausreichend (I^-, I^-) oder (S^+, I^-) Ionenpaare auf der Titandioxidoberfläche vorhanden sind, findet der zweite, schnellere Mechanismus statt: Die Adsorption von potenzial-bestimmenden Kationen, (Kationen die sich in das Titandioxidgitter intercalieren und so die Energiebänder des Titandioxids verschieben wie z. B. H^+ , Li^+ , Na^+) auf der Titandioxidoberfläche fördert diesen erwünschten Mechanismus.^[36]

Rekombination

Die Rekombination des aus dem photooxidierten Ru-Komplex in das Leitungsband des Titandioxides injizierten Elektrons kann sich auf zweierlei Arten abspielen:



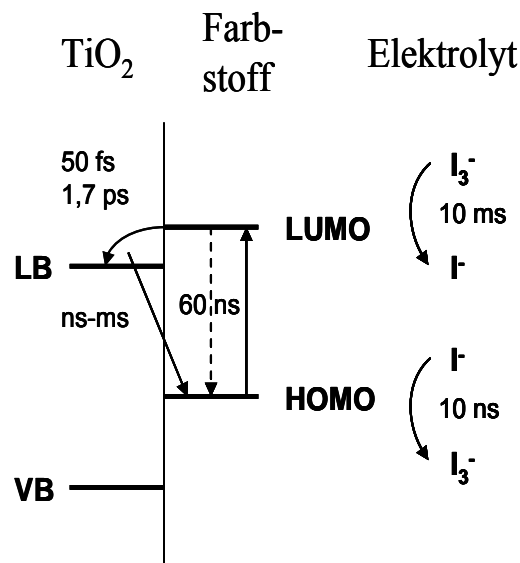


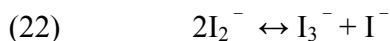
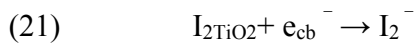
Abbildung 3-11 Schematische Darstellung der Kinetik auf der TiO_2 / Farbstoff / Elektrolyt Grenzfläche^[32]

Die Rekombination von Leitungsbandelektronen mit dem oxidierten Farbstoff (Gl. 11) erfolgt verhältnismäßig langsam in einer Milli- bis Mikrosekundenzeitskala. Dafür gibt es mehrere Gründe: die schlechte Kopplung von Leitungsbandelektronen und dem oxidierten Metallzentrum, das Fangen von injizierten Elektronen (Trapping) oder auch durch kinetische Hindernisse in einer „invertierten Marcus Region“.²

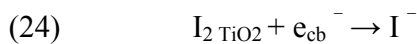
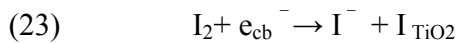
Die Reaktion des Farbstoffes mit Iodid (Gl. 3) (Farbstoffreduktion) ist dagegen viel schneller (in Bereich von Nanosekunden).^[32] Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark abhängig vom verwendeten Potenzial und beträgt unter Leerlaufbedingungen (es fließt kein Strom) nur noch einige Pikosekunden.^[38]

². Die Existenz dieser Region wurde von Marcus in einer Theorie, die den Elektrontransferprozess beschreibt, postuliert. Die Marcus-Theorie kann für lichtbetriebene Elektrontransferreaktionen und Grundzustandsreaktionen verwendet werden. Eine Konsequenz der Marcus-Theorie ist die parabolische Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Standard-Gibbs-Energie, die die energetische Triebkraft für den Prozess darstellt. In der sog. normalen Region steigt die Geschwindigkeitskonstante mit Zunahme der Gibbs-Energie der Elektrontransferreaktion. In der sog. invertierten Region sinkt die Geschwindigkeitskonstante mit Zunahme der Gibbs-Energie ab.^[37]

Im zweiten Rekombinationsfall wird das Leitungsbandelektron durch das Redoxpaar aus dem Elektrolyt reduziert (Gl. 20) und ist als Schlüsselreaktion für einen hohen Wirkungsgrad der farbstoffsensibilisierten Solarzelle bereits weitgehend erforscht. Aus einer Vielzahl von untersuchten Redoxpaaren hat sich Iodid/Triiodid als das Beste erwiesen, da die Triiodidreduktion auf der Titandioxidoberfläche eine komplexe Reaktion ist, die sehr langsam abläuft.^[39] Die Rekombination ist daher günstigerweise stark verzögert. In der Literatur sind zwei verschiedene Mechanismen für die Triiodidreduktion an einer Titandioxidoberfläche beschrieben. Nach Huang *et al.*^[40] besteht die Reaktion (20) aus 3 Stufen. Anschließend an die Gleichgewichtsreaktion (14) folgt eine Reduktion von adsorbierten Iod-Molekülen (Gl. 21) und die reaktionszeitbestimmende langsame I_2^- -Dismutation (Gl. 22).



Fitzmaurice *et al.*^[41] schlagen anstelle einer Dismutationsreaktion zwei Parallellreaktionen vor:



Eine schnelle Farbstoffregeneration ist außerdem wichtig für eine lange Lebensdauer einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle.

Von welcher Seite die farbstoffsensibilisierte Solarzelle belichtet wird, durch Frontkontakt (mit Titandioxid beschichtetes lichtfähiges Glas) oder Rückkontakt (mit Platin bedampftes leitfähiges Glas), spielt eine große Rolle in der Höhe der Rekombinationsverluste an injizierten Elektronen. Diese von mehreren Gruppen beobachtete Erscheinung,^[42;43] wird durch die verschiedenen Weglängen erklärt, die das injizierte Elektron überqueren muss, um bis zum Kontakt zu gelangen. Wenn die Zelle durch den Frontkontakt belichtet wird, wird das Licht näher am Kontakt absorbiert, und die injizierten Elektronen im Leitungsband haben kurze Wege zurück zu legen, bis sie an der Kontaktstelle gesammelt werden. Wenn dagegen die Zelle durch den Rückkontakt belichtet wird, wird das Licht weiter weg von dem Kontakt absorbiert und die injizierten Elektronen haben einen längeren Weg bis zum Kontakt. Auf diesem längeren Weg bekommen die injizierten Elektronen auch mehr Chancen, um mit dem Redoxpaar aus dem Elektrolyt oder dem oxidierten Farbstoff zu rekombinieren. Daher ist die Photostromerzeugung am effizientesten, wenn er in der Nähe der Kontaktstelle stattfindet.

3.2.4. Halbleitereigenschaften

Die Halbleiterelektrode einer Farbstoffsolarzelle hat eine zweifache Funktion: sie dient als Farbstoffträger und als Elektronentransportmedium. Deswegen ist es erwünscht, dass der Halbleiter eine große spezifische Oberfläche hat, um möglichst viel Farbstoff zu adsorbieren, was dann zu erhöhter LHE-Effizienz führt (Gl. 8). Größere Poren ermöglichen, dass das Redoxpaar im Elektrolyt weniger Transporthindernisse überwinden muss und den oxidierten Farbstoff schnell reduzieren kann. Die Farbstoffreduktion sollte vor der Rekombination mit den injizierten Elektronen im Titandioxidgitter erfolgen. Der ausgewählte Halbleiter muss außerdem unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht und im Lösungsmittel chemisch stabil, nicht toxisch und preiswert sein.

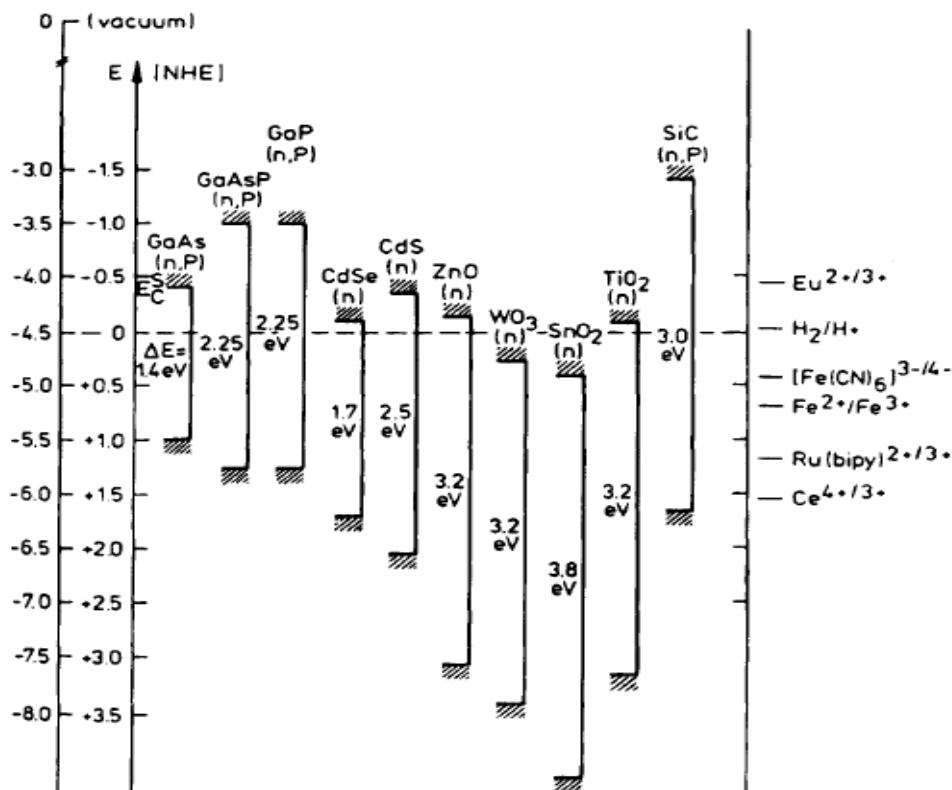


Abbildung 3-12 Position der Bandkanten für verschiedene Halbleiter in wässrigen Elektrolyten^[44]

Bis heute wurden mehrere Metalloxidhalbleiter für diese Anwendung getestet (Nb_2O_5 , ZnO , SnO_2 , SrTiO_3 , WO_3 usw.)^[32;45]. TiO_2 lieferte jedoch die besten Ergebnisse. Die Untersuchungen von Goodenough zeigten, dass die Metalloxide, deren Leitungsband aus d-Orbitalen besteht (wie

TiO₂, Nb₂O₅), einen besseren Energieumwandlungsgrad erzielen als die, deren Leitungsband aus s-Orbitalen gebildet wird (ZnO, SnO₂). Sayama *et al.*^[45] konnten mit Nb₂O₅ sogar höhere Photospannungen erreichen. Der Photostrom und damit gleichzeitig die gesamte Effizienz, blieben aber niedriger als die von TiO₂-Elektroden.

Auch Mischoxidelektroden wurden untersucht. Tennakone *et al.*^[46;47] berichten über eine SnO₂/ZnO-Photoelektrode, die einen zu TiO₂-Elektroden vergleichbaren Energieumwandlungsgrad aufweist. Die Vermutung ist, dass der Farbstoff auf größeren SnO₂-Partikeln adsorbiert wird und kleinere ZnO-Partikel zum Elektronentransferprozess beitragen.

Titandioxid Eigenschaften

Titandioxid ist ein untoxisches und preiswertes Material, das in vielen Anwendungsbereichen Einzug gehalten hat. Aufgrund seines hohen Brechungsindex im sichtbaren Bereich ist Titandioxid das meist verwendete Weißpigment. Man findet es auch als Nanopartikel in Sonnenschutzmitteln. Seine große spezifische Oberfläche, günstige Lage der Bandkante und der Möglichkeit der Anregung mit UV Licht machen Titandioxid zu einem beliebten Photokatalysator, der für die Wasser- und Luftreinigung verwendet wird.

In der Natur kommt Titandioxid in den drei kristallinen Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit vor. Brookit findet in photokatalytischen und in FSSZ-Anwendungen keine Verwendung. Anatas, welches bei Temperaturen niedriger als 600 °C stabil ist, hat eine größere Bandlücke (3,23 eV) und ein um 0,2 eV höher gelegenes Leitungsband als Rutil (3,02 eV).^[48] Für Farbstoffsolarzellen wird meist reines Anatas verwendet. Trotzdem sind die Daten nicht eindeutig. Beispielsweise wiesen Rutilfilme in Untersuchungen von Park *et al.* nur 30 % niedrigere Photoströme und gleichgute Photospannungen auf.^[49]

Präparationsmethoden

Es gibt mehrere Methoden zur Herstellung von Titandioxidfilmen. Die Herstellungsparameter beeinflussen dabei stark die Schichteigenschaften wie Porosität, Partikelgröße und Lichtstreuung, die einen Einfluss auf die Gesamteffizienz der Zelle haben. Nanopartikel vergrößern beispielsweise die spezifische Oberfläche, dagegen streuen größere Partikel das Licht und verbessern damit die Lichtabsorption im roten Spektralbereich. Meistens wird zuerst eine kolloide TiO₂-Suspension hergestellt. Die herkömmliche Präparationsmethode^[44] beinhaltet

mehrere Stufen: Fällung (Ti Alkoxid Hydrolyse), Herstellung einer kolloidalen Lösung (8 Stunden bei 80 °C erhitzen), Filtern, hydrothermale Behandlung (12 h bei 200-250 °C autoklavieren), Ultraschallwäsche und Eindampfen. Kommerziell erhältliche Pulver, wie P25 von Degussa (Zusammensetzung: 70 % Anatas, 30 % Rutil), werden ebenfalls oft verwendet.^[50] Die Suspension wird dann mit Doctor-blading³ oder einem Siebdruckverfahren⁴ auf leichtfähigen Träger (meistens leitfähiges Glas) aufgebracht. Diese Filme haben eine Schichtdicke von 5 bis 15 µm und für dickere Schichten muss man diesen Prozess mehrmals wiederholen. Es gibt aber auch andere Möglichkeiten die Titandioxidfilme herzustellen. Die in dieser Arbeit verwendete Schichten wurden mit dem am Institut entwickelten SOLECTRO[®]-Verfahren für plasmachemischen Beschichtung unter Funkentladung präpariert (mehr über das SOLECTRO[®]-Verfahren im Kapitel 3.3.).

3.2.5. Elektrolyt

Redoxpaar

Das Redoxpaar überträgt Ladung von der Gegenelektrode bis zur farbstoffsensibilisierten Halbleiterelektrode, wo es den oxidierten Farbstoff reduziert. Deswegen muss es ein passendes Redoxpotenzial besitzen. Gute „kinetische Eigenschaften“ sind gleichfalls für ein effizientes Redoxpaar erforderlich, denn der oxidierte Farbstoff muss so schnell wie möglich reduziert werden, um nicht mit einem injizierten Elektron zu rekombinieren. Geringe Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich ist erwünscht. Für eine lange Lebensdauer der farbstoffsensibilisierten Solarzelle ist es wichtig, dass der Farbstoff gut redox-reversibel, sowohl seine oxidierte als auch seine reduzierte Form stabil und chemisch inert gegen andere Komponenten der Zelle ist.

³ Doctor-blading Methode (tape casting, knife coating) ist ein in der Industrie gut bekannter Prozess für Herstellung dünner Schichten. Auf dem Substrat wird das Beschichtungsmaterial aufgetragen und danach wird mit Hilfe eines Messers (oder Schabers) der Überschuss von Material entfernt.^[51]

⁴ Siebdruckverfahren (Screen-printing) ist ein Druckverfahren, bei dem die Druckfarbe mit Hilfe einer Gummirakel durch das Sieb auf das Substrat (Papier, Textilien usw.) gedrückt wird. Dieser Verfahren ist heute auch in der Elektronikfertigung von großer Bedeutung. Es wird z.B. benutzt um Lötpaste oder Kleber präzise auf die Leiterkarte einer gedruckten Schaltung aufzubringen.^[52]

Kein anderes Redoxpaar hat es bisher geschafft die Effizienz von dem im Jahr 1991 von Grätzel eingeführtem Paar Triiodid / Iodid zu übertreffen. Hauptvorteil dieses Redoxpaares ist die schnelle Reduktion der oxidierten Form des Farbstoffs. Nachteile des I_3^-/I^- -Paares sind die doch relativ große Absorption im sichtbaren Spektralbereich, das stark korrosive Verhalten von Iod und seine Flüchtigkeit. Um diese Probleme zu lösen, gab es einige Versuche dieses Redoxpaar durch andere Halogene (z. B. Cl_2/Cl^- , Br_2/Br^-)^[53] oder Pseudohalogene Redoxpaare (z. B. $(SCN)_2/SCN^-$, $(SeCN)_2/SeCN^-$)^[54] zu ersetzen, da ihre Redoxpotenziale eine günstige Lage aufweisen. Die Farbstoffreduktion verläuft mit diesem Redoxmediatoren allerdings bedeutend langsamer. Nur die Effizienz des Br^-/Br_2 -Redoxpaares ist vergleichbar.^[55] Heute ist man auf der Suche nach Cobaltkomplexen, deren Redoxpaare die gewünschten Eigenschaften erwarten lassen.^[56;57] Die bisher höchste erzielte Effizienz einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle mit einem Cobaltkomplex als Redoxmediator erreichte ein Di-2,6-bis(1'-butylbenzimidazol-2'-yl)pyridyl-Cobalt-Komplex mit 3,9 % Gesamteffizienz unter Bestrahlung von 1000 Wm^{-2} bzw. 7,9 % unter Bestrahlung von 100 Wm^{-2} .^[58] Die Auswahl des Kations beeinflusst dabei ebenfalls die Effizienz der Zelle.

Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel, in denen der Farbstoff nicht löslich ist, sind potentielle Kandidaten in der Auswahl der Lösungsmittel für einen FSSZ-Elektrolyt. Niedrigere Viskosität fördert die Diffusion des Redoxpaares. Stabilität im Anwendungstemperaturbereich (-40 bis 80 °C) und Siedetemperaturen höher als 80 °C sind für eine lange Lebensdauer der Zelle wichtig. Günstiger Preis und niedrige Toxizität sind erwünscht.

Acetonitril ist bis heute das Lösungsmittel, welches u.a. aufgrund seiner hohe Polarität und niedriger Viskosität die beste Effizienz ermöglicht.^[53] Aber es besitzt eine niedrige Siedetemperatur (82 °C) und ist toxisch und deswegen für die Produktion wenig geeignet. Methoxyacetonitril^[59;60] hat eine höhere Siedetemperatur (120 °C), zerfällt aber in einer FSSZ-Anordnung schon ab 45 °C.^[61] In Propylenkarbonat, das ebenfalls eine höhere Siedetemperatur hat, wurden Messungen durchgeführt,^[62] aber wegen der deutlich höheren Viskosität dieses Lösungsmittels sinkt die Effizienz der Zelle in diesen Lösungen beachtlich.^[53] Weiterhin wurden Messungen in γ -Butyrolacton^[63] und Acetonitril/3-Methyl-2-oxazolidinone^[64] beschrieben.

Ionische Flüssigkeiten oder polymerbasierte Elektrolyte^[65] zeichnen sich als Alternativen ab. Farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit 1-Propyl-3-methylimidazolium-Iodid erzielten Effizienzen von mehr als 8 %.^[25] Effizienzen um 8 % wurden auch für polymerbasierte Elektrolyte veröffentlicht.^[66;67]

Zusätze

Mehrere Arbeitsgruppen haben bemerkt, dass die Zugabe von Pyridin, meisten 4-*tert*-Butylpyridin (TBP) zum Elektrolyt, oder eine Behandlung der farbstoffsensibilisierten Titandioxidelektrode mit Pyridin die Effizienz der Zelle verbessert, indem es die Photospannung und damit den Füllfaktor steigert^[50;68]. Man vermutet, dass sich Pyridin an den „farbstofffreien“ TiO₂-Koordinationsstellen adsorbiert und auf diese Weise die Rekombination von Elektronen im Leitungsband von Titandioxid mit dem Redoxpaar aus dem Elektrolyt (Gl. 20) behindert.

3.2.6. Farbstoff

Die Aufgabe des Farbstoffes ist Lichtabsorption, Elektroneninjektion ins Halbleiterleitungsband und Elektronenaufnahme aus dem Redoxpaar. Dabei soll er sich nicht verändern, um diesen Zyklus ständig wiederholen zu können.

Ein idealer Farbstoff erfüllt mehrere Anforderungen. So absorbiert er Licht bis 920 nm Wellenlänge. Weiterhin befindet sich sein Redoxpotenzial im Grundzustand energetisch unterhalb dem des Redoxpaares im Elektrolyt. Der angeregte Zustand des Farbstoffs liegt jedoch höher als das Leitungsband von Titandioxid. Dabei sollte die Elektroneninjektion in das Leitungsband des TiO₂ viel schneller als die Relaxation aus dem angeregten Zustand sein (siehe Kapitel 3.2.3. und Abb. 3-11). Die Rekombination der oxidierten Spezies mit übertragenen Elektronen sollte dagegen viel langsamer als die gleichzeitige Reduktion des Redoxpaares sein. Der Farbstoff sollte gut am Halbleiter haften, er ist stabil in seiner oxidierten und reduzierten Form, und der Redoxschritt sollte sehr gut reversibel sein, um eine lange Lebensdauer in der arbeitenden farbstoffsensibilisierten Solarzelle (bis 20 Jahre) zu garantieren.

Ruthenium-Polypyridylkomplexe kommen diesen Anforderungen bisher am nächsten. Der sogenannte N3-Komplex, *cis*-ditiocyanato-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridyl)-ruthenium(II), 1993 gefunden, war der bisher wirkungsvollste Farbstoff, der unter „one sun“ Bedingungen eine Effizienz von 10 % erreichte.^[50] Die IPCE-Werte bei der Bestrahlung unter ausgewählten

einzelnen Lichtwellenlängen erreichen 80-85 %. Erst 1997 ist ein Komplex entdeckt worden, der wegen einer besseren Spektralantwort im IR-Teil des Spektrums die Leistung des N3-Farbstoffes noch überschreitet,^[32] Chemisch handelt es sich um Tritiocyanato-2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylat-Ruthenium(II)-Komplex, dem so genannten „black dye“. (Abb. 3-13, 3-14).

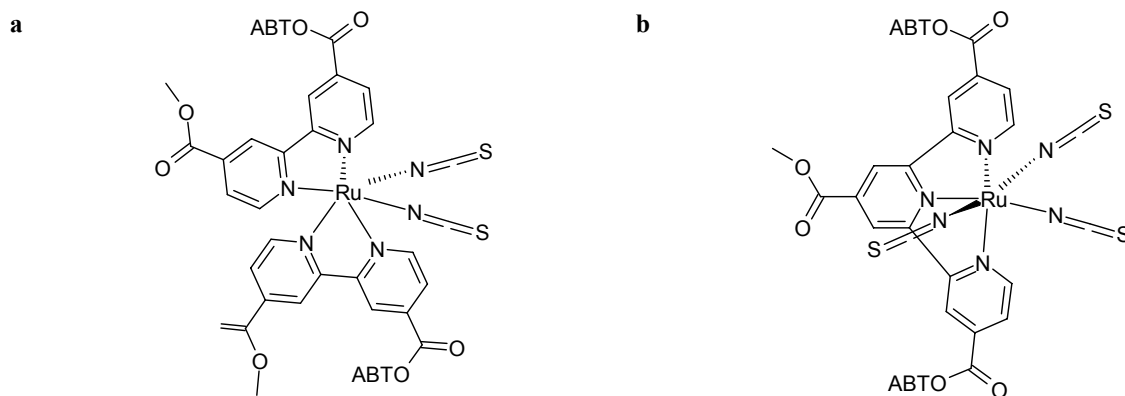


Abbildung 3-13 Molekülstruktur von **a**) *cis*-dithiocyanato-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridyl)-ruthenium(II) Komplex (N3 dye) und **b**) trithiocyanato-2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylat-ruthenium(II) Komplex (black dye)

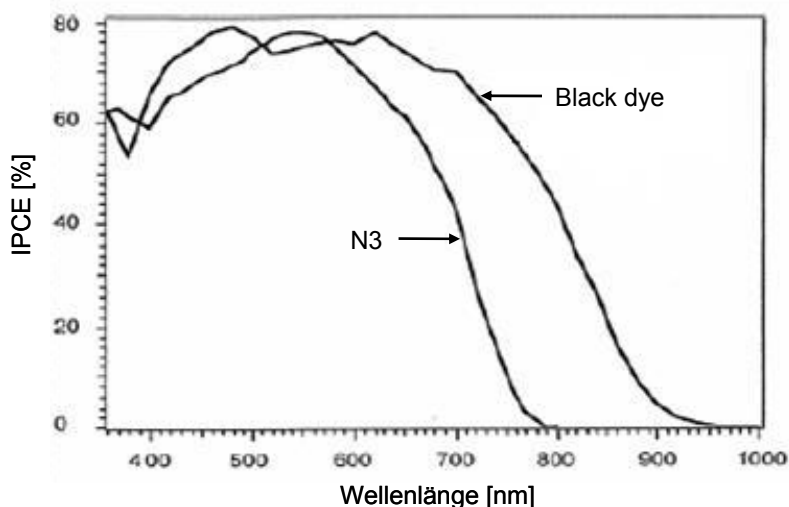


Abbildung 3-14 IPCE-Effizienz Spektren von N3 und Black dye sensibilisierten Titandioxidelktroden

Außer den diskutierten Ru-Polypyridylkomplexen wurden Farbstoffe die anderen Metallzentren (Eisen oder Osmium),^[69-71] Liganden^[72] oder Ankergruppen (Phosponato- oder Sulfonatogruppe)^[73;74] besitzen und Porphyrine^[75] bereits getestet. Der aktuelle Trend ist die Prüfung metallfreier Farbstoffe^[76;77] oder preiswerter Naturstoffe,^[72] für ihren Einsatz als Farbstoffe in farbstoffsensibilisierten Solarzellen.

3.3. Plasmachemische Beschichtung - Herstellung der verwendeten TiO₂-Schicht

3.3.1. Entwicklung der Methode

Die plasmachemische Beschichtung unter Funkentladung (auch anodische Oxidation unter Funkentladung ANOF, anodic spark deposition ASD, electrical breakdown genannt) ist ein Beschichtungsverfahren im Grenzbereich zwischen Plasmatechnik und Elektrochemie, das es ermöglicht kristalline oxidkeramische Schichten auf Ventilmetallen zu erzeugen. Ventilmetalle sind Metalle, die über eine natürliche passivierende Oxidschicht verfügen (auch sperrschichtbildende Metalle genannt). Unter anderem sind das Aluminium, Magnesium, Titan, Zirkonium und Tantal. Das Verfahren läuft meistens in wässrigen Elektrolyten, unter Spannungen von mehr als 100 V ab und wird durch Lichtemissionen und akustische Effekte begleitet.

Plasmachemische Entladung bei der anodischen Oxidation von Ventilmetallen wurde zuerst von Sluginov im Jahr 1880 beobachtet.^[78] Die erste kommerzielle Anwendung des plasmachemischen Beschichtungsverfahrens war 1936 die Herstellung von Korrosionsschutzschichten auf Magnesiumbauteilen.^[11] Heute findet dieses Verfahren hauptsächlich im Korrosions- und Verschleißschutz von Aluminium und Magnesiummaterialien Anwendung. Mit der Verbreiterung der Substrat- und Metalloxidpalette (TiO₂, BaTiO₃^[79], SrZrO₃^[80] usw.) öffnen sich für dieses schnelle und einfache Verfahren viele neue Anwendungsfelder (Photokatalyse^[12;81;82], Beschichtung von Knochenimplantaten u.a.^[83]).

Das SOLECTRO[®]-Verfahren wurde im Jahr 1998 von Hennig *et al.*^[8] entwickelt und stellte das erste Beschichtungsverfahren dar, mit dem (teil-)kristalline Titandioxidschichten herstellbar waren. Käßbohrer^[9] entwickelte eine neue prozessgesteuerte Beschichtungsanlage, und Meyer eröffnete den Zugang zu neuen Basis-Substraten, auf die eine dünne Ventilmetallschicht mittels PVD-Beschichtung aufgetragen wird, geöffnet. Sie trug auch wichtige Erkenntnisse zum Verständnis des Bildungsmechanismus der Oxidschichten bei.^[11] Vereinfacht gesagt handelt es sich hierbei um einen Prozess, der einem Sol-Gel Prozess ähnelt. Die Elektrolytbestandteile werden hydrolysiert und auf der Anodenoberfläche abgeschieden. Der Prozess läuft in zwei Phasen ab. Zu Beginn des Beschichtungsvorganges verstärkt sich die natürliche amorphe Sperrschicht des Titans. Danach bildet sich eine kristalline poröse Oxidschicht aus. Dabei stammt deren Material aus dem verwendeten Elektrolyt. Die Schichtdicke ist leicht über den Energieeintrag steuerbar.

Gorges ist es gelungen verschiedene Mikrostrukturen zu beschichten und photokatalytische Mikroreaktoren mit SOLECTRO[®]-Schichten zu konstruieren und zu testen.^[12]

3.3.2. Eigenschaften der SOLECTRO[®]-Schichten

SOLECTRO[®]-Schichten sind polykristalline Titandioxidschichten von hoher Reinheit mit einer recht stabilen durchschnittlichen Phasenzusammensetzung von etwa 30 % Anatas und 70 % Rutil und einer korallenartige Struktur (Abb. 3-15).

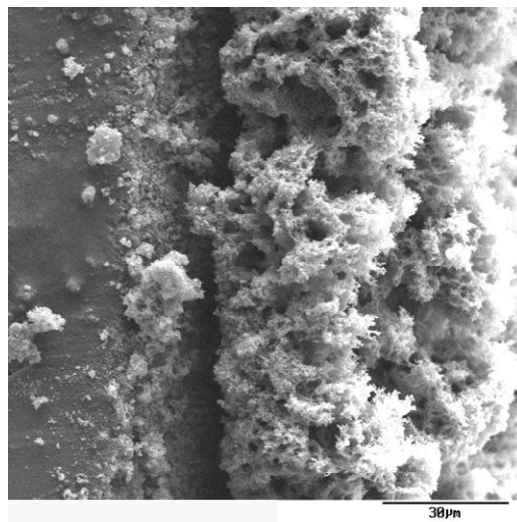


Abbildung 3-15 REM Aufnahme einer SOLECTRO[®]-Titandioxidschicht im Querschnitt

In der Literatur findet man Indizien, dass mischphasige Systeme bessere photokatalytische Aktivitäten zeigen, indem sie die Rekombinationsprozesse verlangsamen und außerdem die Lebensdauer des Katalysators erhöhen.^[48] Ein Beispiel ist P25-Titandioxid der Firma Degussa (seit 2003 unter der Namen Aeroxid bekannt). P25 hat eine Zusammensetzung von etwa 70 % Anatas und 30 % Rutil. Es gilt als Quasi-Referenz für photokatalytische Untersuchungen, denn es ist einer der aktivsten Photokatalysatoren und wurde bereits in zahlreichen Arbeiten untersucht. Die SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten weisen ebenso diese Mischphasigkeit von Anatas und Rutil auf, allerdings in einem Verhältnis von 30 % : 70 %. Dieser Ansatzpunkt, aber auch weitere Gründe wie die große spezifische Oberfläche (38 m²/ g), mesoporöse Poren (Tabelle 3-1) und gute Stabilität machen die SOLECTRO[®]-Schichten für die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Zellen potenziell interessant. Die Möglichkeit der Herstellung von

dickeren rissfreien Schichten (bis 70 μm), eine gute Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften und die einfache und schnelle Präparation von haftfesten Proben sind bedeutende Vorteile dieser Herstellungsmethode.

Tabelle 3-1 Eigenschaften der SOLECTRO[®]-Titandioxidschichten^[11]

Eigenschaften	
Phasenzusammensetzung	Anatas 30 %, Rutil 70 %
Spezifische Oberfläche S_{BET}	38 m^2/g
Spezifisches Porenvolumen V_{p}	0,1 cm^3/g
Durchschnittliche Porenradius	20 \AA
Ladungsnullpunkt pH_{PZC}	5,9

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. Lichtquelle - Entwicklung der LED-Beleuchtungseinheit

Wie aus der bisherigen Diskussion ersichtlich, ist es wichtig, wellenlängenabhängige Photostrommessungen durchzuführen.

Eine der Aufgaben dieser Arbeit war es deshalb eine Messanordnung aufzubauen und eine Messmethode zu entwickeln, die dieser Forderung nachkommt. Ein wichtiger Schritt auf diesem Weg ist die Einführung transportabler und preisgünstiger alternative Lichtquellen (LEDs) für photoelektrochemische Messungen.

In Zusammenarbeit mit der Firma Innotas wurden zwei Leuchtdioden-Beleuchtungseinheiten (Abb. 4-1) entwickelt, die im Rahmen dieser Arbeit für Anwendungen zur Charakterisierung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle getestet wurden.

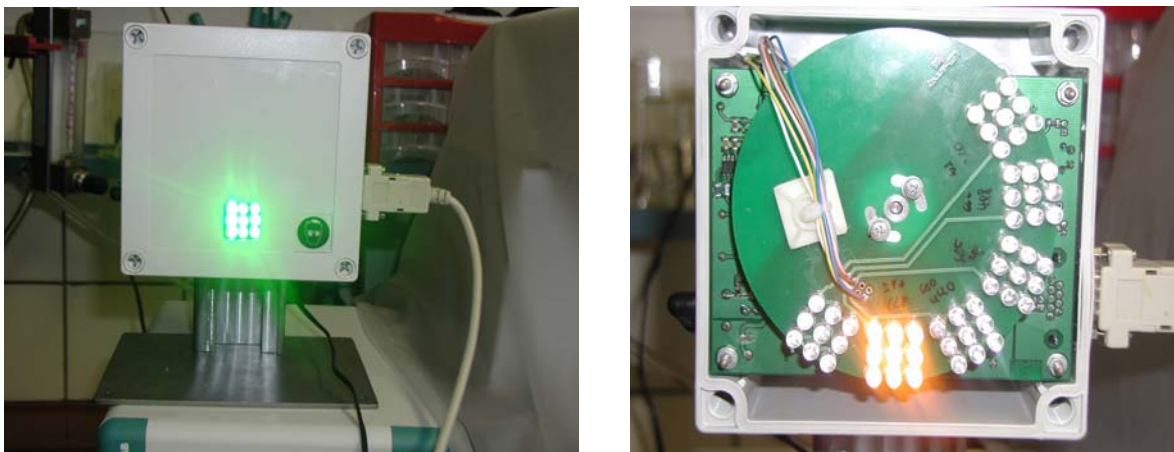


Abbildung 4-1 LED-Beleuchtungseinheit

Beide LED-Beleuchtungseinheiten bestehen aus sechs LED-Arrays (Abb. 4-1b), die mit Dioden verschiedener Wellenlängen, die in Tabelle 4-1 angeführt sind, bestückt sind. Im Prinzip kann damit der sichtbare Spektralbereich relativ lückenlos abgedeckt werden. Die Eigenschaften einzelner verwendeter LEDs sind im Anhang A4 zu finden.

