

# Wissenschaftlicher und technischer Status der elektrochemischen Farbstoff-Solarzelle

Eine konventionelle Festkörpersolarzelle absorbiert das Sonnenlicht und wandelt es durch eine geeignete Halbleiterstruktur in elektrische Energie um. Die elektrochemische Farbstoff-Solarzelle verwendet dagegen organische Farbstoffe zur Lichtabsorption. Die primäre Ladungstrennung geschieht an der Oberfläche einer hochporösen Schicht eines Halbleiters mit großer Bandlücke ( $\text{TiO}_2$ ). Effiziente Photovoltaik mit einer Konversionsrate von bis zu 10% wurde Anfang der 90'er Jahre durch die Arbeiten von Grätzel und Mitarbeitern an der EPFL in Lausanne nachgewiesen [1, 2]. Fortschritte wurden in den letzten Jahren hauptsächlich im Hinblick auf die Stabilität der Zellen gemacht, bei leichter Steigerung der Spitzenwirkungsgrade [3]. Mittlerweile befindet sich die Zelltechnologie im Planungs-, bzw. Finanzierungsstadium für eine erste Pilotfertigung (im STA und im INAP). Die im wesentlichen rein naßchemische Herstellung der Zelle, die sparsame Verwendung von teuren Materialien (Farbstoff, Platin), sowie gute Wirkungsgrade unter diffusem Lichteinfall und bei steigenden Temperaturen machen diesen Zelltyp interessant [3]. Ältere Studien [4] prognostizieren geringe Modulkosten von < 1US\$/PeakWatt. Nicht vollständig geklärt erscheint nach wie vor die Langzeitstabilität der Zelle. Auf Grund von Tests mit einer Dauer von einigen Monaten bei sehr hoher Lichteinstrahlung und hoher Temperatur ist eine Zellenlebensdauer von einigen Jahren postuliert worden [5]. Für die Stabilität der Zelle scheinen die chemische Reinheit des Elektrolyten und die Qualität der Zellenversiegelung von entscheidender Bedeutung zu sein [3, 5]. Gezeigt werden muß noch, dass unter Produktionsbedingungen eine hinreichende Qualitätssicherung bei der Herstellung von Modulen mit Standzeiten von vielen Jahren möglich ist. Zur Objektivierung der hier getroffenen Aussagen wurden die aktuell (Juni 2000) in ver-

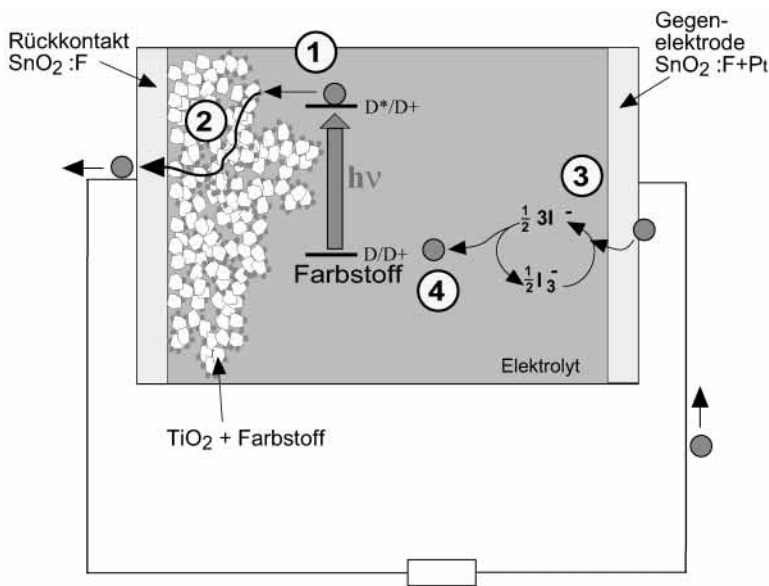
schiedenem Labors weltweit ermittelten Wirkungsgrade, sowie die Einschätzung des derzeitigen Forschungsstandes im Rahmen einer kleinen Umfrage für diesen Beitrag ermittelt (siehe Teil 2).

