

Versuch: Elektrochemische Halbleitertechnologie

- Elektrochemische Abscheidung von solaraktivem ZnO/Farbstoff-Hybridmaterial -

1. Aufgabenstellung

Im Laufe dieses Versuchs sollen Filme aus elektrochemisch abgeschiedenem Zinkoxid auf die Funktion als Elektrode für farbstoffsensibilisierte Solarzellen hin überprüft werden. Die Filme werden zunächst zusammen mit dem Xanthinfarbstoff Eosin Y abgeschieden, der als strukturdirektierendes Agens fungiert und eine hohe Porosität der Zinkoxidstruktur bewirkt. Dieses SDA wird wieder herausgelöst, damit ein Sensibilisator auf chemischem Wege adsorbiert werden kann. Diese Technik nennt man Readsorptionsverfahren.

Der so hergestellte Film wird auf seine photoelektrochemischen Eigenschaften untersucht, um Aussagen zur Kinetik und zur Effizienz der Umwandlung von Photonen in elektrischen Strom zu erhalten.

2. Grundlagen

2.1 Halbleiter in der Photovoltaik

2.1.1 Eigenschaften von anorganischen Halbleitern

Die Einordnung in Metall, Halbleiter oder Isolator erfolgt über die Größe und die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit der Festkörper. Zur Beschreibung der elektronischen Struktur wird das Bändermodell herangezogen, welches darauf beruht, dass die höheren Energieniveaus der Atome bei einem Festkörper zu Bändern erweitert sind. In den Energiebändern sind die Elektronen auf Grund des entstehenden Kontinuums über die Energiezustände delokalisiert. Diese Energiebänder können durch Bandlücken getrennt sein, für die die Besetzung mit Elektronen verboten ist.

Der Bandabstand E_g zwischen dem Valenzband E_V und dem Leitungsband E_C gibt maßgeblich wieder, ob es sich bei dem Festkörper um ein Metall, einen Halbleiter oder einen Isolator handelt. Beim Metall ist eines der Bänder nur teilweise besetzt, oder Valenz- und Leitungsband überlagern sich. Somit reicht schon die Energie eines elektrischen Feldes aus, um eine elektrische Leitfähigkeit zu erhalten.

Bei Halbleitern und Isolatoren überlappen sich die Bänder nicht, je nach dem wie groß die Bandlücke ist, können Elektronen aus dem voll besetzten Valenzband in das leere Leitungsband gehoben werden und damit zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Bei Halbleitern ist der Bandabstand nicht so groß wie bei Isolatoren, die Elektronen können durch Erhitzen oder Bestrahlung mit Licht in das Leitungsband gelangen. Dazu muss die Energie des Lichts den Wert der Bandlücke E_g übersteigen.

Eine weitere Möglichkeit die Leitfähigkeit zu steigern ist die Dotierung mit Fremdatomen. Halbleiter ohne Dotieratome bezeichnet man als intrinsischen Halbleiter (Abb. 1a). Wenn das Material dotiert wurde, spricht man von extrinsischen Halbleitern, bei denen man zusätzlich zwischen p- und n-Halbleiter unterscheidet. Durch die Zugabe von Fremdatomen werden in der Bandlücke diskrete Energieniveaus gebildet. Bei n-Halbleitern gibt es einen Überschuss an negativer Ladung. Die zusätzlichen Elektronen bilden unterhalb der Leitungsbandkante einen weiteren besetzten, diskreten Energiezustand E_D , von dem die Elektronen leichter in das Leitungsband gelangen (Abb. 1b). Bei einem p-Halbleiter existiert ein Überschuss an positiver Ladung, es gibt folglich Elektronenfehlstellen. Dieser diskrete Energiezustand E_A befindet sich oberhalb der Valenzbandkante, in den leicht Elektronen gehoben werden, die damit zur Leitfähigkeit beitragen (Abb. 1c). Das Fermi-Niveau E_F , welches sich bei intrinsischen Halbleitern in der Mitte der Bandlücke befindet, verschiebt sich bei n-Halbleitern in Richtung Leitungsband und bei p-Halbleitern in Richtung Valenzband (Abb. 1 rechts).

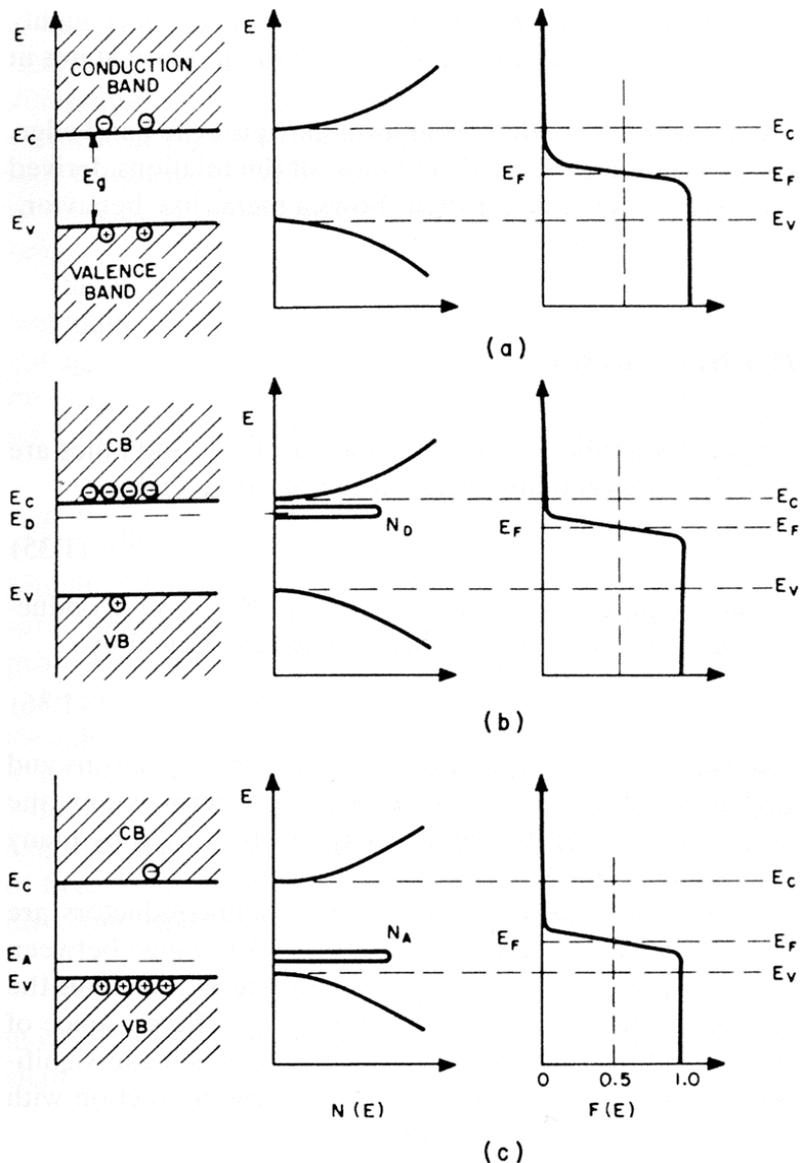


Abb. 1 : Bänderdiagramm, Zustandsdichte und Besetzungs-Wahrscheinlichkeit [1]

2.1.2 Kontaktverhalten und Ladungstransfer am Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt

Beim Kontakt des Halbleiters mit Elektrolyten unterschiedlicher Fermi-Energien bilden sich verschieden starke Bandverbiegungen aus. Daraus resultieren unterschiedliche Photospannungen (s. Abb. 2).

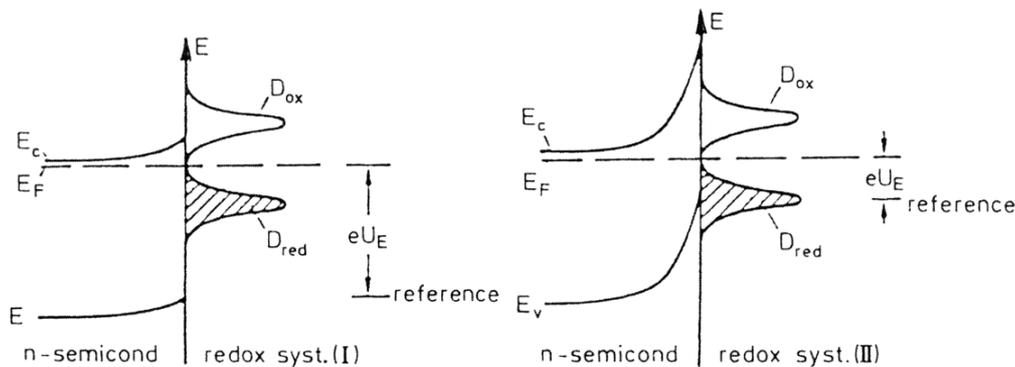


Abb. 2: Energiediagramm eines Halbleiter/Elektrolyt-Kontaktes bei unterschiedlichen Redoxpotenzialen des Elektrolyten [1]

Als reversible Elektrolyt-Redoxpaare kommen zum Beispiel $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, I_3^-/I^- und Chinon/Hydrochinon in Frage. Es gibt sowohl wässrige als auch organische Lösungsmittel. Die Leitfähigkeit wird durch Zugabe von Salzen wie Kaliumchlorid oder Ammoniumsalzen verbessert.