Tabelle 4-1 LED Lichtwellenlängen der zwei verwendeten Beleuchtungseinheiten

λ [nm]		λ [nm]	
	400		weiß
	428		540
Beleuchtungseinheit	440	Beleuchtungseinheit	585-590
1	465	2	600-610
	480		625-630
	520		660

Die verwendete LED-Beleuchtungseinheit ist mit einem von Fa. Innotas entwickelten Programm computersteuerbar. Dieses ermöglicht es, das LED-Array anzuwählen, welches die gewünschte Wellenlänge besitzt. Die eingesetzten LEDs verschiedener Wellenlängen leuchten mit verschieden Lichtintensitäten (315 – 15000 mcd). Aber es ist möglich die Lichtintensität mittels Stromstärke- und Pulsweiteveränderung (PVM) zu regulieren. Für jedes LED-Array wurde deshalb die Strahlungsstärke (Vorschrift für Strahlungsstärkemessungen befindet sich im Anhang A5) bei 20, 50 und 100 % Pulsweite und 12,5, 16,5 bzw. 25 mA gemessen. Mit Änderung der Pulsweite sowie der Stromstärke ändert sich die erzeugte Lichtintensität linear (Abb. 4-10). Diesem Sachverhalt liegt folgende Geradengleichung zugrunde:

$$(25) \quad \text{Int}[\text{mW}/\text{cm}^2] = a[\text{mW}/\text{cm}^2 \text{ \%}] \times \text{PVM}[\text{\%}] + b[\text{mW}/\text{cm}^2]$$

wobei a und b als Koeffizienten der Gleichung für alle LED-Arrays bestimmt und in Tabelle 4-2 angeführt wurden.

Zusätzlich ist es möglich die Beleuchtungszeit über das Programm definiert einzustellen (siehe Anhang B-1).

Experimenteller Teil

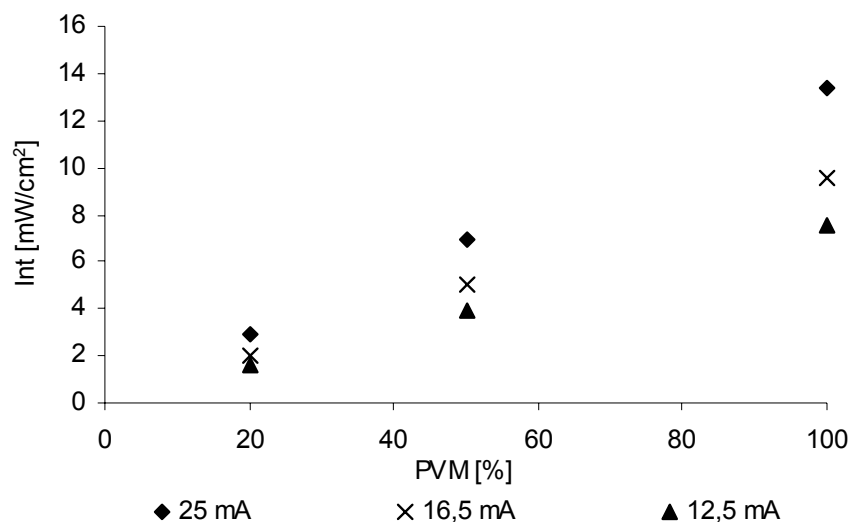


Abbildung 4-2 Strahlungsstärkeveränderung mit Pulsweite für verschiedene Stromstärken

Tabelle 4-2 Koeffizienten der Geradengleichung für verschiedene LED-Arrays

λ [nm]	I [mA]	a[mW/cm ² %]	b[mW/cm ²]	λ [nm]	I [mA]	a[mW/cm ² %]	b[mW/cm ²]
400	12,5	0,0316	0,0708	540	12,5	0,0133	0,0154
	16,5	0,0408	0,1366		16,5	0,0172	0,0496
	25,0	0,0575	0,2595		25,0	0,0239	0,0780
428	12,5	0,0138	0,0432	585 - 590	12,5	0,0240	0,0883
	16,5	0,0157	0,0663		16,5	0,0307	0,1546
	25,0	0,0169	0,1169		25,0	0,0408	0,2887
440	12,5	0,0095	0,0067	600 - 610	12,5	0,0175	0,0167
	16,5	0,0117	0,0173		16,5	0,0232	0,0306
	25,0	0,0151	0,0493		25,0	0,0332	0,0734
465	12,5	0,0743	0,1637	625 - 630	12,5	0,0594	0,0412
	16,5	0,0931	0,2631		16,5	0,0793	0,0454
	25,0	0,1308	0,3321		25,0	0,1163	0,0799
488	12,5	0,0348	0,0332	660	12,5	0,0595	0,0705
	16,5	0,0442	0,0306		16,5	0,0805	0,0905
	25,0	0,0597	0,0663		25,0	0,1206	0,1770
520	12,5	0,0500	0,0345	weiß	12,5	0,0903	0,0799
	16,5	0,6621	0,0538		16,5	0,1127	0,1101
	25,0	0,6831	0,1031		25,0	0,1506	0,2036

Der Anstieg des Photostroms ist von der Strahlungsstärke nicht linear abhängig (siehe Kapitel 5.3.4.). Für monochromatische Messungen wurden die Betriebsparameter der Beleuchtungseinheit so gewählt, dass die Kombination der Pulsweite, sowie der Stromstärke zu einer etwa gleichen Strahlungsstärke der LEDs führte, um Messfehler zu vermeiden. Die Parameter wurden für eine Strahlungsstärke von $1,5 \text{ mW/cm}^2$ für monochromatische Messungen optimiert (Tabelle 4-3). Dieser Wert entspricht der maximalen Strahlungsstärke des schwächsten LED-Arrays (440 nm). Diese als Standard definierte Lichtstärke befindet sich im Einklang mit den in der Literatur angegebenen Werten.^[50]

Tabelle 4-3 Betriebsparameter der Beleuchtungseinheit für Strahlungsstärke von ca. $1,5 \text{ mW/cm}^2$

λ [nm]	Int [mW/cm^2]	I [mA]	PVM [%]
400	1,510	12,5	45
428	1,500	25,0	80
440	1,500	25,0	100
465	1,470	12,5	18
480	1,500	12,5	42
520	1,530	12,5	30
540	1,510	25,0	57
585-590	1,490	12,5	58
600-610	1,500	16,5	62
625-630	1,490	12,5	24
660	1,505	12,5	24

Die Gesamteffizienzmessungen (Solarspektrensimulation) in dieser Arbeit wurden mit einer Xenonlampe (ausgestattet mit Wasser- und 400 nm cut-off-Filter) gemessen. Zusätzlich wurde ein „LED-Sonnensimulator“ getestet, dessen LED-Array aus neun weißen InGaN/Sapphire LED aufgebaut ist. Die Ergebnisse, die mit beiden Sonnensimulatoren erzielt wurden, werden im Kapitel 5.3.4. miteinander verglichen. Die Strahlungsspektrumsverteilung der weißen InGaN/Sapphire-LED wird in der Abbildung 4-2 gezeigt. Weitere technische Daten befinden sich im Anhang A4.

Experimenteller Teil

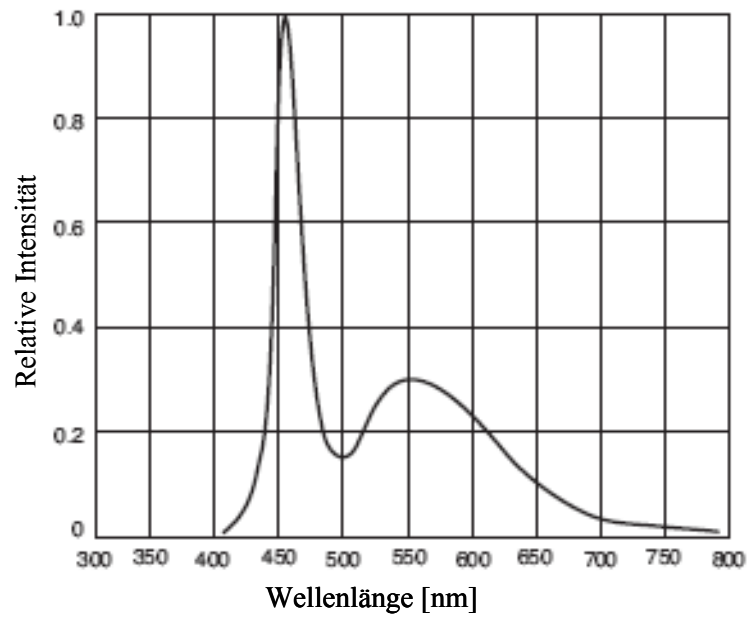


Abbildung 4-3 Strahlungsspektrum der weißen Leuchtdioden (InGaN/Sapphire)

4.2. Herstellung einer farbstoffsensibilisierten Titandioxid-Elektrode mittels SOLECTRO[®]-Verfahren

4.2.1. Beschichtungsparameter

Die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten, der für die Beschichtung verwendet wurde, ist in Tabelle 4-4 angeführt.

Tabelle 4-4 Zusammensetzung des verwendeten Beschichtungselektrolyts

Elektrolytbestandteile	Konzentration [mol l ⁻¹]
Tetraethylorthotitanat	0,05
Acetylaceton	0,5
2-Propanol	0,65
EDTA-Na ₂	0,1
Ammoniak	0,007
Ammoniumacetat	0,13

Die Beschichtungsparameter richten sich nach der Substratgröße und der gewünschten Schichtdicke. Die Standardbeschichtungsparameter für 1 cm² Substratfläche sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst. Mit der Veränderung der Beschichtungszeit kann einfach die Schichtdicke manipuliert werden. Die Beschichtungsapparatur ist in der Arbeit von Meyer^[11] beschrieben.

Tabelle 4-5 Standardbeschichtungsparameter für den Aufbau der farbstoffsensibilisierten Solarzelle

Parameter	
Temperatur	18 °C
Tastenverhältnis	0,5
Frequenz	1,5 kHz
Spannungsvorschub	30 V/ s
Spannung	160 V
Stromstärke	10 A

4.2.2. Herstellung der Titandioxidelektrode

Die Effizienz einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle ist von der Elektrodenutzfläche abhängig. Um die Solarzellen vergleichbar zu machen, wurden für alle photoelektrochemischen Untersuchungen 30×10 mm Titanplättchen geschnitten. 1 cm^2 dieser Titanplättchen wurde unter den im Punkt 5.2.1 genannten Bedingungen beschichtet. Die fertigen Proben können aufgrund des Trägermaterials Titan direkt an den äußeren Stromkreis angeschlossen werden und dienen selbst als Elektrode. Als Gegenelektrode wird eine Platin-Elektrode verwendet. Titan ist, wie schon erwähnt, ein sperrschichtbildendes Metall und die Anwesenheit von I^- -Ionen im organischen Lösungsmittel passiviert zusätzlich die Titanoberfläche^[84]. Insofern ist es nicht notwendig die verbleibende unbeschichtete Titanelektrodenoberfläche im Messaufbau für photoelektrochemische Messungen zu isolieren.

In einer typischen Grätzel-Zelle ist der Titandioxidfilm auf leitfähiges Glas aufgebracht, dabei kommt es an den Stellen, an denen FTO (oder ITO Indium-Tin-Oxide) in Kontakt mit dem Elektrolyt tritt, zu Rekombinationsverlusten (Gl. 12). Peng *et al.*^[85] verhindern diese Rekombination auf FTO-freien Stellen durch die Aufbringung einer kompakten Titandioxidschicht. Dadurch, dass durch das SOLECTRO[®]-Verfahren auch erst eine Sperrschicht entsteht, gibt es verfahrensbedingt keinen Kontakt zwischen der Titanfläche und dem Elektrolyt. Auf dem unbeschichteten Teil der Elektrode ist es dennoch möglich, die natürliche Sperrschicht zu verstärken, um die Rekombination weiter zu reduzieren.

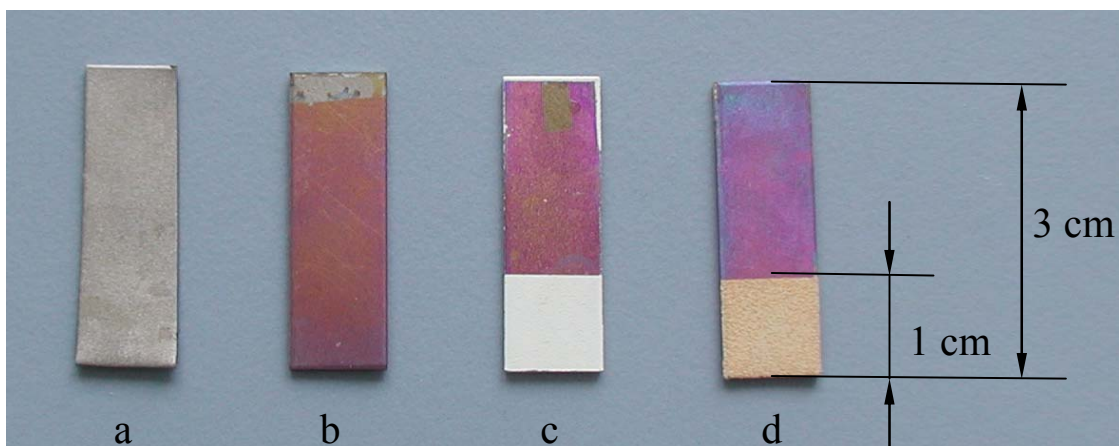


Abbildung 4-4 a) Titanplättchen b) Titanplättchen mit abgeschiedener Sperrschicht c) Titanplättchen mit 1 cm^2 beschichteter Titandioxidoberfläche d) Titanplättchen mit 1 cm^2 farbstoffsensibilisierter Titandioxidoberfläche

4.2.3. Sperrschichtoptimierung

Mit der Variation von Spannung oder Beschichtungszeit ändert sich auch die Dicke der Sperrschicht. Sperrschichten verschiedener Schichtdicke unterscheiden sich aufgrund der Interferenzphänomene der Farbe nach von gelb über orange, pink und blau bis grün. Die Sperrschichtdicke wurde von Meyer untersucht und bestimmt^[11]. Die Ergebnisse der optischen Emissionsspektroskopie unter Glimmentladung und die mit Hilfe der Interferenzfarbe kalkulierten Sperrschichtdicken liegen in derselben Größenordnung und folgen dem gleichen Trend. Die Dicken-Abschätzung über die Interferenzfarbe wurde wegen ihrer Einfachheit im Rahmen dieser Arbeit zur Abschätzung der Sperrschichtdicke verwendet (Tabelle 5-4).^[86] Die optimale Sperrschichtdicke, die die Verluste an Elektronen minimiert, wurde mit Hilfe von Dunkelstrommessungen bestimmt. Der kathodische Dunkelstrom, der in der Zelle fließt, steht im Zusammenhang mit der Rekombinationsreaktion von injizierten Leitungsbandelektronen im TiO₂-Leitungsband und mit den oxidierten Redoxspezies im Elektrolyt. Eine genaue Funktion zu diesem Zusammenhang kann man bisher schwer definieren, weil die Potenzialverteilung in der Schicht unter Beleuchtung deutlich anders als unter Dunkelbedingungen ist. Daraus abgeleitet ergeben die Dunkelstrommessungen in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle keine quantitative Aussage zu dieser Rekombinationsgeschwindigkeit im Vergleich zu konventionellen Solarzellen. Aber bei ähnlich aufgebauten farbstoffsensibilisierten Solarzellen weisen die Ergebnisse von Dunkelstrommessungen auf die Leitungsbandverschiebung oder auf die Existenz einer Energiebarriere auf der Elektrodenoberfläche hin.^[55;87;88]

Zuerst wurde deshalb der Dunkelstrom von 30 × 10 mm Standard-Titanplättchen, auf denen Sperrschichten bzw. poröse Schichten verschiedener Schichtdicken erzeugt wurden (Tabelle 4-6, Abb. 4-5), vermessen.

Der Dunkelstrom (Triiodidreduktionsstrom) von unbeschichteten Ti-Plättchen (nur mit natürlicher Sperrschicht ausgestattet) steigt bei Spannungen kleiner als -0,4 V an (S 1a, Abb. 4 5). Eine dünnere, mittels plasmachemischer Beschichtung aufgebrauchte Sperrschicht (35 und 40 nm, S 2a und S 3a in Abb. 4-5), wirkt als Isolator. Hier ist der Dunkelstrom bei Spannungen größer als -0,5 V im Bezug auf den Dunkelstrom von Ti-Plättchen, die nur eine natürliche Sperrschicht besitzen, vernachlässigbar klein. Bei dickeren Sperrschichten (46 und 70 nm, S 4a und S 5a in Abb. 4-5) nimmt der Dunkelstrom mit der Schichtdicke in Richtung der negativen Spannungen rapide zu (ab -0,3 V). Die Plättchen mit 70 nm Sperrschicht (S 5a, Abb.

4-5) wiesen zu porösen Schichten vergleichbare Photoströme auf. Dabei spielte die Schichtdicke im Bereich von 23 bis 45 μm , S 6a-8a in Abb. 4-5 kaum eine Rolle. Eine nahe liegende Erklärung ist, dass der Strom immer den Weg des kleinsten Widerstandes nimmt, d. h. durch den Elektrolyt, der in die poröse Schicht eindringt und durch Stellen, auf denen die TiO_2 -Schicht am dünnsten ist.

Tabelle 4-6 Optimierung der Sperrschichtdicke – 1 (Elektrode: $3 \times 1 \text{ cm}^2$ Ti Plättchen)

Schicht	dU/dt [V/s]	U [V]	t [s]	Farbe, $d_{\text{Interferenz}}$ [μm]
S 1a, S 1b	/	/	/	
S 2a, S 2b	30	120	0	0,035 (orangerosa)
S 3a, S 3b	30	140	0	0,040 (rosa)
S 4a, S 4b	30	160	0	0,046 (rosablau)
S 5a, S 5b	30	160	2	0,070 (blaugrün)
Schicht	dU/dt [V/s]	U [V]	t [s]	Schichtdicke [μm]
S 6a, S 6b	30	160	100	23
S 7a, S 7b	30	160	200	29
S 8a, S 8b	30	160	300	35 - 45

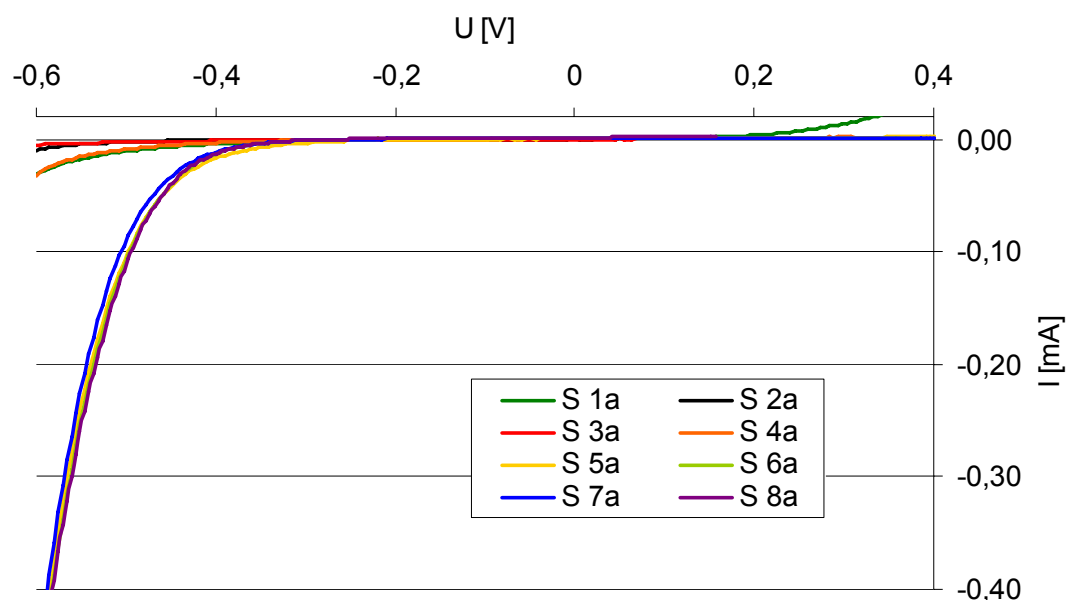


Abbildung 4-5 Dunkelstrommessungen von $3 \times 1 \text{ cm}^2$ Titanelektroden, die verschiedene Sperrschichtdicke besitzen (Sperrschichtdicke in Tabelle 5-4 angeführt)

Diese Dunkelstrommessungen weisen somit nach, dass der Elektrolyt bei SOLECTRO[®]-Schichten bis zur kompakten Sperrschicht eindringt, die sich unter der porösen Schicht befindet und ungefähr so dick wie die blaugrüne Sperrschicht ist (bei S 5a und b sind bereits graue TiO₂-Partikel sichtbar). Das ist ein Hinweis darauf, dass SOLECTRO[®]-Schichten eine kompakte Blockierschicht besitzen, die die Rekombination verhindern kann. Weiterhin kann dadurch postuliert werden, dass die Poren der SOLECTRO[®]-Schichten groß genug sind, um eine schnelle Reduktion des oxidierten Farbstoffes zu ermöglichen.

Tabelle 4-7 Optimierung der Sperrschichtdicke – 2 (Elektrode: 3×1 cm² Ti Plättchen)

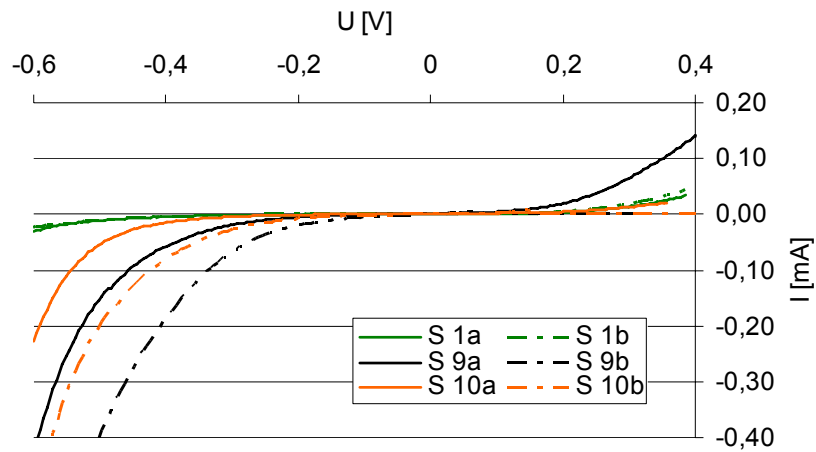
Schicht	Sperrschicht			Schicht			A [cm ²]	Farbstoff
	dU/dt [V/s]	U [V]	t [s]	dU/dt [V/s]	U [V]	t [s]		
S 9a, S 9b	/	/	/	30	160	100	1	/
S 10a, S 10b	/	/	/	30	160	100	1	Farbstoff 1
S 11a, S 11b	30	120	0	30	160	100	1	/
S 12a, S 12b	30	120	0	30	160	100	1	Farbstoff 1
S 13a, S 13b	30	160	2	30	160	100	1	/
S 14a, S 14b	30	160	2	30	160	100	1	Farbstoff 1

Danach wurde 1 cm² von 30 × 10 mm Ti Plättchen mit verschieden dicken Sperrschichten (natürlicher, 35 und 70 nm Sperrschicht) beschichtet (20 µm Schichtdicke des TiO₂). Weiterhin wurden farbstoff-modifizierte und unmodifizierte Schichten untersucht.

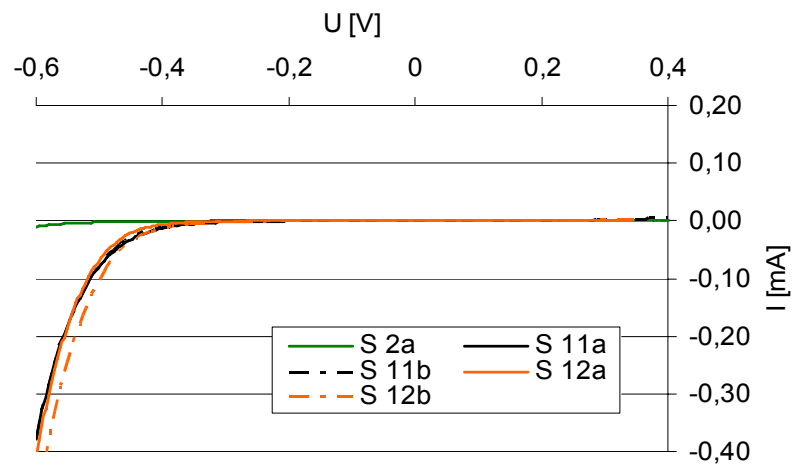
Die Dunkelströme von Elektroden mit nur natürlicher Sperrschicht weichen stark voneinander ab (Abb. 4-6 a), während die Dunkelströme von Elektroden mit verstärkter Sperrschicht vergleichbar sind (Abb. 4-6 b und c). Es wird deutlich, dass die Dicke der Sperrschicht (35 oder 70 nm) einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Dunkelstrom hat (s. o.). Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu ermöglichen, ist es aber notwendig die natürliche Sperrschicht über Teilen der Elektrode, auf denen keine poröse Schicht aufgebracht ist, zu verstärken.

Weitere photoelektrochemische Messungen wurden nun mit 30 × 10 mm Ti-Elektroden durchgeführt, die jetzt über eine 1 cm² große aktive poröse TiO₂-Schicht verfügen. Auf dem Rest der Elektrode wurde eine verstärkte Sperrschicht aufgebracht.

a



b



c

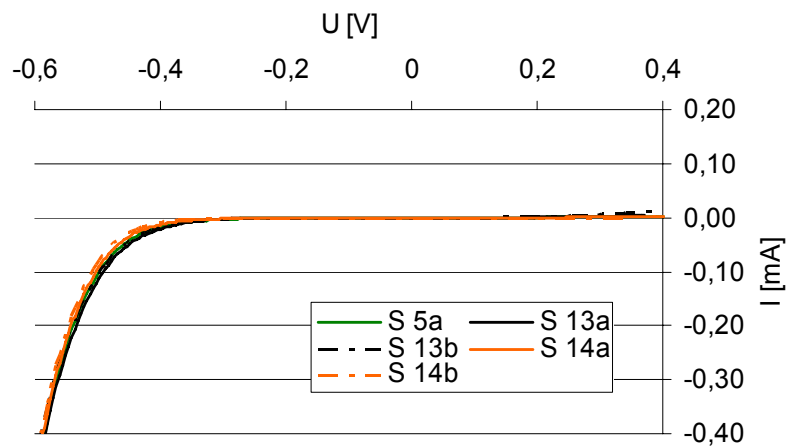


Abbildung 4-6 Dunkelstrommessungen von Schichten, die eine 1 cm^2 große poröse Titandioxidfläche besitzen. Auf der „unbeschichteten“ Oberfläche wurden die Sperrschichten in verschiedenen Schichtdicken verstärkt: **a)** natürliche Sperrschicht **b)** 35 nm bzw. **c)** 70 nm dickere Sperrschicht

4.3. Reproduzierbarkeit und Besonderheiten in der Charakterisierung der farbstoffsensibilisierten Solarzellen

4.3.1. Gleichgewichtseinstellungszeit

Nach Beginn der Bestrahlung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle sinken Photostrom und Photospannung signifikant in den ersten Minuten der Bestrahlung ab, bis sich die Gleichgewichte in der Zelle eingestellt haben. Um reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, musste die Zeit für die Einstellung des Gleichgewichtes bestimmt werden. Linie 1 in der Abbildung 4-7 zeigt den Verlauf der Photostromänderung bei erstmaliger Bestrahlung einer Zelle unter Leerlaufspannungsbedingungen. Linie 2 zeigt dieselbe Zelle, die bei der zweiten Bestrahlung offenbar weniger Zeit für die Gleichgewichtseinstellung benötigt.

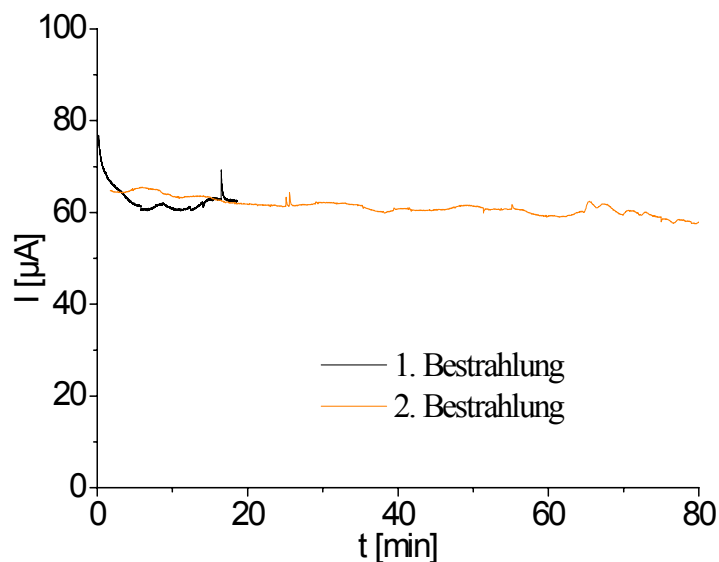


Abbildung 4-7 Zeitaufgelöste Photostrommessungen bei ein- und zweimalige Bestrahlung

Vor Beginn der Photostrommessungen wurde jede Zelle mindestens 20 Minuten lang bestrahlt. Untersucht man diese Zelle weiter (z. B. wenn die Wellenlänge verändert wurde), so wird zur Gleichgewichtseinstellung vor erneuter Photostrommessung mindestens 5 Minuten abermals bestrahlt und erst dann wieder der Photostrom gemessen.

4.3.2. Einfluss der Vorschubsrichtung auf photoelektrochemische Messungen

Die Messung der Strom-Spannungskurve der farbstoffsensibilisierten Solarzelle unter Lichteinfall weist auf verschiedene Ergebnisse in der Abhängigkeit von gewählter Vorschubsrichtung und -geschwindigkeit der Messungen (Abb. 4-8) hin. Wenn die U-I Kurve in anodischer Vorschubsrichtung gemessen wird, findet man größere Leerlaufspannungen. In diesem Absatz soll geklärt werden welche Werte – anodische oder kathodische - für die akkurate Ermittlung der Gesamtleistung der Zelle wichtig sind.

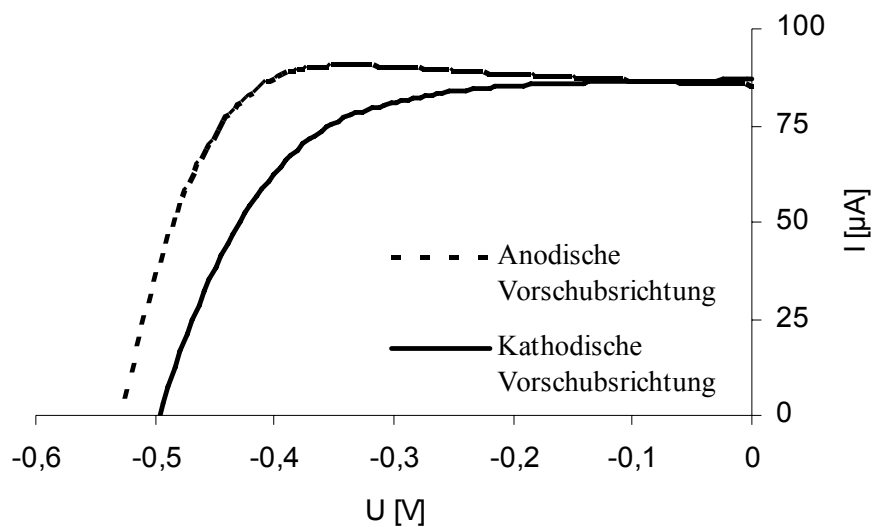


Abbildung 4-8 Photostrom-Photospannungskurve, gemessen in anodischer bzw. kathodischer Vorschubsrichtung

In der Literatur erhält dieser Effekt, welcher nur bei Farbstoffsolarzellen auftritt, nicht genug Aufmerksamkeit. Photoelektrochemische Charakterisierungen der farbstoffsensibilisierten Solarzelle werden nach Standardprozeduren, die für Siliziumsolarzellen entwickelt wurden, durchgeführt, obwohl diese völlig anders funktionieren. Diese Standardprozedur schreibt die Stromrichtung nicht vor. Koide und Han^[89] haben das Verhalten von farbstoffsensibilisierter und Siliziumsolarzelle verglichen und stellten eine größere Kapazität der TiO_2 /Farbstoff/Elektrolyt-Grenzfläche im Vergleich zu einem p-n-Übergang an der Grenzfläche einer Silizium-Solarzelle fest. Dadurch braucht die farbstoffsensibilisierte Solarzelle längere Zeit für Einstellung des Gleichgewichts. Gesetz dem Fall, es werden sehr langsame Vorschubgeschwindigkeit für U-I-Messung eingestellt, so, würden sich die Aufnahmen von U-I-Kurven in beide Vorschubsrichtungen überlappen. Deshalb schlagen Koide und Han die

Aufnahme von U-I Kurven bei niedrigen Vorschubsgeschwindigkeiten und in beide Richtungen vor. Die erhaltenen Ergebnisse werden dann zum Vergleich mit „klassischen“ Solarzellen gemittelt. Die Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, unterstützen diese Aussagen.

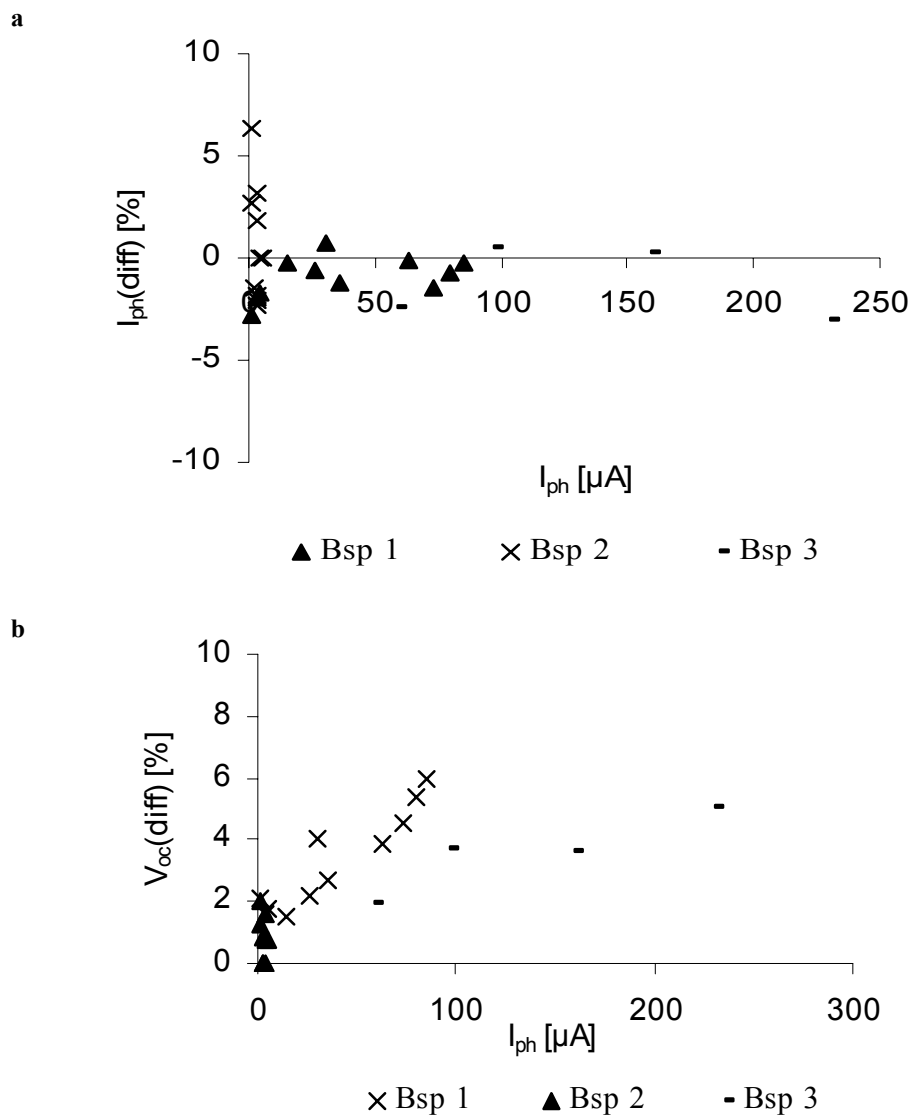


Abbildung 4-9 Differenz zwischen Messungen in anodische und kathodische Vorschubrichtung in Abhängigkeit von Stromstärke **a**) für Kurzschlussströme **b**) für Leerlaufspannungen

Zusätzlich wurde gefunden, dass die Photospannungs-Hysteresis aus Messungen in anodischer bzw. kathodischer Vorschubrichtung bei größeren Photoströmen eher noch zunimmt. Schon bei

Experimenteller Teil

200 μA beträgt die Differenz mehr als 5 % (Abb. 4-9b). Der Unterschied zwischen den anodischen und kathodischen Photoströmen bleibt auch bei höheren Photoströmen im Rahmen der Messfehler gleich (< 3 %; Abb. 4-9a). Aus diesen Ergebnissen folgt, dass insbesondere Photostrommessungen unter Standardbedingungen („one sun“), auch wenn die Photoströme größer sind, in beiden Vorschubrichtungen gemessen werden müssen, um aussagekräftige Parameter zu ermitteln

Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb die Photostrom-Photospannungskurven in anodischer und kathodischer Vorschubrichtung gemessen und anschließend die Parametermittelwerte ermittelt.