## 1. Funktion der Zelle und wissenschaftlicher Stand

Der Aufbau der Zelle [3] und der Weg der elektrischen Ladung durch die Zelle ist in *Abb. 1* schematisch dargestellt. Eine schwammartige Struktur aus  $\text{TiO}_2$  Anatase Kristalliten von 10 - 30 nm Durchmesser wird auf ein leitendes Glas (Fluor-dotiertes  $\text{SnO}_2$ ) mit einer Schichtdicke von 10 - 20 nm aufgebracht und anschließend bei einer Temperatur von ca. 450 °C gesintert. Elektronen können dann durch die einzelnen Kristallite bis zum leitenden Substrat wandern. Ein Mikrometer Schichtdicke dieser Schwammstruktur hat eine 100-fach größere innere Oberfläche als die planare Fläche der Elektrode. Die Farbstoffe werden aus einer alkoholischen Lösung in einer monomolekularen Schicht auf dem Halbleiter adsorbiert und sind über chemische Ankergruppen fest mit dem Halbleiter verbunden. Durch die Adsorption des Farbstoffs auf nahezu der gesamten inneren Oberfläche der schwammartigen  $\text{TiO}_2$  Schicht wird eine hinreichende Absorption des Sonnenlichts bei Schichtdicken von ca. 10 nm erreicht. Die besten Effizienzen von >10% (AM1.5) wurden mit den Rutheniumfarbstoffen 'N3' [2] und dem als 'Black Dye' [3] bezeichneten Komplex erreicht. Als Gegenelektrode wird ein leitendes  $\text{SnO}_2$  Glas mit Platininseln verwendet. Der elektrische Kontakt zwischen der lichtaktiven Farbstoff/ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  Elektrode und der Gegenelektrode wird durch einen hochleitenden Elektrolyten hergestellt. Die Verwendung eines flüssigen Elektrolyten stellt hohe Anforderungen an

Dr. K. Schwarzburg  
HMI  
Schwarzburg@hmi.de

Prof. F. Willig  
HMI  
willig@hmi.de



- ① Injektion:  $h\nu + D \rightarrow D^* \rightarrow D^+ + e^- (TiO_2)$
- ② Transport  $e^-$  im  $TiO_2$  Netzwerk
- ③ Gegenelektrode:  $I + e \rightarrow I^-$
- ④ Regeneration:  $D^+ + I^- \rightarrow D + I$

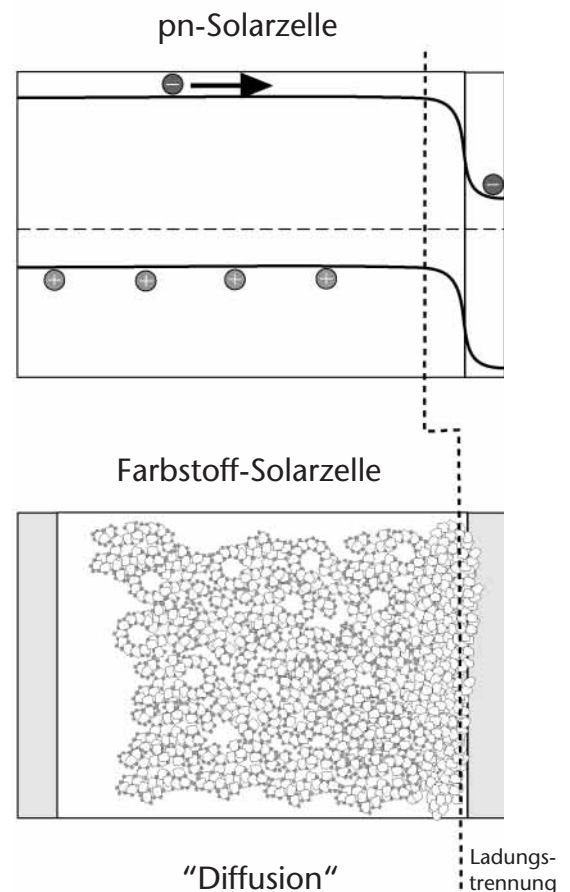
Abbildung 1  
Aufbau und Funktion  
der elektrochemischen  
Farbstoff Solarzelle

dessen chemische Reinheit und die Abdichtung der Zelle. Als Varianten wird der Zusatz von Gelatoren [6] zur Erhöhung der Viskosität und die Verwendung von geschmolzenen Salzen zur Zeit untersucht.

