

Farbstoffsolarzellen

SOLARSTROM NACH ART DER PHOTOSYNTHESE

Der Klimawandel und knapper werdende fossile und nukleare Brennstoffe zwingen uns zum verstärkten Einsatz von umweltfreundlichen erneuerbaren Energien. Neben Wasserkraft, Geothermie und Windkraft bietet sich vor allem die Nutzung von Sonnenenergie an.

Sie steht praktisch unbegrenzt zur Verfügung und kann dezentral, zum Beispiel durch Solarzellen auf Wohnhäuserdächern, in elektrische Energie umgewandelt werden. Zwei Wissenschaftler vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie erläutern die Möglichkeiten der Solarstromerzeugung auf Basis der Farbstoffsolarzelle.

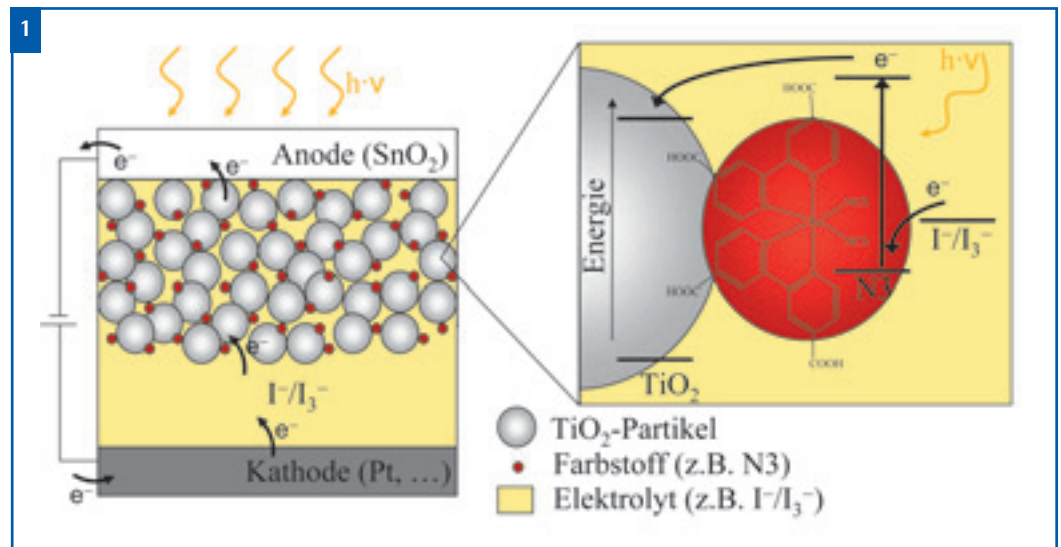


Abbildung 1

Aufbau und Funktionsweise der klassischen Farbstoffzelle nach Michael Grätzel
Quelle: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover

Herkömmliche Solarzellen basieren auf einem so genannten p-n-Kontakt, also einem Kontakt zwischen einem p-Halbleiter und einem n-Halbleiter. Im Bereich des Kontaktes entsteht ein elektrisches Feld, in dem durch Licht angeregte Elektronen beschleunigt werden, wodurch ein Photostrom erzeugt wird. In den letzten Jahren hat sich vor allem die Silizium-Solarzelle durchgesetzt. Im Vergleich zu anderen p-n-Solarzellen, wie der CIGS (*copper indium gallium diselenid*)- oder CdTe (Cadmiumtellurid)-Solarzelle weist sie die Vorteile höherer Effektivität und geringerer Giftigkeit der Materialien auf. Allerdings ist die Herstellung von Silizium-Solarzellen kostenintensiv,

da sehr reines Material benötigt wird, um einen guten Elektronentransport durch die Silizium-Schichten zu ermöglichen und somit Verluste zu vermeiden. Zur Herstellung von Rohsilizium und zur Reinigung des Siliziums sind mehrere aufwendige Produktionsschritte erforderlich. Die Herstellung muss überwiegend bei hohen Temperaturen (bis zu 2100 °C) durchgeführt werden und verbraucht entsprechend viel Energie. Hinzu kommt das Anreichern der Silizium-Schichten mit Bor (p-typisch) oder Phosphor (n-typisch), das teilweise ebenfalls hohe Temperaturen erfordert. Der genannte Aufwand hat bisher dazu geführt, dass Solarzellen nicht mit anderen

Energiequellen wie Kohle- oder Kernkraftwerken konkurrenzfähig sind. Dies wäre aber im Hinblick auf den fortschreitenden Klimawandel wünschenswert, da Kohle als Brennstoff zwar theoretisch noch 3000 Jahre zur Verfügung steht, jedoch aus Gründen des Klimaschutzes nicht so lange genutzt werden sollte.