Wenn die Elektrode und der Elektrolyt über einen äußeren Stromkreis verbunden werden, kann ein Photostrom fließen. Da im Halbleiter auf Grund der Bandlücke kein Energiekontinuum vorliegt, spielt die Lage der besetzten und unbesetzten Zustände im Elektrolyten eine große Rolle. Dabei entsprechen die besetzten Zustände der reduzierten, und die unbesetzten Zustände der oxidierten Spezies. Für die kathodischen und die anodischen Photostromdichten gelten die Gleichungen:

$$j^+ = F \cdot z \cdot c \int_{-\infty}^{+\infty} \kappa(E) N_{\text{un}}(E) D_{\text{red}}(E) dE \quad (\text{anodischer Strom})$$

$$j^- = F \cdot z \cdot c \int_{-\infty}^{+\infty} \kappa(E) N_{\text{occ}}(E) D_{\text{ox}}(E) dE \quad (\text{kathodischer Strom})$$

Dabei steht F für die Faraday-Konstante, z für die Anzahl der übertragenen Ladungsträger, c für die Konzentration der Donor- oder Akzeptormoleküle, die die Oberfläche der Elektrode erreichen, $\kappa(E)$ ist der Transferkoeffizient, N_{un} und N_{occ} sind die Zustandsdichten der besetzten und unbesetzten Zustände im Halbleiter und D_{ox} und D_{red} sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände im Elektrolyten. Die Zustandsdichten sind in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

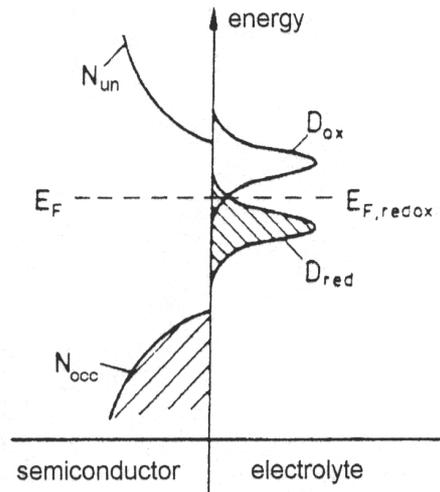


Abb. 3: Zustandsdichte am Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt [1]

Die Entstehung von Elektronen-Loch-Paaren bei Bestrahlung mit Licht erhöht folglich die Besetzungsdichte des Halbleiterleitungsbandes N_{un} und somit auch die Photostromdichte.

Legt man in Dunkelheit an die DSSC eine Spannung U an, so lässt sich eine U/I -Kennlinie aufnehmen, die idealerweise durch die Shockley-Gleichung beschrieben werden kann:

$$I_D = I_S \left(e^{\frac{eU}{kT}} - 1 \right)$$

I_S = Sättigungsstromdichte bei Polung in Sperrichtung, e = Elementarladung, k = Boltzmannkonstante

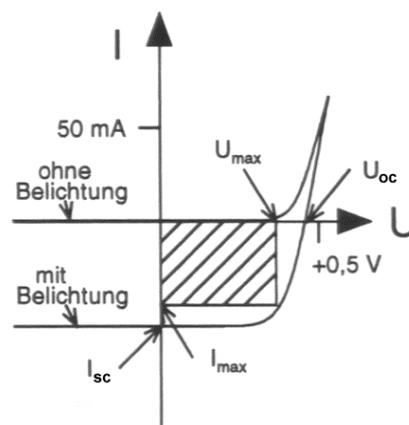


Abb. 4: Strom/Spannungs-Kennlinie [2]

Werden nun durch Photonenabsorption Elektronen-Loch-Paare erzeugt, so bildet sich bei nicht geschlossenem Stromkreis durch den Elektronenüberschuss an der Halbleiterschicht und Elektronenmangel an der Gegenelektrode die Leerlaufspannung U_{oc} (OC: open circuit,

s. Abb. 4) aus. Verbindet man die Elektroden über einen Lastwiderstand, so fließt unter zunehmender Belastung ein höherer Strom, dessen Maximum der Kurzschlussstrom bildet. Dieser Strom ist dem Dunkelstrom entgegengesetzt. Als Gesamtstromdichte ergibt sich also:

$$I = I_S \left(e^{\frac{eU}{kT}} - 1 \right) - I_{Ph}$$

Für die Leerlaufspannung, also $I=0$ ergibt sich:

$$U_{OC} = \frac{k \cdot T}{e} \cdot \ln \left(\frac{I_{Ph}}{I_S} + 1 \right)$$

Der Kurzschlussstrom wächst proportional zur Beleuchtungsstärke, während die Leerlaufspannung logarithmisch mit ihr wächst.

Kenngrößen von Solarzellen sind der Wirkungsgrad η sowie der Füllfaktor FF:

$$FF = \frac{U_{max} \cdot I_{max}}{U_{OC} \cdot I_{SC}}$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_0}$$

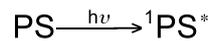
(P_0 =eingestrahelte Leistung)

2.1.3 Photosensibilisierungszellen

Photosensibilisierungszellen, oder auch DSSCs (dye-sensitized solar cells) genannt, bestehen aus einer Elektrode, die aus einem porösen anorganischen Halbleiter und einem Photosensibilisator zusammengesetzt ist, einem Redoxelektrolyten und einer Gegenelektrode.

Der Photosensibilisator hat die Aufgabe, von elektromagnetischen Wellen aus dem sichtbaren Bereich angeregt zu werden. Wenn sich die untere Kante des Halbleiter-Leitungsbandes unter dem Niveau des angeregten Elektrons des Photosensibilisators befindet, können die angeregten Elektronen in den Halbleiter injiziert werden. Das fehlende Elektron (Loch) im unteren Energie-Niveau des Photosensibilisators wird durch Oxidation des Redoxelektrolyten wieder aufgefüllt. Wenn man extern den Stromkreis schließt, wird über die Gegenelektrode die oxidierte Form des Redoxelektrolyten wieder reduziert und die Zelle arbeitet regenerativ. Diese Vorgänge sollen am Beispiel der bekanntesten DSSC näher erläutert werden. Sie stammt aus der Arbeitsgruppe M. Grätzel und wird deswegen Grätzel-Zelle genannt. Die Zelle hat den für DSSCs bisher größten Wirkungsgrad von etwa 10 % erreicht. Das Basismaterial in der Elektrode dieser Zelle ist nanokristallines Titandioxid, welches nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wird. Dabei wird eine kolloidale Suspension des Titandioxids auf einen leitfähigen Träger gebracht und bei 350-450 °C gesintert. So erhält man Filme mit einer großen Oberfläche, auf der dann aus einer Lösung ein

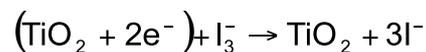
Photosensibilisator adsorbiert wird. In dem Fall der Grätzel-Zelle ist dies der Ruthenium-Komplex N3, der mit Hilfe seiner Carboxylgruppen chemisch am Titandioxid bindet. Als Elektrolytlösung dient eine Mischung aus Acetonitril und dem Redoxelektrolyten I_3^-/I^- , zur Verringerung der Flüchtigkeit wird noch Tetrabutylammonium-perchlorat hinzu gegeben. Als Gegenelektrode, die gleichzeitig als Spiegel fungiert, wurde ein Platinblech verwendet. Bei Bestrahlung der Elektrode mit sichtbarem Licht wird der Photosensibilisator (PS) in einen angeregten Zustand versetzt:



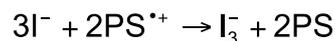
Das angeregte Elektron fällt in das niedriger liegende Leitungsband des Titandioxids, dabei entsteht ein Radikalkation:



Die an das Titandioxid abgegebenen Elektronen reduzieren die oxidierte Form des Redoxpaares, diese Reaktion läuft an der Gegenelektrode ab:



Der Photosensibilisator wird durch Oxidation des reduzierten Redoxpartners wieder regeneriert:



Dieser Vorgang ist schematisch noch einmal in Abbildung 5 dargestellt. Dabei ist es von großer Bedeutung, dass der Ladungstransfer vom angeregten Zustand des Photosensibilisators in das Leitungsband vom Titandioxid sehr schnell im Vergleich zum Rückelektronentransfer vom Titandioxid zum Radikalkation des Sensibilisators ist (10^{-12} bis 10^{-14} s zu 10^{-6} bis 10^{-9} s). Damit ist ein wichtiges Kriterium für eine hohe Quantenausbeute gegeben. Die Leerlaufspannung einer solchen Zelle ist durch die Potenzialdifferenz zwischen Elektrolyt und Titandioxid gegeben, sie beträgt bei der Grätzel-Zelle 735 mV.

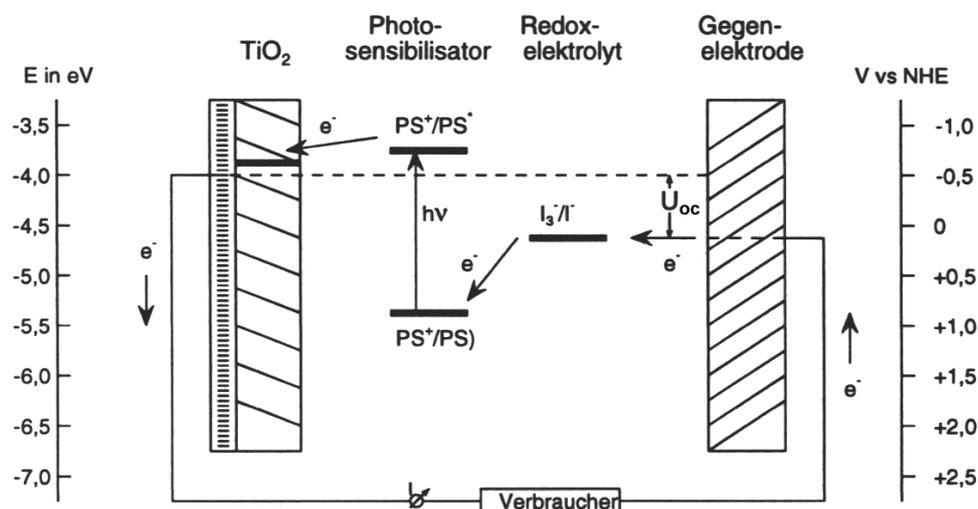


Abb. 5: Funktionsweise einer Photosensibilisierungszelle [2]

Inspiziert von den hervorragenden Ergebnissen wurden weitere Untersuchungen in dieser Richtung angestellt. So wurde bei einigen Arbeiten anstelle von Titandioxid Zinkoxid mit dem Grätzel-Farbstoff N3 kombiniert. Ein Vorteil von Zinkoxid ist, dass auf verschiedene Weisen poröse Filme erhalten werden können. So wurde von Keis et al. durch Hochdruckkompression von N3-sensibilisiertem Zinkoxid eine Elektrode mit einem Wirkungsgrad von 5 % erhalten. Grätzel hat das Sol-Gel-Verfahren, das er schon für die Herstellung der Titandioxidfilme verwendete, auf Zinkoxid übertragen. Des Weiteren wurde von der Arbeitsgruppe Yoshida/Minoura ein Verfahren für die elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid mit N3 in einem Ein-Schritt Verfahren entwickelt. Dabei wurden ebenfalls recht poröse Filme erhalten, allerdings waren die photoelektrochemischen Eigenschaften der so hergestellten Elektroden nicht sehr gut. Während der Abscheidung hatten sich Zn/N3-Aggregate auf der Zinkoxidoberfläche gebildet, die keinen Beitrag zum Photostrom leisten. Der Grund hierfür ist, dass die Farbstoffmoleküle innerhalb dieser Aggregate keinen direkten Kontakt zum Halbleiter haben und daher kein Ladungstransfer vom Farbstoff zum Halbleiter stattfinden kann. Der Farbstoff N3 war folglich für die direkte Abscheidung nicht geeignet. Um ihn trotzdem für DSSCs verwenden zu können, kann das Readsorptionsverfahren angewendet werden (s. Kap. 2.4.3).