Abbildung 2  
Analogie zwischen  
einer pn-Halbleiter  
Solarzelle und der  
Farbstoffzelle

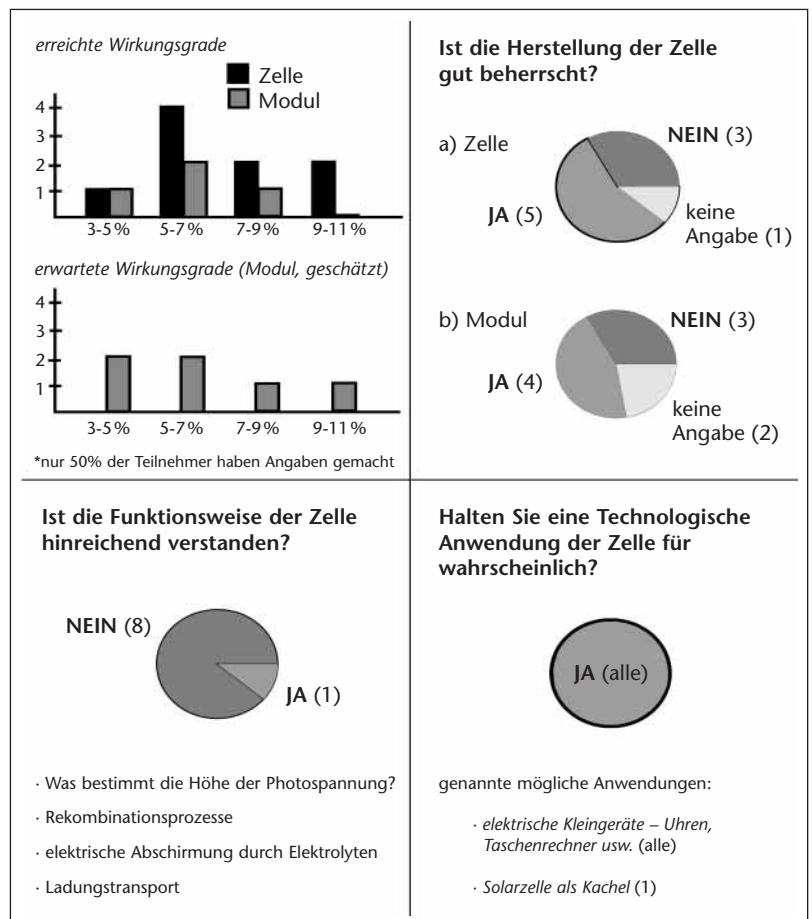
Die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie in dieser Zelle wird schematisch durch den Kreislauf in Abb. 1 beschrieben: Durch Lichtabsorption gelangt der Farbstoff in einen energetisch angeregten Zustand, aus dem ein Elektron in das Leitungsband des Halbleiters injiziert wird (1). Der ortsfeste, gegenüber dem Dunkelzustand nun positiv aufgeladene Farbstoff, nimmt ein Elektron von einem Redoxion (Jodid  $I^-$ ) aus dem Elektrolyten auf und wird wieder in den Grundzustand überführt ('regeneriert') (4). Das injizierte Elektron bewegt sich durch die poröse  $TiO_2$ -Schicht zum  $SnO_2$ -Substrat (2). Das führt zu einer Aufladung der photoaktiven Elektrode gegenüber der Gegenelektrode und ruft schließlich einen Stromfluß durch den äußeren Stromkreis hervor. Der Stromkreis wird schließlich durch eine Redoxreaktion an der Gegenelektrode geschlossen (4), durch die das Reaktionspro-