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1. Einfluss der Schichtdicke - Schichtoptimierung

Die Eigenschaften der Titandioxidschichten haben einen großen Einfluss auf die Effizienz der farbstoffsensibilisierten Solarzelle. Dabei kommt der Schichtdicke des TiO_2 eine besondere Bedeutung zu, denn der Elektronentransfer durch den Film, die Höhe des Rekombinationsstroms und die Farbstoffadsorption werden unmittelbar von der Schichtdicke beeinflusst.

Mehrere Gruppen haben sich schon mit der Suche nach der optimalen Dicke von TiO_2 -Schichten beschäftigt. Lindström *et al.*^[43] untersuchten die Veränderung der IPCE-Werte von TiO_2 -Schichten bis 38 μm Schichtdicke mit der Zusammensetzung von 30 % Rutil und 70 % Anatas bei Beleuchtung durch den Frontkontakt (mit Titandioxid beschichtetes leichtfähiges Glas) oder den Rückkontakt (mit Platin bedampftes leichtfähiges Glas). Die Seite, von der die Zelle belichtet wird, hat ein Einfluss auf die Effizienz der Zelle (aufgrund der Rekombinationsverluste injizierter Elektronen (siehe Kapitel 3.2.3.), und infolge der Lichtabsorption des Iodid / Triodid-Elektrolytes, wenn durch den Rückkontakt belichtet wird). Die Autoren stellten fest, dass der IPCE-Wert mit der Schichtdicke der TiO_2 -Schicht sinkt (die dünnste gemessene Schichtdicke betrug 5,4 μm). Weiterhin konnte beobachtet werden, dass das Maximum des IPCE bei Beleuchtung durch den Elektrolyt mit zunehmender Schichtdicke zu längeren Wellenlängen verschoben wird, aber im Gegensatz dazu bei Beleuchtung durch die Gegen-Elektrode konstant bleibt. Park *et al.*^[49] verglichen I-U Kurven und die IPCE-Werte von reinen Rutil-Schichten bei Schichtdicken von 5 und 11,5 μm . Höhere IPCE-Werte bzw. Photoströme sind hier bei dickeren Schichten erzielt worden. Das Abfallen der Photospannung bei höheren Schichtdicken wird der erhöhten Zahl von Rekombination in dickeren Schichten zugeschrieben. Dai *et al.*^[90] bestimmten 10 μm als optimale Schichtdicke.

Ausführliche Untersuchungen von Schichten bis 27 μm Schichtdicke wurden von Kang *et al.*^[91] durchgeführt. Sie fanden, dass der Photostrom mit zunehmender Schichtdicke bei 22 μm ein Maximum durchläuft, während die Photospannung und der Füllfaktor abfallen, bis sie bei 22 μm eine Sättigung erreichen. Infolgedessen wird die größte Effizienz bei etwa 15 μm erreicht. Zudem wurde gefunden, dass unter Verwendung von höheren Wellenlängen der maximale

IPCE-Wert bei dickeren Schichten erreicht ist (bei 540 nm liegt das Maximum bei 12 μm und bei 640 nm bei 19 μm).

Da die Schichtdicke nicht der einzige relevante Parameter in der Schichtoptimierung ist (Partikelgröße, Zusammensetzung, Porosität, Präparationsmethode usw.), gibt es verschiedene vorgeschlagene optimale Schichtdicken. Diese Werte liegen aber alle im Bereich von 5 bis 25 μm . Deshalb muss die Schichtdicke für jede Schichtherstellungsmethode und Messanordnung angepasst werden. Das Leitmotiv dieser Arbeit ist die Anwendung der neuartigen SOLECTRO[®]-Schichten in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle, daher wird der Optimierung und dem Einfluss der Schichtdicke auf die Effizienz der Zelle besondere Aufmerksamkeit zugewandt.

Einer der inhärenten Vorteile der SOLECTRO[®]-Verfahren ist, dass es eine einfache und schnelle Herstellung von Proben verschiedener Schichtdicken bei der Variation der Beschichtungsparameter zulässt, den Energieeintrag dabei bestimmen (Gl. 25), die maximale Spannung und die Beschichtungszeit. In dieser Arbeit wird die Schichtdicke durch die Beschichtungszeit (Energieeintrag) reguliert (Anhang Tabelle A1-4). Mit dieser Methode ist es möglich, Schichten von 15 bis 70 μm Dicke reproduzierbar herzustellen. Dabei sind auch die dickeren Schichten rissfrei. Die Präparation von solchen rissfreien dickeren Schichten ist bei anderen Herstellungsmethoden ein großes ungelöstes Problem. Man versucht es technologisch z. B. durch mehrmaliges Wiederholen der einzelnen Beschichtungsprozesse^[91] zu überwinden. Um den Einfluss der Schichtdicke auf die Effizienz der farbstoffsensibilisierten Solarzelle zu erforschen, wurden zunächst die unmodifizierten Titandioxidschichten untersucht. Titandioxid ist im UV-A Bereich aktiv, und die Zelle wurde mit Licht der Wellenlänge 380 nm bei einer Leistung von 1,6 mW/cm^2 Lichtstärke belichtet, wobei die Photostrom-Photospannungskurven gemessen wurden.

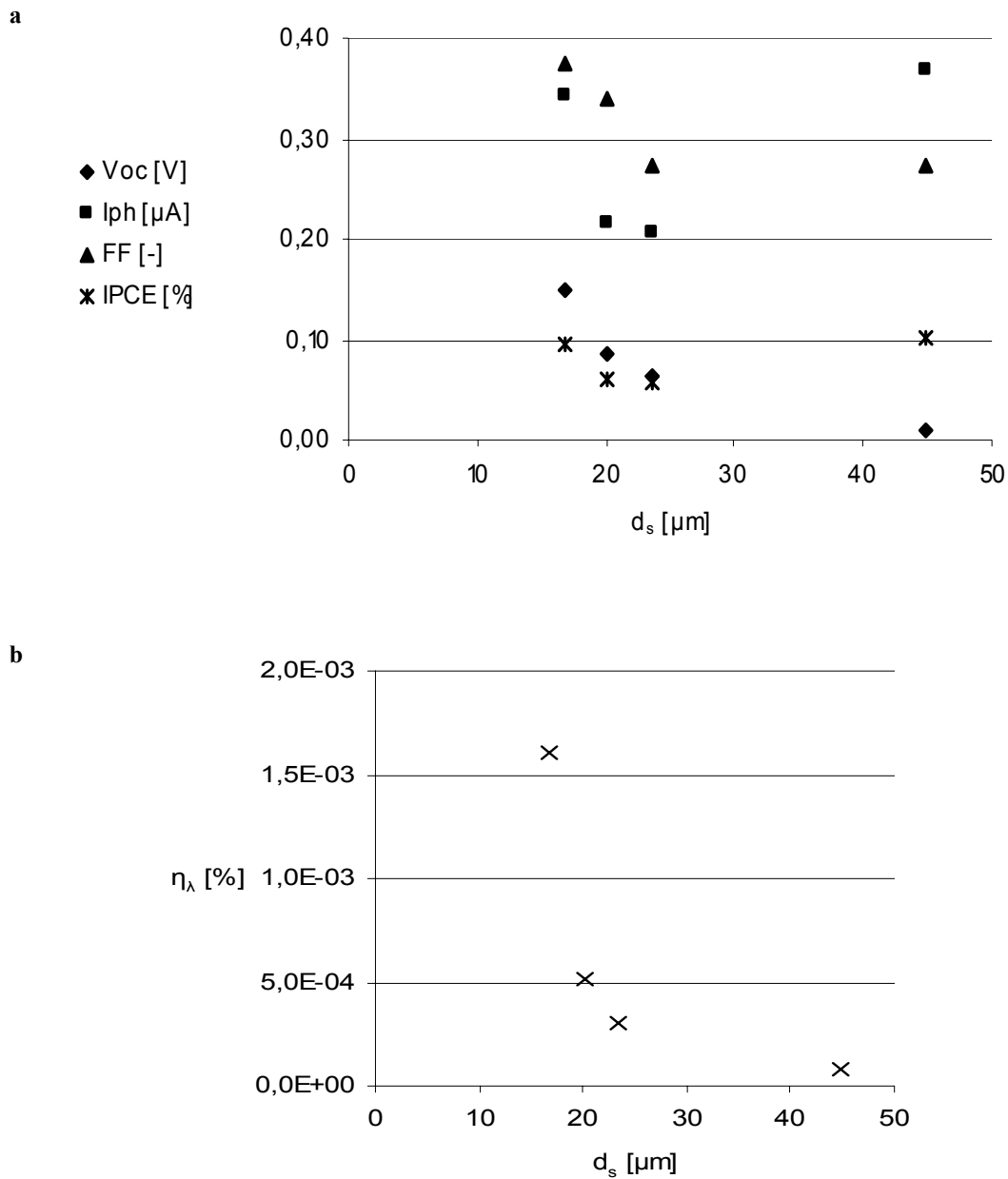


Abbildung 5-1 a) Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom, Füllfaktor und IPCE-Werte und b) Effizienz (bei 380 nm) von unmodifizierten TiO_2 -Schichten mit steigender Schichtdicke

Aufgrund der Abnahme von Photostrom und Photospannung mit zunehmender Schichtdicke sinken sowohl die IPCE-Effizienz wie auch die Effizienz der Zelle bei 380 nm. Da dickere Schichten Zugang zu mehr Titandioxidpartikeln bieten, die mit Licht angeregt werden können, kann der einzige Grund für die Effizienzsenkung der größere Rekombinationsstrom sein. Dieser

erhöhte Rekombinationsstrom wird durch den längeren Weg verursacht, den die Elektronen zum Rückkontakt überschreiten müssen.

Anschließend wurde die Farbstoffmenge auf den Schichten verschiedener Schichtdicken bestimmt. Mit steigender Schichtdicke nimmt die Menge von adsorbiertem Farbstoff kontinuierlich zu (Abb. 5-2).

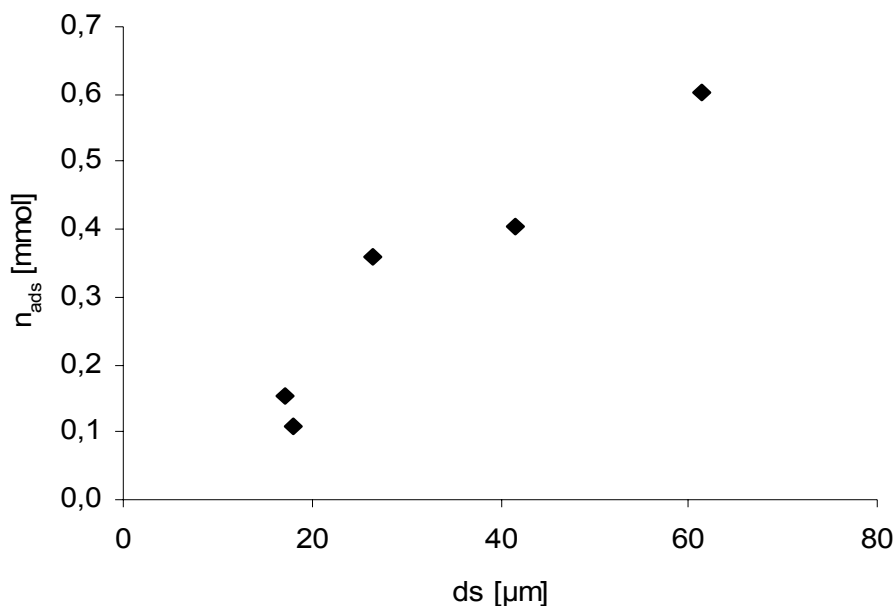


Abbildung 5-2 Adsorbierte Farbstoffmenge mit steigende Schichtdicke (auf 10 g TiO_2 normiert)

Letztendlich wurden die Photostrom-Photospannungskurven von farbstoffmodifizierten Titandioxidelektroden mit verschiedenen Schichtdicken (18, 20, 30 und 50 μm) gemessen. Die Messungen wurden bei mehreren Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich durchgeführt. Es wurde keine Füllfaktorabhängigkeit von der Schichtdicke oder der Lichtwellenlänge festgestellt. Der Füllfaktor bleibt konstant um 0,7 bei einem Photostrom größer als 5 μA (Abb. 5-3a). Die Photospannung ist bei dünnen Schichten (18 μm) am größten und sinkt mit zunehmender Schichtdicke (Abb. 5-3b). Bei sehr dicken Schichten (50 μm) wurde der Anstieg der Photospannung bei höheren Wellenlängen beobachtet. Die IPCE-Werte steigen mit zunehmender Schichtdicke bis 20 μm an und nehmen danach wieder ab (Abb. 5-3c) (das Verhalten des Photostroms ist ähnlich).

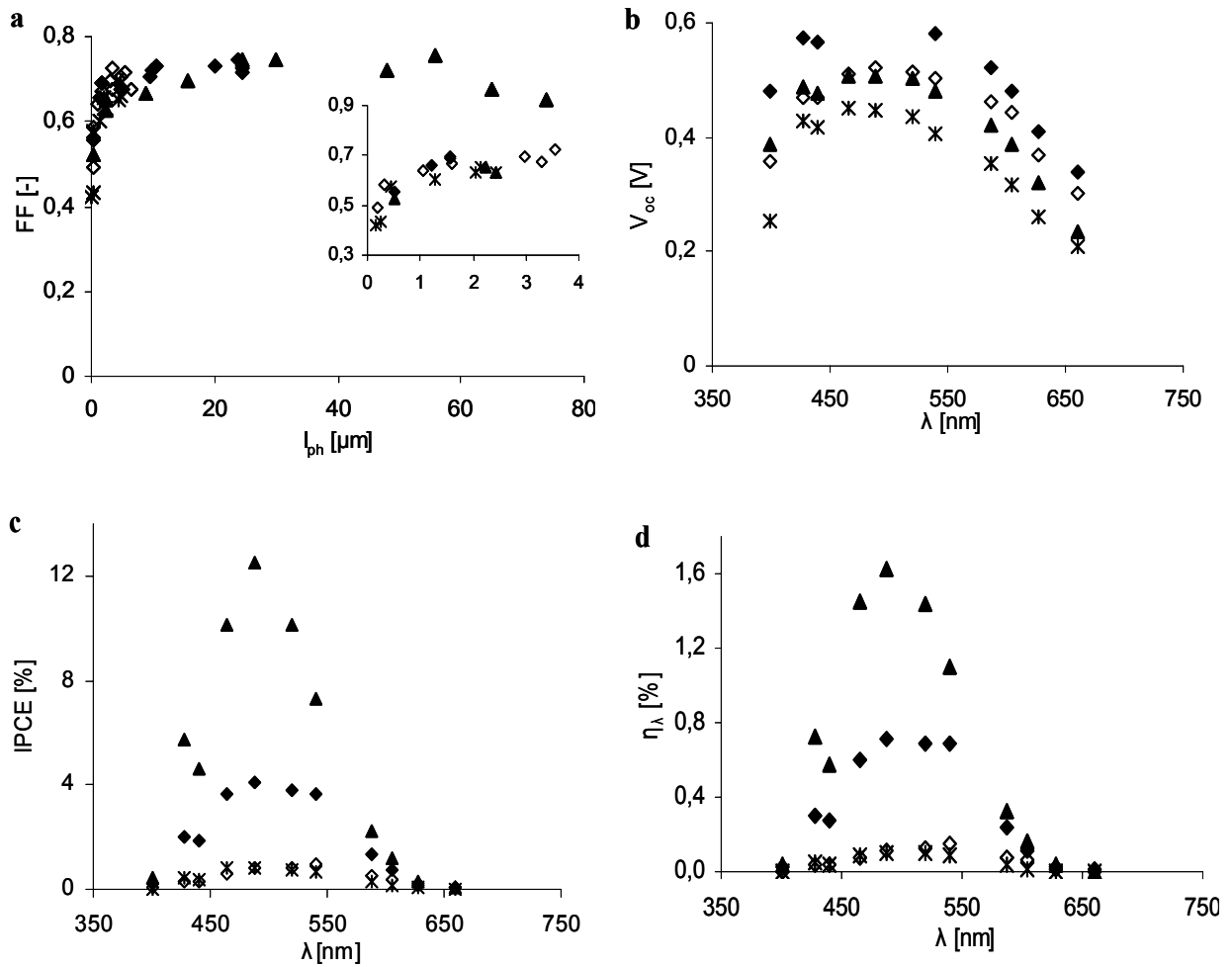


Abbildung 5-3 a) Füllfaktor mit steigendem Kurzschlussstrom, b) Leerlaufspannung, c) IPCE-Werte und d) Effizienz (auf eine bestimmte Wellenlänge bezogen) von farbstoffmodifizierten TiO_2 -Schichten bei verschiedenen Lichtwellenlängen für verschiedene Schichtdicken: \blacklozenge 18 μm , \blacktriangle 20 μm , \diamond 30 μm und \times 50 μm

5.2. Elektrolytoptimierung

Das Triiodid/Iodid-Redoxpaar in Acetonitril wurde als Elektrolyt für die photoelektrochemischen Untersuchungen in dieser Arbeit ausgewählt. Da es sich hier um eine neuartige farbstoffsensibilisierte Solarzelle handelt, die als Photoelektrode eine SOLECTRO[®]-Schicht besitzt, die im Bezug auf andere für die FSSZ benutzte TiO₂-Filme (Kapitel 3.2.4.) andere spezifische Eigenschaften hat, mussten alle Elektrolytkomponenten optimiert werden. Hierbei wurde Acetonitril als Lösungsmittel verwendet.

5.2.1. Optimierung der Iodkonzentration

Mit der Veränderung der Iodkonzentration reguliert man die Triiodidkonzentration in der Lösung. Diese Spezies dient zur Reduktion des oxidierten Farbstoffes (Gl. 15). Die Iodkonzentration im Elektrolyt (Anhang A2, Tabelle A2-2) wurde von 0 – 25 mM variiert um eine optimale Konzentration für die SOLECTRO[®]-Zelle zu bestimmen. Die U-I Kurven sind in kathodische Richtung gemessen worden und die Messungen wurden in jedem Elektrolyt dreimal wiederholt. Mit steigender Iodkonzentration nimmt der Photostrom ab, die Photospannung ist am größten bei einer 5 mmolaren-Lösung und nimmt dann weiter mit steigender Konzentration ab. Die größte Effizienz wird damit mit einem 5 mmolaren Elektrolyt (Iodkonzentration) (Abb. 5-4e), erreicht, und diese Konzentration wird als die optimale für weitere Messungen ausgewählt. In der Literatur werden oft höhere Iodkonzentrationen verwendet.^[55;60;68] Man muss aber berücksichtigen, dass die Iodlösung noch stark Licht im sichtbaren Bereich absorbiert und die hergestellte farbstoffsensibilisierte Solarzelle bei hohen I⁻ / I₃⁻-Konzentrationen von der Elektrolytseite belichtet werden muss (im Anhang B-2 befindet sich das Absorptionsspektrum des verwendeten I⁻ / I₃⁻-Elektrolyt). Während in den meisten farbstoffsensibilisierten Solarzellen Titandioxidfilme auf leichtfähigem Glass aufgebracht wurden und die Zelle anschließend von der Elektrodenseite belichtet werden konnte, muss die SOLECTRO[®]-Schicht als Substrat unbedingt eine Titanmetallschicht aufweisen und kann deswegen nur von der Elektrolytseite belichtet werden.

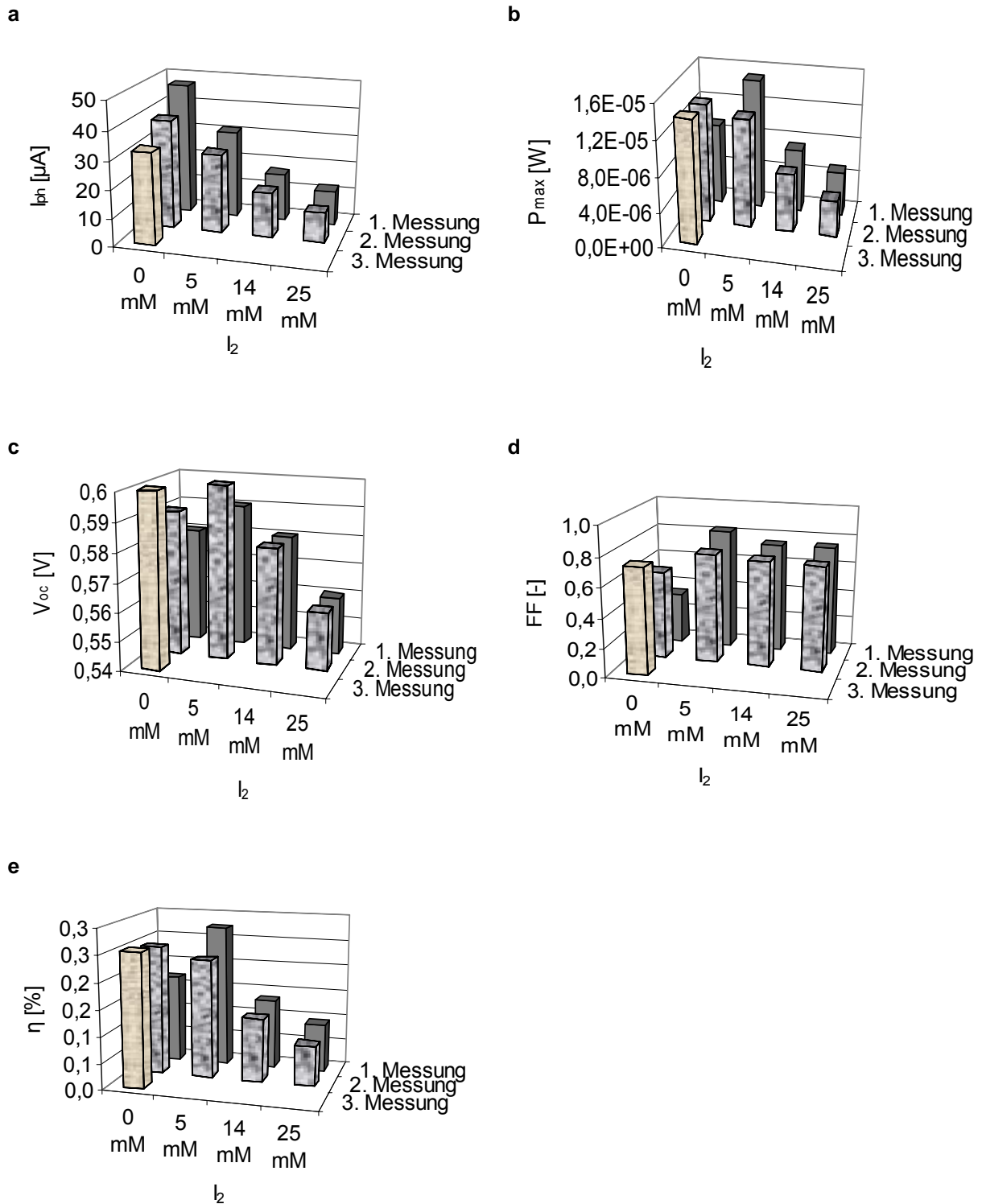


Abbildung 5-4 a) Photostrom, b) maximale Leistung, c) Photospannung, d) Füllfaktor und e) Effizienz in Abhängigkeit von der Iodkonzentration (Elektrolytzusammensetzung in Anhang Tabelle A2-2)

In der Literatur wird häufig die Meinung vertreten, dass der Prozess in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle ohne Iodzugabe überhaupt nicht ablaufen kann. Das ist hier nicht der Fall, aber es muss angemerkt werden, dass U-I Kurven gemessen in reinem Acetonitril (ohne dazugegebenes Iod) eine ganz andere Form haben als die restlichen Kurven (Abb. 5-5).

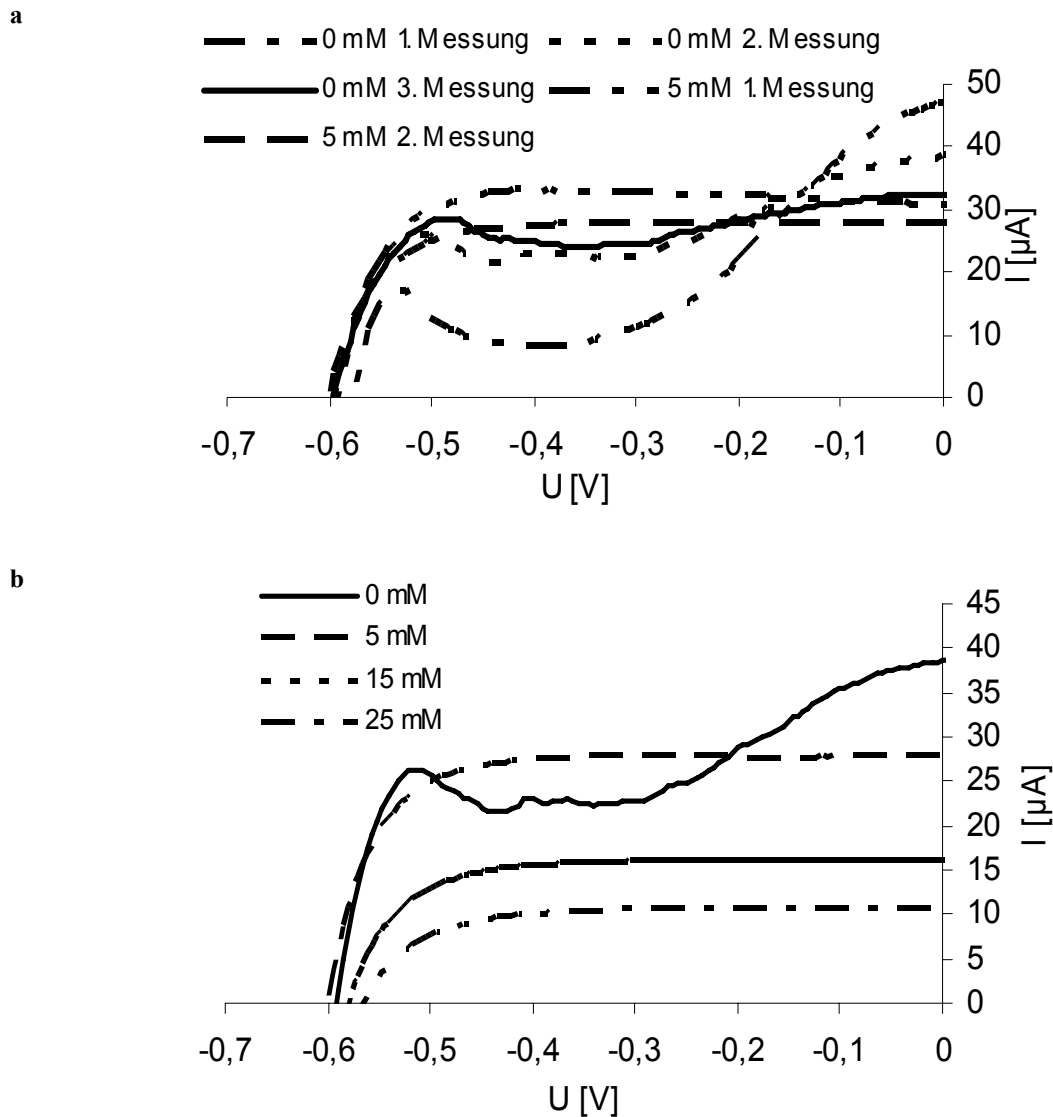


Abbildung 5-5 Photostrom-Photospannungskurven bei verschiedenen Iodkonzentrationen (Elektrolytzusammensetzung in Anhang Tabelle A2-2)

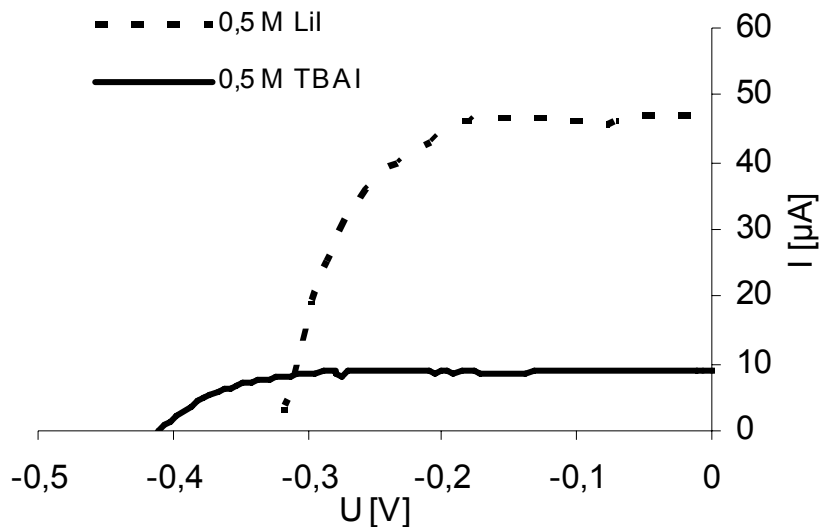
Folglich ist der Füllfaktor dann auch vergleichsweise niedrig (Abb. 5-4d). In der ersten Messung beträgt er lediglich 34 %. Die Form der Kurve änderte sich in der zweiten Messung und wurde „regelmäßiger“. Der Füllfaktor steigt auf bis zu 72 % in der 3. Messung (Abb.5-5a) an, was

ungefähr dem Füllfaktor der nachfolgenden Messungen entspricht. Der Photostrom nimmt bei der zweiten und dritten Messung ab und die Photospannung steigt an. Bei Elektrolyten mit einer Iodkonzentration von 5 bis 25 mM ist dieser Unterschied zwischen den Messungen nicht ganz so groß, aber immer noch vorhanden, da bei diesen Messungen die Gleichgewichtszeit nur 5 Minuten beträgt. Während der Messungen in dem Elektrolyt ohne Iodzugabe wird der am Anfang klare Elektrolyt immer gelber, was ein Hinweis darauf ist, dass das rot gefärbte Triodid-Ion entsteht. Die Lichtabsorption des Elektrolyten wird dadurch zunehmend stärker, was zu einer starken Photostromabnahme führt. Gleichzeitig wird allerdings die Transportbegrenzung kleiner.

5.2.2. Optimierung der Iodidkonzentration und Kationeinfluss

Tetrabutylammonium-Iodid (TBAI) und Lithium-Iodid (LiI) sind für FSSZ oft verwendete Iodidsalze. Das Lithium-Ion ist ein „kleines“ Kation, das in das Titandioxidgitter intercalieren kann und auf diese Weise das Leitungsband des Titandioxids zu einer niedrigeren energetischen Lage verschiebt (Kapitel 3.2.3.). Die Triebkraft für die Elektroneninjektion wird dadurch größer und infolgedessen steigt der Photostrom. Der Abstand zwischen dem Leitungsband des Titandioxids und dem Redoxpotenzial des Triodid/Iodid-Redoxpaars wird kleiner, das bedeutet, dass auch die Photospannung kleiner werden sollte. Beide Salze haben deshalb ihre Vorteile. TBAI generiert eine höhere Photospannung und LiI einen höheren Photostrom. Die Messergebnisse bestätigen diese Betrachtung (Abb. 5-6a). Wenn man die beiden Salze im Elektrolyt zusammen einsetzt, kommen die Vorzüge von beiden zur Wirkung und man erhält eine höhere Effizienz. Die besten Ergebnisse wurden bei einer Mischung von 0,5 molaren TBAI und 0,1 molare LiI erzielt (Abb. 5-6b). In der Literatur sind außer diesen Leitsalzen noch Dimethylpropylimidazoliumiodid^[63;68], Kalium-^[43] und Natriumiodid^[62] oder Tetrapropylammonium-iodid^[45;46] beschrieben.

a



b

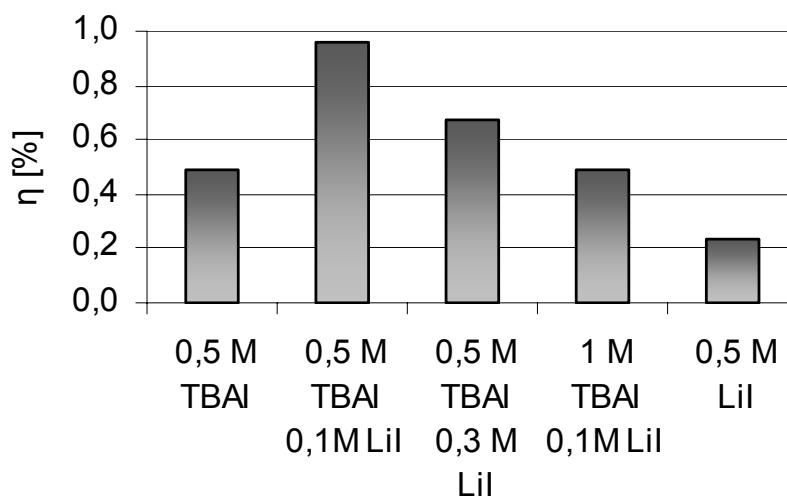


Abbildung 5-6 a) Leitsalzkatoneinfluss auf die Photostrom-Photospannungs-Kurve
 b) Effizienz der FSSZ mit verschiedenen Iodidkonzentrationen (Elektrolytzusammensetzung in Anhang Tabelle A2-1)

5.2.3. TBP Einfluss

Der Einfluss der 4-*tert*-Butylpyridin Zugabe auf die Effizienz der SOLECTRO[®]-Zelle wurde im Folgenden untersucht. Die Photospannung der Zelle wächst mit zunehmender TBP Konzentration, was mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen übereinstimmt. Gleichzeitig ist auch ein Einfluss auf den Füllfaktor nachgewiesen worden, der mit steigender Konzentration abnimmt. Der Anfangsphotostrom (deswegen auch Gesamteffizienz) der Zelle

ohne TBP ist zwar größer als die Photoströme der Zellen mit TBP, aber in der zweiten und dritten Messung der Zelle ohne TBP sinkt der Photostrom deutlich. Der Unterschied zwischen der ersten und zweiten Messung beträgt sogar 13 %, während dieser Unterschied bei Zellen mit TBP deutlich niedriger ist und nur noch 3 bis 8 % beträgt. Die TBP-Zugabe ist also einer der Faktoren, die auf die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse einen nachweisbaren Einfluss haben. Deshalb wird es in nachfolgenden Messungen immer verwendet.