2.2 Eigenschaften der verwendeten Farbstoffe

2.2.1 Eosin Y

Der Farbstoff Eosin Y, oder auch Eosin gelblich genannt, wurde 1873 im Rahmen der Farbstoffsynthese aus Teer von Heinrich Caro erstmals synthetisiert. Es ist darstellbar durch die Bromierung von Fluorescein. Damit gehört auch Eosin zur Klasse der Xanthenfarbstoffe. In Abbildung 6 sind die Strukturformeln gezeigt.

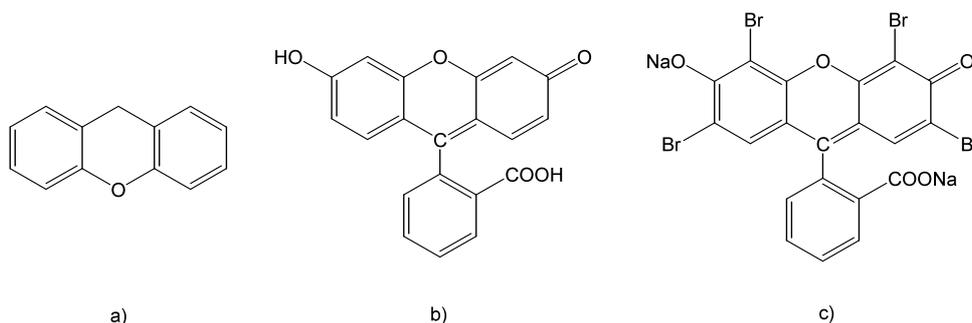


Abb. 6: a) Xanthen, b) Fluorescein und c) Eosin Y

Eosin Y wird industriell als Zusatzstoff für Lippenstifte und Schminken und zur Herstellung von Tinten und Druckfarben verwendet. Von wissenschaftlicher Relevanz ist die Färbung von histologischen Präparaten für mikroskopische Untersuchungen. Eine weitere Verwendung ist die hier beschriebene Photosensibilisierung von Zinkoxid.

Eosin Y ist das Natriumsalz des 2,4,5,7-Tetrabromofluoresceins, es liegt als rotes, kristallines Pulver vor, das sich in Wasser und Alkohol löst. Diese Lösungen fluoreszieren grünlich.

In Lösung oder auch als Feststoff liegt das Molekül zumeist als Monomer vor, in hochkonzentrierten wässrigen Lösungen kommt auch das Dimer vor. Auf den elektrochemisch abgeschiedenen Filmen existiert eine adsorbierte Spezies.

Die drei Zustände (monomer, dimer und adsorbiert) lassen sich durch die verschiedenen Lagen der Absorptionsmaxima im UV-Vis-Absorptionsspektrum unterscheiden.

Durch den Vergleich einer konzentrierten mit einer verdünnten Eosin Y Lösung konnte gezeigt werden, dass die Absorptionsbande des Dimers blau verschoben ist. Auch die adsorbierte Form des Eosins hat eine ausgeprägte Absorptionsschulter im kürzerwelligen Bereich. Dies ist in Abbildung 7 dargestellt.

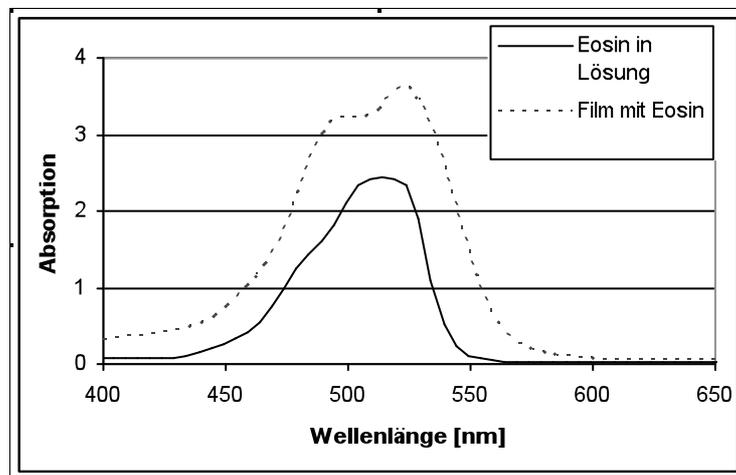


Abb. 7: Absorptionsspektrum von Eosin in Lösung und Eosin auf einem Film

Die Xanthenfarbstoffe können (auf Grund der Carboxyl-Gruppe) Säure-Base-Reaktionen eingehen, der pK_{S1} -Wert der Carboxyl-Gruppe des Fluoresceins beträgt 4,31, der pK_{S2} -Wert der Hydroxy-Gruppe am Xanthengerüst ist weniger sauer, er liegt bei 6,43. Die Säurestärke nimmt mit der Bromierung des Fluoresceins zu Eosin auf Grund der elektronenschiebenden Wirkung der Bromsubstituenten noch zu. In wässriger Lösung mit leicht saurem pH-Wert liegt folglich hauptsächlich das Mono-Anion vor.

2.2.2 N3

Der Ruthenium(II)-Komplex $cis-RuL_2(NCS)_2$ ($L=2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dicarboxylsäure), oder auch N3 genannt, wurde 1993 im Rahmen der Forschung an DSSCs von M. Grätzel entdeckt. Es wurde versucht, einen möglichst effektiven Photosensibilisator zu synthetisieren. Dieser musste über breite Absorptionsbanden verfügen, das Energie-Niveau des angeregten Zustandes sollte knapp über dem des Halbleiter-Leitungsbands liegen und er musste stabil sein. Außerdem sollte der Elektronentransfer vom Sensibilisator zum

Halbleiter sehr schnell verlaufen. Die Ru-Komplexe im Allgemeinen schienen dafür sehr geeignet zu sein, was Grätzel wenige Jahre zuvor mit dem Komplex $\text{RuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ zeigte. Die Herstellung des N3 erfolgte durch die Reaktion von RuL_2Cl_2 und Natriumthiocyanat, die Ausbeute betrug 80 %. Abbildung 8 zeigt die Struktur von N3.

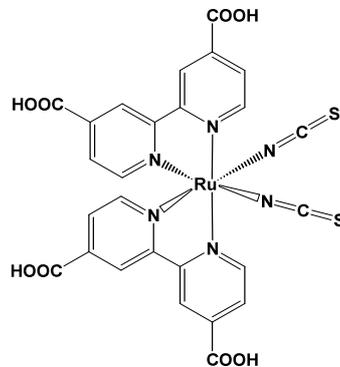


Abb. 8: Chemische Struktur von N3

In Verbindung mit nanoporösem Titandioxid wurde mit N3 in der Grätzel-Zelle ein Wirkungsgrad von 10 % erhalten. (s. a. Kap. 2.1.3) Diese photovoltaische Leistung blieb acht Jahre lang ungeschlagen, obwohl in der Zwischenzeit hunderte Komplexe synthetisiert und getestet wurden. Im Jahre 2001 wurde der Rekord von einem Ru-Komplex namens Black Dye gebrochen, mit ihm erreichte die Zelle einen Wirkungsgrad von 10,4 %. Sein Hauptvorteil ist die bessere Quantenausbeute im längerwelligen Bereich. Vor kurzem wurde der Rekord durch eine modifizierte Form des N3 erneut gebrochen.

Wie in Abb. 14 angedeutet ist das Ruthenium verzerrt oktaedrisch koordiniert. Es gibt, wie bei Ru-Komplexen üblich, Elektronenübergänge vom Metall zu den Liganden (MLCT). Im Falle des N3 geht ein Elektron vom Metallzentrum in das π^* -Orbital des Liganden. Es gibt zwei Übergänge im sichtbaren Bereich, in ethanolischer Lösung liegen die Absorptionsmaxima bei 534 und 396 nm. Ein weiterer Übergang liegt bei 313 nm, er resultiert aus einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Intraligand-Übergang. (s. Abb. 9)

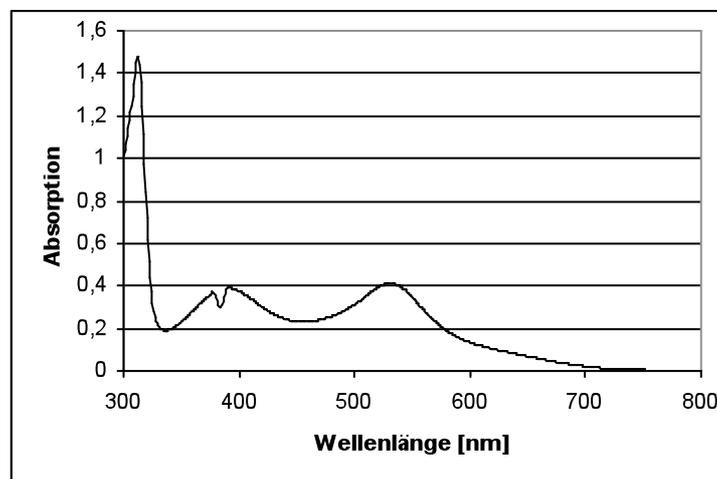


Abb. 9: Absorptionsspektrum von N3 in ethanolischer Lösung (62 μM)

Bei der Abscheidung des N3 am Titandioxid bildet sich eine Monoschicht aus. Eine IR-spektroskopische Untersuchung ergab, dass der Farbstoff sich dabei mit zweien seiner Carboxyl-Gruppen chemisch an die Halbleiteroberfläche bindet. Des Weiteren ist eine der ungebundenen Säurefunktionen deprotoniert.