Ein Lösungsansatz zur Senkung der Kosten für herkömmliche Solarzellen sind neue Produktionsmethoden. Eine weitere Möglichkeit liegt in der Entwicklung kostengünstiger Solarzellen-Konzepte, wie der Farbstoffsolarzelle (auch farbstoffsensibilisierte Solarzelle, engl. *dye-sensitized solar cell*). Die Farbstoffsolar-

zelle wurde hauptsächlich in der Arbeitsgruppe von Michael Grätzel entwickelt und wird deswegen auch »Grätzel-Zelle« genannt. Abbildung 1 demonstriert das in den meisten Farbstoffsolarzellen eingesetzte Konzept nach Grätzel. In der Zeitschrift *NATURE* wurde 1991 erstmals über einen für kommerzielle Anwendungen interessanten Wirkungsgrad von 7,9 Prozent berichtet.^[1] Inzwischen konnte der Wirkungsgrad auf über 11 Prozent gesteigert werden.

Das Herzstück der Farbstoffsolarzelle bildet eine poröse n-typische Halbleiterschicht aus Titandioxid-Nanopartikeln, an deren Oberfläche Farbstoffmoleküle adsorbiert sind. Analog zur Photosynthese wird das einfallende Licht durch diese Farbstoffmoleküle absorbiert. Die Elektronen werden auf ein höheres Energieniveau angehoben. Während aber bei der Photosynthese die gewonnene Energie in biochemische Reaktionen zur Erzeugung von Glukose umgesetzt wird, werden in der Farbstoffsolarzelle die angeregten Elektronen auf das Leitungsband des n-Halbleiters übertragen. Die Halbleiterschicht fungiert als Transportmedium für die Elektronen zum leitfähigen Rückkontakt. Dieser besteht aus Glas, mit einer dünnen leitfähigen Schicht, die zudem transparent sein muss, damit das einfallende Sonnenlicht die Farbstoffmoleküle möglichst vollständig erreicht. Als Material für diese leitfähige transparente Schicht verwendet man hoch dotierte Metalloxide; besonders gebräuchlich ist transparentes Indium-Zinn-Oxid (ITO). Ist ein äußerer Stromkreis vorhanden, können die Elektronen zur Gegenelektrode fließen und ihre aufgenommene Energie an einen Verbraucher abgeben. Der Transport von der Gegenelektrode zurück zum Farbstoff, wo die Elektronen erneut angeregt werden können, erfolgt über einen Redox-Elektrolyten.

Hierfür setzt man in der Regel das Redoxpaar Iodid/Triiodid (I^-/I_3^-) ein. An der Gegenelektrode wirken Platin-Nanopartikel als Katalysator. I_3^- wird durch die Elektronen zu I^- reduziert und durch die Elektronenabgabe an den Farbstoff wieder zu I_3^- oxidiert.

Der Kostenvorteil der Farbstoffsolarzelle gegenüber herkömmlichen Solarzellen ergibt sich aus der Tatsache, dass kein hochreines Halbleitermaterial erforderlich ist, da

stellen diese aufgrund der kleinen Mengen keinen entscheidenden Kostenfaktor dar.

Inzwischen gibt es bereits erste Firmen, die Kleinserien von Farbstoffsolarzellen-Paneelen, die aus zahlreichen einzelnen Solarzellen bestehen, auf Basis des Konzeptes von Grätzel herstellen. An der Leibniz Universität Hannover wurden solche Paneele unter realistischen Bedingungen im Hinblick auf den Einsatz in Automobilen getestet (Abbildung 2).