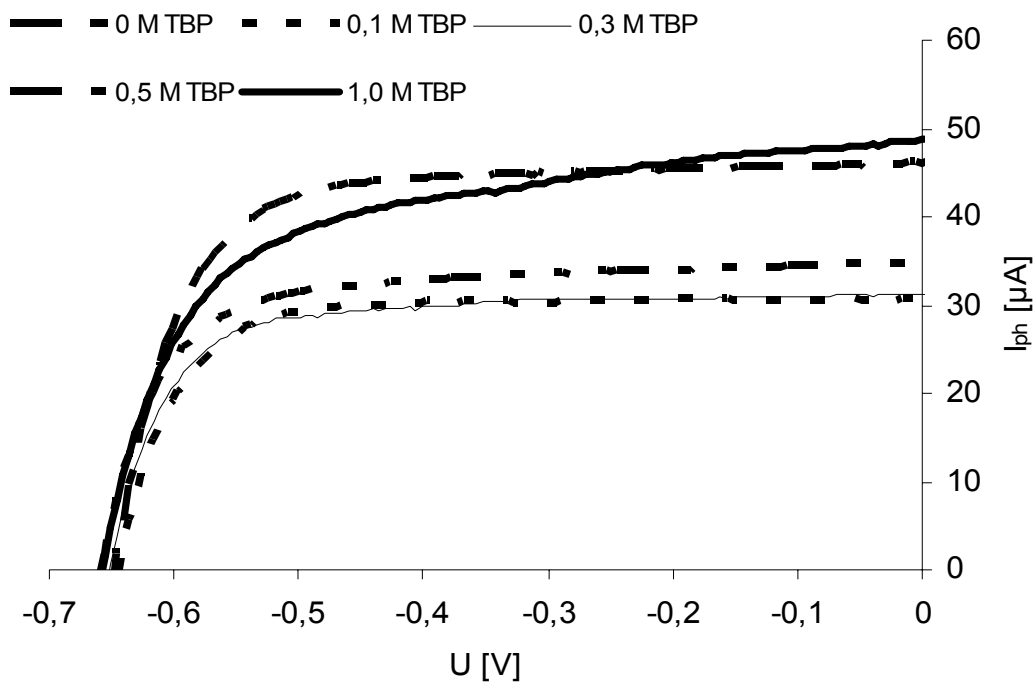
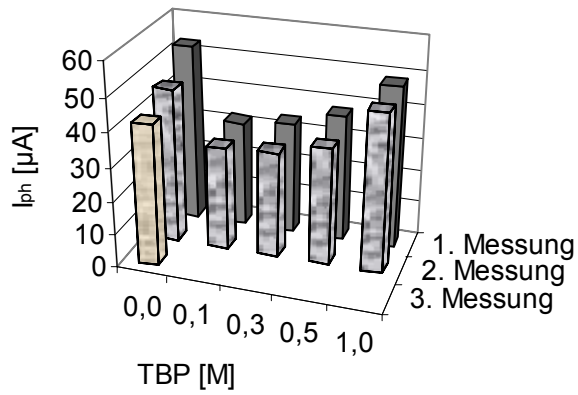
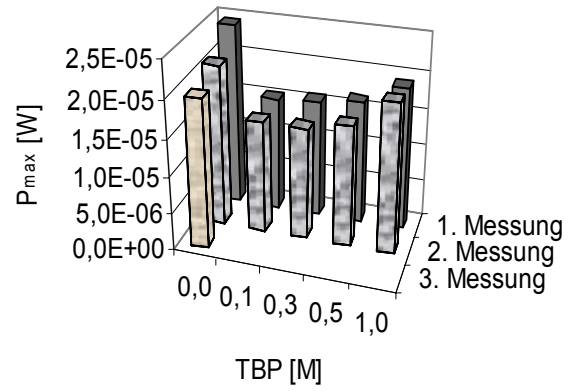


Abbildung 5-7 Photostrom-Photospannung Kurve im Abhängigkeit von TBP Konzentration (Elektrolytzusammensetzung in Anhang Tabelle A2-3)

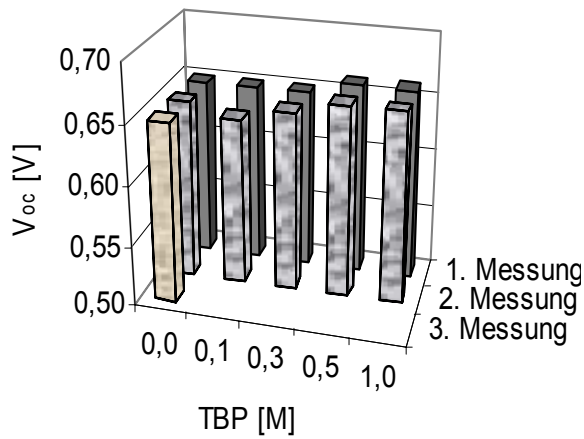
a



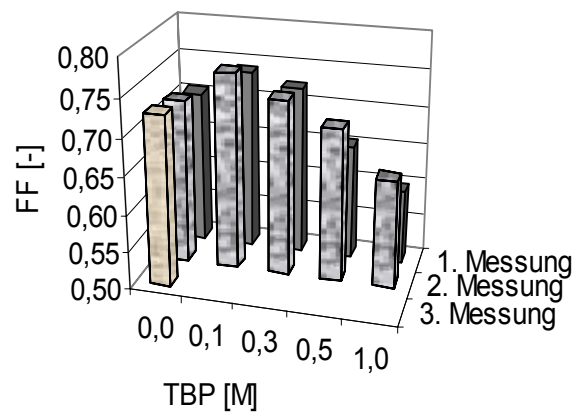
b



c



d



e

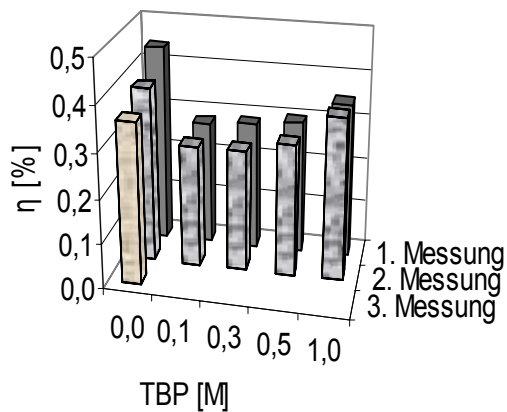


Abbildung 5-8 a) Photostrom, b) maximale Leistung, c) Photospannung, d) Füllfaktor und e) Effizienz im Abhängigkeit von TBP Konzentration (Elektrolytzusammensetzung in Anhang Tabelle A2-3)

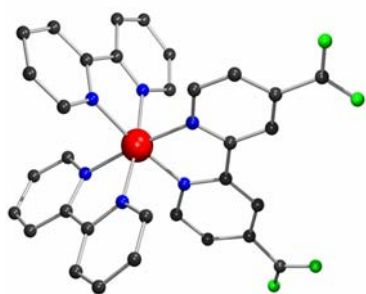
5.3. Charakterisierung der Zelle bei Verwendung verschiedener Farbstoffe

5.3.1. Verwendete Farbstoffe

Um den Einfluss der Struktur des Farbstoffes auf seine photo- und elektrochemischen Eigenschaften und sein Adsorptionsverhalten zu untersuchen wurden, die in Abbildung 5-9 vorgestellte Metallpolypyridylkomplexe getestet.

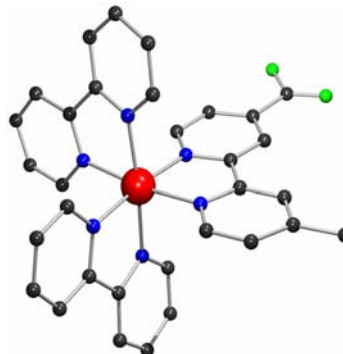
Ein Komplex bezieht Osmium als Metallzentrum ein (**5**), und in allen anderen Komplexen fungiert Ruthenium als Metallzentrum (**1-4**, **6**, **7**). Alle untersuchten Komplexe besitzen Carboxylatgruppen als Ankergruppen. Der erste und zweite Komplex unterscheidet sich zusätzlich in der Zahl der Ankergruppen. $[(bpy)_2Ru(dcbpy)](PF_6)_2$ (**1**) hat zwei und $[(bpy)_2Ru(mcbpy)](PF_6)_2$ (**2**) nur eine Ankergruppe. Die Komplexe (**3**) und (**4**) besitzen zusätzliche *tert*-Butyl-Gruppen und entsprechend jeweils zwei bzw. eine Ankergruppe. $[(bpy)_2Os(dcbpy)](PF_6)_2$ (**5**) ähnelt dem Komplex $[(bpy)_2Ru(dcbpy)](PF_6)_2$ (**1**) mit zwei Carboxylatfunktionen, es besitzt aber ein anderes Metallzentrum.

Alle Komplexe sind in der Form von Hexafluorophosphat-Salze eingesetzt worden.



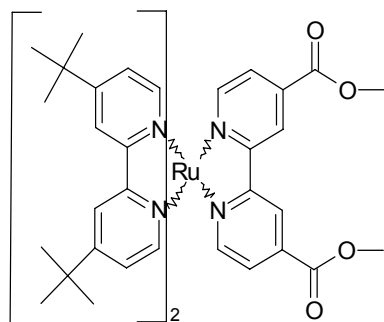
1

$(bpy)_2Ru(dcbpy)$



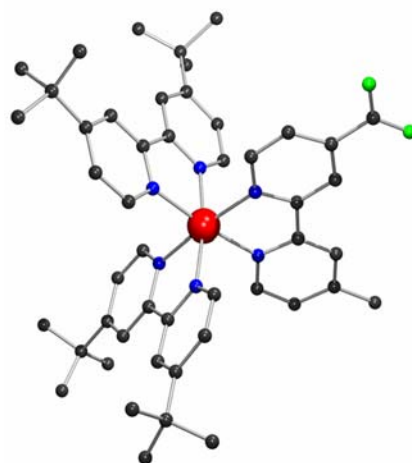
2

$(bpy)_2Ru(mcbpy)$



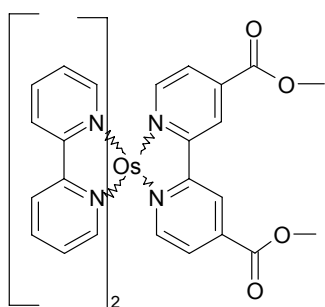
3

$(bpy^*)_2Ru(dcbpy)$



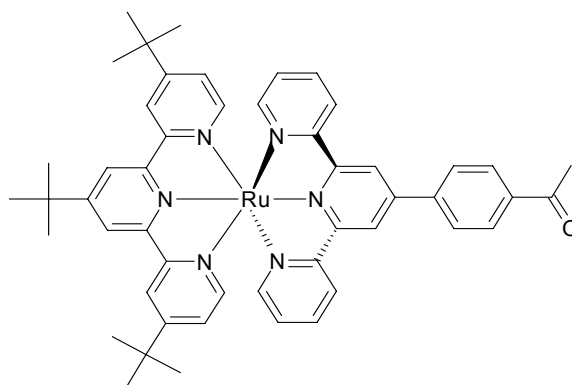
4

$(bpy^*)_2Ru(mcbpy)$



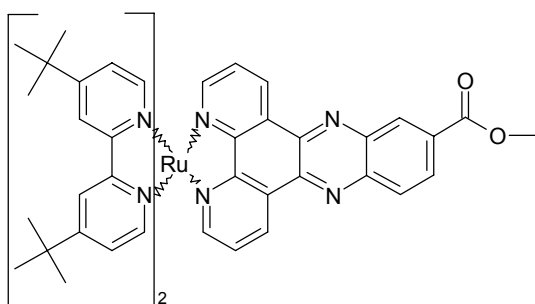
5

$(bpy)_2Os(dcbpy)$



6

$(tpy^*)_2Ru(mcPhtpy)$



7

$(bpy^*)_2Ru(mcdppz)$

Abbildung 5-9 Molekülstruktur der verwendeten Farbstoffe. Die benutzten Abkürzungen werden im Abkürzungsverzeichnis erklärt

Fünf der untersuchten Modelkomplexe sind Trisbipyridyl-Derivate (**1-5**). Komplex **7**, $[(bpy^*)_2Ru(mcdppz)](PF_6)_2$, ist ein Dipyridophenazinderivat mit einer Ankergruppe und *tert*-Butyl-Substituenten. $[(tpy^*)Ru(mcPhtpy)](PF_6)_2$ (**6**) ist ein Terpyridinderivat mit einer Ankergruppe sowie *tert*-Butyl-Substituenten.

5.3.2. Elektrochemische Untersuchungen

Die Redox Eigenschaften von $Ru(bpy)_3$ sind sehr gut dokumentiert.^[92;93] Sein elektrochemisches Verhalten wird charakterisiert durch eine allein stehende auf das Metall bezogene Oxidation von positivem Potenzial und einer Serie von drei auf den Ligand bezogene dicht beieinanderliegenden Reduktionsstufen. Verschiedene Substituenten beeinflussen die Lage der Redoxpotenziale und die Zahl der Reduktionsstufen.

Um einen Einblick in die Oxidations- und Reduktionsverhalten der verwendeten Farbstoffe zu bekommen wurden die Methoden der Cyclovoltammetrie (CV), der Square-Wave-Voltammetrie (SWV) und der Differential-Pulse-Voltammetrie (DPV) angewendet. Als Potentiostat diente der Potentiostat/Galvanostat PGSTAT20 der Firma Autolab. Die Messungen wurden in Dreielektrodenmessanordnung (663 VA Stand, Metrohm) in entgastem und getrocknetem Acetonitril mit Tetrabutylammoniumtetra- fluoroborat als Leitsalz (0,1 M) durchgeführt. Die Konzentration der Komplexe wurde im mmolaren Bereich gewählt. Als Arbeitselektrode wurden entweder eine Quecksilbertropfenelektrode oder eine rotierende Platin-Scheibenelektrode und als Referenzelektrode Ag/AgCl (in LiCl gesättigtem ACN) verwendet. Ferrocen wurde als Referenzpotenzial am Ende der Messungen zugegeben, und alle Ergebnisse sind auf Fc/Fc^+ bezogen.

Elektrochemische Messungen von $[(bpy)_2Ru(dcbpy)](PF_6)_2$ (**1**) zeigen einen reversiblen Oxidationsschritt bei 0,97 V vs. Fc/Fc^+ , der dem Redoxpaar Ru^{2+}/Ru^{3+} zugeordnet werden kann. Die Carboxylatgruppen sind π -Akzeptorgruppen, die dem Bipyridyl-Ligand Elektronendichte entziehen. Das Oxidationspotenzial des Rutheniumzentrums verschiebt sich somit mit steigender π -Akzeptorstärke des Liganden d. h. mit der Zahl der Carboxylatgruppen an. Das Oxidationspotenzial von $[(bpy)_2Ru(mcbpy)](PF_6)_2$ (**2**) wird somit um 0,10 V in anodische Richtung verschoben gefunden und beträgt 0,87 V. Das stimmt mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen gut überein.^[94]

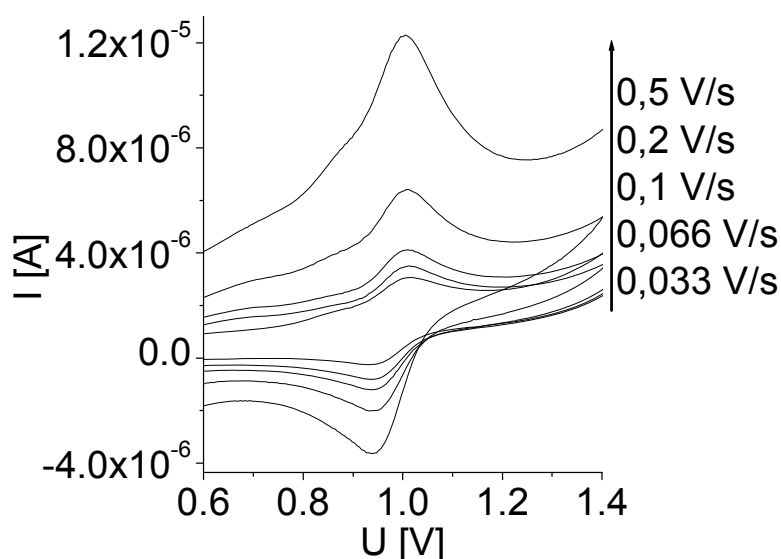


Abbildung 5-10 Cyclovoltammogramm von 1 mM Komplex 1 in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeitengemessen an einer Platin-Elektrode. Aufgetragen wurden hier die Potentiale gegen Fc/Fc⁺.

Tabelle 5-1 Voltammetrische Daten, gemessen für die Oxidation (an einer Platin Elektrode) und die Reduktion (an einer hängenden Quecksilbertropfenelektrode) in einer 1 mmolaren Metallkomplexlösung in ACN (0,1 molare TBABF₄). Die Potentiale sind gegen Fc/Fc⁺ dargestellt. 1). Die Reduktion wurde nicht gemessen.

Komplex	E _{ox} [V]	E _{red} ^I [V]	E _{red} ^{II} [V]	E _{red} ^{III} [V]	E _{red} ^{IV} [V]	E _{red} ^V [V]	E _{red} ^{VI} [V]
1	0,97	-1,38	-1,51	-1,73	-1,94	-2,26	-2,38
2	0,87	-1,56	-1,76	-1,84	-1,94	-2,23	-2,34
3	0,88	-1,50	-1,71	-1,98	-2,25		
4	0,65	-1,53	-1,75	-1,98	-2,20		
5	0,52	-1,38	-1,56	-1,79	-2,10	-2,26	-2,31
6	0,71	1)					
7	0,82	-1,39	-1,88	-2,11	-2,30	-2,43	-2,88

Derselbe Trend ist bei [(bpy*)₂Ru(dcbpy)](PF₆)₂ (**3**) (0,88 V) und [(bpy*)₂Ru(mcbpy)](PF₆)₂ (**4**) (0,65 V) Komplexen mit *tert*-Butyl-Gruppen zu verzeichnen. *tert*-Butyl-Gruppen besitzen π -Donorcharakter und wirken elektronabstoßend. Deshalb ist das Oxidationspotenzial von **3** im Bezug auf **1** um 0,11 V in anodische Richtung verschoben. Der Oxidationsschritt von [(bpy*)₂Ru(mcbpy)](PF₆)₂ **4** zeigt als einziges Beispiel irreversibles Verhalten. Das Oxidationspotenzial von [(bpy*)₂Ru(mcdppz)](PF₆)₂ (**7**) wird in Bezug auf Komplex **4** um 0,17 V in kathodische Richtung verschoben gefunden. Der untersuchte Osmiumkomplex **3** wies

einen quasireversiblen Oxidationsschritt ($\text{Os}^{2+}/\text{Os}^{3+}$) auf, der im Bezug auf den homologen Rutheniumkomplex **1** 0,45 V in anodische Richtung verschoben ist, was mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen gut übereinstimmt.^[71]

Die elektronischen Eigenschaften der Liganden beeinflussen nicht nur die Lage des Redoxpotenziales von Ru, sondern auch die Anzahl und Lage der einzelnen Reduktionsschritte. Es ist bekannt, dass der unsubstituierte bpy-Ligand schwerer zu reduzieren ist als einer mit Carboxylatsubstituenten. Der gefundene Unterschied beträgt 0,5 V zwischen den Reduktionshalbstufenpotenzialen. Wie diskutiert, wird das mit zwei Carboxylatgruppen substituierte $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) früher als der entsprechende $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{mcbpy})](\text{PF}_6)_2$ (**2**) Komplex reduziert (anfängliches Reduktionspotenzial von **1** -1,38 V und von **2** -1,56 V). Das ist ein Hinweis darauf, dass die LUMO-Orbitale des dicarboxysubstituierten Komplexes auf der energetischen Skala eine niedrigere Lage besitzen als die eines vergleichbaren monosubstituierten Komplexes. Die *tert*-butylsubstituierten Komplexe **3** und **4** sind relativ schwer zu reduzieren (das anfängliche Reduktionspotenzial beträgt -1,50 bzw. -1,53 V) und weisen nur vier Reduktionsschritte auf. Der dem Komplex **1** homologe Osmium-Komplex **2** zeigt ein diesem vergleichbares Reduktionsverhalten (Abb. 5-11c). Die erste Reduktionsstufe des $[(\text{bpy}^*)_2\text{Ru}(\text{mcdppz})](\text{PF}_6)_2$ (**7**) Komplexes ist reversibel und besitzt ein deutlich niedrigeres Potenzial im Vergleich zu anderen Reduktionsstufen, die bei -1,39 V gemessen werden. Dieses Signal wird dem Dipyridophenazin-Ligand zugeschrieben. Der Abstand zwischen der ersten und zweiten Reduktionsstufe bei diesem Komplex beträgt 0,49 V.

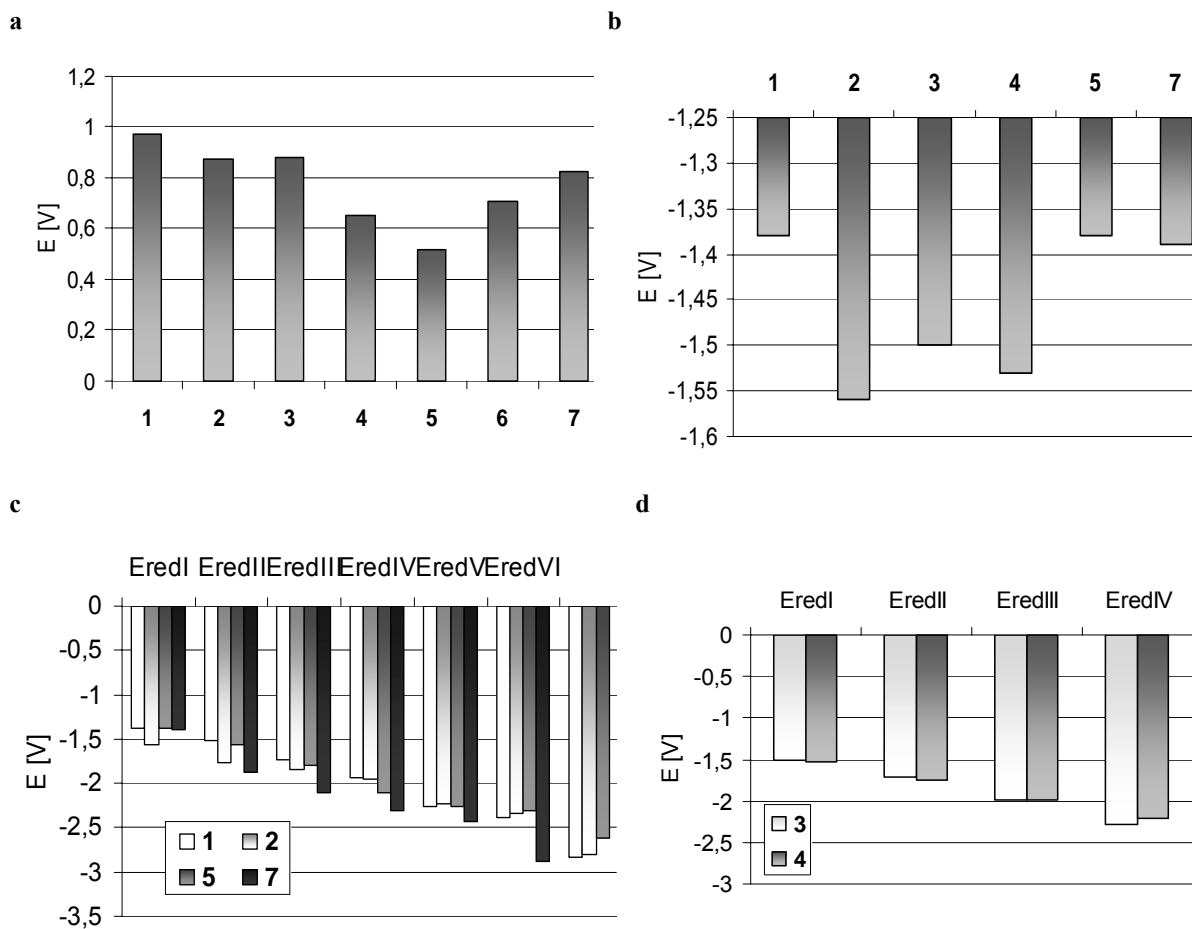


Abbildung 5-11 a) Oxidationspotenzial Me^{2+}/Me^{3+} und b) erste Reduktionsstufe für verschiedene Metallkomplexe. c), d) Reduktionsstufen für verschiedene Metallkomplexe. Die Potenziale sind gegen Fc/Fc^+ dargestellt

5.3.3. Farbstoffadsorption

Adsorptionszeitoptimierung

Der nächste Schritt zur Herstellung einer Photoelektrode ist die Adsorption des Farbstoffes auf der TiO₂-Schicht. Diese erfolgt aus einer 3×10^{-4} molaren Acetonitril (ACN) Lösung des Farbstoffes, in die die hergestellten SOLECTRO[®]-Elektroden für eine bestimmte, definierte Zeit eingetaucht werden. Um die optimale Adsorptionszeit zu ermitteln, wurde der Fixierungsprozess untersucht. Dieser wurde über mehrere Stunden mit Hilfe von UV/ Vis-spektroskopischen Messungen der verbleibenden Farbstofflösung verfolgt (Abb. 5-12).

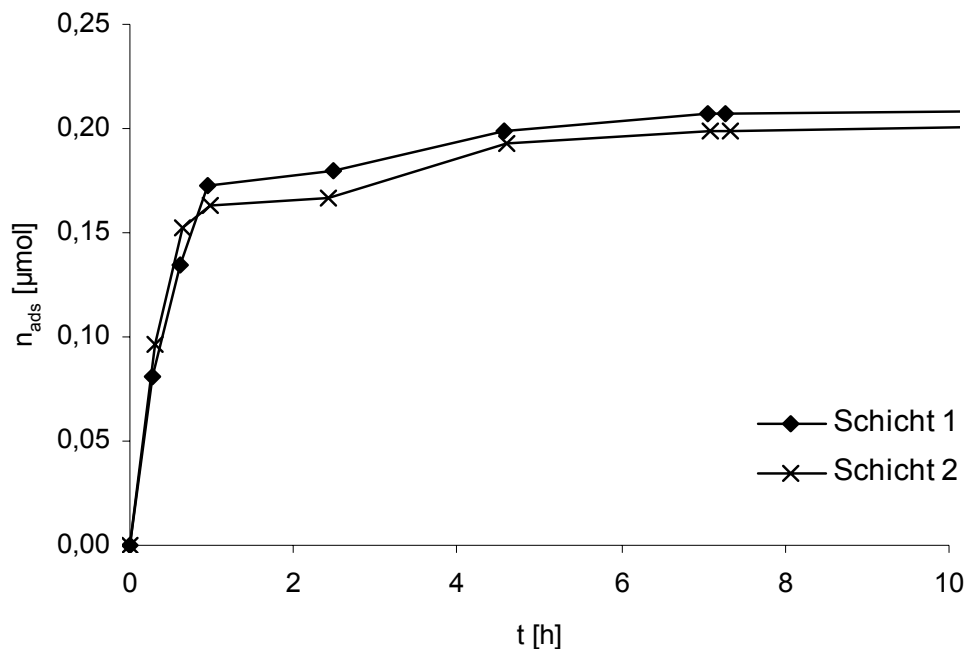


Abbildung 5-12 Adsorbierte Farbstoffmenge im Abhängigkeit von der Adsorptionszeit für Komplex 1

Korrespondierend zu den Absorptionsmessungen wurden auch photoelektrochemische Messungen in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit durchgeführt. Die Veränderung ausgewählter photoelektrochemischer Parameter, IPCE-Werte und Photospannungen sind dazu in Abbildung 5-12 dargestellt.

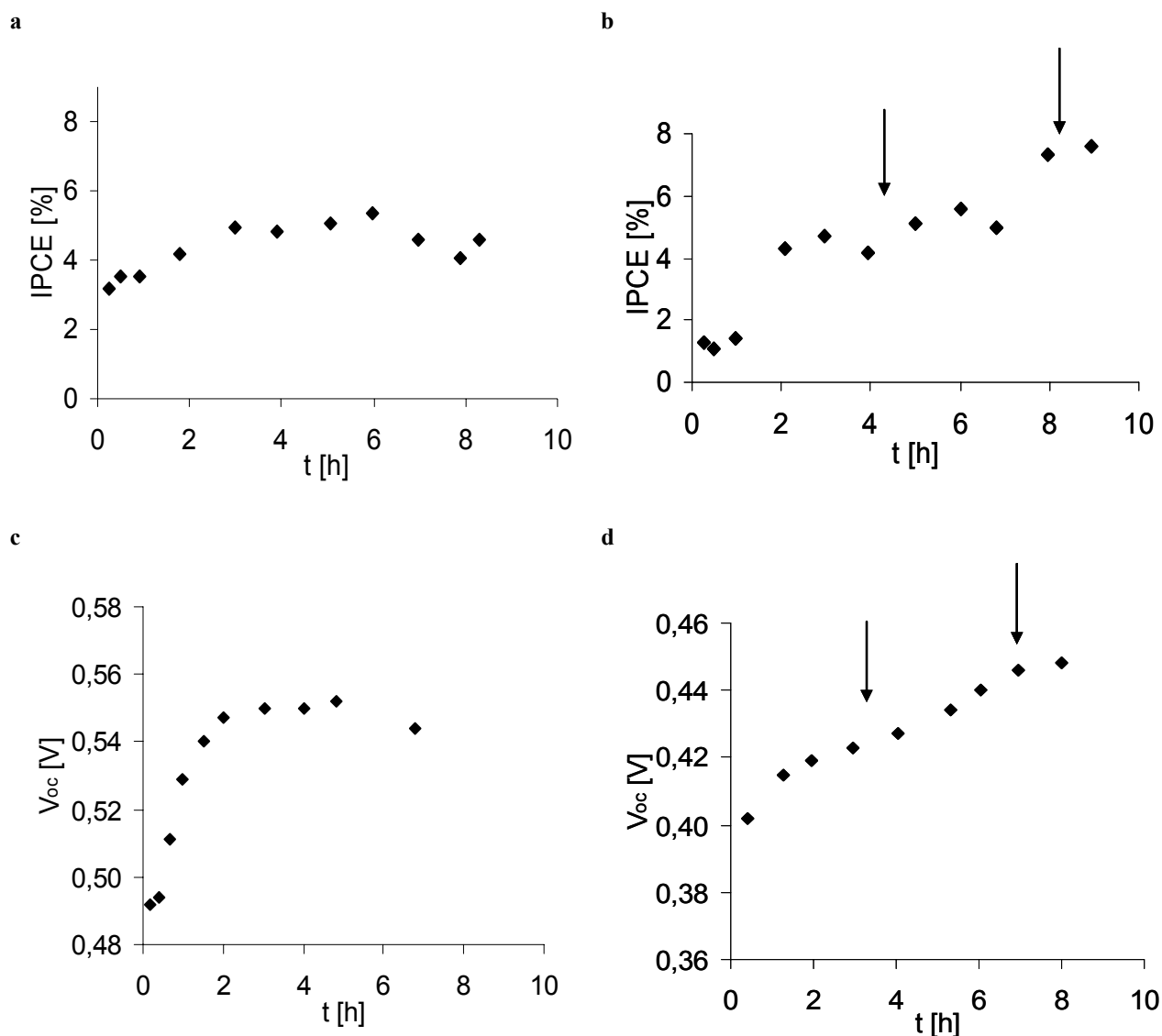
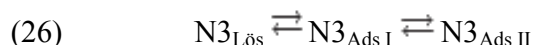


Abbildung 5-13 Abhängigkeit der IPCE-Werten (a) und b)) und Photospannung (c) und d)) von Adsorptionszeit für Komplex 1 (a) und c)) und Komplex 2 (b) und d))

Es wurde nachgewiesen, dass sich der Adsorptionsprozess von Farbstoffen mit einer oder zwei Ankergruppen deutlich unterscheiden. Bei Adsorption eines Komplexes mit nur einer Ankergruppe stellt sich das Gleichgewicht nach 4 Stunden ein. Bei der Adsorption eines Komplexes mit zwei Ankerfunktionen gibt es zwei Gleichgewichtseinstellungen, eine Einstellung nach 4 und die zweite nach 8 Stunden.

Dieses Verhalten wurde schon von Fillinger *et al.*^[95] beschrieben und folgender Mechanismus für die Adsorption des N3-Farbstoffs vorgeschlagen (Gl. 26):



Die Adsorption des N3-Farbstoffs geschieht zunächst schneller, wenn der Farbstoff mit einer Gruppe bindet. Anschließend koordiniert auch die zweite Ankergruppe. Die verbleibenden N3-Moleküle finden anschließend keine freien Bindungsplätze mehr, damit wird die Adsorption gegen Ende langsamer. Die chelatartige Verankerung unter Mitwirkung zweier Ankergruppen ist stabiler und deswegen erwünscht. $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) zeigt dasselbe Verhalten, während $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{mcbpy})](\text{PF}_6)_2$ (**2**) das nur eine Ankergruppe besitzt, mit konstanter Adsorptionsgeschwindigkeit bindet.

Adsorbierte Farbstoffmenge

Um eine höhere FSSZ Effizienz zu erzielen, wäre es günstig, so viel Farbstoff wie möglich auf der Halbleiteroberfläche zu binden. Um den Platzbedarf von Farbstoffen mit verschiedenen Liganden zu bestimmen, wurden 1 cm^2 Ti-Plättchen über einen Zeitraum von 200 s von beiden Seiten beschichtet, anschließend 1 Stunde bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ thermisch behandelt und im Folgenden in eine 3×10^{-4} molare Komplexlösung in Acetonitril eingetaucht. Die Schichten verblieben für 24 Stunden in der Komplexlösung, um sicher zu gehen, dass bei allen verwendeten Farbstoffen der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Danach wurden die Proben aus der Farbstofflösung genommen und mit Acetonitril abgespült. Anschließend tauchten die Plättchen für 24 Stunden in 10^{-3} molare methanolische Kaliumhydroxidlösung ein. Der in der ACN-Lösung und in und der 10^{-3} molaren KOH/MeOH-Waschlösung verbleibende restliche Farbstoff wurde über seine Absorption bei 465 nm mit einem UV/VIS-Spektrometer gemessen. Als Grundlage diente eine Kalibration für die in ACN bzw. in 10^{-3} molarer KOH/MeOH-Lösung gelöste Komplexmenge (siehe Anhang A3), auf deren Grundlage die adsorbierten Farbstoffmengen bestimmt wurden.