In Abbildung 10 ist links die Zustandsdichte eines porösen, mit N3 sensibilisierten Titandioxidfilms in der Nähe des Valenzbandes zusammen mit dem Energieniveaudagramm zu sehen. Das HOMO-Orbital des Komplexes liegt oberhalb der Valenzbandkante des Halbleiters. Die Position passt gut zu den Anforderungen eines effektiven Elektronenübergangs.

Eine weitere wichtige Grundlage für eine hohe Quantenausbeute ist die günstige Ladungstransferkinetik (s. auch Kap. 2.1.3). Dabei sollte der Übergang vom angeregten Elektron des Farbstoffs in das Leitungsband des Halbleiters möglichst schnell ablaufen. Der angeregte Zustand an sich sollte eine längere Lebensdauer besitzen. Die Dauer einer Rekombination zwischen Leitungsband des Halbleiters und Grundzustand des Sensibilisators muss möglichst lange sein. Dies ist bei dem System N3 an Titandioxid gegeben (s. Abb. 10, rechts).

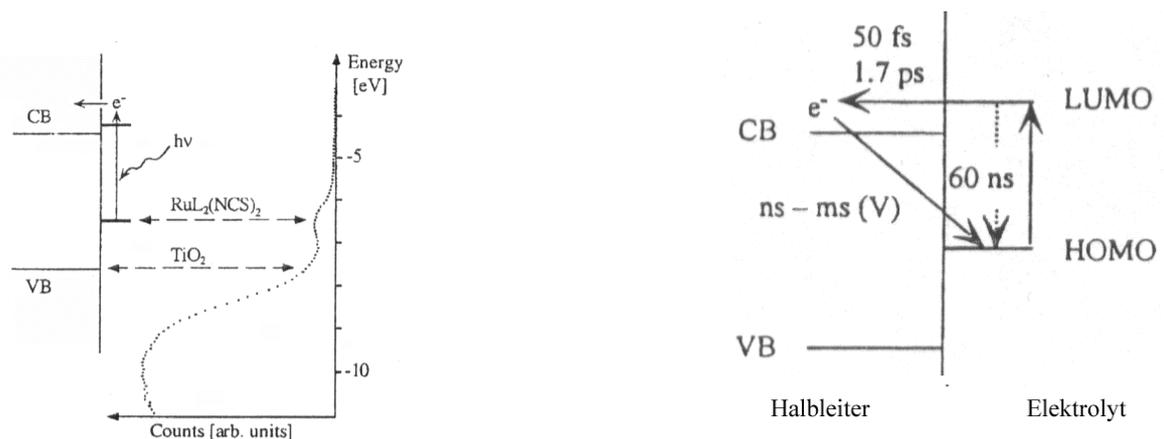


Abb. 10: Schematische Darstellung der Zustandsdichten (links) und der Kinetik (rechts) am TiO₂/N3-Kontakt [3]

Die Übertragung der positiven Eigenschaften des N3 auf andere Halbleitermaterialien erscheint also viel versprechend.

2.3 Die elektrochemische Synthese

Der prinzipielle Aufbau einer elektrochemischen Zelle ist in Abbildung 11 zu sehen. Sie besteht aus einem Gefäß mit Elektrolyt und zumeist drei Elektroden, einer Arbeits-(M) einer Bezugs- (B) und einer Gegenelektrode (G). Die Arbeitselektrode fungiert als Substrat, auf das der Film abgeschieden wird. Zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließt der Strom, das Potenzial hingegen wird zwischen Arbeits- und Bezugselektrode gemessen. Zwischen

diesen beiden Elektroden befindet sich ein hochohmiger Widerstand, es fließt also kaum Strom. Der Elektrolyt enthält neben dem Metallsalz, dessen Metall abgeschieden werden soll, ein Leitsalz in höherer Konzentration. Somit wird eine Abschirmung des elektrischen Feldes im Elektrolyten erreicht.

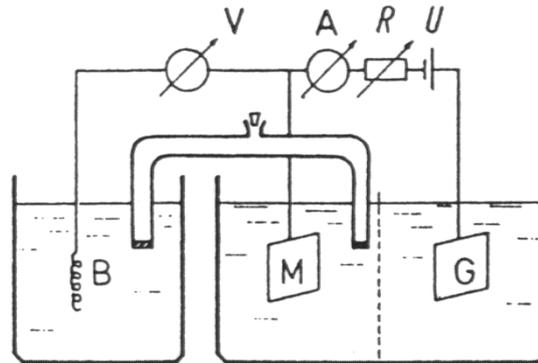


Abb. 11: Aufbau einer elektrochemischen Zelle mit Drei-Elektrodenanordnung [4]

Die Unterschiede zur chemischen Synthese sind zahlreich. Eine elektrochemische Reaktion ist dadurch charakterisiert, dass sie an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode abläuft. Da sich an der Grenzfläche eine Doppelschicht (sich ausbildende Ladungsschichten an der Elektrodenoberfläche) ausbildet, ist das Potenzialgefälle an dieser Stelle sehr groß. Dadurch bilden sich oft Produkte, die mit einer normalen chemischen Synthese nicht zu erhalten sind. Mit dem Potenzial wird auch die Oxidations- oder Reduktionsfähigkeit variiert und auf das gewünschte Maß eingestellt. Ein Nachteil der elektrochemischen Abscheidung ist, dass sie nur an leitfähigen Substraten durchgeführt werden kann.

Man unterscheidet ferner zwischen galvanostatischem und potenziostatischem Verfahren. Bei einer galvanostatischen Synthese wird der Strom konstant gehalten. Dies geschieht durch eine elektronische Regelautomatik. Bei dem potenziostatischen Verfahren bleibt das Potenzial konstant. Dazu benötigt man jedoch ein Bezugspotenzial, das zwischen der Arbeitselektrode und der dritten Elektrode, der Bezugs-elektrode, angelegt ist, und von einem Potenziostaten konstant gehalten wird. Da zwischen der Arbeits- und Bezugs-elektrode kein Strom fließt, unterscheidet sich das Potenzial an der Bezugs-elektrode nicht von dem Ruhepotenzial (Potenzial ohne Stromfluss). Eine weitere Voraussetzung dafür ist, dass das Potenzial der Bezugs-elektrode zeitlich konstant ist. Dies wird durch Verwendung von Elektroden zweiter Art erreicht. Bei diesen Elektroden wird ein schwerlösliches Salz eines Metalls verwendet, das in gesättigter Konzentration vorliegt und somit auf Grund des Löslichkeitsprodukts die Metallionenkonzentration konstant hält.

Die abgeschiedene Masse m des Metalls kann aus dem Stromfluss i und der Molmasse M mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes berechnet werden. Es lautet:

$$m = \frac{M}{zF} \cdot \int_0^t i \cdot dt$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion wird wie bei jeder anderen Reaktion auch vom langsamsten Teilreaktionsschritt bestimmt. Damit überhaupt ein ausreichend großer Strom fließen kann, muss die angelegte Spannung das Ruhepotential der Zelle um einen gewissen Betrag überschreiten, der als Überspannung bezeichnet wird. Die Gründe hierfür liegen im Spannungsabfall, der zum Beispiel durch Ladungsdurchtritt durch die Doppelschicht, Diffusion, Kristallisation oder einfache ohmsche Widerstände zustande kommen. Die Elektrodenbruttoreaktion setzt sich im Allgemeinen aus einer Folge von mehreren Teilreaktionen zusammen, wobei mindestens eine der Durchtritt einer geladenen Spezies durch die elektrolytische Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt ist. Die Geschwindigkeit dieser so genannten Durchtrittsreaktion ist von der Potenzialdifferenz über die Doppelschicht abhängig. Das Metallion muss also aus der Lösung, wo es durch Hydratisierung (Umgebung mit Wasser) gelöst ist, an die Elektrodenoberfläche gebunden werden. Für diesen Durchtritt kann die so genannte Butler-Volmer-Gleichung angepasst werden, die die Stromdichte j_0 beschreibt, also den Stromfluss pro Fläche:

$$j_0 = k_\alpha \cdot c_M \cdot c_{ox} \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} E\right)$$

k_α ist dabei die Geschwindigkeitskonstante, c_M die Metallkonzentration auf der Elektrode, c_{ox} die Konzentration des Metallions und α ist der vom Potential unabhängige Durchtrittsfaktor. Ebenfalls muss der Transport der Ionen aus der Lösung zur Arbeitselektrode berücksichtigt werden. Da die Ionen an der Elektrode reagieren, kommt es zu einer Verarmung der Metallionenkonzentration an der Arbeitselektrode. Der so entstandene Konzentrationsgradient ist die Ursache für die auftretende Diffusion. Der Stofftransport kann in großen Teilen des Elektrolyten auch durch erzwungene Konvektion (z.B. Rühren) erfolgen. Nur an einer dünnen Schicht über der Arbeitselektrode gibt es keine Konvektion, da der Elektrolyt durch Reibung an der Elektrode haftet. Dies nennt man die Nernst'sche Diffusionsschicht, die Dicke δ dieser Schicht ist dabei im Wesentlichen abhängig von der Stärke der Konvektion und der Viskosität der Lösung.