dukt aus Prozess (3) wieder in den Ursprungszustand überführt ( $I^-$ ) wird. Einige wissenschaftliche Fragestellungen, die direkt an die einzelnen Teilprozesse (1)-(4) anknüpfen, sind in den letzten 10 Jahren geklärt worden. So wurden beispielsweise die Prozesse (1) und (4) mit zeitaufgelösten Messtechniken direkt gemessen, mit dem Ergebnis, dass der Injektionsprozess (1) weniger als 25 Femtosekunden ( $2.5 \times 10^{-14} s$ ) dauert [7], die Rückkehr des Elektrons aus dem  $TiO_2$  auf den ionisierten Farbstoff Millisekunden benötigt [8], bei Zugabe des Jod/Jodid Redoxsystems aber der Farbstoff bereits nach ca. 100 Nanosekunden ( $10^{-9}s$ ) wieder regeneriert wird [8]. Die unterschiedlichen Zeitskalen machen die beobachtete hohe Quantenausbeute verständlich. Intensiv wurde auch der Transport der Elektronen in der  $TiO_2$  Schicht mittels stationären und zeitaufgelösten elektrischen Messungen untersucht. Früh wurde bereits erkannt, dass Störstellen ('Traps') einen starken Einfluß auf den elektrischen Transport haben [9]. Entscheidend für das Verständnis der Zelle war der zunächst überraschende



experimentelle Befund, dass die Bewegung der Elektronen durch die TiO<sub>2</sub>-Schicht der diffusiven Bewegung einer ungeladenen Spezies sehr ähnlich ist [10]. Die Erklärung für dieses Verhalten ergibt sich aus der elektrischen Abschirmung durch die positiv geladenen Ionen des Elektrolyten [11, 12], die eine weite Ausdehnung eines elektrischen Feldes über die Nanometer dimensionierte TiO<sub>2</sub>-Matrix verhindert. Die notwendige hohe Leitfähigkeit des Elektrolyten wird durch eine hohe Konzentration von Ionen (0.5-1M Li<sup>+</sup>,I<sup>-</sup>), dem sogenannten Leitsalz, erreicht. Beide Ionen können aus energetischen Gründen nicht mit den Elektronen im Leitungsband des TiO<sub>2</sub> reagieren. Die Reaktion eines photoerzeugten Elektrons im TiO<sub>2</sub> mit einem Redoxion in der Lösung entspricht dem Verlustkanal der Elektron-Loch-Paar Rekombination in einer Festkörperzelle. Die Konzentration der entsprechenden Redoxspezies (Jod) wird so gering wie möglich gehalten (<50mM). Zusätzlich läuft die Reaktion eines Elektrons mit dem Jod über mehrere Zwischenstufen ab, was die Reaktionswahrscheinlichkeit nochmals herabsetzt. Da alle Versuche, das Jodid/Jod Redoxsystem zu ersetzen, bisher zu völlig unakzeptablen Resultaten geführt haben, scheinen die speziellen Eigenschaften dieses Redoxsystems in der Tat von entscheidender Bedeutung für die Zelle zu sein. Die Kinetik dieser Reaktionen, die auch die Dunkelstromkennlinie wesentlich bestimmt, ist bisher nur unvollständig verstanden. Das physikalische Bild der Photovoltaik in dieser Zelle, das sich aus zeitaufgelösten elektrischen Messungen ergibt, ist trotz des völlig unterschiedlichen Aufbaus dem einer konventionellen Halbleitersolarzelle mit sehr kleiner Ausdehnung der Raumladungszone nicht unähnlich (Abb. 2). Die photoerzeugten Ladungen laufen, abgeschirmt durch den Elektrolyten, von einem Diffusionsgradienten getrieben zum Rückkontakt, an dem die endgültige Ladungstrennung und der Aufbau der Photospannung stattfindet. Die vom Elektrolyten umgebene poröse Farbstoff/TiO<sub>2</sub>-Schicht entspricht dabei dem feldfreien Teil einer Halbleitersolarzelle. Der Mechanismus der Trennung der Elektronen von ihrer Abschirmladung und damit der Ursprung der Photospannung wird zur Zeit noch unterschiedlich diskutiert [13, 12]. Vieles spricht dafür, dass die Ladungstrennung wie bei einer Festkörperzelle im wesentlichen