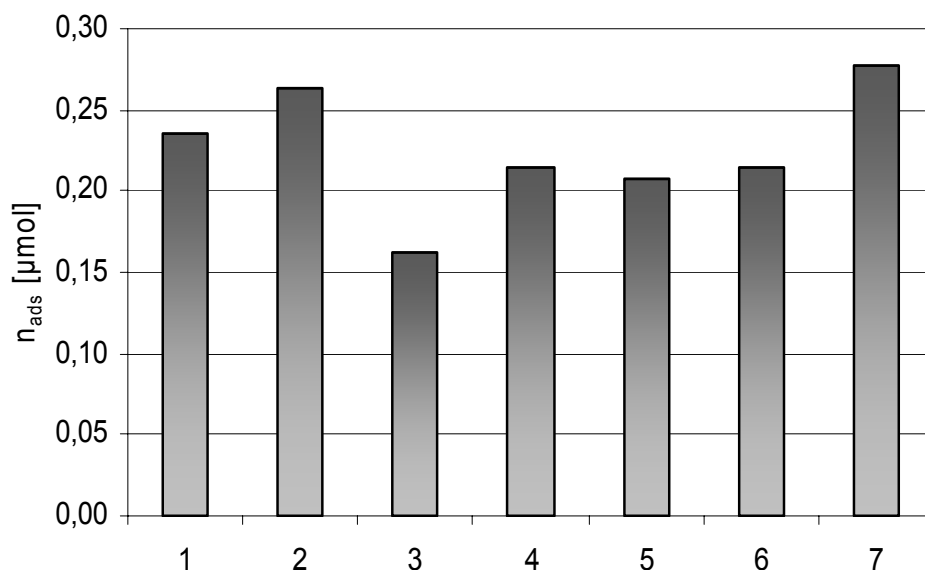


Abbildung 5-14 Adsorbierte Farbstoffmenge für verschiedene Farbstoffe (auf 10 g TiO₂ normiert)

Aus den Ergebnissen, die in Abbildung 5-14 dargestellt sind, ist indirekt ableitbar, dass Komplexe mit zwei Ankerfunktionen mehr Platz benötigen als Komplexe mit einer Ankergruppe. Diesen Trend erkennt man sowohl bei den Komplexen **1** und **2** ohne sperrige *tert*-Butyl-Gruppen als auch bei den Komplexen **3** und **4**, die *tert*-Butyl-Gruppen besitzen. Es ist ebenfalls ersichtlich, dass Komplexe mit *tert*-Butyl-Gruppen einen größeren Platzbedarf beanspruchen, was auf den größeren sterischen Anspruch dieser Verbindungen zurückzuführen ist. Die Komplexe **1** und **5** mit verschiedenen Metallzentren besitzen die gleiche Struktur und die Metalle ähnliche Ionenradien.^[96] Trotzdem wurde beobachtet, dass weniger „Osmium-Komplex“ gebunden werden kann.

Komplex **6** weist ebenso wie Komplex **4** eine Carboxylatgruppe auf, die adsorbierten Farbstoffmengen sind bei diesen zwei Komplexen vergleichbar. Bei der Verwendung von Komplex **7** wird auf der Oberfläche die meiste Menge an Komplex gebunden. Das führt zur Vermutung, dass sich die planaren $[(\text{bpy}^*)_2\text{Ru}(\text{mcdppz})](\text{PF}_6)_2$ (**7**) Moleküle in einer Art Selbstorganisation senkrecht zur Oberfläche und möglicherweise parallel zueinander einordnen.

5.3.4. Photoelektrochemische Untersuchungen

Monochromatische Messungen

Um die Einfluss der Struktur des Farbstoffs auf die Leistung der entwickelten Zelle zu prüfen, wurden photoelektrochemische Charakterisierungen dieser Zellen durchgeführt. Diese dienen dem Zweck, Zellen, die unter Verwendung verschiedener Farbstoffe hergestellt wurden, in ihren Kennzahlen zu vergleichen. Diese Messungen wurden mit monochromatischer Strahlung durchgeführt. Die Frequenzen wurden so gewählt, dass sie das ganze sichtbare Spektrum abdecken.

Die in Abbildung 5-15 dargestellten Ergebnisse sind Mittelwerte von jeweils drei vermessenen unabhängig hergestellten Schichten für jeden Farbstoff (sowohl in kathodischer als auch in anodischer Vorschubrichtung gemessen).

Setzt man $[(bpy)_2Ru(dcbpy)](PF_6)_2$ (**1**) als Farbstoff ein, erhält man einen IPCE-Wert von 14,4 % bei einer Wellenlänge von 488 nm. Das ist der höchste gemessene Wert aller verwendeten Farbstoffe. Damit ist Komplex **1** der effizienteste der ausgewählten Farbstoffe. (Abb. 5-15a ♦). Die Photospannungswerte folgen demselben Trend über den gemessenen Wellenlängenbereich mit dem höchsten erreichten Wert von 0,51 V bei 488 nm (Abb. 5-15e ♦).

Auf der SOLECTRO[®]-Schichtoberfläche ist mehr $[(bpy)_2Ru(mcbpy)](PF_6)_2$ (**2**) Komplex verankert als im Fall von Komplex **1**. Des Weiteren weisen die elektrochemischen Messungen bei Komplex **2** auf eine höhere Elektroneninjektionskraft als bei Komplex **1** hin, bedingt durch einen größeren Abstand zwischen der energetischen Lage des angeregten Farbstoffzustandes und des Titandioxidleitungsbandes. Trotzdem sind die IPCE-Werte für Komplex **2** in dem gemessenen Wellenlängenbereich (mit höchster erzielter IPCE-Effizienz von 5,1 % bei 488 nm) deutlich niedriger als im Vergleich zu Komplex **1** (Abb. 5-15a ■).

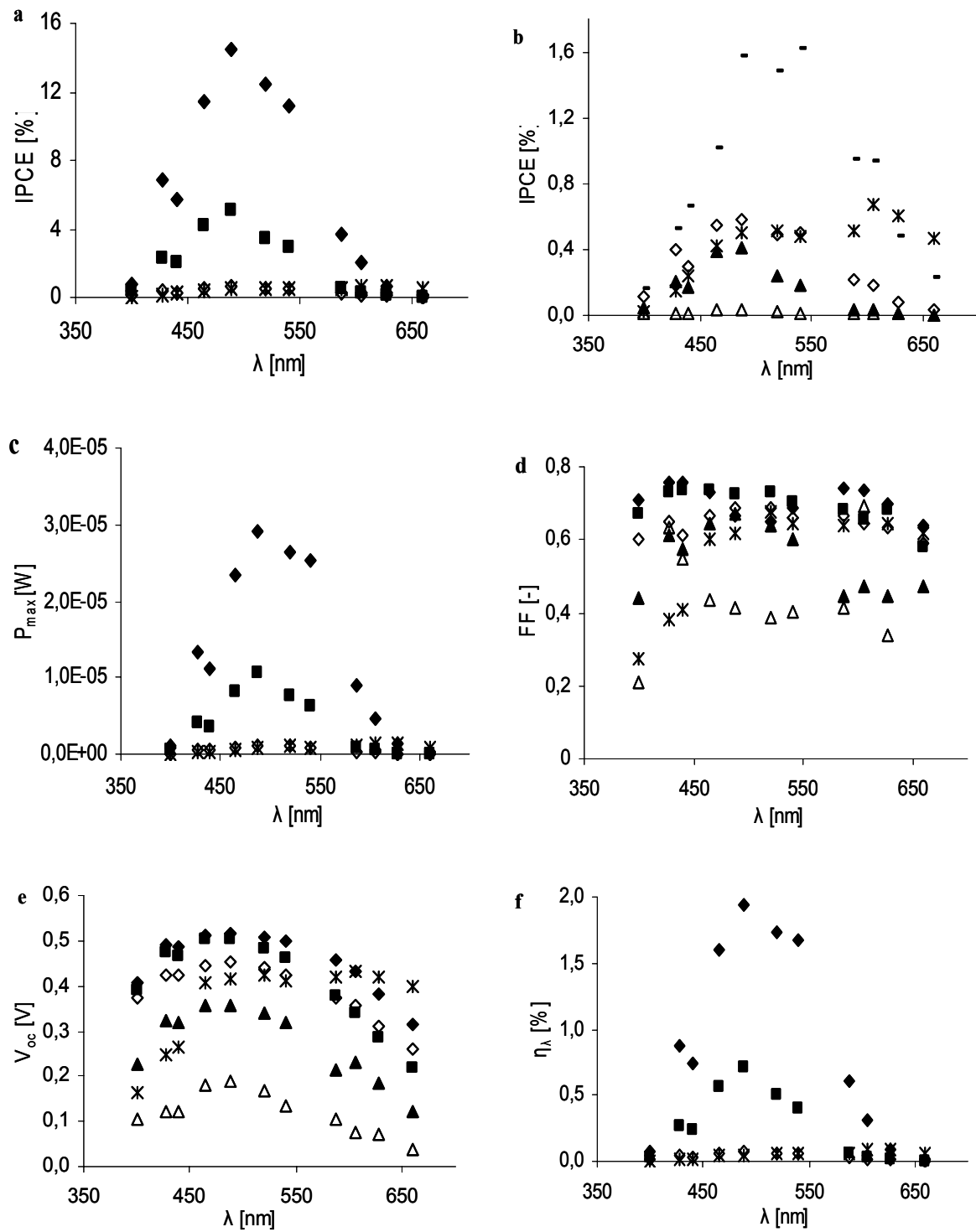


Abbildung 5-15 a), b) IPCE-Werte, c) maximale Leistung, d) Füllfaktor, e) Leerlaufspannung und f) Effizienz (als Funktion der Wellenlänge) von 1 (◆), 2 (■), 3 (◇), 4 (△), 5 (*), 6 (-) oder 7 (▲) modifizierte TiO_2 -Schichten bei verschiedenen Lichtwellenlängen

Die Effizienz des Farbstoffes ist offensichtlich ein Resultat der Beeinflussung von mehreren Prozessen, und das gerade diskutierte Beispiel liefert einen Hinweis, dass die Zahl der Bindungen des Farbstoffs an die Titandioxidoberfläche einen entscheidenden Parameter davon darstellt. Die Kommunikation zwischen Farbstoff und der Titandioxidoberfläche ist durch die zwei Bindungen des $[(bpy)_2Ru(dcbpy)](PF_6)_2$ (**1**) Komplexes offenbar besser als über nur eine Ankergruppe (**2**). Die gemessenen Photospannungen von Komplex (**2**) sind zwar in niedrigeren Wellenlängenbereichen (400 - 488 nm) nur bis 0,02 V niedriger als die des Komplexes **1**, weichen aber mit Wellenlängenerhöhung immer mehr ab. Bei 660 nm beträgt der Abstand 0,10 V. Da der Füllfaktor als wellenlängenunabhängig definiert ist, beträgt er für diese beiden Komplexe 0,70 +/- 0,05 (Abb 5-15d).

Die restlichen Farbstoffe erreichen geringere IPCE-Werte (unter 2 %, Abb. 5-15b)). Es konnte gezeigt werden, dass *tert*-Butyl-Substituenten am Bipyridylligand zu einer Effizienzverringerng führen (Abb. 5-15f; gezeigt ist der Vergleich **3** \diamond zu **1** \blacklozenge). Die extrem geringe Effizienz des Komplexes **4** kann der schlechten Rückreduzierbarkeit des einmal oxidierten Metalls zugeschrieben werden. Das belegen die CV-Messungen (siehe Anhang B Abb. B-9a, die keine Reversibilität dieses Schritts anzeigen).

Untersuchungen von Komplexen mit Terpyridin-Liganden, die auch Bestandteil des bis heute effizientesten Farbstoffs black dye sind, bestätigen, dass es sich um einen für zukünftige Untersuchungen potenziell interessanten Liganden handelt. Der Komplex **6** mit nur einer Carboxylatgruppe und *tert*-Butyl-Substituenten weist bessere IPCE-Werte auf (Abb. 5-15b -) als vergleichbare Bipyridinkomplexe mit *tert*-Butyl-Substituenten. Komplexe mit Dipyrindophenazinliganden, *tert*-Butyl-Substituenten und nur einer Carboxylat-Ankergruppe erwiesen sich ebenfalls als geeignet, weil sie nur etwas kleinere IPCE-Werte als Komplex **3** mit zwei Carboxylat-Ankergruppen erreichten und deutlich besser Werte als Komplex **4** ergaben, obwohl der Abstand zwischen Metallzentrum und Ankergruppe deutlich länger als bei anderen Komplexe ist (Abb 5-15b \blacktriangle).

Dagegen beeinflusste das Metallzentrums stark die Effizienz der Zelle. Der untersuchte Osmium-Komplex **5** ergab viel niedrigere IPCE-Werte als der homologe Ruthenium-Komplex **1** (Abb. 5-15b \times). Dieser Effekt wird in der Literatur der Kinetik der Reduktion des oxidierten Farbstoffes durch das Iodid/Iod-Redoxpaar zugeschrieben.^[97] Die IPCE-Effizienz wird allerdings bei diesem Komplex bei höheren Wellenlängen nicht schlechter.

Die Ergebnisse, die bei Verwendung $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) erreicht werden, sind mit denen vergleichbar, die in der Literatur für diesen Farbstoff beschrieben werden,^[94] wenn angenommen wird, dass die Bestrahlung der Zelle durch den Elektrolyt erfolgt. Die Erklärung dafür ist einerseits die noch verhältnismäßig hohe Lichtabsorption des Iod/Iodid-Elektrolyts (Abb. B-2 im Anhang B) und andererseits, dass bekannt ist, dass höhere Rekombinationsverluste als bei der Bestrahlung von der Elektrodenseite eintreten und damit zu niedrigeren Effizienzen führen.

Dieses Ergebnis ist ein klarer Hinweis darauf, dass in dieser Arbeit entwickelte Messzelle für die photoelektrochemischen Messungen gut geeignet ist und dass die Anwendung der SOLECTRO[®]-Schichten für FSSZ von Vorteil ist.

Gesamteffizienz-Messungen

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine auf der Basis von SOLECTRO[®]-Schichten aufgebaute farbstoffsensibilisierte Solarzelle unter Verwendung des Farbstoffs $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dcbpy})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) die besten Ergebnisse bei monochromatischen Messungen liefert.

Deshalb wurden diese Untersuchungen durch Messungen mit einem simulierten Sonnenspektrum, also unter Einstrahlung des gesamten sichtbaren Bereichs, weitergeführt.

Dazu wurde eine Xenonlampe, ausgestattet mit Wasser- und 400 nm Cut-off-Filter, als Strahlungsquelle eingesetzt. Deren Spektrumsverteilung kommt dem AM 1,5 Globalspektrum sehr nahe (siehe auch Kapitel 3.1.1.). Die Photostrom-Photospannungs-Kurven bei verschiedenen Strahlungsstärken wurden gemessen und ausgewertet (Abbildung 5-16). Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung steigen zwar mit steigender Intensität, aber nicht linear. Dies führt zu einer Verringerung der Gesamteffizienz der Solarzelle. Bei „one sun“ Bedingungen beträgt Gesamteffizienz der Zelle lediglich 0,10 %.

Vergleich unterschiedlicher Strahlungsquellen (weiße LED und Xe-Lampe)

Um den gesamten Spektralbereich mittels LEDs als Strahlungsquelle abzudecken, wurden weiße InGaN/Sapphire-LEDs für Gesamteffizienzmessungen getestet (mehr über „weiße“ LEDs ist im Kapitel 4.1. zu finden) und mit Messungen unter Bestrahlung mit einer Xenonlampe verglichen (Abb. 5-16). Die höchste Strahlungsstärke, die man mit diesen vergleichsweise hellen (9000 cd) LEDs in der oben beschriebenen Anordnung (Kapitel 4.1.) erzielen kann sind $15,24 \text{ mW/cm}^2$.

Ziel war es, durch Messungen bei mehreren Strahlungsstärken die photoelektrochemischen Parameter unter „one sun“ Bedingungen zu interpolieren.

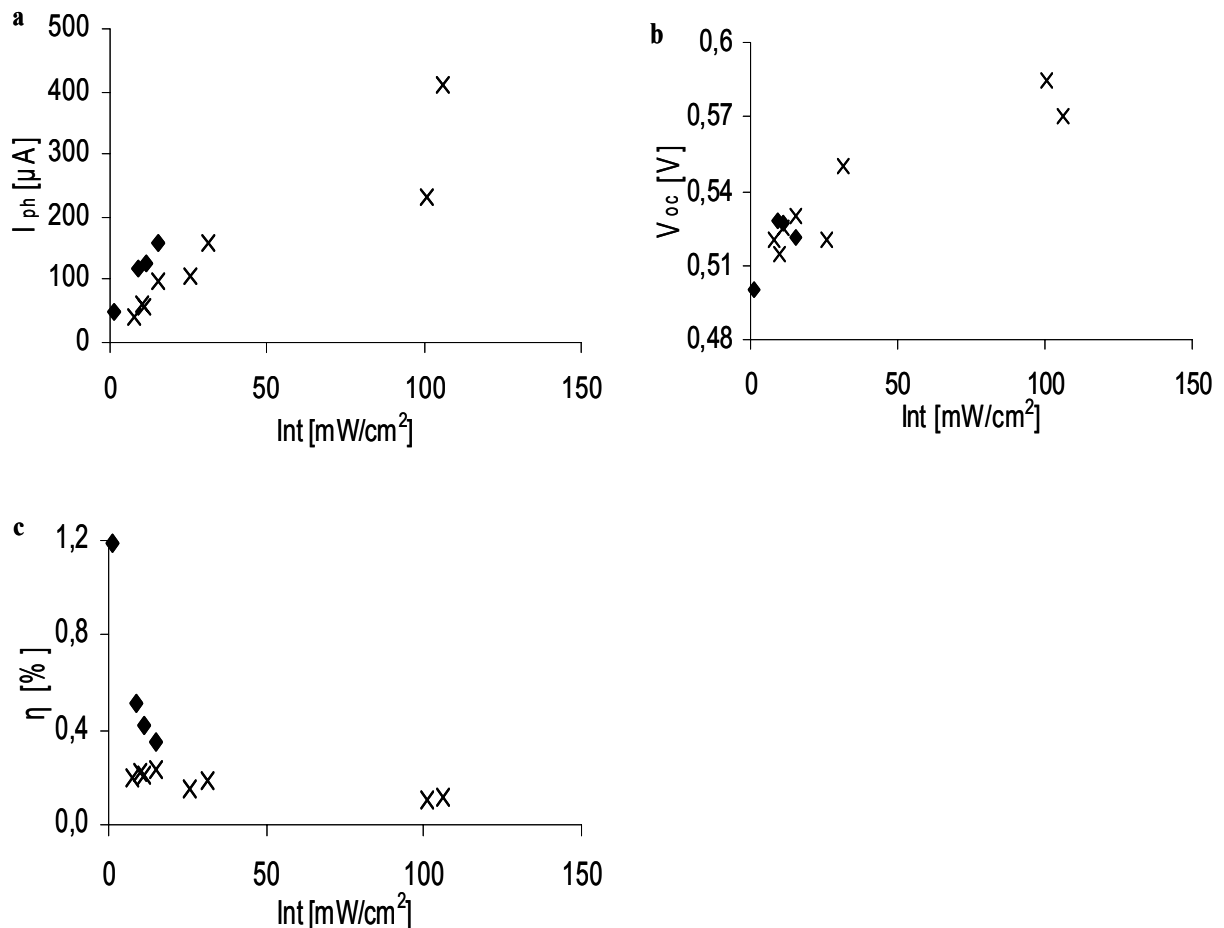


Abbildung 5-16 Veränderung des a) Kurzschlussstroms der b) Leerlaufspannung und der c) Gesamteffizienz mit Strahlungsstärke bei Bestrahlung mit einer Xenonlampe; ausgestattet mit Wasser- und 400 cut-off Filter (x) bzw. mit weißen LEDs (♦)

Die Leerlaufspannung, die man bei Bestrahlung der Zelle mit LEDs misst, stimmt bei niedriger Strahlungsstärke gut mit den Ergebnissen überein (Abb. 5-16b), die bei Bestrahlung mit der Xenonlampe gemessen werden. Der erreichte Kurzschlussstrom ist aber bei allen gemessenen Strahlungsstärken höher, als bei der Bestrahlung mit der Xenonlampe (Abb. 5-16a), was eine höhere Gesamteffizienz zur Folge hat (Abb. 5-16c). Diese Differenz ergibt sich aus den vorhandenen Unterschieden in den Spektren der Xe-Lampe und der InGaN/Sapphire-LED (Abb.

3-5 und 4-3). Die Spektrumsverteilung der „weißen“ LED ist enger und entspricht besser dem Absorptionsspektrum von Komplex **1**.

Für die Entwicklung einer rechnerischen Methode zur Abschätzung der Gesamteffizienz bei „one sun“ Bedingungen sind weitere Untersuchungen mit Farbstoffen, die in dem interessierenden Spektralbereich unterschiedliche Spektrenverteilungen besitzen notwendig.

Diese Daten müssen dann in Bezug zu einer normierten Solarzelle gesetzt werden.

5.3.5. Reaktion an dem auf der Oberfläche gebundenen Komplex

Um die Absorption des adsorbierten Komplexes $[(bpy^*)_2Ru(mcdppz)](PF_6)_2$ (**7**) in den längerwelligen Spektralbereich zu verschieben, wurde dieser auf der Oberfläche zu $[(bpy^*)_2Ru(mcdppz)H_2](PF_6)_2$ (**8**) umgesetzt. (Abb. 5-17). Ausgangspunkt war die Beobachtung, dass der adsorbierte Komplex (**7**) unter Bestrahlung mit 465 nm-LEDs in Anwesenheit von Triethylamin (TEA) seine Farbe nach grün ändert. Es wird vermutet, dass ein lichtinduzierter Elektronentransfer vom Ru(II)-Zentrum auf den Dipyridopiperazinligand stattfindet. Dieser wird folglich reduziert und durch Protonen stabilisiert. Triethylamin (TEA) dient dabei als Elektronen- und Protonendonator.

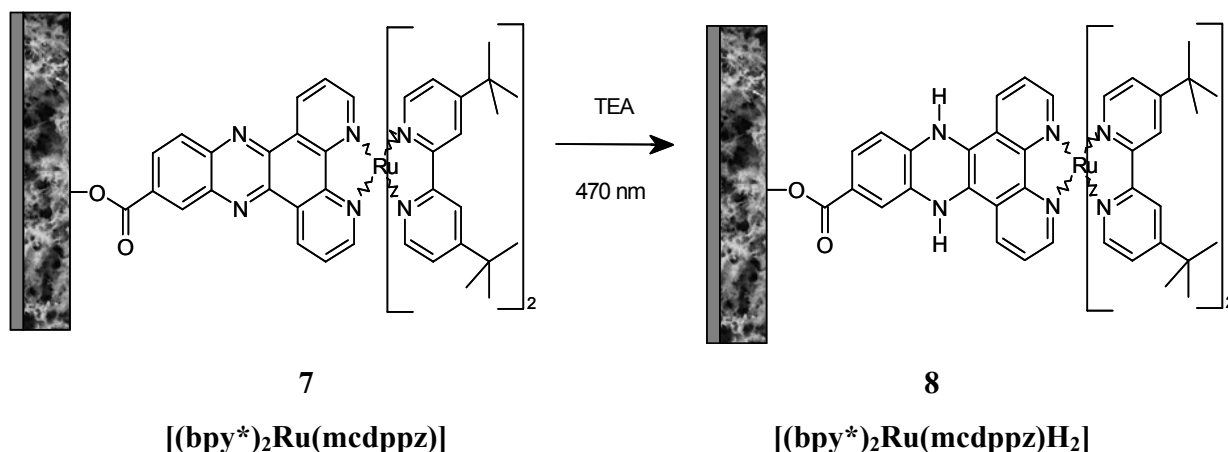


Abbildung 5-17 Dipyridopiperazinreduktion des adsorbierten Komplexes

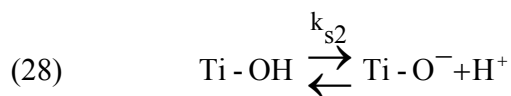
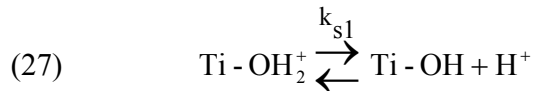
Der auf der Titandioxidschicht adsorbierte Komplex **7** wurde deshalb in eine 0,1 molare Triethylamin-Lösung in Acetonitril eingetaucht und 5 Minuten mit LEDs von 465 nm Wellenlänge bestrahlt. Es kam zur Farbveränderung des adsorbierten Komplexes, wobei der neu entstandene Komplex luftempfindlich ist. Das ist ein Hinweis darauf, dass eine Hydrierung der

Dipyridopipenazin-Einheit auf der Oberfläche stattgefunden hat. Die photoelektrochemischen Untersuchungen dieses Komplexes **8** sind von großem Interesse, denn es liegt die Vermutung nahe, dass sich der Absorptionsbereich des reduzierten Komplexes zu höheren Wellenlängen hin verschiebt, was zu einer besseren Gesamteffizienz der Zelle führen konnte. Weitere vertiefende Untersuchungen dazu sind jedoch notwendig.

5.4. Modifizierung der Oberfläche – Einfluss des Protonierungsgrades

5.4.1. pH-Einfluss auf den Metalloxidhalbleiter

In wässriger Lösung hat Titandioxid einen amphoteren Charakter. An der TiO₂-Oberfläche befinden sich OH-Funktionalitäten (Hydroxylfunktionalitäten) Ti-OH, deren Protonierungs- und Deprotonierungsgleichgewicht durch folgende Gleichungen beschrieben ist:



Eine Veränderung der Protonenkonzentration an der Oberfläche verursacht somit eine Veränderung in der Oberflächenladung. In stark sauren Lösungen ist die Titandioxidoberfläche positiv geladen, und in stark basischen Lösungen trägt sie eine negative Ladung. Das führt zum Potenzialabfall in der elektrochemischen Doppelschicht an der Oberfläche. Das Flachbandpotenzial (der Punkt, an dem die äußere angelegte Spannung keine inneren Potenzialveränderungen im Halbleiter verursacht) ist somit deutlich vom Oberflächenprotonierungsgrad abhängig:

$$(29) \quad E_{\text{fb}} = E_{\text{fb(pzc)}} - \frac{2,3RT}{F} (\text{pH} - \text{pH}_{(\text{pzc})})$$

wobei E_{fb} das Flachbandpotenzial und pzc der Ladungsnullpunkt sind. Mehrere Forschergruppen haben eine Nernst-Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung beobachtet, wobei das Flachbandpotenzial 59 mV pro pH-Einheit in positive Richtung mit zunehmender Acidität verschoben wird.^[92;98]

Der Abstand zwischen dem angeregten Zustand des Farbstoffes und dem Leitungsband kann durch die Variation des pH-Wertes verschoben werden. Die Geschwindigkeit der Elektroneninjektion und damit auch die Effizienz der farbstoffsensibilisierten Solarzelle werden dadurch maßgeblich beeinflusst. Mehrere Gruppen haben die Abhängigkeit des Photostroms vom pH-Wert des Elektrolyts festgestellt.^[99;100] Watson *et al.*^[101] schlagen aufgrund ihrer Untersuchungen von porphyrinsensibilisierten FSSZ vor, dass die pH-Wert-Veränderung nicht nur wegen der Bandverschiebung von TiO₂-Schichten einen Einfluss auf die Effizienz der Zelle

hat, sondern der Grund letztendlich im Mechanismus der Photostromerzeugung liegt. Sie nehmen an, dass der Farbstoff im angeregten Zustand die protonierte Oberflächengruppe Ti-OH^{2+} direkt reduziert und deswegen eine protonierte Oberfläche die Voraussetzung für erfolgreichen Ladungsausgleich der injizierten Elektronen und der Photostromgewinnung darstellt.

5.4.2. Einfluss des Oberflächen-Protonierungsgrades auf den Farbstoff

Die Farbstoffverbindung an der Titandioxidoberfläche ist in neutralen und sauren Lösungen stabil, wohingegen der Farbstoff in basischen Lösungen desorbiert wird.

Das Redoxpotenzial des adsorbierten Farbstoffes kann auch vom pH-Wert des Elektrolyten beeinflusst werden. Zaban *et al.*^[29] berichten über eine farbstoffstrukturabhängige Potenzialverschiebung des adsorbierten Farbstoffes, die zwischen 21 und 53 mV pro pH-Einheit variiert.

Man kann sich das folgendermaßen vorstellen:

Wenn sich der adsorbierte Farbstoff bevorzugt in der ionischen Doppelschicht an der Halbleiterelektrode/Elektrolyt Phasengrenze befindet, folgt er der durch den pH-Wert verursachten Potenzialverschiebung der Halbleiterbänder. Ist er allerdings bevorzugt außerhalb der ionischen Doppelschicht fixiert, so ist er vom Halbleiterpotenzial fast unabhängig.

Die „Protonierung“ der Halbleiteroberfläche kann man außer durch pH-Wert-Veränderung des Elektrolyten auch durch die Vorbehandlung der Metalloxidschichten mit Säure bzw. Base gezielt steuern. Im ersten Fall bedeutet das, dass der Farbstoff fixiert und dann der pH-Wert geändert wird. Andernfalls wird der Schicht-pH-Wert zuerst eingestellt und dann der Farbstoff angebunden.

Qu und Meyer^[102] verwendeten in ihren Untersuchungen diese Methode bei der Herstellung der farbstoffsensibilisierten Titandioxidelektroden und erhielten folgende Ergebnisse. Hohe IPCE-Werte wurden bei Oberflächen pH-Werten von 1 und 2 sowohl in TBAI/I₂- als auch in LiI/I₂-haltigen Elektrolyten erreicht. Bei pH 5 und 11 vorbehandelte Proben erzielten sie sehr geringe IPCE-Werte in einem TBAI/I₂-haltigen Elektrolyt, die aber mit Anwendung von LiI/I₂-haltigen Elektrolyt erhöht werden könnten. Im LiI/I₂-haltigen Elektrolyt löste sich der Farbstoff von den mit Säure vorbehandelten Schichten ab.

5.4.3. Einstellung des Oberflächen-Protonierungsgrades auf den SOLECTRO[®]-Schichten

Um den Einfluss des Oberflächen-Protonierungsgrades auf die Eigenschaften der SOLECTRO[®]-Schichten zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit als Methode eine Vorbehandlung der Schichten mit Säure bzw. Base gewählt, statt die Änderung des Protonierungsgrades über eine pH-Wert-Änderung im Elektrolyten zu erreichen. Dazu wurde die Vorbehandlungsmethode von Kozlov *et al.*^[103] gewählt. Die wie bereits beschrieben hergestellten Titandioxidschichten wurden 1 Stunde bei 400 °C thermisch behandelt. Nach dem Abkühlen wurden sie in 1, 4 oder 10 molare Schwefelsäure bzw. Kalilauge eingetaucht und verblieben dort für 2 Stunden bei 50 °C und anschließend 12 Stunden bei Raumtemperatur. Danach wurden sie mit destilliertem Wasser gespült und nochmals bei 120 °C thermisch behandelt.

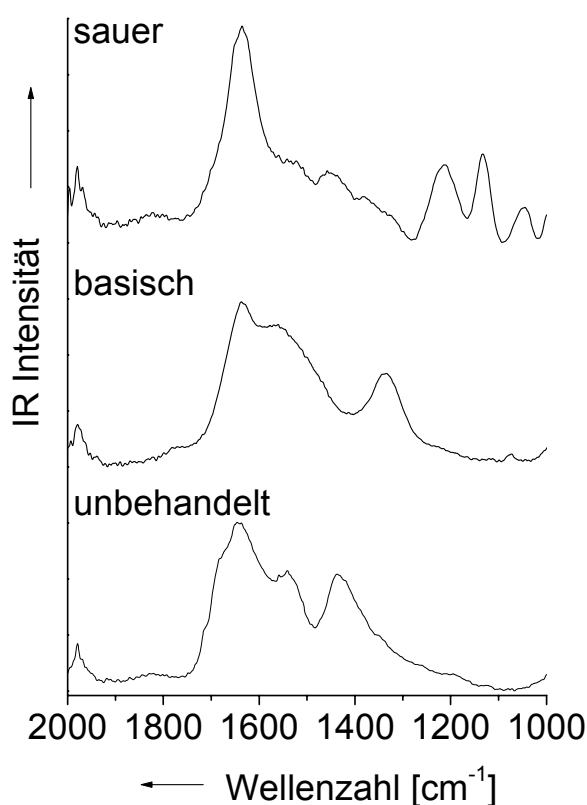


Abbildung 5-18 ATR-IR Spektren von sauer bzw. basisch vorbehandelten und unbehandelten TiO₂-Schichten

Der pH-Wert der Schichtoberfläche wurde mittels Massentitration^[11] bestimmt und beträgt 7,7 für unbehandelte, 1,5 für mit 10 molarer Schwefelsäure behandelte und 10,5 für die mit

10 molarer Kalilauge behandelte Schichten (Vorschrift siehe Anhang A6).⁵ Die Phasenzusammensetzung bleibt bei vorbehandelten und unbehandelten Schichten gleich. Mittels ATR-IR-Spektroskopie konnten die Oberflächen untersucht werden.⁶ Die Veränderung der breiten Banden zwischen 1200 und 1700 cm^{-1} , die Hydroxylgruppen zugeordnet werden kann, weisen auf eine Protonierung/Deprotonierung der -OH-Gruppen hin. (Abb. 5-18).

Die Valenzbandverschiebung über den ganzen pH-Bereich konnte bestimmt werden (Vorschrift siehe Anhang A7)^[104;105] und ist in Abbildung 5-19 dargestellt. Die Leitungsbandlagen könnten daraus berechnet werden.⁵

Mit steigendem Oberflächen-pH-Wert verschieben sich die Energiebänder in positive Richtung. Die Bandverschiebung ist bei SOLECTRO[®]-TiO₂ größer als bei P25-TiO₂, das als Quasistandard in der Photokatalyse und Photovoltaik gilt, und beträgt 19 mV pro pH-Einheit.

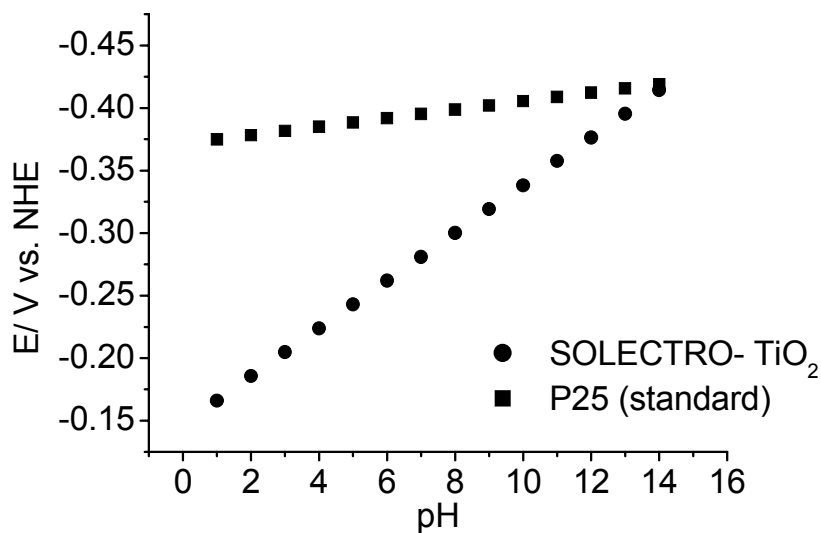


Abbildung 5-19 Valenzbandverschiebung als Funktion des pH-Wertes Veränderung bei SOLECTRO[®]- bzw. Degussa P25-TiO₂-Schichten

⁵ Die Messungen wurden in Kooperation mit Dr. Meyer, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, durchgeführt

⁶ Die Messungen wurden am Institut für Physikalische Chemie in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Prof. Popp durchgeführt und ausgewertet.

Die so vorbehandelten und die unbehandelten Schichten wurden anschließend mit $[(bpy^*)_2Ru(dcbpy)](PF_6)_2$ als Farbstoff sensibilisiert und die adsorbierte Farbstoffmenge nach 24 Stunden Adsorptionszeit photometrisch bestimmt.

Abbildung 5-20 zeigt die Abhängigkeit der adsorbierten Farbstoffmenge von der Vorbehandlung. Mit Zunahme der Säure-Konzentration steigt die Zahl der adsorbierten Farbstoffmoleküle. Bemerkenswert ist, dass die Zahl der adsorbierten Farbstoffmoleküle auch mit steigender Laugen-Konzentration zunimmt und zudem der Anstieg deutlich größer ist als bei der Behandlung mit Säure. Die Zahl der Farbstoffmoleküle auf einer mit 10 M KOH behandelten Schicht ($8,81 \times 10^{-4}$ mmol) ist drei Mal so hoch wie im Vergleich zu einer mit einer 10 M H_2SO_4 behandelten Schicht ($2,97 \times 10^{-4}$ mmol). Die Steigerung der Zahl der sauren Oberflächenzentren bei Behandlung mit Säure und die Zahl der basischen Oberflächenzentren bei der Behandlung mit Base^[103] sollte die Basis für diesen Befund bilden. Wenn dem so ist, dann sollte dies, ein Hinweis auf verschiedene Bindungs-Mechanismen sein. Daraus resultierend kann geschlussfolgert werden, dass verschiedene Bindungsmotive der Farbstoffe auf der Titandioxidoberfläche der Grund sein könnten.

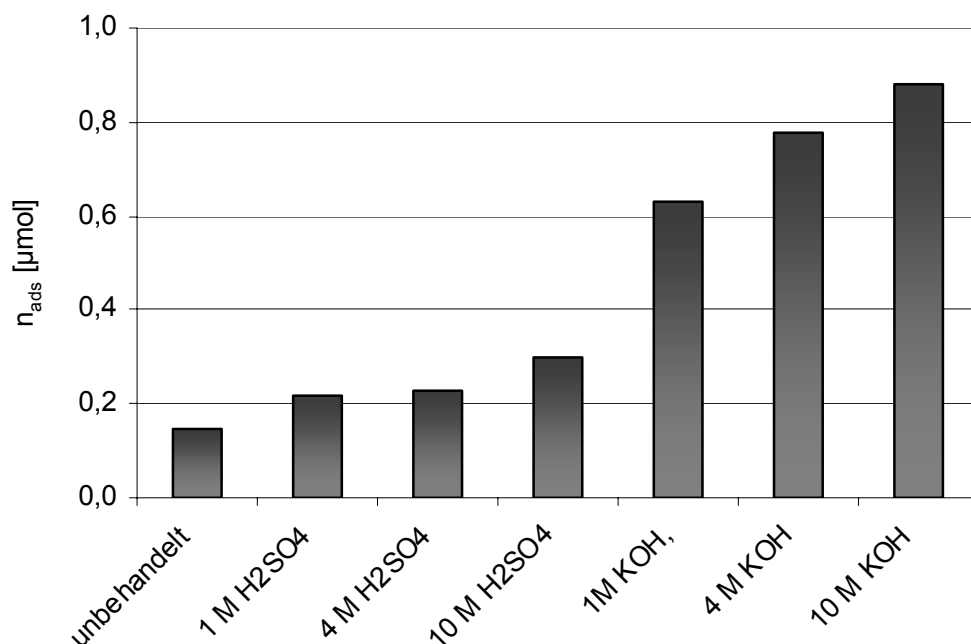


Abbildung 5-20 Adsorbierte Farbstoffmengen auf unbehandelten und mit Säure bzw. Base verschiedener Konzentrationen vorbehandelten TiO_2 -Schichten (auf 10 g TiO_2 normiert)

Es gibt drei Möglichkeiten, wie ein Metallkomplex mit Hilfe einer Carboxylatankerfunktion auf Titandioxidoberflächen gebunden werden kann. Monodentate (Carbonsäure-Bindung, Abb. 5-21a) oder bidentate (Carboxylat-Bindung) Koordinationen sind denkbar. Die bidentate Verbindung kann in zwei Formen vorkommen: verbrückt (Abb 5-21b) und chelatisierend (Abb. 5-21c).

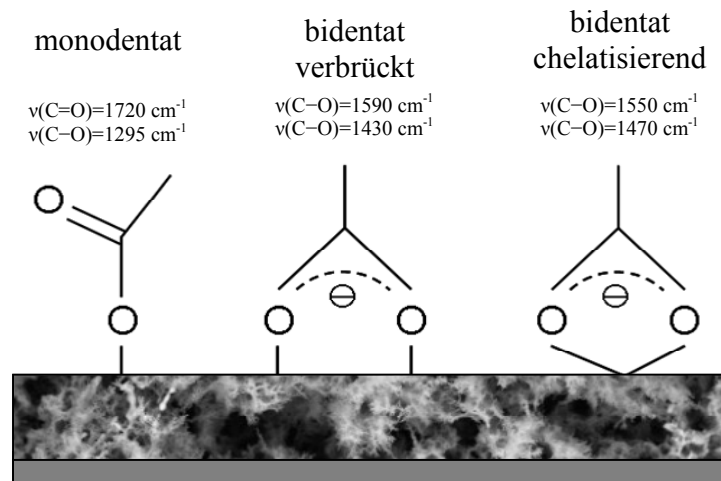


Abbildung 5-21 Arten der Carboxyverbindung an der Metalloxydoberfläche

Mehrere Forschergruppen haben mittels IR- und Raman-Spektroskopie Hinweise für eine, durch die asymmetrische C–O-Streckschwingung charakterisierte Carboxylat-Bindung gefunden.^[45;106;107] Aber auch Hinweise auf monodentate Bindung oder unkoordinierte Carbonsäuregruppen, wurden gefunden.^[45;108] Darauf deutet die gefundene -C=O-Streckschwingung hin. Qu und Meyer^[102] interpretierten die gefundene geringere Bindungsstabilität nach Lewissäureaddition (Li^+) bei mit Säuren vorbehandelten Schichten als Hinweis auf den Einfluss des Oberflächen-Protonierungsgrades auf die Bindungsart der Farbstoffmoleküle.

Bei basisch vorbehandelten Schichten blieb die Farbstoffbindung nach der Lewissäureaddition stabil. Sie vermuten, dass es sich bei der weniger stabilen Bindung um eine Carbonsäure-Bindung und bei mit Base vorbehandelten Schichten um Carboxylat-Bindung handelt, aber ihre IR-Messungen lieferten keine deutlichen Beweise.

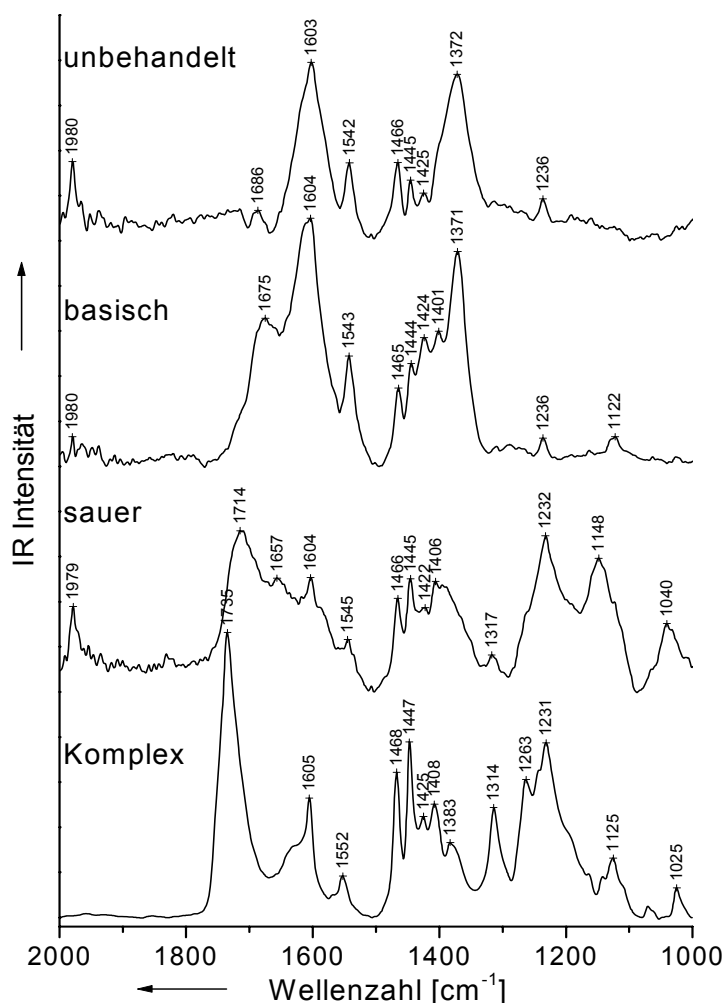


Abbildung 5-22 Spektrum des Komplexes 1 adsorbiert auf unbehandelten bzw. pH behandelten TiO_2 -Schichten

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Farbstoffverbindungen blieben auch bei vorbehandelten Schichten ausnahmslos in Elektrolyten mit entweder TBAI- oder LiI-Leitsalz stabil (Kapitel 5.4.2.). Die ATR-FTIR Messungen von farbstoffsensibilisierten SOLECTRO[®]- TiO_2 konnten diese Fragestellung jetzt eindeutig lösen (Abb. 5-22).⁶

Nur die Spektren von mit Säure behandelten Schichten weisen ein Peak bei 1714 cm^{-1} auf, der durch C=O-Streckschwingung der Carbonsäure-Bindung verursacht wird und im Bezug auf den nichtgebundenen Komplex um 21 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen verschoben ist. Die C–O-Streckschwingung befindet sich bei 1317 cm^{-1} , und der Abstand zwischen diesen Schwingungen beträgt 397 cm^{-1} . Diese Ergebnisse deuten auf eine monodentate Farbstoffverankerung der mit Säure vorbehandelten Schichten hin. Diese Schwingungen sind bei

unbehandelten und mit Base behandelten Schichten nicht präsent, was ein Hinweis auf eine bidentate Verankerung ist. Die Spektren von unbehandelten und mit Base behandelten Schichten sehen mit zwei stark ausgeprägten Peaks ähnlich aus. Der Peak bei 1603 cm^{-1} der unbehandelten bzw. 1604 cm^{-1} bei basischen Schichten kann symmetrischen C–O-Streckschwingungen und der Peak bei 1372 cm^{-1} bei unbehandelten bzw. 1371 cm^{-1} bei basischen Schichten asymmetrischen C–O-Streckschwingungen zugeordnet werden. Der Abstand zwischen den oben diskutierten Schwingungen von 231 cm^{-1} bei unbehandelten bzw. 233 cm^{-1} bei basischen Schichten ist jetzt deutlich kleiner als der bei sauren Schichten gefundene und viel größer als 80 cm^{-1} , kennzeichnend für chelatisierende Bindung. Das führt zur Schlussfolgerung, dass es sich bei unbehandelten und mit Base behandelten Schichten um eine bidentate verbrückende Verankerung handelt.

Nachdem die Frage um den Einfluss des Protonierungsgrads auf die Schichteigenschaften und die Farbstoffadsorption eindeutig gelöst werden konnte, wurde sein Einfluss auf die photoelektrochemischen Eigenschaften der hergestellten Zelle untersucht. Die Messzelle mit unmodifizierten und farbstoffmodifizierten Schichten (200 s Beschichtungszeit) wurde zusammgebaut, und die Photostrom-Photospannungskurven wurden gemessen. Die unmodifizierten Schichten wurden mit Licht von 380 nm und die farbstoffmodifizierten Proben mit Licht von 470 nm Wellenlänge bestrahlt. Die Messungen wurden in zwei Elektrolyten durchgeführt: 0,5 M TBAI bzw. 0,5 M LiI gelöst in Acetonitril.

Farbstoffsensibilisierte Schichten mit einer Oberfläche pH-Wert von 1,5 wiesen in 0,5 M LiI/ACN einen deutlich höheren Photostrom als unbehandelte Schichten auf (Abb. 5-23d). Ihre Photospannung war aber kleiner als die der unbehandelten Schichten. Die Photospannung von unmodifizierten Schichten zeigte denselben Trend (Abb. 5-23b). Diese Erscheinung kann mit der Verschiebung des Leitungsbandes von TiO_2 in die positive Richtung bei pH-Wert Erhöhung erklärt werden. Die Leitungsbandverschiebung löst die größere energetische Triebkraft für Elektroneninjektion und damit größeren Photostrom aus. Den Abstand zwischen Leitungsband und Redoxpotenzial vom Redoxpaar im Elektrolyt wird aber gleichzeitig kleiner und damit wird die Photospannung niedriger (Abb. 5-23).

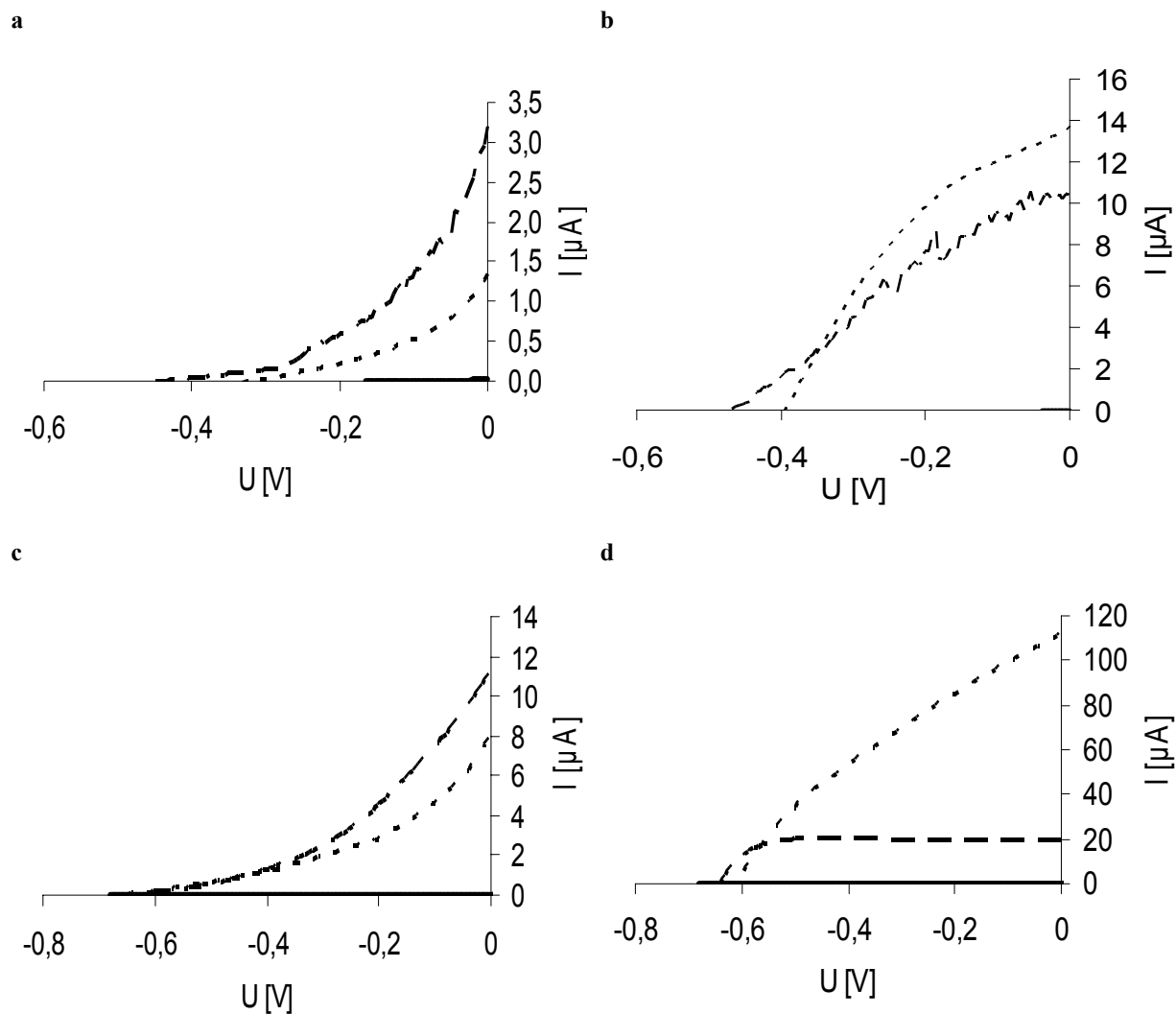


Abbildung 5-23 Photostrom-Photospannungskurven von unmodifizierten (a) und b), bestrahlt mit 380 nm Wellenlänge) und farbstoffmodifizierten (c) und d), bestrahlt mit 470 nm Wellenlänge) TiO₂-Schichten, die mit Säure (- - -) bzw. Base (— —) vorbehandelt wurden oder unbehandelt blieben(—). Messungen wurden in 0,5 TBAI (a) und c) bzw. 0,5 LiI (b) und d)) durchgeführt.

Basisch vorbehandelte Schichten wiesen in Bezug auf unbehandelte und protonierte Oberflächen vernachlässigbare Photoströme und Photospannungen auf (Abb. 5-23a-d). Das kann mit der Verschiebung des Leitungsbandes in negative Richtung nicht erklärt werden. Um die Elektroneninjektion zu verhindern, müssten sich die Leitungsbander der Schichten oberhalb des angeregten Zustands des Farbstoffs befinden, was bei basischen Schichten nicht der Fall ist (Abb. 5-24).

Fasst man die erhaltenen Befunde zusammen, so muss man zu dem Schluss kommen, dass eine pH-Wert-Veränderung einen anderen Photostrommechanismus auslöst. Im Gegensatz zu der Theorie von Watson *et al.*, die besagt, dass eine protonierte Oberfläche und damit TiOH_2^+ -Oberflächengruppen für eine Photostromerzeugung notwendig ist, fanden wir keine Beweise zu dieser These. Bei unbehandelten SOLECTRO[®]-Schichten haben die Oberflächen einen pH-Wert von 7,7 und binden die Farbstoffe analog zu den basischen Schichten. Das ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass weniger TiOH_2^+ -Gruppen an der Oberfläche vorhanden sind. Trotzdem erreichen solche unbehandelten Schichten vergleichbare Photoströme zu den mit Säure behandelten Schichten.

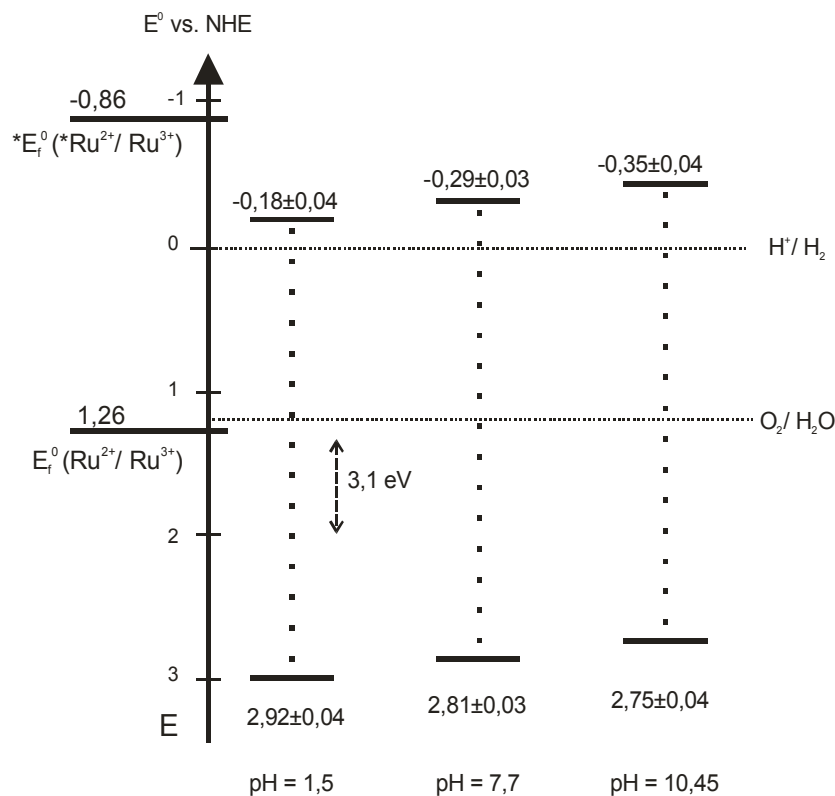


Abbildung 5-24 Schematische Darstellung der Valenz- und Leitungsbandkante der verschiedenen vorbehandelten SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten

Wir schlagen deshalb einen anderen Mechanismus vor, der den Einbruch des Photostromes bei einem Oberflächen-pH-Wert von 10,5 erklärt. Eine stark negativ polarisierende Oberfläche von basisch vorbehandelten Schichten verursacht eine elektrostatische Abstoßung mit dem redoxaktivem Elektrolytanion I^- und unterdrückt die Bildung von (I^-, I^-) oder (S^+, I^-)

Ionenpaaren, welche für die Reduktion des photooxidierten Farbstoff notwendig sind (Kapitel 3.2.2.). Aus diesem Grund sinkt der gemessene Photostrom. Die Untersuchungen mit einem neutralen Redoxmediator, in welchem mit Base oder Säure vorbehandelte und unbehandelte Schichten ungefähr die gleichen Photoströme generieren, bestätigen diese Annahme (Abb. 5-25).⁵ Als Vergleich wurde ein Referenzelektrolyt (TBACl mit äquimolarer Cl^- -Konzentration) verwendet. Die Photoströme von den unbehandelten und mit Säure bzw. Base behandelten Schichten in dem verwendeten Referenzelektrolyt weisen ähnliche Verhältnisse auf wie bei Verwendung des Iodid Elektrolyten (der Photostrom der basischen Schichten ist im Vergleich zu unbehandelten und mit Säure behandelten Schichten deutlich kleiner). Unter diesen Bedingungen konnte gezeigt werden, dass dann auch aus einem Ru(II)-Komplex, der auf einer basisch vorbehandelten TiO_2 -Oberfläche gebunden ist, durch Anregung mit Licht ein Elektron in das Leitungsband des TiO_2 übertragen kann.

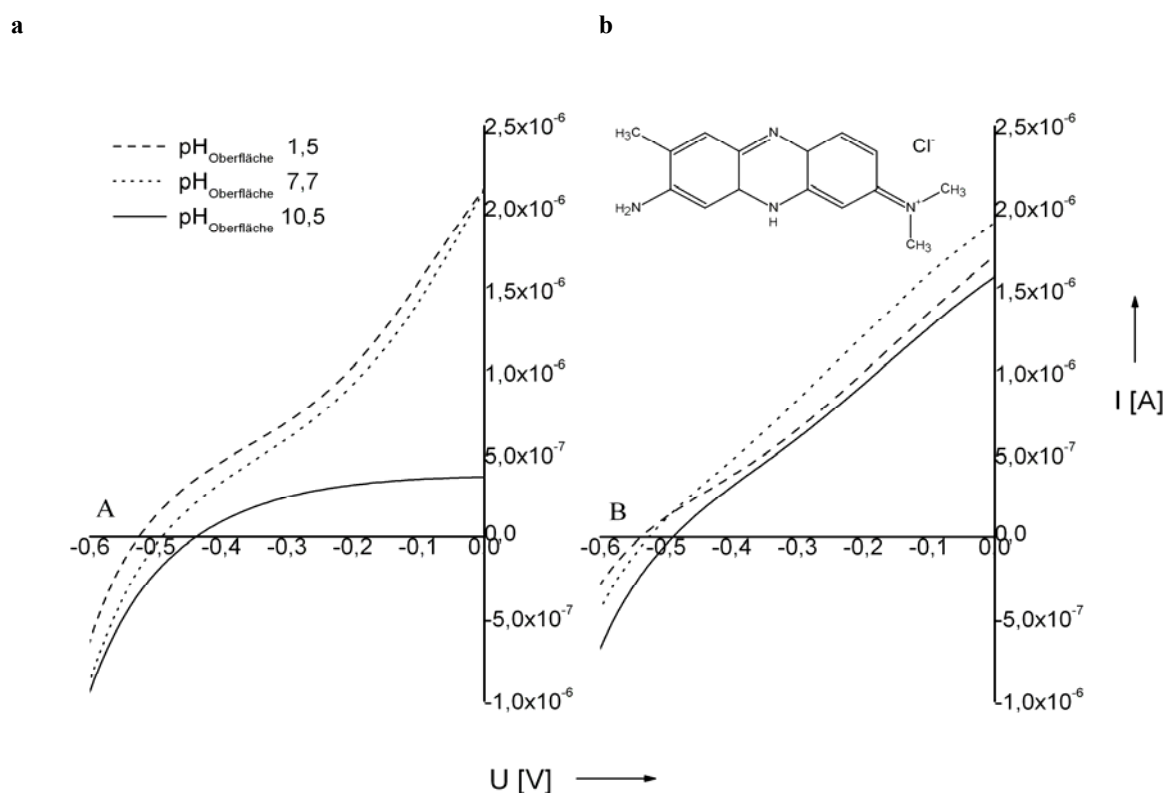


Abbildung 5-25 Photostrom-Photospannungs-Kurven für farbstoffmodifizierten TiO_2 -Schichten **a)** 1,6 mM TBACl bzw. **b)** 1,6 mM Neutralrot in Ethanol als Elektrolyt

6. ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit möchte einen Beitrag zum Verständnis der lichtgetriebenen Elektrontransferprozesse auf Halbleiteroberflächen leisten. Dazu soll die Eignung der SOLECTRO[®]-Titandioxidschichten, die für diese Anwendung potenziell attraktive Eigenschaften besitzen, als Farbstoffträger und als Elektronentransportmedium untersucht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, mehrere Metallkomplexe mit unterschiedlichen Liganden bei gleichem Grundgerüst und photoaktivem Metallzentrum auf SOLECTRO[®]-Titandioxidträger zu fixieren und eine gerichtete photoinjizierte Ladungstrennung zu erreichen. Um diese Phänomene auf oberflächenfixierten Systemen verfolgen zu können, mussten geeignete photoelektrochemische Untersuchungsmethoden entwickelt werden. Diese wurden in einer Messanordnung durchgeführt, die in der Literatur als farbstoffsensibilisierte Solarzelle bekannt ist. Solch ein System besteht aus einer farbstoffsensibilisierten Halbleiterelektrode, der Gegenelektrode und dem Elektrolyt.

Aufgrund der Unterschiede der SOLECTRO[®]-Titandioxid-Schichteigenschaften im Vergleich zu in der Literatur bekannten Systemen, war eine Optimierung der Schicht-, Farbstoff- und Elektrolyteigenschaften erforderlich.

Um einen Einblick in den Wirkungsgrad der Messzelle zu bekommen, sind Messungen bei gleichzeitiger Bestrahlung notwendig. Je nach Fragestellung, wählt man dazu monochromatische Bestrahlung oder Lichtquellen mit einem „quasi“ Solarspektrum. Bei monochromatischer Bestrahlung erhält man detaillierte Aussagen zur Abhängigkeit der Gesamteffizienz als Funktion der Wellenlänge.

Ein weiterer Beitrag dieser Arbeit ist die Prüfung neuartiger Lichtquellen für die Anwendung in photoelektrochemischen Untersuchungen. Als Strahlungsquellen für diese photoelektrochemischen Untersuchungen wurden, neben einer konventionellen Xenonlampe, erstmals preiswerte Leuchtdioden eingesetzt. Es stellte sich heraus, dass Leuchtdioden, als eine nahezu

monochromatische Lichtquelle, für photoelektrochemische Messungen bei verschiedenen Wellenlängen im sichtbaren Bereich des Spektrums sehr gut geeignet sind. Zwei computersteuerbare LED-Einheiten, die Dioden verschiedener Wellenlängen ansteuern, wurden in der Zusammenarbeit mit der Firma Innotas, Zittau, entwickelt und erprobt. Die integrale Lichtstrahlungsstärke der LEDs ist durch die Regelung der Stromstärke und der Pulsweite einfach regulierbar. Wegen der Abhängigkeit der IPCE-Effizienz von der Strahlungsstärke wurden alle IPCE-Werte bei einer Strahlungsstärke von $1,5 \pm 0,3 \text{ mW/cm}^2$ ermittelt.

Bei der Optimierung der Messmethoden für die diskutierten photoelektrochemischen Messungen wurde beobachtet, dass der Photostrom nach Beginn der Bestrahlung in den ersten Minuten beachtlich abnimmt, während die Photospannung zunimmt. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu erhöhen, wurde daher vor Beginn der Messungen dem untersuchten System unter Messbedingungen Zeit zur Gleichgewichtseinstellung gegeben.

Von Vorteil ist es auch, dass eine bessere Gleichgewichtseinstellung, die Unterschiede, die bei Messungen in anodischer bzw. kathodischer Vorschubrichtung auftreten, verringert. Um dieses Messproblem weiter zu vermindern bzw. zu vermeiden, wurden eine sehr geringe Vorschubgeschwindigkeit ($0,001 \text{ V/s}$) ausgewählt und die Messwerte aus Messungen in anodischer bzw. kathodischer Vorschubrichtung gemittelt.

Parallel dazu wurde die Messzelle weiterentwickelt und optimiert. Als Gegenelektrode wurde eine Platinelektrode ausgewählt. Unter allen verwendeten Elektrolyten hat es sich gezeigt, dass der effektivste Elektrolyt folgende Zusammensetzung besitzt:

$0,5 \text{ molL}^{-1}$ Tetrabutylammonium-Iodid, $0,1 \text{ molL}^{-1}$ Lithium-Iodid, $0,5 \text{ molL}^{-1}$, $0,005 \text{ molL}^{-1}$ Iod und 4-*tert*-Butylpyridin (TBP) gelöst in Acetonitril.

Obwohl mit steigender Konzentration an TBP die Photospannung zunimmt, wobei gleichzeitig der Füllfaktor abnimmt, hat sich dennoch herausgestellt, dass eine TBP-Zugabe einen deutlichen Einfluss auf die bessere Reproduzierbarkeit der Messungen hat.

Acetonitril wurde als Elektrolyt-Lösungsmittel verwendet, da der adsorbierte Farbstoff in ihm stabil ist. Weiterhin wird in Acetonitril die höchste Effizienz erzielt, was seiner hoher Polarität und niedriger Viskosität zugeschrieben werden kann. Zudem gestattet diese Wahl die direkte

Vergleichbarkeit zu Literaturdaten, obwohl die negativen Eigenschaften des Stoffes (niedriger Siedepunkt, Toxizität) gut bekannt sind.

Eine Mischung aus Iodsalzen und Iod bildet das Iodid/Triiodid-Redoxpaar, das sich wegen seiner Redox- und kinetischen Eigenschaften für Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen als bisher am Besten geeignet erwies. Die Wahl des Kations beeinflusst deutlich die Zellenparameter (Photostrom und Photospannung). Nach dem derzeitigen Kenntnisstand ist diese Kombination optimal.

Wegen starker Lichtabsorption zeigte sich allerdings bei der verwendeten Messanordnung, dass Iodkonzentration höher als $0,005 \text{ molL}^{-1}$ ungeeignet ist.

Die Titandioxidelektrode wurde nach dem SOLECTRO[®]-Verfahren hergestellt. Dieses Verfahren ermöglicht eine schnelle und einfache Herstellung von kristallinen, mesoporösen TiO_2 -Schichten, die eine große spezifische Oberfläche besitzen und kaum verunreinigt sind. Diese Strukturen erwiesen sich für die farbstoffsensibilisierte Solarzelle als sehr attraktiv. Als optimale Schichtdicke der TiO_2 -Schicht wurden $20 \mu\text{m}$ ermittelt.

Der Einfluss des Protonierungsgrades der Oberfläche auf den Farbstoffadsorptionsprozess und die damit zusammenhängenden photoelektrochemischen Eigenschaften wurden untersucht und teilweise verstanden. Der Protonierungsgrad der Schichtoberfläche wurde durch Behandlung mit Säure bzw. Base gesteuert. Nach Behandlung mit Base steigt die Menge des adsorbierten Farbstoffs stärker als nach Behandlung mit Säure. Die Menge des adsorbierten Farbstoffs korreliert mit der Konzentration der verwendeten Base bzw. Säure zur Schicht-pH-Einstellung.

Durchgeführte ATR-FTIR Messungen zeigen, dass es sich bei „sauen“ TiO_2 -Schichten mit großer Sicherheit um eine monodentate und bei unbehandelten bzw. mit Base behandelten TiO_2 -Schichten um eine bidentate, verbrückte Farbstoffverankerung handelt.

Eine Behandlung mit Säure verschiebt die Leitungsbandlage des Titandioxids in positive Richtung, was zu einer größeren thermodynamischen Triebkraft für die Elektroneninjektionen führt. Der Photostrom wird dadurch höher. Durch die Verschiebung des Leitungsbands wird aber

gleichzeitig die Photospannung der Zelle etwas kleiner. Die Behandlung der Schichten mit Base führt zu einem fast zu vernachlässigenden Photostrom.

Erklärt werden kann dieses Phänomen durch die Abstoßung zwischen der stark negativ polarisierten Oberfläche von basisch vorbehandelten Schichten und dem redoxaktiven Elektrolytanion I^- . Durch die Verwendung eines neutralen Redoxmediators wird das System diskret schaltbar.

Eine Reihe von Metallpolypyridylkomplexen wurde in der entwickelten Messzelle getestet. Es konnte gezeigt werden, dass die Art der Liganden, die Zahl der Ankergruppen und die Einführung sterisch aufwendiger *tert*-Butyl-Gruppen in die Ligandsphäre einen Einfluss auf Farbstoffadsorptionsprozesse und die photoelektrochemischen Eigenschaften der Gesamtanordnung haben.

Die Adsorption von Komplexen an die Halbleiteroberfläche ist durch zwei Phänomene charakterisiert. Zum einen erfolgt die Gleichgewichtseinstellung der Farbstoffanbindung mit einer Ankergruppe schneller als bei Komplexen mit zwei Ankergruppen. Die Menge der Farbstoffmoleküle an der Oberfläche hierbei beeinflusst die Effizienz der farbstoffsensibilisierte Solarzelle. Die maximal mögliche Belegung der Halbleiteroberfläche durch den gebundenen Farbstoff ist daher anzustreben. Zum anderen führt daher die Verankerung über zwei Gruppen zu einer höheren Belegungsdichte der Oberfläche durch Selbstorganisation. Komplexe mit *tert*-Butyl-Gruppen am Ligand besitzen zudem einen größeren Platzbedarf als Komplexe ohne solche Gruppen. Das ist ein Hinweis darauf, dass die adsorbierten Komplexe dicht zueinander liegen.

Der wirkungsvollste aller untersuchten Komplexe war $[(bpy)_2Ru(dcbpy)](PF_6)_2$ (**1**) mit einem IPCE-Maximum von 14,4 % und einem Photospannungsmaximum von 0,51 V, erzielt unter einer Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 488 nm. Vergleichbare Komplexe mit einer Ankergruppe $[(bpy)_2Ru(mcbpy)](PF_6)_2$ (**2**) erzielten ein IPCE-Maximum von 5,1 % (488 nm). Am Ligand eingefügte *tert*-Butyl-Gruppen (Komplexe $[(bpy^*)_2Ru(dcbpy)](PF_6)_2$ (**3**) bzw. $[(bpy^*)_2Ru(mcbpy)](PF_6)_2$ (**4**)) verringerten die Effizienz deutlich.

Angesichts des bestehenden Preisvorteils wäre es von großem Interesse die herkömmlichen Lichtquellen (z. B. Xenonlampe) für Untersuchung der Solarzellen bei „one sun“ Bedingungen (die Spektrumsverteilung entspricht der globalen AM 1,5 Verteilung des Sonnenspektrums, genormt auf 1 kW m^{-2} Strahlungsintensität) mit Leuchtdioden zu ersetzen. Der Austausch einer Xenonlampe durch „weiße“ InGaN/Sapphire LEDs für die Durchführung von Globaleffizienzmessungen wurde geprüft. Dazu sind die mit LEDs erhaltenen Messdaten normiert und miteinander verglichen worden.

Infolge einer gefundenen nichtlinearen Abhängigkeit der Zellenparameter von der Bestrahlungsstärke, bedingt durch die (derzeit noch) geringe Emissionsstärke der Dioden und Unterschieden in der Spektralverteilung der verwendeten Lichtquellen, sind hierzu jedoch weitere Untersuchungen erforderlich. Dazu muss die verfügbare Datengrundlage erweitert werden. Von besonderer Bedeutung ist die weitere Variation der Farbstoffe. Durch ihre im interessierenden Spektralbereich unterschiedliche Spektrenverteilungen können Daten erhoben werden, die für die Entwicklung einer rechnerischen Methode zur Abschätzung der Gesamteffizienz bei „one sun“ Bedingungen unter Verwendung von InGaN/Sapphire LEDs unbedingt notwendig sind. Diese Daten müssen im Folgenden mit einer normierten Solarzelle verglichen werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können als Grundlage für die Entwicklung einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle dienen.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1.] International Energy Agency IEA. The Present and Future Use of Solar Thermal Energy as a Primary Source of Energy. 2005. <http://www.iea.org/>
- [2.] International Energy Agency IEA. Renewables in Global Energy Supply - An IEA Fact Sheet. 2005. <http://www.iea.org/>
- [3.] International Energy Agency IEA. Key World Energy Statistics 2005. 2005. <http://www.iea.org/>
- [4.] X. Marguerettaz, R. Oneill, D. Fitzmaurice, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* 2629-2630.
- [5.] X. Marguerettaz, A. Merrins, D. Fitzmaurice, *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8* 2157-2164.
- [6.] E. Galoppini, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248* 1283-1297.
- [7.] B. Oregan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353* 737-740.
- [8.] Kreisel, Guenter, Käßbohrer, J., Hollstein, Frank, Henning, Ingo, and Maenz, Karsten. Method for deposition of metal oxide coatings on arbitrary substrates. Friedrich-Schiller-Univ. 2001-10118763[10118763], 8. 11-4-2001. DE.
Ref Type: Patent
- [9.] Käßbohrer, J., Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2002**.
- [10.] Hennig, I., Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2000**.
- [11.] Meyer, S., Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2003**.
- [12.] Gorges, R., Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2004**.
- [13.] R. Gorges, S. Meyer, G. Kreisel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2004**, *167* 95-99.
- [14.] D. H. Chen, X. J. Ye, K. Y. Li, *Chemical Engineering & Technology* **2005**, *28* 95-97.
- [15.] Kohraku S., Kurokawa K., *14th Intern. Photovoltaic Science and Engineering Conference* **2004**.
- [16.] Grischke1 R., Schmidt1 J., Albert H., Laux A., Metz A., Hilsenberg U., and Gentischer J., **2004**.
- [17.] Air Mass. 2006. http://de.wikipedia.org/wiki/Air_Mass

- [18.] Renewable Resource Data Center. Reference Solar Spectrum Irradiance Air Mass 1,5. 2006. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>
- [19.] Barry R.G., Chorley R.J., *Atmosphere, Weather and Climate*, 6 ed. Routledge, **1992**.
- [20.] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, **2003**.
- [21.] Murphy A.B., Barnes P.R.F, Horne M.D., Glasscock J.A., Grey I.E., Plumb I.C., Randeniya L.K., *International Journal of Hydrogen Energy* **2006**, *in press*.
- [22.] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414* 338-344.
- [23.] J. Moser, *Monatshefte für Chemie* **1887**, *8* 373.
- [24.] H. Tributsch, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248* 1511-1530.
- [25.] P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Applied Physics Letters* **2005**, *86* .
- [26.] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* 8981-8987.
- [27.] H. Gerischer, *Electrochimica Acta* **1989**, *34* 1005-1009.
- [28.] C. A. Kelly, F. Farzad, D. W. Thompson, J. M. Stipkala, G. J. Meyer, *Langmuir* **1999**, *15* 7047-7054.
- [29.] A. Zaban, S. Ferrere, B. A. Gregg, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* 452-460.
- [30.] D. Lutzenkirchen-Hecht, M. Wagemaker, P. Keil, A. A. van Well, R. Frahm, *Surface Science* **2003**, *538* 10-22.
- [31.] N. A. Anderson, T. Lian, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248* 1231-1246.
- [32.] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33* 269-277.
- [33.] J. R. Durrant, S. A. Haque, E. Palomares, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248* 1247-1257.
- [34.] J. Nelson, R. E. Chandler, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248* 1181-1194.
- [35.] J. van de Lagemaat, A. J. Frank, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* 11194-11205.
- [36.] S. Pelet, J. E. Moser, M. Grätzel, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* 1791-1795.

- [37.] R. A. Marcus, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1993**, *32* 1111-1121.
- [38.] S. A. Haque, Y. Tachibana, D. R. Klug, J. R. Durrant, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* 1745-1749.
- [39.] G. Schlichthorl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* 8141-8155.
- [40.] S. Y. Huang, G. Schlichthorl, A. J. Nozik, M. Grätzel, A. J. Frank, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* 2576-2582.
- [41.] D. J. Fitzmaurice, M. Eschle, H. Frei, J. Moser, *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* 3806-3812.
- [42.] C. Nasr, P. V. Kamat, S. Hotchandani, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* 10047-10056.
- [43.] H. Lindstrom, H. Rensmo, S. Sodergren, A. Solbrand, S. E. Lindquist, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* 3084-3088.
- [44.] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chemical Reviews* **1995**, *95* 49-68.
- [45.] K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Chemistry of Materials* **1998**, *10* 3825-3832.
- [46.] G. R. A. Kumara, A. Konno, K. Tennakone, *Chemistry Letters* **2001**, 180-181.
- [47.] G. R. R. A. Kumara, K. Tennakone, V. P. S. Perera, A. Konno, S. Kaneko, M. Okuya, *Journal of Physics D-Applied Physics* **2001**, *34* 868-873.
- [48.] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog.Solid State Chem.* **2004**, *32* 33-177.
- [49.] N. G. Park, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* 8989-8994.
- [50.] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. HumphryBaker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* 6382-6390.
- [51.] R. E. Mistler, *American Ceramic Society Bulletin* **1998**, *77* 82-86.
- [52.] Siebdruck. 2006. <http://de.wikipedia.org/wiki/Siebdruck>
- [53.] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001**, *70* 151-161.
- [54.] G. Oskam, B. V. Bergeron, G. J. Meyer, P. C. Searson, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* 6867-6873.

- [55.] B. A. Gregg, F. Pichot, S. Ferrere, C. L. Fields, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* 1422-1429.
- [56.] P. J. Cameron, L. M. Peter, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248* 1447-1453.
- [57.] S. A. Sapp, C. M. Elliott, C. Contado, S. Caramori, C. A. Bignozzi, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* 11215-11222.
- [58.] H. Nusbaumer, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. Grätzel, *Chemistry-A European Journal* **2003**, *9* 3756-3763.
- [59.] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C. H. Fischer, M. Grätzel, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38* 6298-6305.
- [60.] K. Kilsa, E. I. Mayo, B. S. Brunshwig, H. B. Gray, N. S. Lewis, J. R. Winkler, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* 15640-15651.
- [61.] A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, J. Ferber, *Progress in Photovoltaics* **2001**, *9* 425-438.
- [62.] T. A. Heimer, S. T. D'Arcangelis, F. Farzad, J. M. Stipkala, G. J. Meyer, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35* 5319-5324.
- [63.] A. Kay, M. Grätzel, *Chemistry of Materials* **2002**, *14* 2930-2935.
- [64.] S. Chappel, S. G. Chen, A. Zaban, *Langmuir* **2002**, *18* 3336-3342.
- [65.] Y. Saito, T. Azechi, T. Kitamura, Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248* 1469-1478.
- [66.] L. Wang, S. B. Fang, Y. Lin, X. W. Zhou, M. Y. Li, *Chemical Communications* **2005**, 5687-5689.
- [67.] R. Komiya, L. Han, *Shapu Giho* **2005**, *93* 36-41.
- [68.] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* 1613-1624.
- [69.] S. Ferrere, *Chemistry of Materials* **2000**, *12* 1083-1089.
- [70.] T. A. Heimer, C. A. Bignozzi, G. J. Meyer, *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* 11987-11994.
- [71.] G. Sauve, M. E. Cass, G. Coia, S. J. Doig, I. Lauermaun, K. E. Pomykal, N. S. Lewis, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* 6821-6836.

- [72.] A. S. Polo, M. K. Itokazu, N. Y. M. Iha, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248 1343-1361.
- [73.] S. A. Trammell, J. A. Moss, J. C. Yang, B. M. Nakhle, C. A. Slate, F. Odobel, M. Sykora, B. W. Erickson, T. J. Meyer, *Inorganic Chemistry* **1999**, 38 3665-3669.
- [74.] I. Gillaizeau-Gauthier, F. Odobel, M. Alebbi, R. Argazzi, E. Costa, C. A. Bigozzi, P. Qu, G. J. Meyer, *Inorganic Chemistry* **2001**, 40 6073-6079.
- [75.] W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer, K. W. Jolley, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248 1363-1379.
- [76.] K. Hara, Y. Dan-Oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Langmuir* **2004**, 20 4205-4210.
- [77.] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chemical Communications* **2003**, 3036-3037.
- [78.] N. P. Sluginov, *Journal of the Russian Physical Chemical Society* **1880**, 12 193.
- [79.] J. Schreckenbach, F. Schlottig, G. Marx, W. M. Kriven, O. O. Popoola, M. H. Jilavi, S. D. Brown, *Journal of Materials Research* **1999**, 14 1437-1443.
- [80.] J. P. Schreckenbach, D. Butte, G. Marx, *Microchimica Acta* **2000**, 133 295-298.
- [81.] F. Patcas, W. Krysmann, D. Honicke, *Chemie Ingenieur Technik* **2000**, 72 405-410.
- [82.] F. Patcas, W. Krysmann, D. Honicke, F. C. Buciuman, *Catalysis Today* **2001**, 69 379-383.
- [83.] J. P. Schreckenbach, G. Marx, F. Schlottig, M. Textor, N. D. Spencer, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* **1999**, 10 453-457.
- [84.] F. Mazza, H. Puschmann, *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion* **2004**, 20 199-205.
- [85.] B. Peng, G. Jungmann, C. Jager, D. Haarer, H. W. Schmidt, M. Thelakkat, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248 1479-1489.
- [86.] E. Gaul, *Journal of Chemical Education* **1993**, 70 176-178.
- [87.] Y. Diamant, S. G. Chen, O. Melamed, A. Zaban, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107 1977-1981.
- [88.] Y. Diamant, S. Chappel, S. G. Chen, O. Melamed, A. Zaban, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248 1271-1276.
- [89.] Koide N, Han L, *Review of Scientific Instruments* **2004**, 75 2828-2831.
- [90.] S. Y. Dai, K. J. Wang, *Chinese Physics Letters* **2003**, 20 953-955.

- [91.] M. G. Kang, K. S. Ryu, S. H. Chang, N. G. Park, J. S. Hong, K. J. Kim, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2004**, 25 742-744.
- [92.] J. M. Bolts, M. S. Wrighton, *Journal of Physical Chemistry* **1976**, 80 2641-2645.
- [93.] C. M. Elliott, E. J. Hershenhart, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104 7519-7526.
- [94.] K. Kilsa, E. I. Mayo, N. S. Lewis, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2003**, 225 U167-U168.
- [95.] A. Fillinger, B. A. Parkinson, *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, 146 4559-4564.
- [96.] Database of ionic radii. 2006. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/>
- [97.] M. Alebbi, C. A. Bigozzi, T. A. Heimer, G. M. Hasselmann, G. J. Meyer, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102 7577-7581.
- [98.] T. Watanabe, A. Fujishim, K. I. Honda, *Chemistry Letters* **1974**, 897-900.
- [99.] W. D. K. Clark, N. Sutin, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99 4676-4682.
- [100.] L. P. Sonntag, M. T. Spitler, *Journal of Physical Chemistry* **1985**, 89 1453-1457.
- [101.] D. F. Watson, A. Marton, A. M. Stux, G. J. Meyer, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107 10971-10973.
- [102.] P. Qu, G. J. Meyer, *Langmuir* **2001**, 17 6720-6728.
- [103.] D. Kozlov, D. Bavykin, E. Savinov, *Catalysis Letters* **2003**, 86 169-172.
- [104.] A. M. Roy, G. C. De, N. Sasmal, S. S. Bhattacharyya, *International Journal of Hydrogen Energy* **1995**, 20 627-630.
- [105.] G. Burgeth, H. Kisch, *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 230 41-47.
- [106.] K. S. Finnie, J. R. Bartlett, J. L. Woolfrey, *Langmuir* **1998**, 14 2744-2749.
- [107.] P. Qu, D. W. Thompson, G. J. Meyer, *Langmuir* **2000**, 16 4662-4671.
- [108.] T. J. Meyer, G. J. Meyer, B. W. Pfennig, J. R. Schoonover, C. J. Timpson, J. F. Wall, C. Kobusch, X. H. Chen, B. M. Peek, C. G. Wall, W. Ou, B. W. Erickson, C. A. Bigozzi, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33 3952-3964.

ANHANG

A. Vorschriften

A1. Beschichtungsparameter

Tabelle A1 – 1 Veränderung der Schichtdicke (Elektrode: 3×1 cm² Ti-Plättchen, 1cm² beschichtete Fläche)

dU/dt [V/s]	U [V]	t [s]	Schichtdicke [μm]
30	160	50	18
30	160	100	20
30	160	200	30
30	160	400	50

Tabelle A1 – 2 Beschichtungsparameter für Bestimmung der adsorbierten Farbstoffmenge

dU/dt [V/s]	U [V]	t [s]	Plättchengröße [cm ²]
30	160	200	1×1 (ganze Fläche beschichtet)

A2. Elektrolytzusammensetzung

Tabelle A2 – 1 Optimierung der Iodidkonzentration

Elektrolyt	TBAI [mol/L]	LiI [mol/L]	I ₂ [mol/L]	TBP [mol/L]
E 1	0,5	/	5,0	0,5
E 2	0,5	0,1	5,0	0,5
E 3	0,5	0,3	5,0	0,5
E 4	1,0	0,1	5,0	0,5
E 5	/	0,5	5,0	0,5

Tabelle A2 – 2 Optimierung der Iodkonzentration

Elektrolyt	LiI [mol/L]	I ₂ [mol/L]	TBP [mol/L]
E 5-1	0,5	0	0,5
E 5-2	0,5	5,0	0,5
E 5-3	0,5	14,3	0,5
E 5-4	0,5	25,0	0,5

Tabelle A2 – 3 Optimierung der 4-*tert*-Butylpyridinkonzentration

Elektrolyt	TBAI [mol/L]	LiI [mol/L]	I ₂ [mol/L]	TBP [mol/L]
E 2-1	0,5	0,1	5,0	0
E 2-2	0,5	0,1	5,0	0,1
E 2-3	0,5	0,1	5,0	0,3
E 2-4	0,5	0,1	5,0	0,5
E 2-5	0,5	0,1	5,0	1,0

A3. Bestimmung der auf den TiO₂-Schichten adsorbierten Farbstoffmenge

Die Adsorption des Farbstoffes wurde aus einer 3×10^{-4} molaren Farbstofflösung in ACN durchgeführt. Die mit TiO₂ beschichteten Plättchen der Abmessung 1 cm mal 1 cm (Beschichtungsbedingungen in Tabelle A1-5 angegeben) wurden für 24 Stunden in 3 mL der Farbstofflösung eingetaucht. Danach wurden die Plättchen mit ACN abgespült und in 3 mL einer 10^{-4} molaren KOH in MeOH für die nächsten 24 Stunden eingetaucht, um den Farbstoff wieder zu desorbieren. Die Absorption der Lösungen, in der die Plättchen eingetaucht waren, wurde bei 450 nm mittels UV/VIS Spektrophotometer gemessen. Um jedoch die adsorbierte Farbstoffmenge quantitativ bestimmen zu können, wurde für den jeweiligen Farbstoff eine Kalibration der Farbstofflösung in ACN bzw. 10^{-4} KOH in MeOH durchgeführt. Das Lambert-Beersches Gesetz beschreibt die Abhängigkeit von Absorption Abs bei der Wellenlänge λ in Abhängigkeit von Konzentration der Lösung c:

$$\text{Abs} = \varepsilon \times l \times c$$

wobei ε der molare Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ und l die Weglänge des Lichtes in der Lösung sind. Die Absorption von mehreren Lösungen bekannter Konzentration in ACN sowie in 10^{-4} KOH in MeOH wurde gemessen. Das Verhältnis der Absorption und Konzentration der Lösung ist linear und der Anstieg ist in Tabelle A3-1 für den jeweiligen Farbstoff aufgeführt.

Tabelle A3–1 Extinktionskoeffizienten für Absorption bei 450 nm für verschiedene Farbstoffe in ACN bzw. 10^{-4} molaren KOH/MeOH-Lösungen

Farbstoff	ϵ (ACN) [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	ϵ (10^{-4} M KOH/MeOH) [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]
1	11338	15500
2	14355	16122
3	15578	11857
4	17601	16143
5	23272	20898
6	17601	16143
7	14840	15298

*A4. LED-Beleuchtungseinheit***Tabelle A4–1** Eigenschaften der LEDs, die in der LED-Beleuchtungseinheit verwendet wurden

Wellenlänge [nm]	Lichtintensität [mcd]	Abstrahlwinkel [°]
400	500	20
428	315	15
440	1100	15
465	7000	20
488	3490	15
520	15000	20
540	10000	25
585-590	10000	20
600-610	8000	20
625-630	12000	20
660	4500	30
weiß	11000	20

A5. Strahlungsstärkemessungen

Die Strahlungsstärkemessungen der verwendeten Lichtquellen erfolgten mit dem International Light IL1400A Radiometer mit Silikon-Photodioden-Detektor SEL033/F/QNDS1/W. Durch diese Messanordnung kann in einem Bereich von $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ – $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$ präzise gemessen werden. Der Detektor, der eine Messfläche von $0,33 \text{ cm}^2$ besitzt, registriert die Strahlung in einem Wellenlängenbereich 400 – 1060 nm. Das Hintergrundlicht (Beleuchtungen durch Tageslicht oder Abspiegelungen) kann durch die

Nullpunktückstellung von dem Resultat subtrahiert werden. Für Strahlungsstärkemessungen ist es sehr wichtig, dass das Licht der gemessenen Lichtquelle senkrecht auf den Detektor fällt. Nur 70,7 % des Lichtes, das unter einem Winkel von 45° einfällt, wird gemessen. Das Licht, das unter einem Winkel von 90° einfällt, wird in die Messung nicht mit einbezogen.

A6. Bestimmung des pH-Wertes der Oberfläche mittels Massentitration

Die Schichten wurden unter den oben genannten Standardbedingungen (Tabelle A1-5) beschichtet, bei Raumtemperatur 24 Stunden an der Luft getrocknet und danach mechanisch vom Titanträger entfernt. Die pulvrigen Proben wurden in deionisierten Wasser suspendiert. Die Suspensionen, die verschiedene Massenkonzentrationen aufweisen, wurden für unbehandelte, basische und saure Titandioxidschichten vorbereitet. Für die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes wurden die Proben 24 Stunden geschüttelt. Die pH-Werte der Suspensionen wurden mit einem MP 220 pH-Meter mit einer InLab 419 Elektrode bestimmt (Doppelbestimmung). Die Ergebnisse wurden graphisch dargestellt und anschließend der mathematische Zusammenhang der Messwerte ermittelt. Mit Hilfe der 2. Ableitung wurde der Sattelpunkt als Ladungsnullpunkt bestimmt.

A7. Bestimmung des Flachbandpotenzials

Die Schichten wurden unter den oben genannten Standardbedingungen (Tabelle A1-5) beschichtet, bei Raumtemperatur 24 Stunden an der Luft getrocknet und danach mechanisch vom Titanträger entfernt. Etwa 0,6 g TiO_2 wurden mit 0,006 g Benzylviologen in 50 mL 0,1 molarer KNO_3 -Lösung versetzt und 1,5 Stunden mit Argon begast. Benzylviologen wurde gewählt, weil sein Redoxpotenzial von $-0,359\text{V}$ vs NHE, höher als Redoxpotenzial von Methylviologen ($-0,455$ vs. NHE) liegt. In Vorversuchen hat sich gezeigt, dass es für die Untersuchungen an SOLECTRO[®]-Schichten besser geeignet ist als Methylviologen. Die Suspension wurde mit HCl auf pH-Wert von ca. 2 eingestellt (mittels eines MP 220 pH-Meter mit einer InLab 419 Elektrode bestimmt). Danach wurde die Bestrahlung begonnen. Nachdem sich die entsprechende Photospannung eingestellt hat, wurde das Potenzial abgelesen und notiert. Der pH-Wert wurde schrittweise durch die Zugabe einer 0,01 molaren oder 1 molaren NaOH erhöht; zu jedem pH-Wert wurde das Potenzial mittels Fluke 177 Digitalmultimeter abgelesen, wobei sich Gleichgewicht manchmal nur sehr langsam eingestellt hat. Es wurde bis zu einem pH-Wert von 12 titriert, obwohl eine

Blaufärbung und ein deutlicher Potenzi sprung schon vorher beobachtet werden konnte. Das Flachbandpotenzial kann man anschließend mit mathematischer und graphischer Bearbeitung folgender Gleichung berechnen:

$$E_{fb}(\text{pH} = 0) - K \times \text{pH} = E_{(\text{BV}^{2+}/\text{BV}^+)}^0 + 0,059 \log \frac{\text{BV}^{2+}}{\text{BV}^+}$$

wobei $E_{fb}(\text{pH}=0)$ dem Flachbandpotenzial entspricht, wenn der pH-Wert gleich 0 und K eine Konstante ist.

A8. Elektrochemiemessungen

Potentiostat/Galvanostat: PGSTAT20, Fa. Autolab

Messtand: VA 663 Stand, Fa. Autolab (für CV, DPV und SWV Messungen)

Software: GPES 4,9

Tabelle A8-1 Messparameter für lineare Voltammetrie (U-I Kurven)

Messparameter	
Gleichgewichtszeit	120 s
Schrittweite	0,0048 V
Vorschubgeschwindigkeit	0,001 V/s

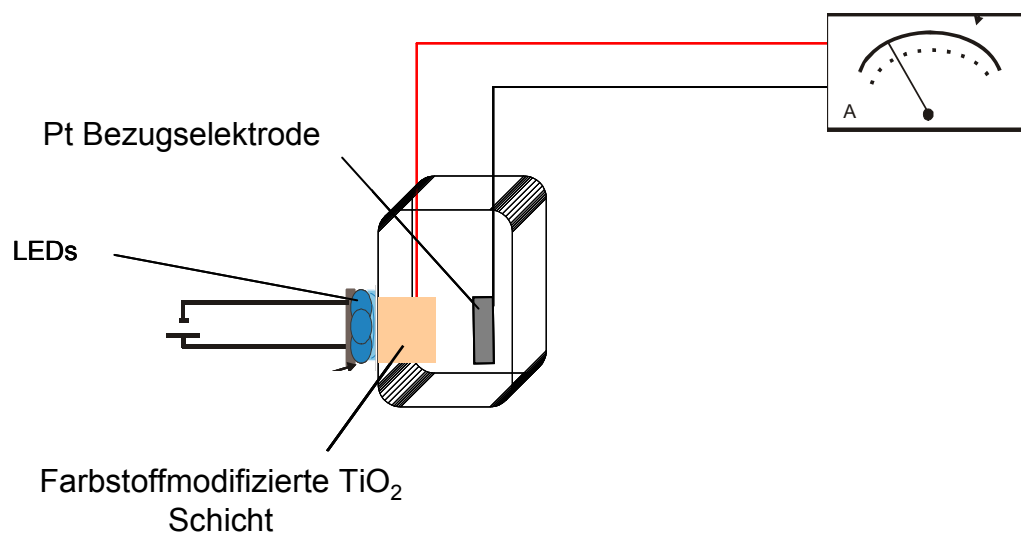


Abbildung A8-1 Apparatur für photoelektrochemische Messungen

Tabelle A8–2 Messparameter für Cyclovoltammetrie

Messparameter	
Gleichgewichtszeit	15 s
Schrittweite	0,00488 V
Vorschubgeschwindigkeit	33, 66, 100, 200, 500, 1000 oder 2000 mV/s (normale CV) 5, 10, 15, 20, 50, 100 V/s (schnelle CV)

Tabelle A8–3 Messparameter für Square-wave-Voltammetrie

Messparameter	
Gleichgewichtszeit	2 s
Schrittweite	0,0105 V
Amplitude	0,0405 V
Frequenz	16, 32, 64, 128 oder 256 Hz

Tabelle A8–4 Messparameter für Differential-pulse-Voltammetrie

Messparameter	
Gleichgewichtszeit	2 s
Schrittweite	0,0105 V
Modulationsamplitude	0,0495 V

A9. ATR-IR und Ramanmessungen

Die Spektren wurden mit IFS66, Bruker FTIR Spektrometer mit 2 cm^{-1} Auflösung aufgenommen. Der reine Komplex wurde als KBr Pressling präpariert und anschließend die Transimission gemessen. Die Titandioxidschichten wurden in ATR Messanordnung gemessen (MIRacle single reflection HATR, PIKE technologies, diamond crystal) wobei 64 Scans akkumuliert wurden (die Messzeit je Spektrum betrug etwa eine Minute).

B. Abbildungen

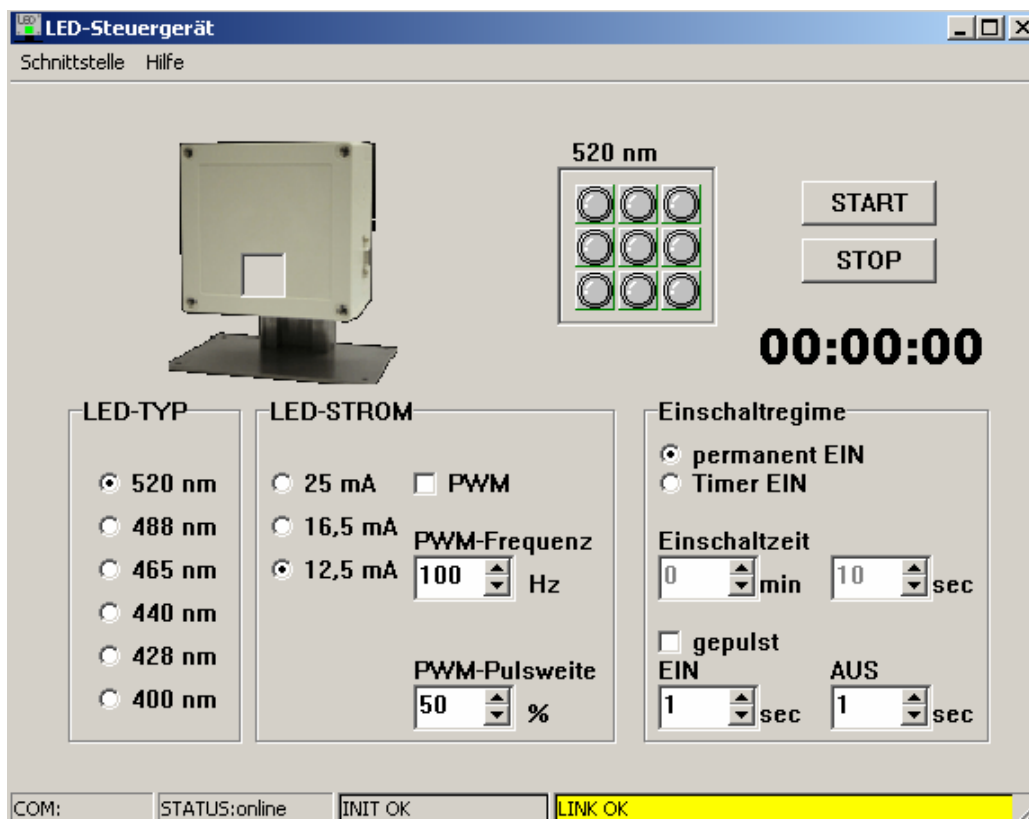
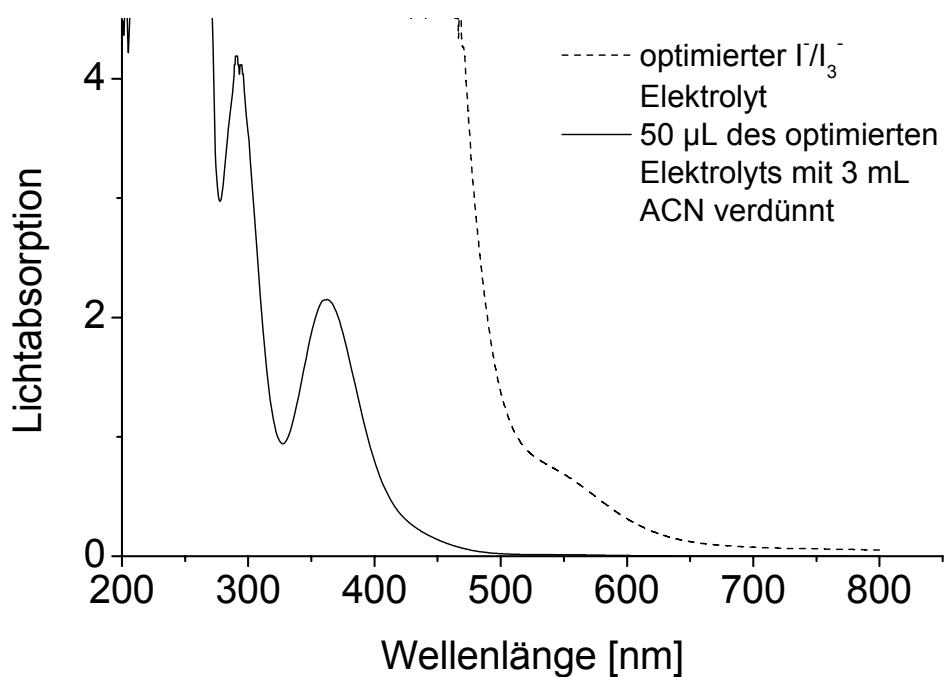


Abbildung B-1 Ansicht der Benutzeroberfläche für die LED-Beleuchtungseinheit

Abbildung B-2 Lichtabsorption des optimierten I^-/I_3^- Elektrolyts (0,5 M TBAI, 0,1 M LiI, 0,005 M I_2 , 0,5 M TBP in ACN)

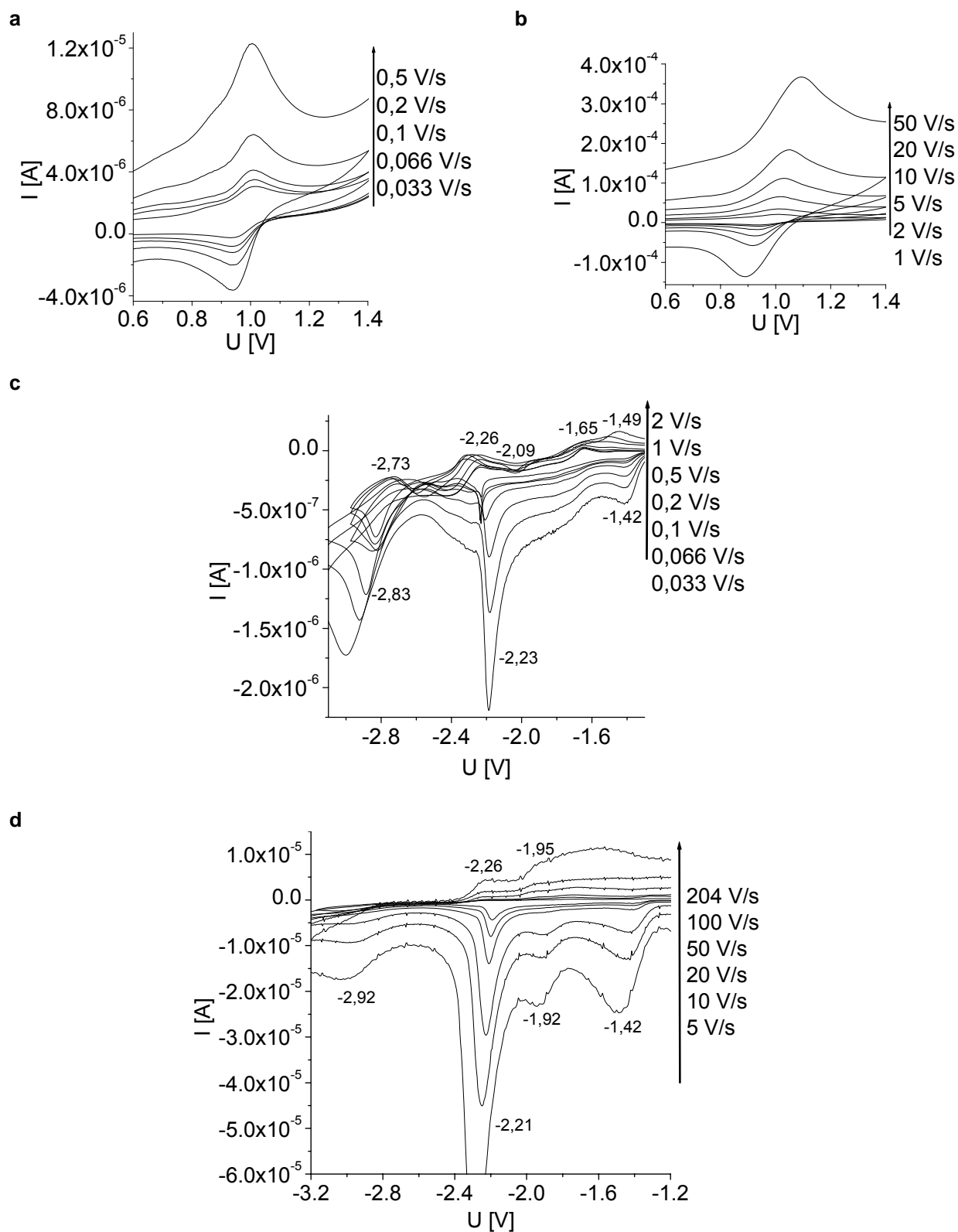


Abbildung B-3 Cyclovoltammogramme von 1 mM Komplex 1 in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Die Oxidation wurde an einer Platin-Elektrode und die Reduktion an dem hängenden Tropfen einer Quecksilberelektrode gemessen. Aufgetragen wurden hier die Potentiale gegen Fc/Fc⁺.

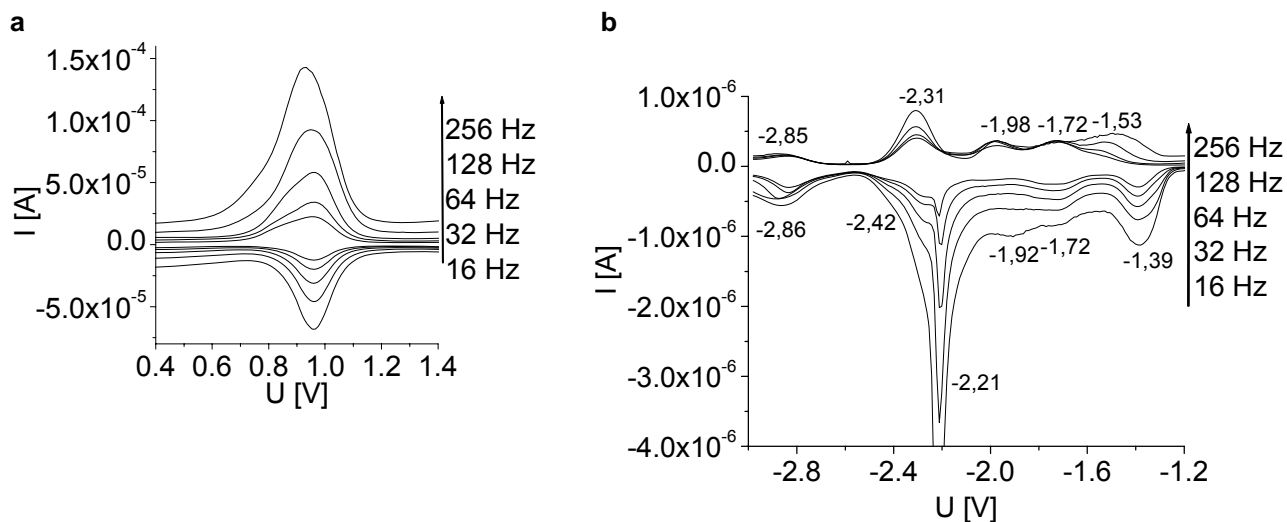


Abbildung B-4 Square-Wave-Voltammogramme von 1 mM Komplex 1 in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Frequenzen. Die Oxidation wurde an einer Platin-Elektrode und die Reduktion an dem hängenden Tropfen einer Quecksilberelektrode gemessen. Aufgetragen wurden hier die Potenziale gegen Fc/Fc⁺.

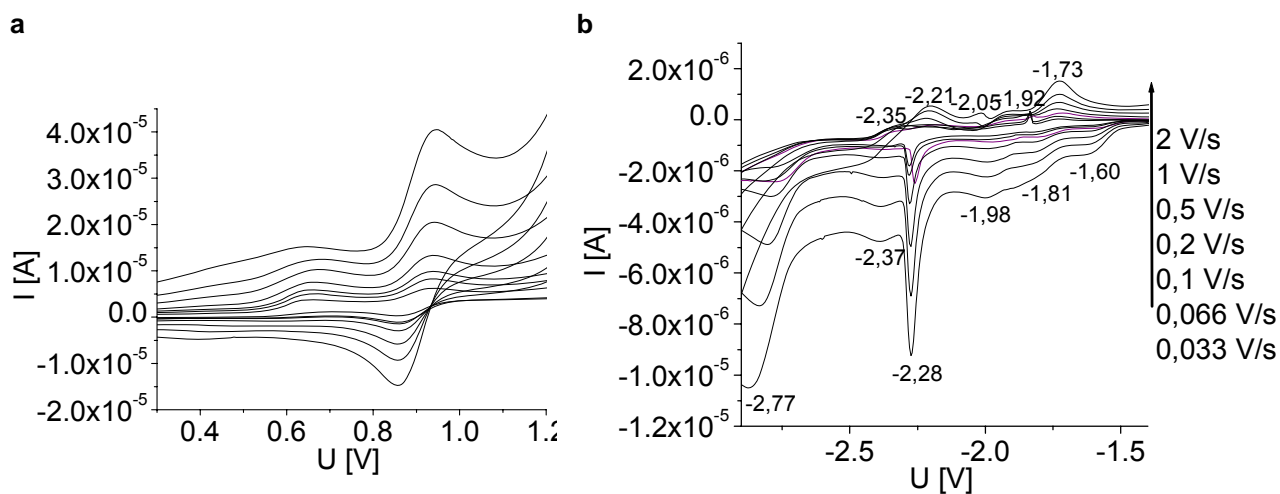


Abbildung B-5 Cyclovoltammogramme von 1 mM Komplex 2 in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Die Oxidation wurde an einer Platin-Elektrode und die Reduktion an dem hängenden Tropfen einer Quecksilberelektrode gemessen. Aufgetragen wurden hier die Potenziale gegen Fc/Fc⁺.

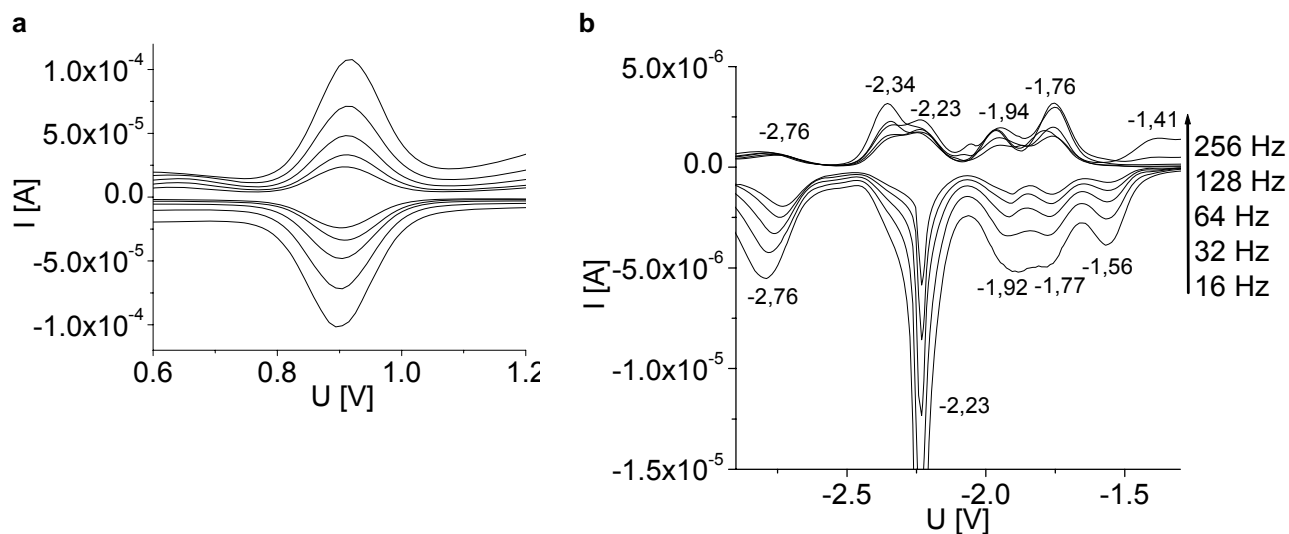
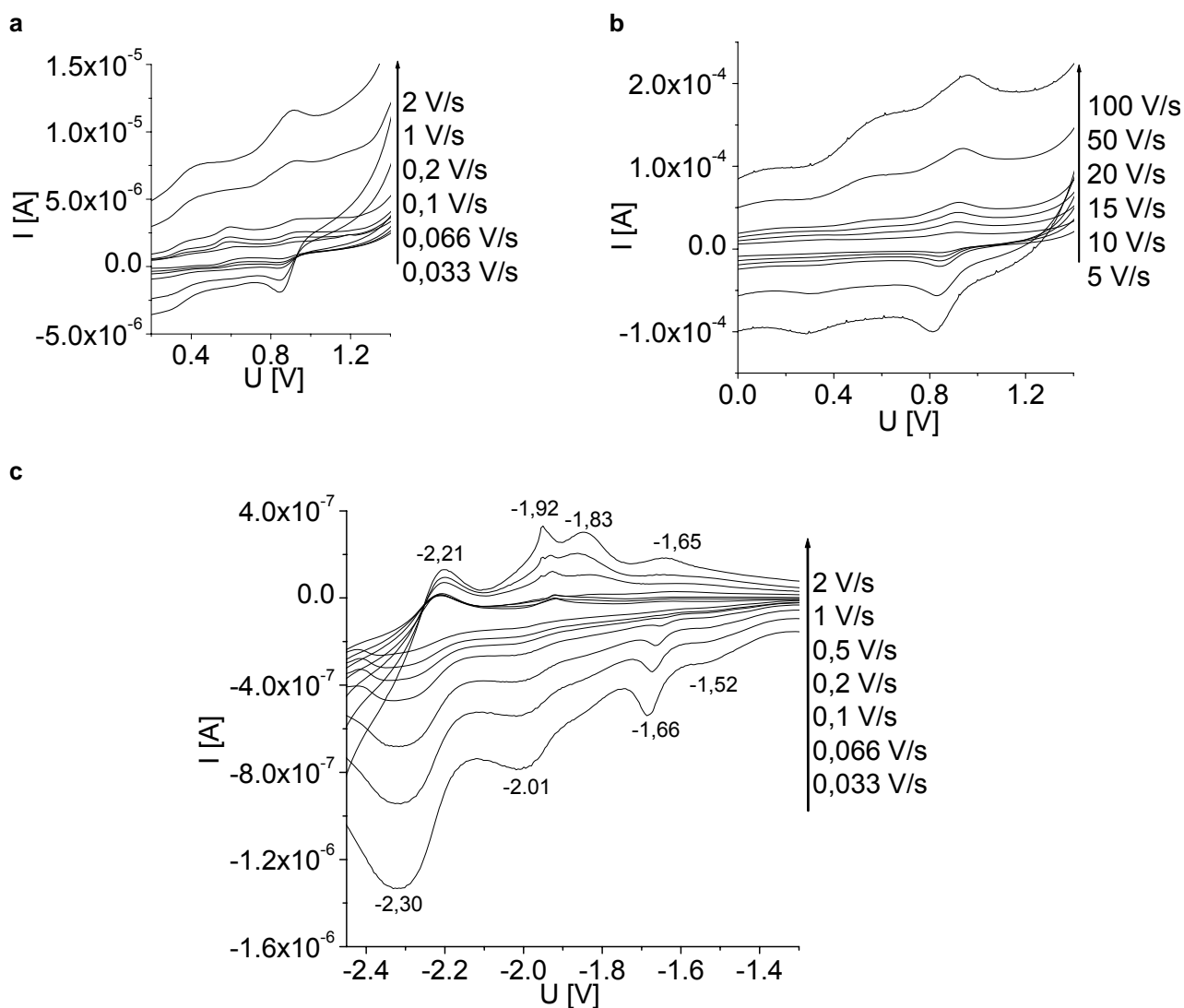


Abbildung B-6 Square-Wave-Voltammogramme von 1 mM Komplex 2 in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Frequenzen. Die Oxidation wurde an einer Platin-Elektrode und die Reduktion an dem hängenden Tropfen einer Quecksilberelektrode gemessen. Aufgetragen wurden hier die Potenziale gegen Fc/Fc⁺.



d

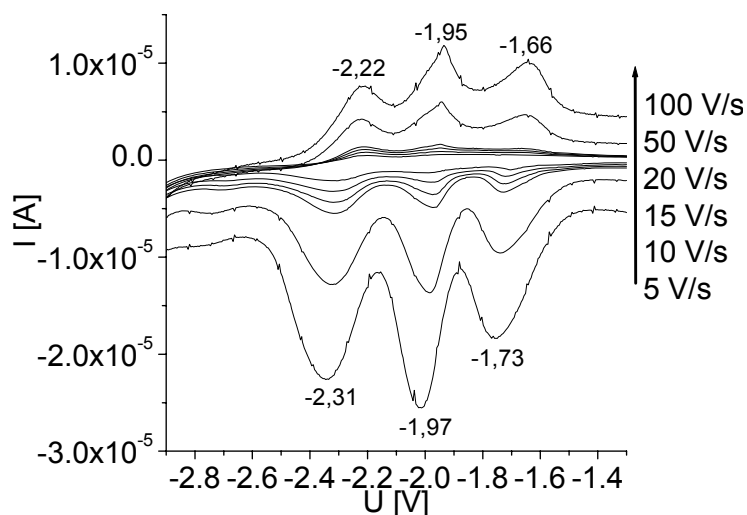
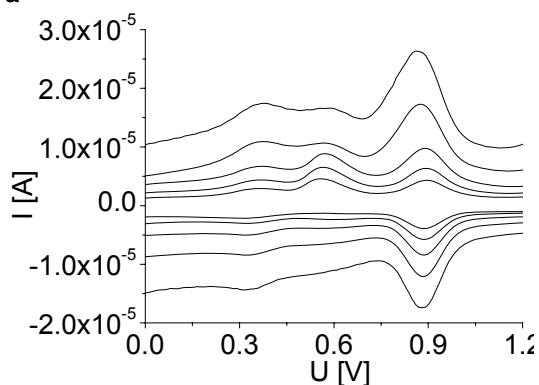


Abbildung B-7 Cyclovoltammogramme von 1 mM Komplex **3** in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Die Oxidation wurde an einer Platin-Elektrode und die Reduktion an dem hängenden Tropfen einer Quecksilberelektrode gemessen. Aufgetragen wurden hier die Potentiale gegen Fc/Fc⁺.

a



b

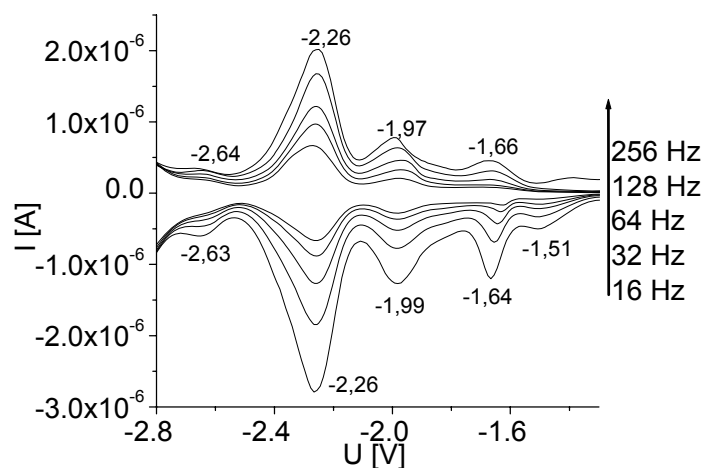


Abbildung B-8

Square-Wave-Voltammogramme von 1 mM Komplex **3** in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Frequenzen. Die Oxidation wurde an einer Platin-Elektrode und die Reduktion an dem hängenden Tropfen einer Quecksilberelektrode gemessen. Aufgetragen wurden hier die Potentiale gegen Fc/Fc⁺.

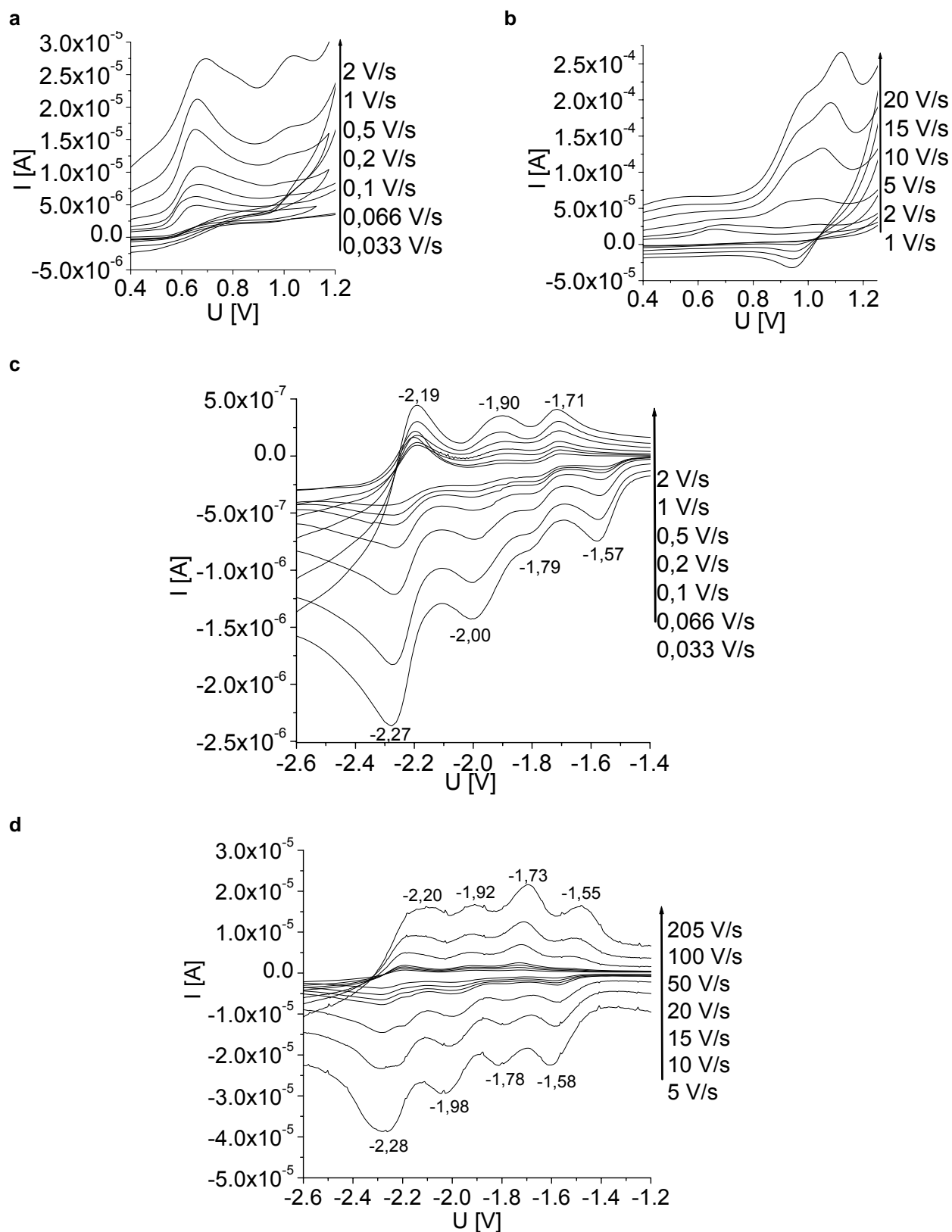


Abbildung B-9 Cyclovoltammogramme von 1 mM Komplex 4 in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Die Oxidation wurde an einer Platin-Elektrode und die Reduktion an dem hängenden Tropfen einer Quecksilberelektrode gemessen. Aufgetragen wurden hier die Potentiale gegen Fc/Fc⁺.

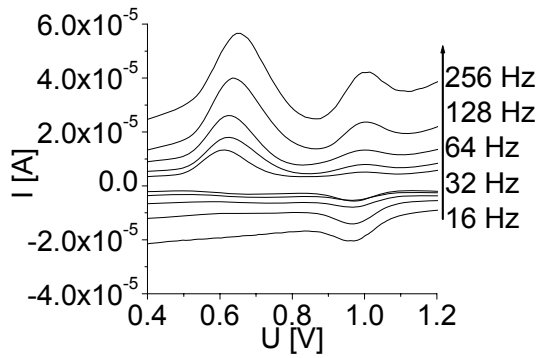
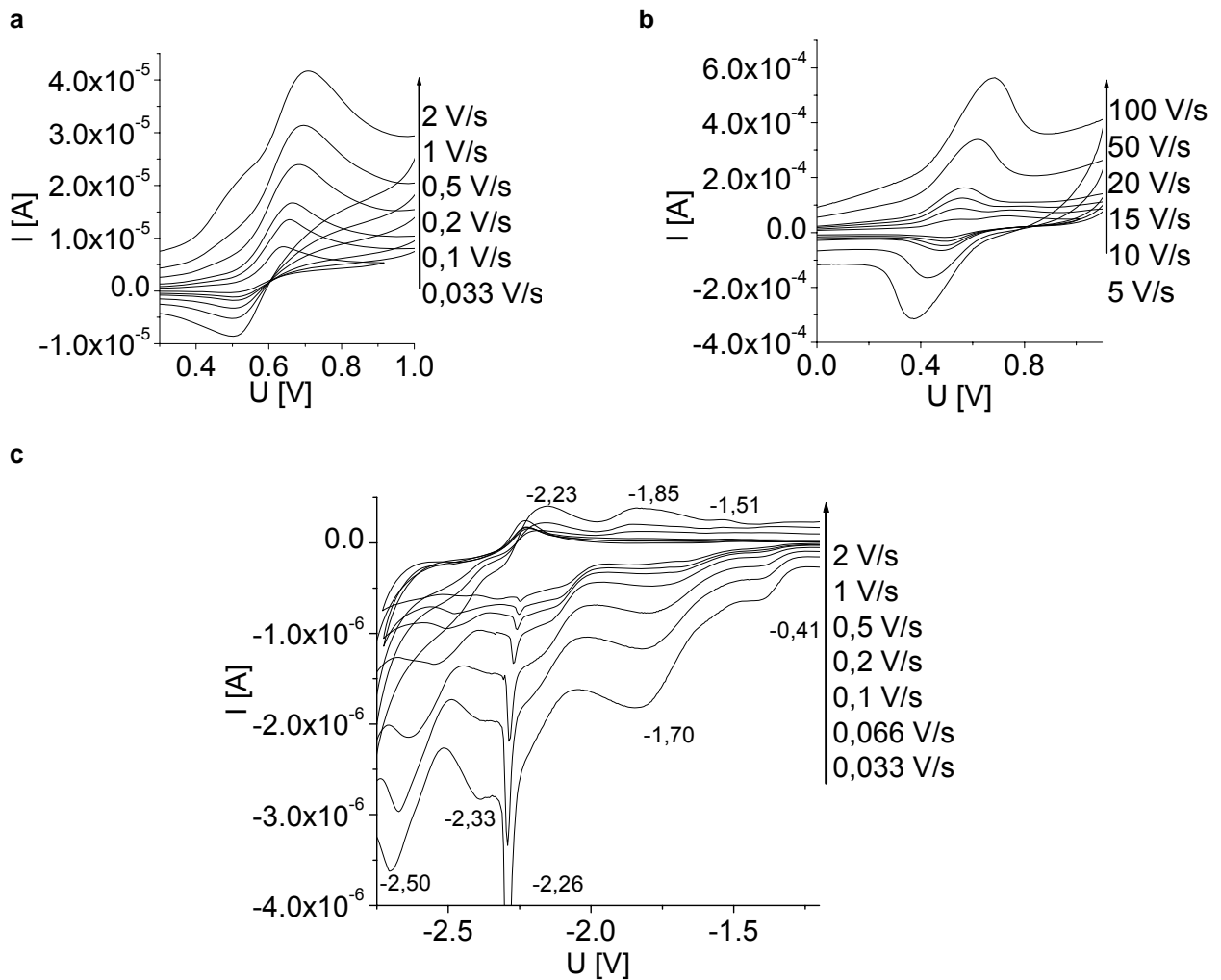


Abbildung B-10 Square-Wave-Voltammogram von 1 mM Komplex **4** in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Frequenzen. Die Oxidation wurde an einer Platin-Elektrode und die Reduktion an dem hängenden Tropfen einer Quecksilberelektrode gemessen. Aufgetragen wurden hier die Potenziale gegen Fc/Fc⁺



d

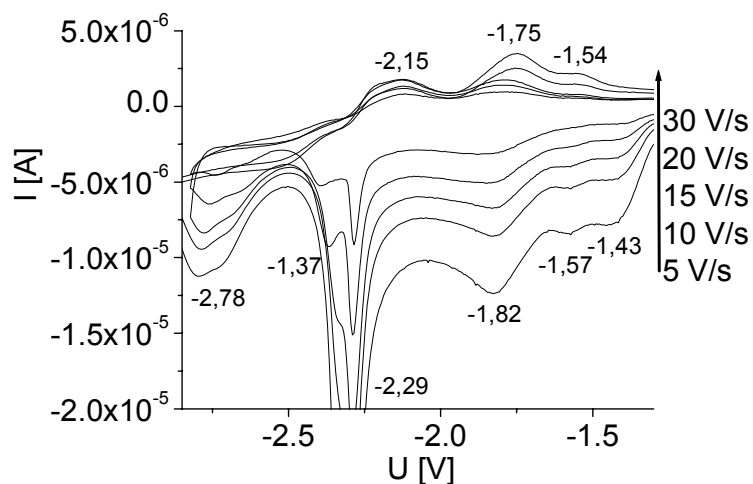


Abbildung B-11 Cyclovoltammogramme von 1 mM Komplex **5** in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Die Oxidation wurde an einer Platin-Elektrode und die Reduktion an dem hängenden Tropfen einer Quecksilberelektrode gemessen. Aufgetragen wurden hier die Potenziale gegen Fc/Fc⁺.

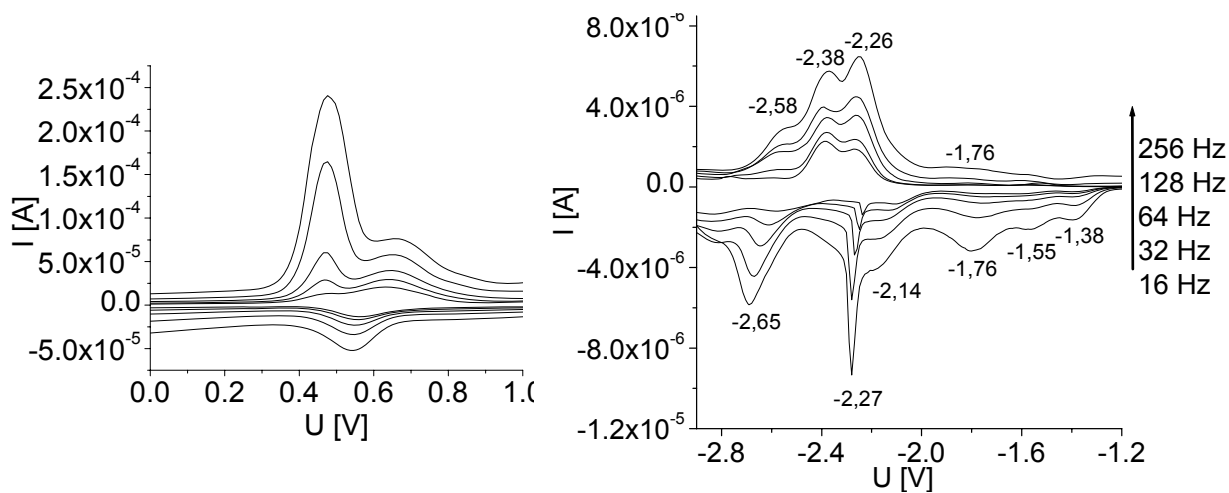


Abbildung B-12 Square-Wave-Voltammogramme von 1 mM Komplex **5** in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Frequenzen. Die Oxidation wurde an einer Platin-Elektrode und die Reduktion an dem hängenden Tropfen einer Quecksilberelektrode gemessen. Aufgetragen wurden hier die Potenziale gegen Fc/Fc⁺.

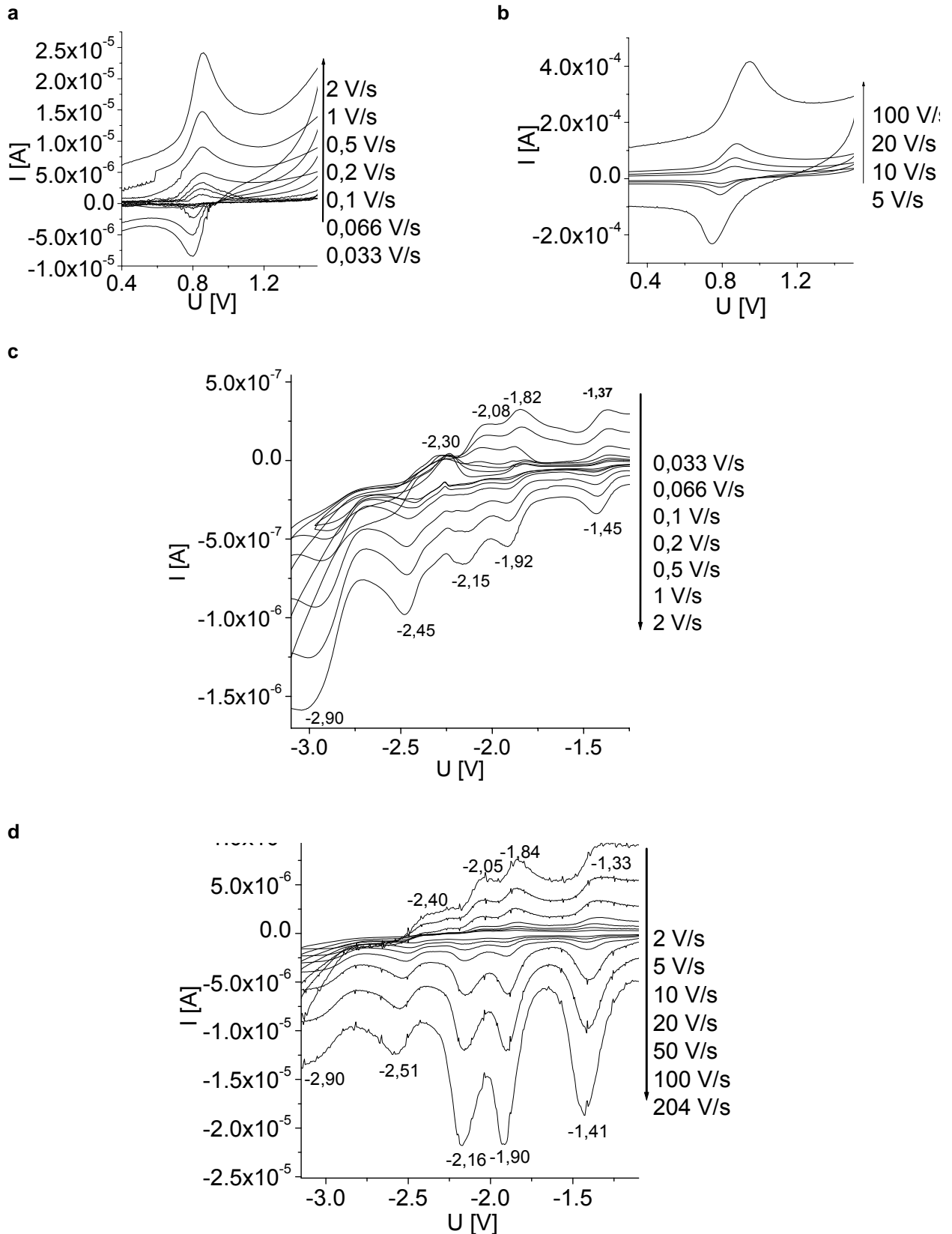


Abbildung B-13 Cyclovoltammogramme von 1 mM Komplex 7 in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Die Oxidation wurde an einer Platin-Elektrode und die Reduktion an dem hängenden Tropfen einer Quecksilberelektrode gemessen. Aufgetragen wurden hier die Potenziale gegen Fc/Fc⁺.

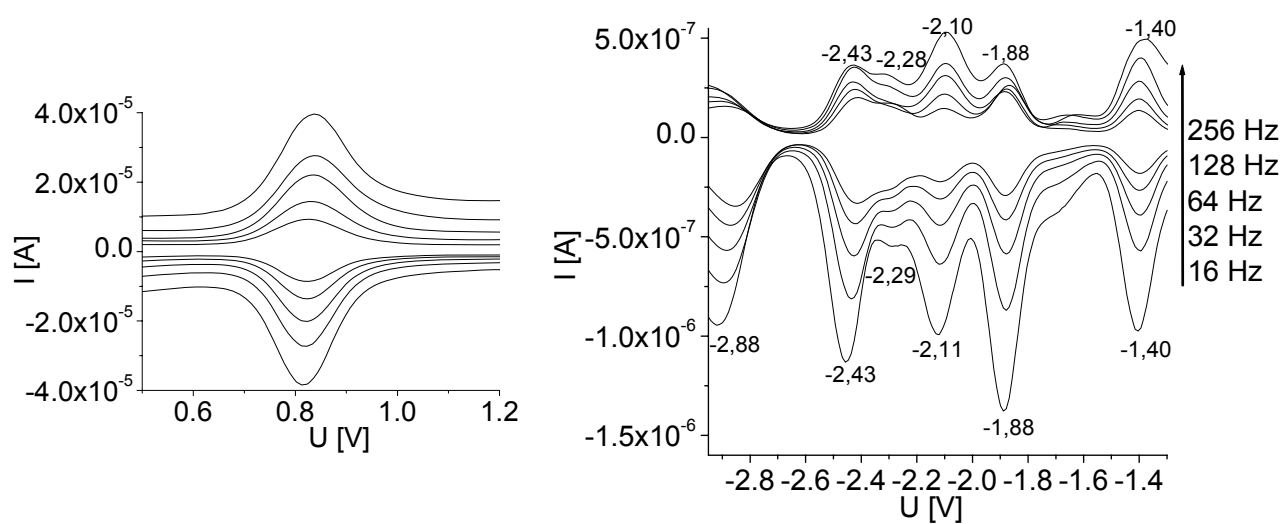


Abbildung B-14 Square-Wave-Voltammogramme von 1 mM Komplex 7 in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Frequenzen. Die Oxidation wurde an einer Platin-Elektrode und die Reduktion an dem hängenden Tropfen einer Quecksilberelektrode gemessen. Aufgetragen wurden hier die Potenziale gegen Fc/Fc⁺

LEBENS LAUF

Persönliche Angaben

Name: Tamara Fidler
Geburtsdatum: 09.02.1980
Geburtsort: Zagreb, Kroatien
Staatsangehörigkeit: kroatisch

Schul Ausbildung

Sept. 1986 – Juni 1994 Grundschule Susedgrad, Zagreb, Kroatien
Sept. 1994 – Juni 1998 Gymnasium, XVIII Gimnazija, Zagreb, Kroatien

Hochschulausbildung

Okt. 1998 – Mai 2003 Studium an der Universität Zagreb, Fakultät für Chemische Technik und Technologie, Zagreb, Kroatien
Nov. 2002 – Jan 2003 Praktikum bei Schering AG, Sytheseoptimierung B, Automatisierte Prozeßoptimierung, Berlin
Jan. 2003 – Mai 2003 Anfertigung der Diplomarbeit bei Pliva d.d., Qualitätskontrolle Labor, Zagreb, Kroatien
Seit Okt. 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Beschäftigung

Juni 2003 – Sept. 2003 Ghetaldus d.d., Zagreb, Kroatien
beschäftigt als Technologe für Chemische Prozesse

.....
Tamara Fidler

SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena,

.....

Tamara Fidler