Der Konzentrationsgradient in der Nernst'schen Schicht ist:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c'}{\delta}$$

Dieser Gradient ist verantwortlich für den Fluss von Ionen zur Elektrode. Der molare Fluss J ist proportional zum Konzentrationsgradienten, er beträgt nach dem Fick'schen Gesetz:

$$J = D \left(\frac{dc}{dx} \right)$$

Der Fluss zur Elektrode ist damit

$$J = D \frac{c - c'}{\delta}$$

Die Stromdichte j zur Elektrode ist das Produkt des Teilchenflusses und der Ladung pro Mol Teilchen, $z \cdot F$:

$$j = zFJ = zFD \frac{c - c'}{\delta}$$

Die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Nernst'sche Schicht ist also am größten, wenn der Gradient am steilsten ist, also für eine Konzentration an der Elektrodenoberfläche $c' = 0$. In diesem Fall würde jedes Teilchen, welches durch Diffusion die Elektrodenoberfläche erreicht, sofort reagieren. Daher kann die Stromdichte nie die Grenzstromdichte (für $c' = 0$) übersteigen:

$$j_{Grenz} = zFJ_{Grenz} = zFD \frac{c}{\delta}$$

Die Homogenität der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten ist außer von hydrodynamischen Unterschieden auch von der Potenzialverteilung entlang der Arbeitselektrode abhängig. Wenn die Arbeitselektrode ein sehr guter Stromleiter ist, kommen solche Potenzialdifferenzen entlang der Elektrode nicht vor. Für Elektroden, die einen höheren Flächenwiderstand besitzen, wie zum Beispiel Gläser, die mit einer dünnen Schicht Fluor dotiertem Zinnoxid (FTO) beschichtet sind, können Spannungsabfälle auftreten und somit für inhomogenes Filmwachstum sorgen. Für solche Elektroden ist es folglich wichtig, die Kontaktierung so vorzunehmen, dass der Spannungsabfall möglichst gering ist, so dass homogene Filme wachsen können.

2.4 Herstellung der farbstoffsensibilisierten Zinkoxidfilme

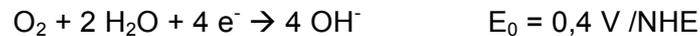
2.4.1 Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid

Ein Vorteil bei der Verwendung von Zinkoxid als Elektrodenmaterial der DSSCs ist die Vielfältigkeit der Abscheidungsmethoden. Es gibt nicht nur verschiedene Arten der nicht-elektrochemischen Abscheidung wie die bereits erwähnten Sol-Gel- und Hochdruckkompressionsverfahren, sondern auch unterschiedliche Methoden der elektrochemischen Filmherstellung. Die Methoden basieren auf der Reduktion eines Oxidanten. Durch den nachfolgenden pH-Anstieg an der Elektrode wird das Ausfällen von Zinkoxid bewirkt. Die Methoden unterscheiden sich in der Wahl des Oxidanten. Es gab Arbeiten an den Systemen Zinknitrat, Zinkchlorid mit Wasserstoffperoxid und Zinkchlorid mit Sauerstoff.

In diesem Versuch wird Sauerstoff als Oxidant verwendet, da die Konzentration des Oxidanten im Gegensatz zu den Nitrat-Systemen konstant bleibt. Die elektrochemische Abscheidung des Zinkoxids aus der Lösung erfolgt potenziostatisch an der Arbeitselektrode.

Das gewünschte Potenzial wird mit Hilfe eines Potenziostaten zwischen der Arbeits- und der Bezugselektrode eingestellt und während der Abscheidung konstant gehalten.

Während der Reaktion wird der Film auf der Arbeitselektrode abgeschieden, die aus FTO-beschichtetem Glas besteht. An dieser entstehen durch elektrochemische Reduktion von Sauerstoff Hydroxid-Ionen:



Auf Grund der dadurch entstehenden hohen Hydroxid-Ionen-Konzentration an der Elektrodengrenzfläche wird das Löslichkeitsprodukt von Zinkhydroxid überschritten, welches somit ausfällt. In einer Folgereaktion bildet sich unter Wasserabspaltung Zinkoxid, das an der Oberfläche der Elektrode haftet:



Eine Konkurrenzreaktion hierzu ist die Fällung von Zinkhydroxychlorid. Untersuchungen der Löslichkeiten des Zinkoxids und der Hydroxychloride ergaben jedoch, dass bevorzugt Zinkoxid ausfällt, wenn die Zink-Ionen Konzentration 0,01 M nicht überschreitet. Die Messungen wurden bei einer Chlorid-Konzentration von 0,1 M durchgeführt, es ist also möglich, 0,1 M Kaliumchlorid als Leitsalz hinzu zugeben. Als Gesamtreaktion ergibt sich:



Es gibt sowohl diffusionslimitierte also auch kinetisch limitierte Reaktionszwischenstufen. So ist der Stofftransport der Zink-Ionen und des Sauerstoffs zur Elektrode diffusionsabhängig, die elektrochemische Bildung von Hydroxid-Ionen und die anschließende Abspaltung von Wasser sind limitiert durch die Kinetik.

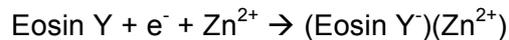
2.4.2 Einbau des Photosensibilisators

Der Einbau der Photosensibilisatoren kann einerseits durch gewöhnliche Adsorption auf der Metalloxydoberfläche erfolgen, andererseits kann der Farbstoff auch schon während der elektrochemischen Filmabscheidung in die Zinkoxidstruktur eingefügt werden. Die Verwendung des Xanthinfarbstoffs Eosin Y bewirkt eine Vergrößerung der Zinkoxydoberfläche und ist damit ein wichtiger Bestandteil der Abscheidung.

Der Photosensibilisator muss über negativ geladene Seitengruppen verfügen, um Esterbindungen mit den während der Abscheidung entstehenden Hydroxid-Ionen ausbilden zu können. Des Weiteren muss der Sensibilisator recht gut in Wasser löslich sein, die Konzentration darf jedoch auch nicht allzu groß sein, da die Bildung des Zinkoxids durch den Farbstoff behindert wird.

Unter den Bedingungen der Filmabscheidung wird das Eosin Y reduziert, obwohl das angelegte Potenzial positiver ist als das Redoxpotenzial von reinem Eosin. Die Verschiebung des Redoxpotenzials ist abhängig von der Zink-Ionen-Konzentration, ohne Zinkzugabe liegt es bei $-1,07 \text{ V vs. SCE}$, bei einer Zink-Ionen-Konzentration von 0,1 mol/l kann Eosin schon

bei $-0,9$ V vs. SCE reduziert werden. Dieses Verhalten beruht auf der Bildung eines stabilen Komplexes des Zinks mit der reduzierten Form des Eosins.



Obwohl das Eosin Y Molekül in fast neutraler, wässriger Lösung als Mono-Anion vorliegt, ist hier der Einfachheit halber das neutrale Molekül gezeigt.

Wenn die Filmabscheidung bei einem Potenzial von $-0,9$ V vs. SCE oder negativer durchgeführt wird, bindet der Zink-Eosin-Komplex mit Hilfe der Carboxyl-Gruppe des Eosins an das Zinkoxid. Da dieser Komplex farblos ist, ist der Film nach der Entnahme nur schwach rosa, wird aber durch Oxidation des Komplexes mit Luftsauerstoff intensiv rot. Die Bildung des Komplexes hat sehr große Auswirkungen auf die Morphologie des Films, da die weitere Abscheidung von Zinkoxid an den Stellen, an die der Komplex gebunden ist, nicht möglich ist. Dadurch verringert sich der Abscheidungsstrom mit einer höheren Eosin Y Konzentration. Damit kann das Eosin nicht vom Zinkoxid eingeschlossen werden, dies ermöglicht später eine große Zugriffsfläche des Elektrolyten in der DSSC. Außerdem kann so der Farbstoff leicht wieder entfernt werden, was eine große Bedeutung für das in Kapitel 2.4.3 vorgestellte Readsorptionsverfahren hat. Es bilden sich letztendlich schwammartige Zinkoxid-Einkristalle. Bei einem positiveren Abscheidungspotenzial als $0,9$ V vs. SCE wird Eosin nicht reduziert, der Zink-Komplex kann also nicht gebildet werden. Dies führt zu einem völlig anderen Abscheidungsmechanismus, bei dem der Farbstoff in der nicht reduzierten Form an das Zinkoxid bindet. Yoshida und Minoura konnten zeigen, dass das Eosin in diesem Fall vom Zinkoxid eingeschlossen wird und damit nicht herausgelöst werden kann, ohne die Zinkoxidstruktur zu zerstören. Außerdem ist die Menge an Farbstoff bei weitem nicht so groß wie bei negativeren Potenzialen, da der nukleophile Charakter des Eosins im oxidierten Status nicht so ausgeprägt ist.

Diese beiden Abscheidungsmechanismen haben einen großen Einfluss auf die Zinkoxidstruktur. Bei der Abscheidung des reduzierten Eosins entstehen schwammartige Zinkoxid-Einkristalle mit großer Porosität, während sich bei der Abscheidung der oxidierten Spezies dichte Zinkoxidpartikel bilden.

2.4.3 Prinzip der Readsorption

Wie im vorhergehenden Kapitel erörtert, ist die Verwendung von Eosin Y während der Abscheidung von großer Bedeutung. Ein Film, der ohne Eosin hergestellt wurde, hat bei weitem nicht so eine große Oberfläche.

Die auf diese Art hergestellten Eosin Y - Filme lieferten keine großen Photoströme. Eine Methode, die Leistung der Elektroden zu verbessern, wurde kürzlich entdeckt. In diesem von Yoshida beschriebenen Verfahren wird das Eosin vollständig aus dem Film herausgelöst. Dabei bleibt die poröse Zinkoxidstruktur erhalten, so dass erneut ein Farbstoff adsorbiert

werden kann. Auf diese Weise hergestellte Elektroden weisen weitaus höhere Quantenausbeuten auf.

Zunächst ist es wichtig, dass bei der Filmherstellung ein Potenzial eingestellt wird, welches ausreichend ist, um Eosin zu reduzieren. So entsteht, wie im Kapitel 2.4.2 erläutert, eine hochporöse Zinkoxidstruktur, aus der das Eosin leicht herausgelöst werden kann, da es nicht vom Zinkoxid eingeschlossen ist. Dies geschieht mit einer wässrigen, alkalischen Kaliumhydroxid-Lösung. Nach dieser Behandlung erscheint der Film farblos. In diesen Film lassen sich erneut Farbstoffe mit geeigneten Seitengruppen adsorbieren. Dies geschieht durch Erhitzen in einer Farbstofflösung, die Menge des readsorbierten Photosensibilisators richtet sich dabei nach der Größe und nach dem nucleophilen Charakter des Sensibilisators. Bei erneuter Adsorption von Eosin werden etwa 60 % der vorherigen Menge wieder aufgenommen. Von größeren Farbstoffen wie den Phthalocyaninen wird sehr viel weniger aufgenommen, im Falle des TSPcZn (2,9,16,23-Tetrasulphthalocyaninatozink(II)) nur etwa 3,5 %. Die photoelektrochemischen Eigenschaften der Filme werden durch die Readsorption stark verbessert. Am Beispiel des Eosins steigt der IPCE-Wert, also der Anteil der Photonen, die in elektrischen Strom umgewandelt werden, von 3,7 % beim Absorptionsmaximum auf 91 % an.