durch das Gleichgewichts-Dunkelpotential am Rückkontakt getrieben wird [12]. Die hervorstechende Eigenschaft des Elektrolyten mit der unterschiedlichen Rolle von Leitsalz und Redoxsystem erscheint in einer echten Festkörper-Solarzelle schwierig zu realisieren.



## 2. Ergebnisse der Umfrage

Wir sind dankbar, dass 9 der 10 von uns angesprochenen führenden Labors auf diesem Gebiet sich bereit erklärt haben, Fragen zum Stand der Entwicklung der Grätzelzelle im Juni 2000 kurzfristig zu beantworten. Abb.3 zeigt die Antworten auf einige wesentliche Fragen. Die erreichten Wirkungsgrade müssen im Kontext der Hauptzielrichtung der Forschung der einzelnen Gruppen gesehen werden (Zelloptimierung/Grundlagenforschung). Bei den erreichten Wirkungsgraden muß man berücksichtigen, dass die meisten dieser Labors

Abbildung 3  
Umfrage zum  
Stand der Forschung  
(Juni 2000)

mit der Hauptzielrichtung 'Forschung' und weniger 'technische Entwicklung' arbeiten. Offensichtlich wird ein Zellenwirkungsgrad von 3-7% von allen Forschungsgruppen leicht erreicht. Ein Wirkungsgrad von >9% wird dagegen nur von wenigen Gruppen mit speziellen Methoden erreicht. Analog müssen die Antworten auf die Frage nach der Beherrschung der Zellenherstellung interpretiert werden. Es herrscht fast Einstimmigkeit, dass die Funktionsweise der Zelle noch nicht hinreichend verstanden ist. Die von den Befragten als unklar angesehenen Punkte sind im letzten Abschnitt kurz skizziert worden. Eine technologische Anwendung der Zelle wird von allen Befragten für wahrscheinlich gehalten. Aufgrund der Zellencharakteristik wird vorwiegend eine Anwendung bei der Stromversorgung für Kleinstergeräte (Uhren, Taschenrechner usw.) erwartet.

## Literatur

- [1] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* 1991, 353, 737 - 740
- [2] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6382 - 6390
- [3] Grätzel, M. *Prog. in Photovoltaics: Research & Applications* 2000, 8, 171 - 185
- [4] Smestad, G.; Bignozzi, C.; Argazzi, R. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 1994, 32, 259
- [5] Ferber, J. et al. *Proc. of the 12<sup>th</sup> Workshop on Quantum Solar Energy Conversion*, Selva Gardena, 2000
- [6] Kubo, W.; Murakoshi, K.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Hanabusa, K.; Shirai, H.; Yanagida, S. *Chemistry Letters* 1998, 1241 - 1242
- [7] Hannappel, T.; Burfeindt, B.; Storck, W.; Willig, F. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 6799 - 6802
- [8] Haque, S. A.; Tachibana, Y.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 1745 - 1749
- [9] Schwarzburg, K.; Willig, F. *Appl. Phys. Lett.* 1991, 58, 2520 - 2522
- [10] Solbrand, A.; Lindström, H.; Rensmo, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E.; Södergren, S. J.
- [11] Zaban, A.; Meier, A.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 7985 - 7990
- [12] Schwarzburg, K.; Willig, F. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 5743 - 5746 *Phys. Chem. B* 1997, 101, 2514 - 2518
- [13] Pichot, F.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 6 - 10