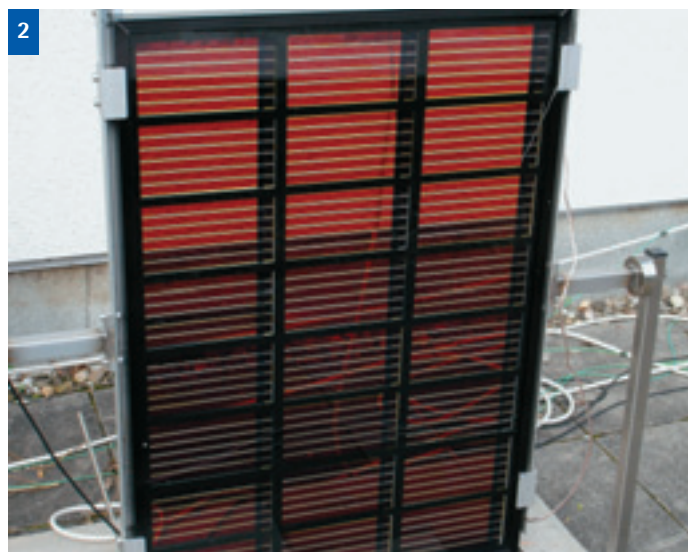


Abbildung 2
Farbstoffsolarzellen-Panel im Teststand auf dem Dach des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie. Die typische rot-braune Farbe der Solarzellen wird durch den Ruthenium-Farbstoff hervorgerufen.
Quelle: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover

nur ein n-Halbleiter und kein p-Halbleiter benötigt wird. Im Gegensatz zu einem p-Halbleiter erfolgt im n-Halbleiter kein Verlust durch die Rekombination von Elektronen mit positiv geladenen Defektelektronen. Daher kann ein gewisses Maß an Verunreinigungen, die im p-Halbleiter die Rekombination fördern würden, toleriert werden. Somit können die in großen Mengen für verschiedene Anwendungen, etwa als Weißpigment in Malerfarbe, hergestellten TiO_2 -Partikel ohne Weiteres in Farbstoffsolarzellen verwendet werden. Obwohl zur Erzielung hoher Effektivitäten spezielle Farbstoffe mit hohem Extinktionskoeffizienten und breiter Absorptionsbande benötigt werden (Abbildung 2 zeigt einen typischerweise benutzten Ruthenium-Komplex),

Im Institut für Physikalische Chemie der Leibniz Universität Hannover wird daran gearbeitet, die Herstellungskosten der Farbstoffsolarzellen weiter zu reduzieren. Ein Nachteil der TiO_2 -Schichtherstellung aus Nanopartikeln besteht darin, dass die Filme bei 450 °C gefertigt werden müssen, um ausreichende Stabilität und gute Elektronentransport-Eigenschaften zu erreichen. Dieser Hochtemperatur-Schritt erfordert den Einsatz von viel Energie und erhöht somit die Kosten. Die Alternative basiert auf der elektrochemischen Abscheidung von Titandioxid und Zinkoxid (Abbildung 3) bei niedrigen Temperaturen (< 100 °C).

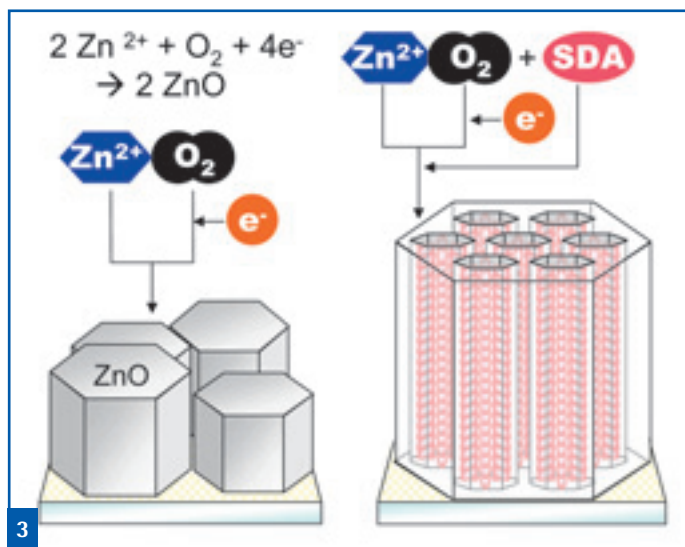


Abbildung 3
Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid (ZnO) ohne (links) und mit (rechts) Additiv zur Erzeugung von Poren.
Quelle: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover

Die für die Adsorption der Farbstoffe und den effektiven Ionentransport nötige Porosität der Filme wird durch den Zusatz von strukturdirigierenden Additiven, wie Tensiden [2] oder großen organischen

weisen als die bei hohen Temperaturen behandelten Filme aus Zinkoxid- und Titandioxid-Nanopartikeln. Der Grund hierfür ist in Abbildung 4 illustriert. Die elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid-Fil-

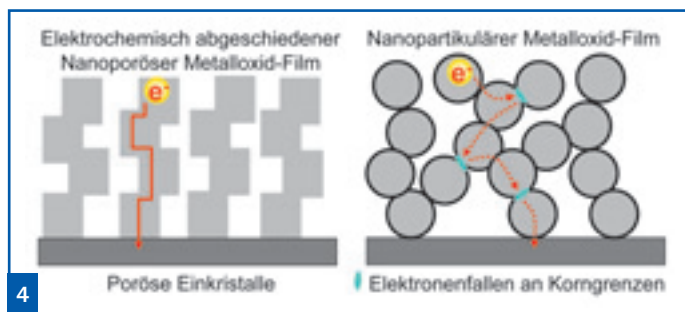


Abbildung 4
Vergleich des Elektronentransports in elektrochemisch abgeschiedenen und nanopartikulären Metalloxid-Filmen.
Quelle: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover

Molekülen [3], bei der Abscheidung erreicht. Diese Additive werden in die Filme eingebaut und lassen nach deren Entfernung, zum Beispiel durch Extraktion mit wässriger KOH-Lösung, Poren zurück. Der Schwerpunkt der Arbeiten in Hannover liegt auf der Abscheidung von Zinkoxid, das sehr ähnliche Halbleitereigenschaften wie Titandioxid aufweist. Zinkoxid-Schichten werden durch elektrochemische Abscheidung in besonders hoher Kristallinität und Porosität erhalten. Detaillierte Untersuchungen haben gezeigt, dass die elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid-Filme sogar bessere Elektronentransport-Eigenschaften auf-

me bestehen aus großen porösen Einkristallen, die sich über die gesamte Schichtdicke erstrecken. Die Elektronen müssen somit bei ihrem Transport durch die Halbleiterschicht keine Korngrenzen überwinden, wie dies bei aus Nanopartikeln hergestellten Filmen der Fall ist.

Durch die Herstellung der Filme bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen kann das elektrochemische Verfahren auch zur Herstellung von flexiblen Farbstoffsolarzellen auf der Grundlage von leitfähig beschichteten Polymerfolien dienen. Je nach Art des Polymers vertragen sie Temperaturen von bis zu 180 °C.

Mit diesen Solarzellen können, durch ihr geringes Gewicht und ihre Flexibilität, neue Anwendungen erschlossen werden. Ein Beispiel ist die Integration in Kleidung zur Aufladung von elektronischen Geräten wie Mobiltelefonen oder als Solarzellen-Folien auf Fahrzeug-Karosserien. Probleme bereitet bislang allerdings die Adsorption der Farbstoffmoleküle auf der Halbleiteroberfläche, die beim Zinkoxid wesentlich schwächer ist als beim Titandioxid. Die geringere Wechselwirkung mit der Halbleiteroberfläche führt beim Zinkoxid unter anderem zu einer schmaleren Lichtabsorptionsbande der adsorbierten Farbstoffe, was den Wirkungsgrad vermindert. Parallel zur elektrochemischen Zinkoxid-Abscheidung wird die elektrochemische Titandioxid-Abscheidung weiterentwickelt [4]. Ferner wird nach neuen Methoden zur Herstellung geeigneter nanopartikulärer Filme ohne Hochtemperatur-Behandlung gesucht.