Diese Zunahme ist darauf zurückzuführen, dass Farbstoffaggregate, die nicht direkt mit der Zinkoxidoberfläche verbunden sind, nicht zum photoelektrischen Strom beitragen. Man nimmt an, dass sich im Zuge der Readsorption eine Monoschicht ausbildet (s. Abb. 12). Folglich gibt es bei readsorbierten Filmen nur aktive Photosensibilisatoren, wohingegen es bei den Filmen, wie sie abgeschieden wurden, inaktive Agglomerate gibt. Das von ihnen absorbierte Licht ist also für die Bildung eines Photostroms verloren.

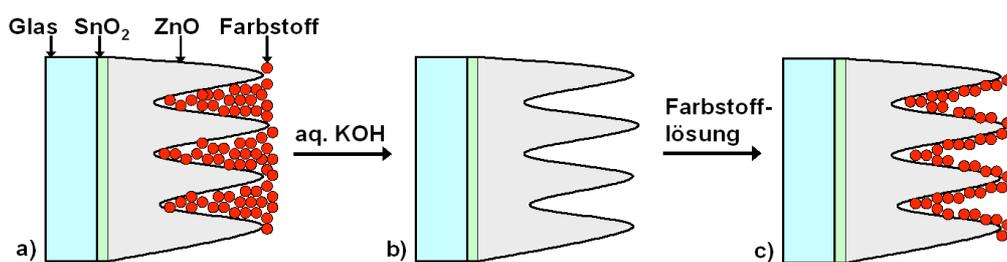


Abb. 12: Schematischer Filmquerschnitt von Filmen in verschiedenen Stadien: a) nach der Filmherstellung b) nach dem Herauslösen des Farbstoffs c) nach der Readsorption

Auf diese Weise lassen sich also photoelektrochemisch hochaktive Filme herstellen. Des Weiteren kann man den Vorteil der Bildung einer porösen kristallinen Zinkoxidschicht bei Präparation in Gegenwart von Eosin mit einer Vielzahl an Farbstoffen kombinieren. Außerdem ist diese Methode geeignet, um Substrate aus Kunststoffen anstelle von Glas zu verwenden. Dies ermöglicht die Herstellung flexibler, leichter Solarzellen, die gleichzeitig kostengünstiger sind und somit ein völlig neues Anwendungsgebiet eröffnen.

3. Versuchsdurchführung

3.1 Vorbereitung der KCl-Lösung

Zunächst schaltet man das Temperierbad ein. Dieses leitet das auf ca. 70°C erhitzte Wasser in die Doppelwand der Temperierzelle, wodurch die Zelle auf 70°C aufgeheizt wird. Danach gibt man 110 ml der 0,1 molaren KCl-Lösung in die Temperierzelle und verschließt diese ohne Flügelschrauben.

3.2 Aktivieren des FTO-Substrats

Als erstes nimmt man das FTO-Substrat mit einer Pinzette aus dem destillierten Wasser und sucht mit Hilfe eines Spannungsmessers die beschichtete Seite des Substrats. Diese sollte bei der anschließenden Aktivierung durch Eintauchen in Salpetersäure (HNO_3 ; maximal 2 Minuten) nach oben zeigen. Danach setzt man die Sauerstoffzuleitung ein und dreht sie aber erst zwei bis drei Minuten bevor das Substrat eingesetzt wird auf 400 ml/Minute. Dabei ist zu beachten, dass sich die Sauerstoffzufuhr knapp über der Lösung und nicht in dieser befindet.

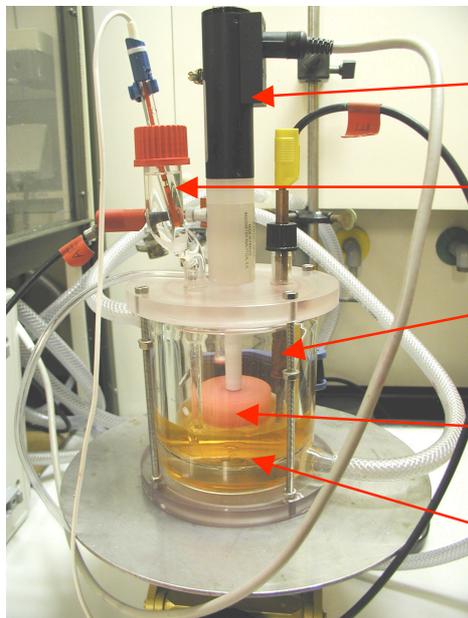
3.3 Einbau des FTO-Substrats in die Halterung

Während das FTO-Substrat in der Salpetersäure aktiviert wird, schneidet man vier knapp 1 cm lange Streifen des leitfähigen Klebebands ab und stanzt ein 20 mm großes Loch in das Isolierband. Danach entnimmt man das FTO-Substrat der Salpetersäure, spült es mit destilliertem Wasser ab und trocknet es mit Stickstoff. Daraufhin setzt man es in die Halterung der rotierenden Scheibenelektrode ein, wobei die leitfähige Seite nach außen zeigen muss. Um den elektrischen Kontakt zwischen FTO-Schicht und der Halterung herzustellen benötigt man das leitfähige Klebeband. Dazu klappt man ca. $\frac{1}{4}$ des Klebestreifens um (so dass sich nun auf beiden Seiten ein nicht-klebender Teil des Streifens befindet) und fixiert damit das FTO-Substrat an allen vier Ecken. Dabei dürfen keine Luftblasen entstehen, was am leichtesten mit Hilfe eines Spatels zu erreichen ist. Als nächstes klebt man die Elektrode mit dem vorbereiteten Isolierband ab und entfernt überstehende Reste. Auch hier muss man wieder mit einem Spatel alle möglichen Luftblasen entfernen. Zuletzt überprüft man mit dem Spannungsmesser den Widerstand der soeben angefertigten Elektrode. Ist dieser größer als 60 Ω so müssen die Klebekontakte nochmals mit dem Spatel fixiert und alle möglichen Luftblasen entfernt werden.

3.4 Aufbau der Messapparatur

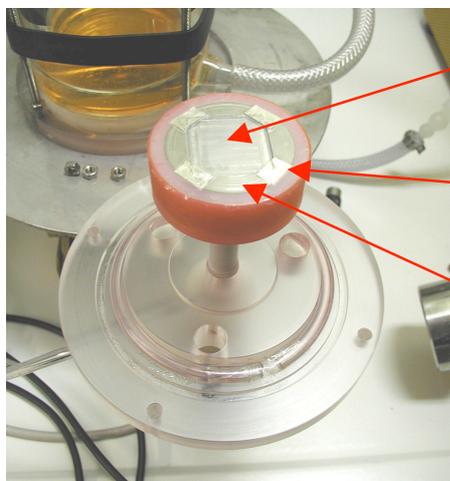
Zunächst stellt man die Stickstoffzufuhr auf 400 ml/Minute um die rotierende Scheibenelektrode (also die Arbeitselektrode) zum Schutz vor Korrosion zu spülen. Als nächstes entfernt man (mit einem Spatel) alle sich am Boden der Temperierzelle befindlichen Luftblasen aus der KCl-Lösung. Die Luftblasen könnten sich sonst unter der

rotierenden Arbeitselektrode sammeln und somit das Abscheiden der Schicht unmöglich machen. Danach wird die rotierende Arbeitselektrode mit 500 U/min eingeschaltet und mitsamt Sauerstoffzuleitung, Gegenelektrode und Referenzelektrode in den Deckel der Temperierzelle eingebaut. Die Salzbrücke für die Ag/AgCl Referenzelektrode wird vor dem Einbau gründlich mit destilliertem Wasser abgespült, wohingegen die Zink Gegenelektrode zuerst mit Salzsäure aktiviert und danach mit destilliertem Wasser abgespült werden muss. Achten sie darauf, dass sich keine Luftblase unter der rotierenden Arbeitselektrode befindet! Hiernach muss man noch den Deckel der Temperierzelle vorsichtig mit den vorhandenen Flügelschrauben befestigen sowie Arbeits- Gegen- und Referenzelektrode an den Potentiostaten anschließen (gelbes Kabel an die Gegenelektrode, schwarzes an die Arbeitselektrode und grünes an die Referenzelektrode).



- Rotierende Scheibenelektrode
- Referenzelektrode (aq. Ag/AgCl)
- Gegenelektrode: Zn-Stab
- Arbeitselektrode: FTO/Glas
- Elektrolyt: aq. 0,1 M KCl, 5 mM ZnCl₂, 50 μM Eosin und O₂ gesättigt

Abb. 13: Versuchsaufbau



- FTO/Glas Elektrode
- Leitfähiges Klebeband
- Isolierband (transparent)

Abb. 14: Arbeitselektrode (Sicht von unten)

3.5 Aufnahme der Messwerte

Am Potentiostaten muss man lediglich kurz vor Beginn der Messung den Hauptschalter („Operation“) auf $-E_R$ (Ruhepotenzial) stellen, da dieser über den Computer angesteuert wird. Um die Messkurve aufnehmen zu können startet man das Programm CPC-DT98U und macht dort alle Eingaben wie folgt:

Zunächst erstellt man mit „File“ eine neue Datei und trägt dann im Fenster

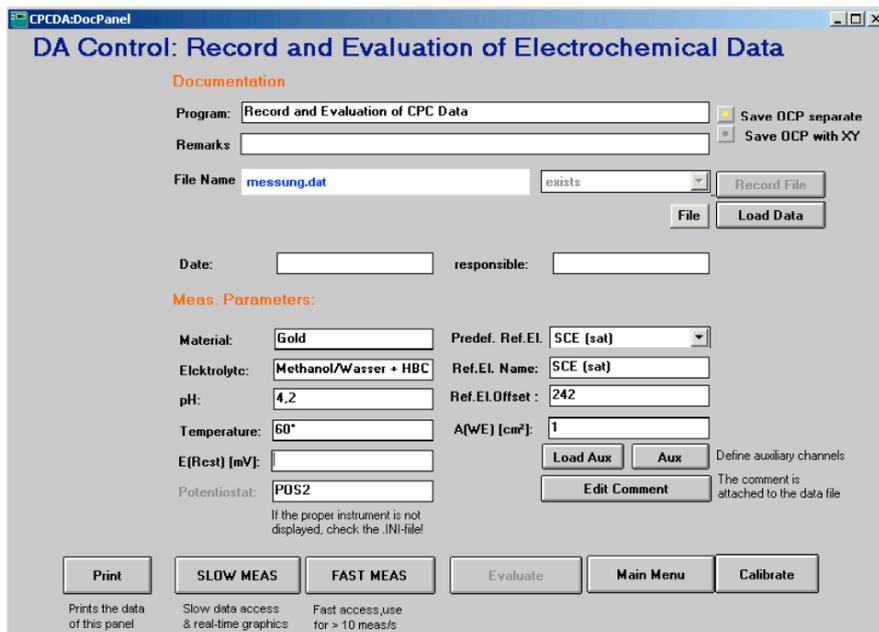


Abb. 15: Hauptmenü des Steuerprogramms

alle benötigten Parameter (Material, Referenzelektrode, Elektrolyt, Datum) ein. Danach geht es mit „SLOW MEAS“ weiter zum nächsten Fenster:

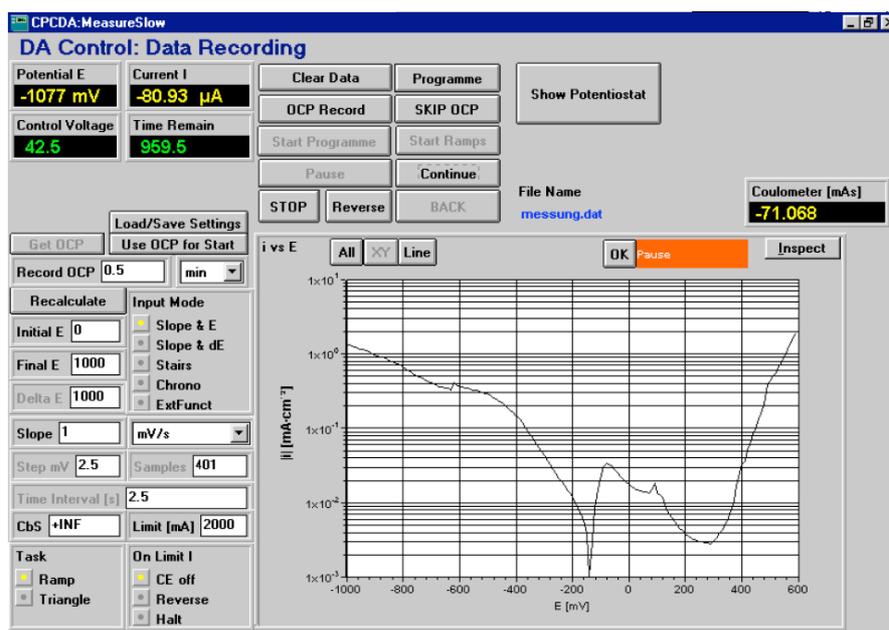


Abb. 16: Menü „SLOW MEAS“

Dort wählt man den Input Mode „Chrono“ und bei „Total Time“ 25 Minuten aus, während man das „Timer Intervall“ auf 1 Sekunde reduziert. Weiterhin stellt man das Potenzial „Initial E“ auf -1060 mV ein und betätigt danach den Knopf „Recalculate“. Nachdem man dann den Schalter für das Ruhepotenzial am Potentiostaten auf $-E_R$ gelegt hat, startet man die Messung mit „Start Ramps“.

Nach kurzer Zeit erhält man einen konstanten Strom von etwa -7 mA und man kann nach 5 Minuten 1 ml der Zinkchlorid ($ZnCl_2$) Lösung hinzugeben, die so konzentriert ist, dass sich für die 110 ml Gesamtlösung eine Konzentration von 5 mM ergibt. Nun entsteht eine kompakte ZnO Schicht. Nach weiteren 2 Minuten wird 1 ml einer Eosin Y Lösung hinzugeben, die so konzentriert ist, dass sich in der Gesamtlösung eine Konzentration von 50 μ M einstellt. Nun wird der poröse ZnO/EosinY Film gewachsen. Man sollte sich also bereits vor Versuchsbeginn überlegen, wie konzentriert diese zwei Lösungen sein müssen.

3.6 Entnehmen der Probe und Reinigen des Versuchsaufbaus

Der Potentiostat schaltet sich nach 25 Minuten automatisch ab woraufhin man zügig den Potentiostat auf E_0 stellen, die Probe aus der Temperierzelle nehmen, mit destilliertem Wasser abspülen und dann mit Stickstoff trocknen sollte. Dazu schaltet man die Sauerstoffzufuhr ab und das Temperierbad aus, entfernt die Elektroden und spült die Referenzelektrode mit destilliertem Wasser ab. Die Zink Gegenelektrode muss nicht abgespült werden, da diese vor der nächsten Benutzung ohnehin mit Salzsäure gereinigt wird. Zu diesem Zeitpunkt ist der Film noch leicht rosa, da das Eosin Y nur in seiner reduzierten, farblosen Form vorliegt. Durch den Sauerstoff in der Luft wird sich die Farbe noch zu rot ändern. Um die Messwerte zu speichern geht man auf „BACK“ und überschreibt die zu Beginn angelegte Datei. Danach schließt man nun auch die Stickstoffzufuhr.

Zum Reinigen der Temperierzelle muss man dieses mit einer Spritze leeren, mit einem Tuch trocken wischen, mit destilliertem Wasser nachspülen und wieder leeren und trocken wischen. Dies ist äußerst wichtig, damit für nachfolgende Versuche keine Zink- oder Eosin-Reste zurückbleiben, die andere Schichten verunreinigen würden.

3.7 Schichtdickenbestimmung

Die Messung der Filmdicke erfolgt mit Hilfe des 3D-Farblasermikroskops VK-9700K von **Keyence**, dessen Funktionsprinzip auf der Laser-Konfokaltechnologie basiert. Dabei befindet sich eine Lochblende vor dem Fotorezeptor, die nur Licht durchlässt, das durch den Brennpunkt der Objektivlinse eintritt. Durch diese nahezu vollständige Reduzierung des Streulichts bekommt man einen deutlich besseren Kontrast als bei herkömmlichen optischen Mikroskopen und erzeugt damit ein hochauflösendes, scharfes Bild inklusive Höheninformation der Probe. Diese Höheninformationen lassen sich mit dem PC-Programm

VK Analyzer auswerten, indem die durchschnittlichen Höhen der beiden Bereiche (FTO-Plättchen und ZnO-EosinY-Schicht) verglichen werden. Dazu verwendet man die Funktion **Profile** und zieht mit dem Befehl **Set 2 pt** eine Linie quer über die Grenzfläche. In dem so erzeugten Höhenplot lässt sich der zu untersuchende Bereich durch einfaches Klicken in dem Plot verändern. In untenstehender Tabelle wird die Durchschnittshöhe des Bereichs (height average: Hght. ave.) angegeben. Durch die Auswahl von **Seg. 2** kann ein zweiter Bereich erstellt werden, dessen durchschnittliche Höhe ebenfalls ausgegeben wird. Ein Vergleich dieser beiden Höhen liefert dann die Schichtdicke.

3.8 Desorption des Eosin Y

Zunächst halbiert man das Substrat mit einem Glasschneider, wobei der Schnitt auf der Rückseite des Substrats durchzuführen ist (nicht durch den soeben abgeschiedenen Film schneiden!). Danach halbiert man nochmals *eine* Hälfte und gibt dann insgesamt $\frac{3}{4}$ der Probe in eine Plastikflasche mit 100 ml wässriger Kaliumhydroxid-Lösung (der pH-Wert muss auf 10,5 eingestellt werden) um das Eosin Y aus dem Film herauszulösen. Das verbliebene Viertel wird in einer Plastikschaale verpackt und beide Behälter werden beschriftet. Die Desorption benötigt ein bis zwei Tage, so dass die folgenden Schritte des Versuchs an einem anderen Tag fortgesetzt werden müssen.

3.9 Adsorption des N3

Als erstes nimmt man die Substrate aus der nun rot eingefärbten Lösung, spült sie mit destilliertem Wasser und trocknet sie dann mit Stickstoff. Danach legt man die Hälfte des Substrats (mit der ZnO-Schicht nach oben) in den auf ca. 140°C vorgeheizten Ofen, um das gesamte Wasser aus der Schicht zu entfernen.

[An dieser Stelle kann nun das Photoelektrochemische Experiment vorbereitet werden.]

Als nächstes werden Licht, Abzug sowie Kühlwasser Zu- und Rücklauf eingeschaltet um dann ein Wasserbad zu erhitzen. Nach einer Stunde Wartezeit ist eine Temperatur von etwas über 80°C erreicht (hin und wieder warmes Wasser zugeben) und es kann nun der Glaskolben mit 20 ml der N3-Lösung (50 µM in Ethanol) in das Wasserbad eingetaucht werden, um die Lösung zu erhitzen. Nach ein paar Minuten Wartezeit hat auch die N3-Lösung die erforderliche Temperatur erreicht und es kann nun das Substrat aus dem Ofen genommen und sogleich in die N3-Lösung gegeben werden (wieder mit der ZnO-Schicht nach oben). Der Glasstopfen, der die Öffnung für das Einführen des Substrats verschließt, darf nur leicht aufgesetzt werden, da er sich sonst nicht mehr öffnen lässt. Es muss hier auf Schmierfett verzichtet werden, da dies durch die Ethanol-Dämpfe gelöst und dann in die N3-Lösung gelangen würde.

Nach wiederum einer Stunde Wartezeit kann das Substrat aus der N3-Lösung genommen, mit Ethanol abgespült und dann getrocknet werden. Danach werden Kühlwasser, Heizung sowie Abzug wieder ausgeschaltet und der Glaskolben mit der N3-Lösung mit einem Stopfen abgedeckt, um ein weiteres Verdunsten der Lösung einzuschränken.

3.10 Aufnahme der Absorptionsspektren

Im Folgenden sollen nun die Absorptionsspektren der drei Substrate (Zinkoxid-Eosin-Schicht, Zinkoxid-Schicht und Zinkoxid-N3-Schicht) aufgenommen werden.

Wichtig: Während der gesamten Messungen sollte darauf geachtet werden, dass die optischen Kabel auf keinen Fall geknickt werden. Man sollte es außerdem vermeiden, unnötig an den Kabeln zu wackeln, da dies zu einer Verfälschung des Messergebnisses führen kann.

Dazu muss man zunächst das Programm „MultiSpec Pro“ starten, eine FTO-Probe einbauen und eine Referenzmessung durchführen.

Als erstes misst man den Dunkelstrom: Man schaltet also den Shutter der Lampe auf „closed“ damit kein Licht geliefert wird und startet mit dem Button „Dark“ die Messung. Danach stellt man den Shutter auf „open“ und startet mit dem Button „Ref“ die Referenzmessung. Man erhält nun links oben die Angabe, wie viel Prozent des vom eingebauten Analog-Digital-Wandlers nutzbaren Spannungsbereichs verwendet werden. Dieser Wert sollte möglichst nahe an 100% liegen. Ist dies nicht der Fall kann man über „Setup“ -> „Measurement Setup“ die Integrationszeit variieren um bessere Ergebnisse zu erreichen. Allerdings muss man danach wieder von vorne mit der Messung des Dunkelstroms beginnen.

Hat man nun einen Wert erreicht, der auf jeden Fall über 90% liegt, so startet man mit dem Button „Sample“ die Messung. Über die Schaltfläche „Display“ kann man sich nun die Messergebnisse (Dunkelstrom, Referenzspektrum, Absorptionsspektrum,...) anschauen. Speichern Sie das Absorptionsspektrum über den Button „Save to ASCII“. Achten Sie dabei auf den Kanal, der abgespeichert wird. Dieser muss auf „Absorption“ stehen.

Danach kann man nun die Probe wechseln und mit „Sample Measurement“ weitere Messkurven aufnehmen. Nach Beendigung der Messungen muss zuerst das Messgerät ausgeschaltet und erst danach das Programm beendet werden.

3.11 Messung von Photoströmen

Die photoelektrochemischen Untersuchungen werden mit einer Drei-Elektroden-Versuchsanordnung in einer Faraday-Box durchgeführt. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 17 gezeigt.

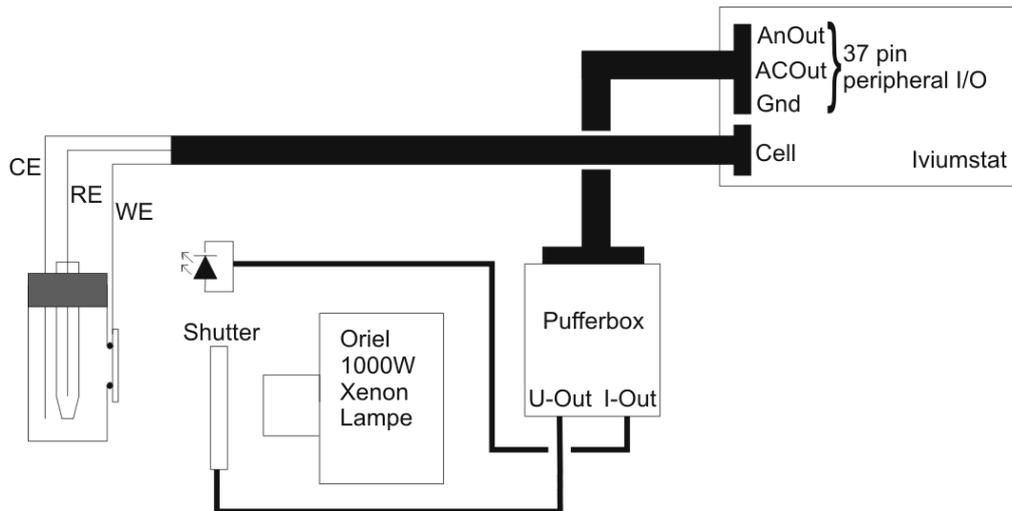


Abb. 17: Aufbau für die Messungen von Photoströmen [5]

Zunächst muss der reabsorbierte Film elektrisch kontaktiert werden. Dazu wird ein Kabel an beiden Enden abisoliert. An einer Seite wird Silberleitlack aufgebracht. Dann wird dieser Kontakt auf die freie FTO Fläche gedrückt und angetrocknet. Mittels eines Zweikomponentenklebers wird das Kabel an die Elektrode geklebt und dann für 15 Minuten bei 75°C im Ofen getrocknet. Danach folgt der Zellaufbau: Der abgeschiedene Film fungiert als Arbeitselektrode, als Gegenelektrode wird ein Platin-Draht verwendet und als Bezugselektrode dient eine Ag/AgNO₃ – Elektrode mit Acetonitril als internem Lösungsmittel. Die Elektrolytlösung besteht aus einem Gemisch von Acetonitril und Ethylencarbonat (1:4 Volumenanteile), in das 0,5 M TBAI (Tetrabutylammonium-iodid) und 0,05 M Iod gelöst sind. Die Zelle besitzt ein Loch, vor das die Arbeitselektrode angebracht werden muss, und zwar mit der solaraktiven Schicht nach innen. Dazu wird die Elektrode mit zwei Gummibändern an der Zelle fixiert, so dass der Elektrolyt nicht auslaufen kann. Diese Zelle wird in das Licht der Xenon - Hochdruckbogenlampe gestellt. Die Lampe ist mit einem Wasserfilter versehen, der das IR-Licht aus dem Lichtstrahl filtert. Damit wird eine Erwärmung des Elektrolyten vermieden. Zwischen Lichtquelle und Elektrode ist des Weiteren ein optischer Verschluss angebracht, der über eine Steuerbox (Pufferbox) zu Öffnen und Schließen ist, der aber auch vom Potentiostaten angesteuert werden kann (REM).

Zur Messung des Photostromtransienten wird ein 532 nm Filter in den Strahlengang gebracht. Durch Variation des Abstandes der Elektrode zur Lampe sowie durch die Verwendung von Graufiltern wird die Photonenstromdichte auf 10¹⁶ cm⁻²s⁻¹ eingestellt. Hierzu wird ein Powermeter verwendet, dessen Öffnung einen Durchmesser von 3 mm besitzt und die eingestrahelte Leistung in mW misst.

Die Anschlüsse an der Faraday-Box werden mit denen am Potentiostaten verbunden. In der Faraday-Box werden Arbeits-, Gegen- und Bezugselektrode angeklemt. Das Programm IviumSoft wird geöffnet und die Messmethode „Stromtransient“ geladen.

Zur Messung der U/I-Kennlinie der DSSC wird die Methode UI_Kennlinie geladen. Der 532 nm Filter wird entfernt, so dass durch den verwendeten Wasser- und UV-Filter das Spektrum der Xenon Lampe in etwa dem Sonnenspektrum entspricht. Die Lichtintensität wird auf 100 mW cm^{-2} eingestellt und die Elektroden werden angeschlossen.

Mittels der Software IviumSoft wird nun zunächst ohne Beleuchtung im Modus Linear Sweep in 5 mV Schritten bei einer Scanrate von 0,05 V/s der Dunkelstrom gemessen. Dies sollte über einen Spannungsbereich geschehen, der Ruhepotential und Ruhepotential+Photospannung jeweils um 50 mV überragt. Diese beiden Werte sind in den jeweiligen Beleuchtungszuständen am Potentiostaten abzulesen.

Das gleiche geschieht unter Beleuchtung.

4 Auswertung

- Berechnen Sie die Elektroneneffizienz während der elektrochemischen Abscheidung, also welcher Anteil von Elektronen ist für die Abscheidung von ZnO verantwortlich? Ermitteln Sie den Wert mit Hilfe der übertragenen Ladungsmenge, der Filmdicke und der Dichte von ZnO ($5,61 \text{ g/cm}^3$), wenn Sie davon ausgehen, dass das Material eine Porosität von 55 % besitzt (d.h. 55 % des Volumens ist Porenvolumen). Welche Konkurrenzreaktionen könnten eine Rolle spielen?
- Vergleichen Sie die Farbstoffgehalte der Filme nach der Abscheidung, nach der Desorption mit KOH und nach der Readsorption des N3. Ausgehend von der Annahme, dass Eosin und N3 im Feststoff etwa den gleichen Extinktionskoeffizienten haben, in welchem Verhältnis sind die Farbstoffmengen während der drei Stadien?
- Photostromtransient: Lesen Sie aus dem Transienten den Gleichgewichtsphotostrom ab und berechnen Sie unter Verwendung der Elektrodenfläche die Photostromdichte in mA cm^{-2} . Hieraus berechnen Sie nun wiederum die Anzahl der pro einfallendem Photon erzeugten Elektronen (Incident Photon to Electron Conversion Efficiency - IPCE).
- U/I-Kennlinie: Die gespeicherten (und auch während des Versuchs abgelesenen) Spannungen beziehen sich auf die Ag/AgNO₃-Referenz. Bearbeiten Sie den Datensatz also zunächst so, dass die Ruhespannung der Arbeitselektrode als 0 definiert ist. Definieren Sie weiterhin Photospannungen als positiv (Vorzeichenwechsel). Tragen Sie nun in einem Diagramm den Dunkelstrom und den Gesamtstrom unter Beleuchtung gegen die Spannung auf und lesen Sie Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung ab. Tragen Sie weiterhin das Produkt aus Strom im beleuchteten Zustand und Spannung (also die Leistung) gegen die Spannung oder den Strom auf und suchen Sie das Maximum (Maximum Power Point). Berechnen Sie aus U_{MPP} und I_{MPP} sowie U_{OC} und I_{SC} den Füllfaktor. Zum Schluss berechnen Sie noch den Wirkungsgrad der von Ihnen präparierten Solarzelle.

Literatur

- ¹ R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim (2001)
- ² D. Wöhrlé, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie*, Wiley-VCH, Weinheim (1998)
- ³ A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 269 (2000)
- ⁴ C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim (1998)
- ⁵ Andreas Hastall, Diplomarbeit, Universität Gießen, 2008