Eine in Hannover konzipierte Weiterentwicklung der Farbstoffsolarzelle nutzt poröse Filme von leitfähigen transparenten Indium-Zinn-Oxid (ITO) als Elektronen-Kollektor, um den Elektronentransport in den Solarzellen weiter zu verbessern.[5] Die porösen ITO-Filme werden hierbei durch ein Sol-Gel-Verfahren unter dem Einsatz von besonders großen strukturdirigierenden Agenzien hergestellt (Abbildung 5, links). Die so erzeugten großen Poren bieten genug Platz, um auf den Porenwänden dünne Metalloxid-Filme elektrochemisch abzuscheiden

(Abbildung 5, rechts). Hier wird der Sensibilisator-Farbstoff adsorbiert. Die im Farbstoff angeregten Elektronen müssen somit nur einen kurzen Weg im n-Halbleiter zurücklegen, bevor sie auf den leitfähigen ITO-Kontakt übertragen werden.

Es wird erwartet, dass die Effektivität von Farbstoffsolarzellen durch die Verbesserung der Lichtabsorption in den nächsten Jahren auf etwa 15 Prozent gesteigert wird. Dies würde in etwa den Effektivitäten der kommerziell erhältlichen Solarzellen aus polykristallinem Silizium entsprechen; bei gleichzeitig geringeren Produktionskosten. Hierzu sind entweder neue Farbstoffe (die weiter als bisher in den Infrarot-Bereich hinein absorbieren) erforderlich oder eine Kombination von sichtbaren Farbstoffen mit Infrarot-Farb-

stoffen. Entscheidend für die Nutzung dieser Farbstoffe sind die hoch porösen Halbleiterfilme, wie sie an der Leibniz Universität Hannover entwickelt werden, um entsprechend hohe Farbstoff-Mengen aufnehmen zu können und einen guten Elektronen- und Ionen-transport zu ermöglichen.

Literatur

- 1 B. O'Regan, M. Grätzel, Nature 353 (1991) 6346.
- 2 C. Boeckler, T. Oekermann, A. Feldhoff, M. Wark, Langmuir 22 (2006) 9427.
- 3 C. Boeckler, A. Feldhoff, T. Oekermann, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 3864.
- 4 K. Wessels, M. Minnermann, J. Rathousky, M. Wark, T. Oekermann, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 15122.
- 5 D. Fattakhova-Rohlfing, T. Brezesinski, J. Rathousky, A. Feldhoff, T. Oekermann, M. Wark, B. Smarsly, Adv. Mater. 18 (2006) 2980.



Prof. Dr. Michael Wark

Jahrgang 1963, arbeitet seit 2002 als Akademischer Oberrat und seit 2007 als Außerplanmäßiger Professor am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Leibniz Universität Hannover mit den Schwerpunkten: Physikalische Chemie, Materialchemie und Materialanalytik. Kontakt: michael.wark@pci.uni-hannover.de



Dr. Torsten Oekermann

Jahrgang 1968, arbeitet seit 2003 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Leibniz Universität Hannover, mit der Schwerpunktsetzung Elektrochemie, Halbleiter und Solarzellen. Kontakt: torsten.oekermann@pci.uni-hannover.de

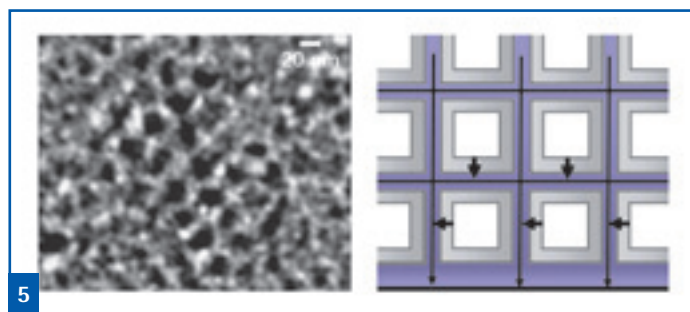


Abbildung 5

Links: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines porösen ITO-Filmes.

Rechts: Illustration des auf porösen ITO-Schichten basierenden Solarzellen-Konzeptes (violett = ITO, grau = ZnO).

Quelle: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover