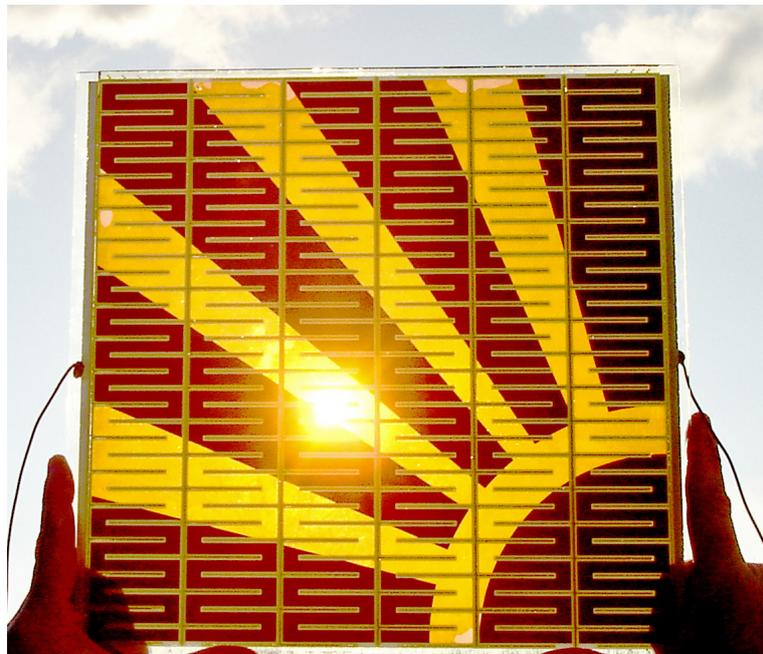




Olexiy Fedorets
Leibniz Gymnasium Gelsenkirchen-Buer
Schuljahr 2015, Jahrgang 12/Q2

Herstellung und Optimierung von farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen



Fach :

Projektkurs Chemie

Fachlehrer :

Norbert Mügge

Abgabedatum :

18.03.2015

Datum / Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Das Energieproblem und die Lösung durch Sonnenenergie	1
2	Einführung in die Photovoltaik	2
2.1	Konventionelle Halbleitersolarzellen auf Silicium-Basis	2
2.1.1	Funktion von Halbleitersolarzellen ¹	2
2.2	Organische Solarzellen	4
3	Leitfragen der Projektarbeit	5
4	Die Grätzel-Zelle	6
4.1	Aufbau	6
4.2	Funktion	7
4.3	Herstellung	8
4.3.1	Titandioxid-Schicht	8
4.3.2	Farbstofflösung	9
4.3.3	Gegenelektrode	10
4.3.4	Zusammenbau	11
4.4	Messungen	11
5	Alternativen des Herstellungsprozesses von farbstoffsensibilisierten Solarzellen	13
5.1	Alternativen für die TCO-Schicht	13
5.2	Auftragung der Titandioxid-Schicht	13
5.3	Mögliche Farbstoffe als Sensibilisatoren	14
6	Bestimmung des Wirkungsgrades	16
7	Fazit	17
8	Anhang	18
9	Quellen- und Literaturverzeichnis	19
10	Erklärung	22

1 Einleitung

1.1 Das Energieproblem und die Lösung durch Sonnenenergie

Energie ist ein Thema, das besonders im 21. Jahrhundert die Industrie, Forschung und Politik beschäftigt. Die Hauptenergiequellen Erdöl und Erdgas werden in absehbarer Zeit aufgebraucht sein, wodurch ihre Preise immer weiter steigen. Das durch deren Verbrennung entstehende CO_2 trägt in nicht unerheblichem Maße zum Klimawandel bei. Dadurch gewinnt eine nachhaltige, emissionsarme und umweltfreundliche Energiewirtschaft immer mehr an Bedeutung. Auch Kernenergie ist aufgrund von Gefahren für Umwelt und Sicherheit auf lange Sicht keine Alternative für fossile Brennstoffe. Daher konzentriert sich ein großer Teil der Forschung auf die erneuerbaren Energien Windenergie, Wasserkraft, Erdwärme und Sonnenenergie, wobei Letzteres die wohl erfolgversprechendsten Aussichten bietet.

Wenn man bedenkt, dass die Sonne mit einer mittleren Intensität von 1353 W/m^2 (die sog. Solarkonstante²) auf die Erde strahlt und sich dadurch eine jährliche Energiemenge von $1,5 \times 10^{18} \text{ kWh}$ ergibt¹, wird klar, dass die Nutzung dieser Energiequelle essentiell für die globale Energieversorgung ist. So liefert uns die Sonne innerhalb eines Monats theoretisch genug Energie, um den jährlichen Weltenergiebedarf ($1,4 \times 10^{14} \text{ kWh}$ im Jahr 2010³) zu decken. Der weltweite Bedarf an elektrischer Energie (17% des Gesamtbedarfs) wäre dabei schon nach 5 Tagen gedeckt. Die Vorteile der Nutzung von Sonnenenergie liegen darin, dass diese Energiequelle nach menschlichem Ermessen unbegrenzt verfügbar ist und auch, dass der Betrieb von Solaranlagen vollständig emissionsfrei ist. Allerdings ist auch zu bedenken, dass diese stark wetterabhängig sind und die ökologische Bilanz ihrer Herstellung nicht unbedingt positiv ist. Laut einer Studie des ECN produziert eine Solaranlage erst nach bis zu 3 Jahren die Energie, die für ihre Herstellung benötigt wurde⁴. Dennoch bietet Sonnenenergie eine vielversprechende Alternative zur Kernkraft und fossilen Brennstoffen.

²Institut für Wärmetechnik TU Graz: Grundlagen der Sonnenenergieeinstrahlung; http://lamp.tu-graz.ac.at/~iwt/downloads/skripten/Teil2_Grundlagen.pdf

³Wikipedia: Weltenergiebedarf; <http://de.wikipedia.org/wiki/Weltenergiebedarf>

⁴Energy Research Centre of the Netherlands; Environmental impacts of PV electricity generation - a critical comparison of energy supply options; <https://www.ecn.nl/publicaties/ECN-RX--06-016>

2 Einführung in die Photovoltaik

Unter dem Prinzip der photovoltaischen Stromerzeugung versteht man das direkte Erzeugen von elektrischem Strom aus (Sonnen-)Licht. Als Anfang der Photovoltaik wird die Entdeckung des Becquerel-Effekts 1839 angesehen. Dabei stellte Alexandre Becquerel fest, dass man beim Eintauchen zweier Metallplatten in Elektrolytlösung und anschließender Bestrahlung einer der Platten mit Licht eine Spannung zwischen den Platten messen kann. Dies wurde dann von vielen Wissenschaftlern untersucht, und schließlich erhielt Albert Einstein 1921 den Nobelpreis für die Erklärung dieses sog. lichtelektrischen Effekts, heute bekannt als der Photoeffekt⁵.

2.1 Konventionelle Halbleitersolarzellen auf Silicium-Basis

Zur Zeit wird der Markt von Solarzellen dominiert, die auf Basis von Halbleitern, also Stoffen die nur unter bestimmten Bedingungen elektrischen Strom leiten, hergestellt werden. Dabei bietet sich besonders Silicium an, da dieser auf der Erde in nahezu unbegrenzter Menge zur Verfügung steht. Es werden aber unter anderem auch Cadmiumtellurid oder Galliumarsenid verwendet, im Folgenden wird aber nur auf Silicium eingegangen.

Bei Silicium unterscheidet man zwischen monokristallinem, polykristallinem und amorphem Silicium, wobei Letzteres bei Dünnschicht-Solarzellen in etwa Taschenrechnern Anwendung findet. Die verschiedenen Typen unterscheiden sich dabei in Herstellungsverfahren und -komplexität, Kosten, Temperaturbeständigkeit und Lebensdauer.

Das wohl wichtigste Kriterium einer Solarzelle ist aber der Wirkungsgrad, der angibt, welcher Anteil der Lichtenergie (elektromagnetischer Energie) in elektrische Energie umgewandelt wird. So beträgt der Wirkungsgrad der heute angewendeten Solarzellen im Schnitt etwa 20%⁶, mittlerweile wurden vom Fraunhofer ISE sogar 46% erreicht⁷.

2.1.1 Funktion von Halbleitersolarzellen⁸

Durch zugeführte Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung wird im Halbleiter die Bewegung von Ladungsträgern angeregt, man spricht dabei auch vom inneren photoelektrischen Effekt.

⁵Wikipedia: Geschichte der Photovoltaik; https://de.wikipedia.org/wiki/Geschichte_der_Photovoltaik

⁶Solarserver; <http://www.solarserver.de/news/news-8597.html>

⁷Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme; <http://www.ise.fraunhofer.de/de/presse-und-medien/presseinformationen/presseinformationen-2014/solarzelle-mit-46-prozent-wirkungsgrad-neuer-weltrekord>

⁸Leifi-Physik: Funktion einer Silizium-Solarzelle; <http://www.leifiphysik.de/themenbereiche/halbleiterdiode/ausblick#lightbox=/themenbereiche/halbleiterdiode/lb/funktion-einer-silizium-solarzelle-funktion-einer-silizium>

Die Zelle besteht aus einer n- und einer p-dotierten Siliciumschicht. Als Dotierung bezeichnet man dabei die gezielte Einbringung von Fremdatomen in das Silicium, um die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern.⁹

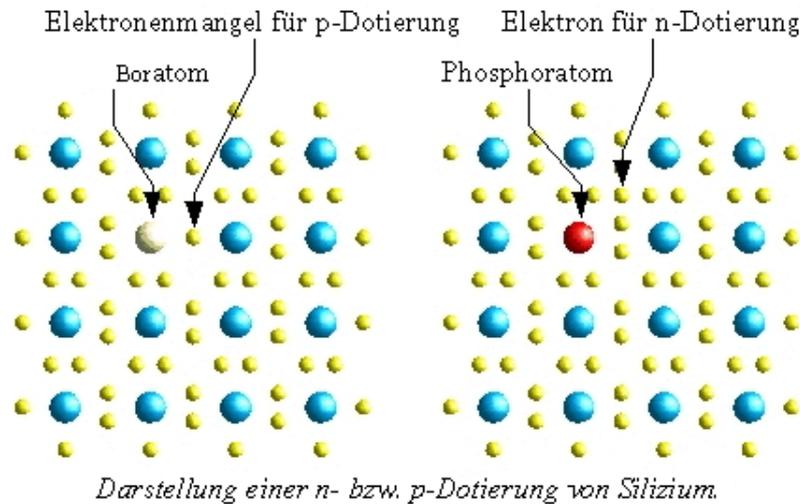


Abbildung 1: p- und n-Dotierung¹⁰

Bei der n-dotierten Schicht werden z.B. Phosphoratomen in das Siliciumgitter eingebracht. Diese sind von ihrer Größe her ähnlich genug, um den Platz eines Si-Atoms einzunehmen, aber besitzen dabei 5 Außenelektronen. Dadurch erhält die Schicht mehr frei bewegliche Elektronen.

Bei einer p-dotierten Schicht wird ein Atom mit nur 3 Außenelektronen eingebracht, z.B. Bor. Das dabei entstehende Loch wird als Defektelektron bezeichnet, welches als frei beweglicher positiver Ladungsträger agiert.

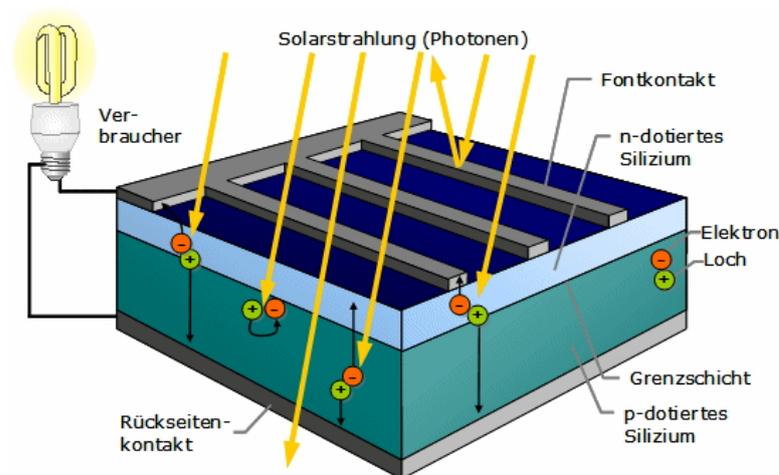


Abbildung 2: Schema einer Solarzelle und ihrer Funktion¹¹

⁹Elektronik-Kompendium - Dotieren; <http://www.elektronik-kompendium.de/sites/grd/1007251.htm>

¹⁰Entnommen aus: Physikalische Grundlagen der neuen Solarzellengenerationen;
<https://philosophenstuebchen.wordpress.com/2011/03/20/nanosolar-physikalische-grundlagen/>

An der Grenze dieser beiden Schichten diffundieren die Ladungsträger und es entsteht eine Schicht mit im Vergleich zum restlichen Material geringerer Ladungsträgerdichte, die Raumladungszone. Tritt nun ein Photon in diese Zone ein, löst es ein Elektron aus einem Atom und erzeugt damit auch positives Ion. Beide Ladungsträger fließen dann zu den entsprechenden Polen der Solarzelle.

2.2 Organische Solarzellen

Neben den Halbleitersolarzellen gibt es auch sogenannte organische Solarzellen, mit denen sich zur Zeit ein großer Teil der Forschung auf dem Gebiet der Photovoltaik beschäftigt. Diese werden dadurch ausgezeichnet, dass organische, also auf Kohlenstoff basierende Verbindungen zum Einsatz kommen. Ihre Funktionsweise ist eine völlig andere als die von Si-Solarzellen, dabei entfernt an die Prinzipien der Photosynthese der Pflanzen angelehnt.

Die Absorption des Lichts erfolgt hier durch eine Kombination eines Halbleiters mit einem Sensibilisator. Als Halbleiter wird Zinkoxid ZnO oder Titandioxid TiO_2 eingesetzt, dessen Bandlücke (Abstand zwischen Valenzband und Leitungsband) in der Anatas-Modifikation $3,23eV$ beträgt¹², und damit im breiteren Bereich der Halbleiterbandlücken liegt. Titandioxid ist ökologisch völlig unbedenklich und wird bereits vermehrt in Sonnencremes, Zahnpasta oder als weißer Farbstoff in Wandfarbe eingesetzt.

Als Sensibilisator werden organische Farbstoffe eingesetzt, die sich an die Oberfläche der Titandioxid-Schicht anlagern und für die Absorption von Licht verantwortlich ist. Dabei haben sich *cis* - $Ru(2,2' - bipyridyl - 4,4' - dicarboxylat)(SCN)_2$ - Komplexe als besonders effektiv erwiesen, womit Wirkungsgrade von bis zu 11% erreicht werden können¹⁵.

Die Vorteile solcher Solarzellen liegen in der geringen Umweltbelastung, niedrigen Herstellungskosten, potenziell einfacher Handhabung (als flexible Folien) und vielseitigen Einsatzmöglichkeiten (da farbig und transparent zum Beispiel in der

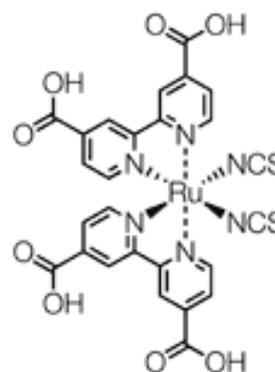


Abbildung 3: Schema des Grundmoleküls für *cis* - $Ru(2,2' - bipyridyl - 4,4' - dicarboxylat)(SCN)_2$ - Komplexe¹⁴

¹¹Entnommen aus: Volker Quaschnig - Erneuerbare Energien und Klimaschutz; <http://volker-quaschnig.de/artikel/pv-grundlagen/index.php>

¹²Wikipedia: Titanoxid; [https://de.wikipedia.org/wiki/Titan\(IV\)-oxid](https://de.wikipedia.org/wiki/Titan(IV)-oxid)

¹⁴Entnommen aus: Solaronix; <http://shop.solaronix.com/sensitizing-dyes/ruthenizer-535.html>

¹⁵Michael Grätzel; Die Aktuelle Wochenschau der GDCh, Woche 37 (2006); <http://archiv.aktuelle-wochenschau.de/2006/woche37b/woche37b.html>

Architektur). Obwohl die Wirkungsgrade organischer Solarzellen momentan noch weit unter denen von Si-Solarzellen liegen, weisen diese doch eine höhere Effektivität bei diffusem und schwachem Licht auf. Neben dem geringen Wirkungsgrad ist die mangelhafte Langzeitstabilität der chemischen Verbindungen, und somit die geringe Lebensdauer der gesamten Solarzellen ein Nachteil.

3 Leitfragen der Projektarbeit

- Wie lässt sich eine Grätzel-Zelle herstellen ?
- Von welchen Faktoren hängt der Wirkungsgrad der Solarzelle ab, welche optimalen Eigenschaften sollten die Komponenten also haben ?
- Welche Farbstoffe lassen sich zur Sensibilisierung verwenden ?
- Wie kann man den Wirkungsgrad der Zelle bestimmen ?
- Hat die organische Solarzelle in der Zukunft Chancen, sich auf dem Markt gegen Silicium-Solarzellen durchzusetzen ?

4 Die Grätzel-Zelle

Die Grätzel-Zelle ist eine elektrochemische Farbstoff-Solarzelle, die von Michael Grätzel Anfang der 1990er Jahre erfunden und patentiert wurde¹⁶. Sie zeichnet sich durch die Möglichkeit einer sehr einfachen Herstellung aus, für die professionelle Laborausstattung nicht unbedingt notwendig ist.

4.1 Aufbau

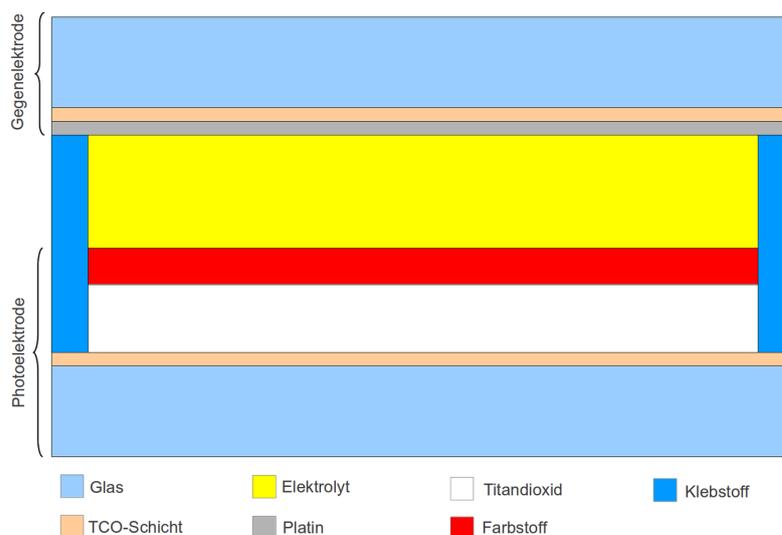


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Grätzel-Zelle¹⁷

Die Grätzel-Zelle besteht aus einer Photo- und einer Gegenelektrode, die wiederum aus mehreren übereinander liegenden Schichten aufgebaut sind. Die Elektroden bestehen aus Glas, welches mit einer TCO-Schicht¹⁸ überzogen ist, wobei Indiumzinnoxid ($90\%In_2O_3$, $10\%SnO_2$) oder Fluor-dotiertes Zinnoxid ($SnO_2:F$) am gebräuchlichsten sind¹⁹. Diese ist lichtdurchlässig und ermöglicht den Ladungstransport.

Die Photoelektrode besteht aus einer nanokristallinen TiO_2 -Schicht die mit einem Farbstoff, etwa einem Anthocyan oder dem bereits erwähnten Rhutenium-Farbstoff, sensibilisiert wurde. Diese ist für die Lichtabsorption verantwortlich.

Die Gegenelektrode besteht meist aus einer transparenten Platin-Schicht, es kann aber auch Kohlenstoff verwendet werden. Diese dient als Katalysator und schließt den Stromkreis, indem sie die Elektronen weiter zum Elektrolyten, der flüssigen Iod-Kaliumiodid

¹⁶Wikipedia: Grätzel-Zelle; <https://de.wikipedia.org/wiki/Graetzel-Zelle>

¹⁷Entnommen aus: Detektor - Die Grätzelzelle - eine Solarzelle für die Zukunft?; <http://www.weltderphysik.de/detektor/physik-pur/die-graetzelzelle-eine-solarzelle-fuer-die-zukunft/>

¹⁸transparent conductive oxide - transparentes, leitfähiges Oxid

¹⁹Wikipedia - Indiumzinnoxid; <https://de.wikipedia.org/wiki/Indiumzinnoxid>

Lösung zwischen den Elektroden, leitet.

4.2 Funktion

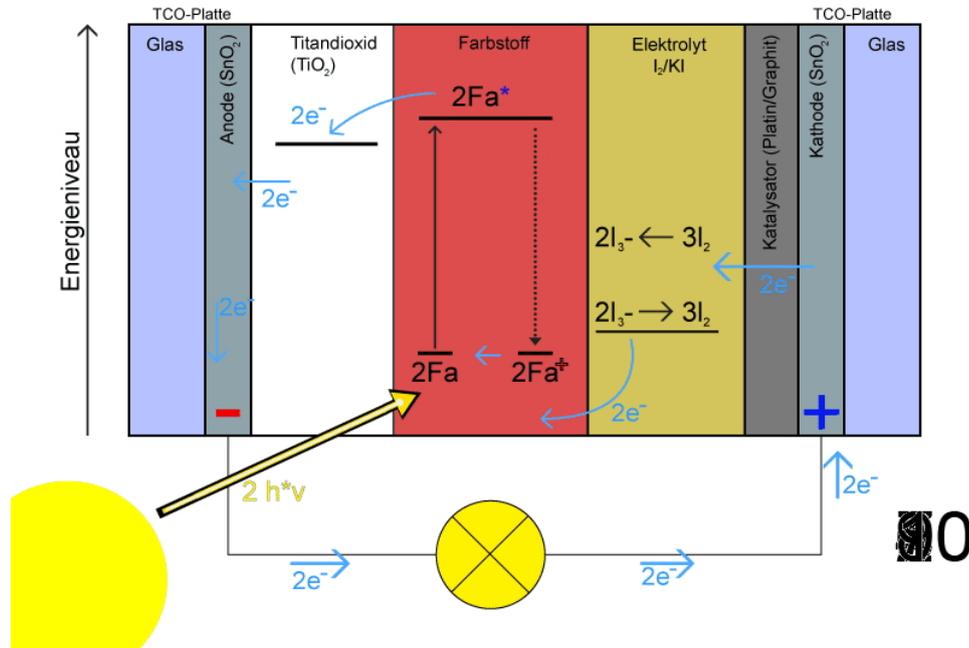
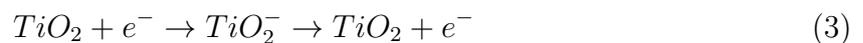


Abbildung 5: Die Funktionsweise einer Grätzel-Zelle²⁰

Wenn Licht auf die Zelle trifft, erhalten die Elektronen des Farbstoffes (nachfolgend F_s genannt) die Energie der Photonen $E = h \cdot f$, wodurch sie angeregt und in ein höheres Energieniveau gebracht werden.



Es ist wichtig, dass sich dieses Energieniveau oberhalb des Leitungsbandes von Titandioxid befindet. Ist das der Fall, können die Elektronen auf dieses "herabfallen", wodurch der Farbstoff oxidiert wird und sich wieder auf dem energetischen Grundzustand befindet. Die TiO_2 -Moleküle leiten diese Elektronen über die TCO-Schicht weiter zum Verbraucher.



²⁰Entnommen aus: Jonas Gabriel - "Funktionsweise Grätzelzelle"; lizenziert unter CC BY-SA 3.0 via Wikimedia Commons; https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Funktionsweise_Graetzelzelle.gif#/media/File:Funktionsweise_Graetzelzelle.gif;

Der Grundzustand des Farbstoffs muss energetisch unter dem Redoxniveau des Elektrolyten liegen, um eine Reduktion zu gewährleisten. Dabei entsteht zunächst Triiodid aus 3 Iod-Anionen (im Prinzip 2 Ionen aus atomarem Iod und eins aus Kaliumiodid) der Elektrolytlösung, wodurch die zur Reduktion des Farbstoffes nötigen Elektronen geliefert werden.



Durch die Kathode werden die Elektronen wieder in das System zurückgeführt, was zur Reduktion des Triiodid-Anions führt.



Nun ist ein Zyklus vollständig durchlaufen worden und das System befindet sich wieder in der Ausgangslage²¹.

4.3 Herstellung

4.3.1 Titandioxid-Schicht

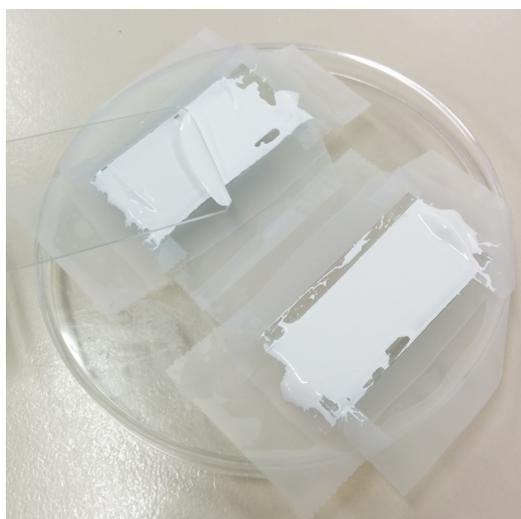


Abbildung 6: Auftragung der TiO_2 -Schicht

Zur Herstellung der Titandioxid-Lösung²² wurde immer 99%-iges TiO_2 Pulver in der anatas-Modifikation verwendet. Dieses wurde mit 10%-iger Schwefelsäure H_2SO_4 oder mit Salpetersäure HNO_3 (pH=3-4) verrührt. Optimal ist dabei eine leicht dickflüssige,

²¹Walter Wagner - Herstellung einer organischen Solarzelle ; http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/cnat/kunststoffe/solarzelle_e.l.htm

²²Roger Deuber - TiO_2 Solarzelle; http://www.swisseduc.ch/chemie/licht_materie/05_titandioxid_solarzelle/docs/titandioxid_solarzelle_lehrerunterlagen_loesungen.pdf

klumpenfreie und homogene Paste. Als Richtwert können etwa 2g Pulver und 5ml Säure genommen werden, die Lösung muss dennoch stets angepasst werden.

Als Auftragsverfahren wird das sog. Doctor Blading verwendet. Dabei wird ein fertiges, TCO-beschichtetes Glassubstrat an den Rändern mit dünnem Klebefilm bedeckt, sodass eine Maske entsteht. Die Paste kann dann in geringen Mengen mit Hilfe eines Glasstabs oder Spatels möglichst gleichmäßig aufgetragen werden. Es entsteht eine Schicht in etwa der Dicke des Klebefilms ($50 - 100\mu\text{m}$).

Nach dem Trocknen muss die Schicht bei 450°C etwa 20 Minuten lang gesintert werden. Optimal wäre die Verwendung eines Ofens oder einer Heizplatte, es kann aber auch über einem Gasbrenner auf einer Ceran-Platte gesintert werden. Dabei ist auf das langsame Aufheizen und Abkühlen der Substrate zu achten, da Glas ansonsten brechen kann. Die Qualität dieses Prozesses ist maßgeblich für die Haftung der Schicht am Glas.

4.3.2 Farbstofflösung



Abbildung 7: Hibiskus-Farbstofflösung

Um die TiO_2 -Schicht mit einem Anthocyan-Farbstoff zu sensibilisieren, werden getrocknete Hibiskusblüten in heißem Wasser entfärbt. Danach wird das Substrat für einige Minuten in die Farbstofflösung gelegt.



Abbildung 8: Herstellung einer Chlorophyll-Lösung



Abbildung 9: Filtration der Chlorophyll-Lösung

Zur Herstellung einer Chlorophyll-Lösung werden grüne Blätter oder Feldgras²³ zusammen mit Quarzsand gemörstert, um die Pflanzenzellen zu zerstören. Durch schrittweise Zugabe eines Lösungsmittels - Methanol oder Aceton - erhält man eine trübe dunkelgrüne Lösung. Diese wird durch einen Papierfilter filtriert²⁴. In dieser Lösung können die Substrate dann gefärbt werden.

4.3.3 Gegenelektrode

Um die Gegenelektrode mit Kohlenstoff zu beschichten wird diese mit einem weichen Bleistift bemalt. Alternativ kann sie auch für einige Sekunden in eine Kerzenflamme gehalten werden, um eine Rußschicht zu erhalten.

²³Brennnesseln oder Spinat eignen sich durch einen hohen Chlorophyllgehalt besonders gut: https://de.wikipedia.org/wiki/Chlorophylle#Vorkommen_in_Lebensmitteln

²⁴Um nur einen bestimmten Stoff zu erhalten könnte die Lösung noch weiter chromatographisch aufgetrennt werden, für diesen Zweck ist das aber in der Regel nicht notwendig.

4.3.4 Zusammenbau



Abbildung 10: Eine Auswahl an hergestellten Grätzel-Zellen

Vor dem Zusammensetzen der Zelle werden einige Tropfen Elektrolytlösung auf eine der Elektroden gegeben. Die werden dann versetzt aufeinander gepresst und durch eine Klammer festgehalten, sodass an den Seiten Kontakte für spätere Messungen frei bleiben.

4.4 Messungen

Farbstoff	Spannung [mV]		Strom [mA]
	Tageslicht	1000W-Lampe	
Hibiskus	100-150	400-450	0,01
Johannisbeere	100-150	400	0,01
Chlorophyll	200-250	-	0,01-0,015
Rhodamin B	-	bis zu 500 ²⁵	0,2
Reihenschaltung (2x)	250-300	900-1000	-
Reihenschaltung (3x)	550	1300-1450	-

Tabelle 1: Messungen für Grätzel-Zellen mit verschiedenen Farbstoffen

²⁵Bei Rhodamin B wurde eine Lampe verwendet, die bei dem gegebenen Abstand zur Zelle eine Lichtleistung von $20W/m^2$ erbrachte

Die Messungen zeigen, dass die Solarzelle mit allen verwendeten Farbstoffen funktionierte, sowohl bei Sonnen-, als auch bei künstlichem Licht. Die erbrachte Spannung bei Chlorophyll und Rhodamin B ist dabei höher als bei Anthocyanen. Die Ströme waren bei allen Zellen sehr klein und nur ungefähr messbar. Außerdem konnte die Spannung durch eine Reihenschaltung von Solarzellen stetig erhöht werden. Durch eine Reihenschaltung von 3 Zellen und der Bestrahlung mit einer 1000Watt-Lampe ließ sich ein einfacher Taschenrechner mit LCD-Display betreiben, dessen Knopfzelle sonst 1,5V liefert.

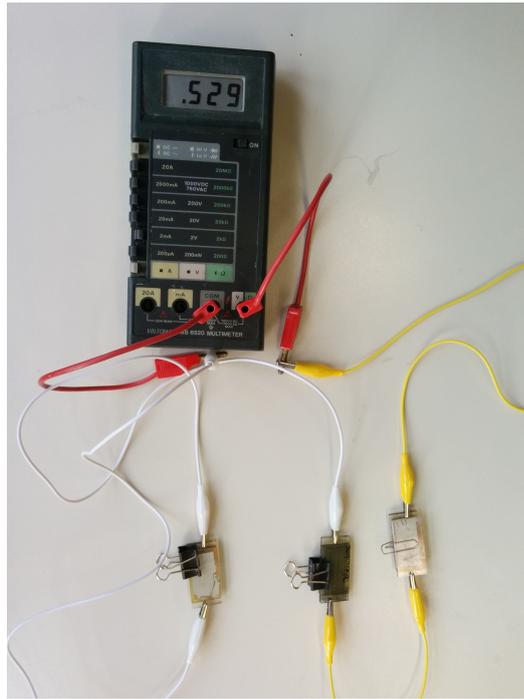


Abbildung 11: Eine Reihenschaltung aus 3 Grätzel-Zellen

5 Alternativen des Herstellungsprozesses von farbstoffsensibilisierten Solarzellen

5.1 Alternativen für die TCO-Schicht

Falls man keine fertigen, TCO-beschichteten Glasplatten zur Verfügung hat, ist es möglich als Alternative eine dünne Metallschicht auf Glas aufzubringen, die transparent und leitfähig ist. Der Widerstand sollte dabei möglichst nah an dem von TCO-Platten liegen, gemessen wurden etwa 10Ω bei einem Messspitzenabstand von 1mm (im Folgenden als Ω/mm bezeichnet). Die Lichtdurchlässigkeit muss natürlich so hoch wie möglich sein. Um diese Kriterien zu erfüllen eignet sich das Verfahren der Kathodenzerstäubung. Bei diesem sog. Sputtern werden im evakuierten Raum Atome aus einem Metall-Target durch energiereiche Edelgasionen herausgeschlagen und auf das zu beschichtende Substrat beschleunigt²⁶.

Material	Widerstand in Ω/mm	Transparenz	Haftung
Gold(18nm)	20	gut	schlecht
Titan	50-60	schlecht	gut
Chrom	100-200	schlecht	gut
Kupfer	8-12	gut	schlecht

Tabelle 2: Alternative Materialien der TCO-Schicht und ihre Eigenschaften

Beim Sputtern spielt ebenfalls die Haftung des Metalls auf dem Substrat eine große Rolle. Es müssen mehrere Schichtdicken und Materialien ausprobiert werden, um einen Kompromiss zwischen den Eigenschaften herzustellen. Als am besten geeignet hat sich dabei Kupfer erwiesen.

5.2 Auftragung der Titandioxid-Schicht

Die Titandioxid-Schicht wird in der industriellen Herstellung durch Spin-Coating aufgetragen. Bei diesem Verfahren soll die Lösung durch hohe Drehgeschwindigkeiten des Substrats gleichmäßig und sehr dünn verteilt werden.

Hierbei erzeugen aber selbst kleine Partikel in der Lösung eine sehr ungleichmäßige Schicht. Abhängig von der Konsistenz verteilt sich die Lösung dabei entweder garnicht oder so, dass kaum mehr eine Schicht übrig bleibt. Auch durch die Verwendung von starker 35%iger Salpetersäure oder organischen Lösemitteln wie Isopropanol ließ sich das

²⁶Wikipedia - Sputtern; <https://de.wikipedia.org/wiki/Sputtern>

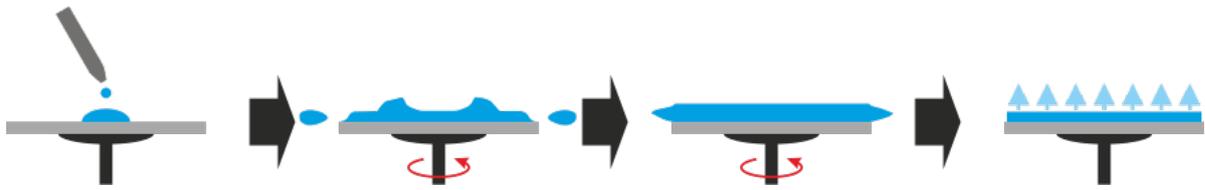
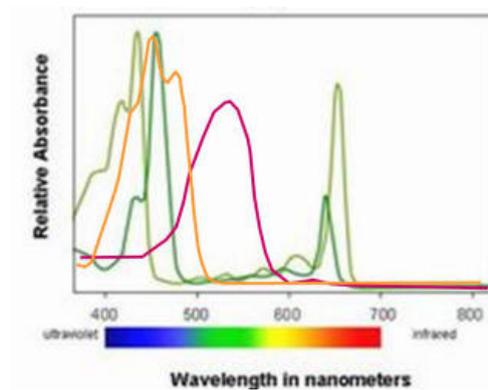


Abbildung 12: Schematische Veranschaulichung des Spin-Coating Verfahrens

Ergebnis nicht verbessern. Dies deutet darauf hin, dass für kommerzielle Spin-Coating Beschichtungen über größere Versuchsreihen hinweg spezielle TiO_2 -Pasten entwickelt werden mussten, um diese Verfahren zu ermöglichen.

5.3 Mögliche Farbstoffe als Sensibilisatoren

Den wohl wichtigsten Bestandteil einer Grätzel-Zelle stellt der Farbstoff als Sensibilisator der Halbleiter-Schicht dar, da dieser für die Lichtabsorption und somit für die Energiegewinnung verantwortlich ist. Chlorophyll hat seine Absorptionsmaxima bei $430nm$ und

Abbildung 13: Absorptionsspektren von Chlorophyll(grün) und Cyanidin(violett)²⁷

$660nm$, dazwischen befindet sich die sog. Grünlücke. In diesem Bereich befindet sich das Absorptionsspektrum von Cyanidin, des in den verwendeten Früchten vorhandenen Anthocyans, mit einem Maximum bei etwa $540nm$. Die höhere gemessene Spannung bei der Verwendung von Chlorophyll kann darauf zurückgeführt werden, dass es im violetten, energiereichen Teil des Lichts eine hohe Absorptionsrate besitzt.

²⁷Entnommen aus : Howard Thomas - The colors of senescence and ripening; <http://www.sidthomas.net/SenEssence/Evolution/pigments.htm>

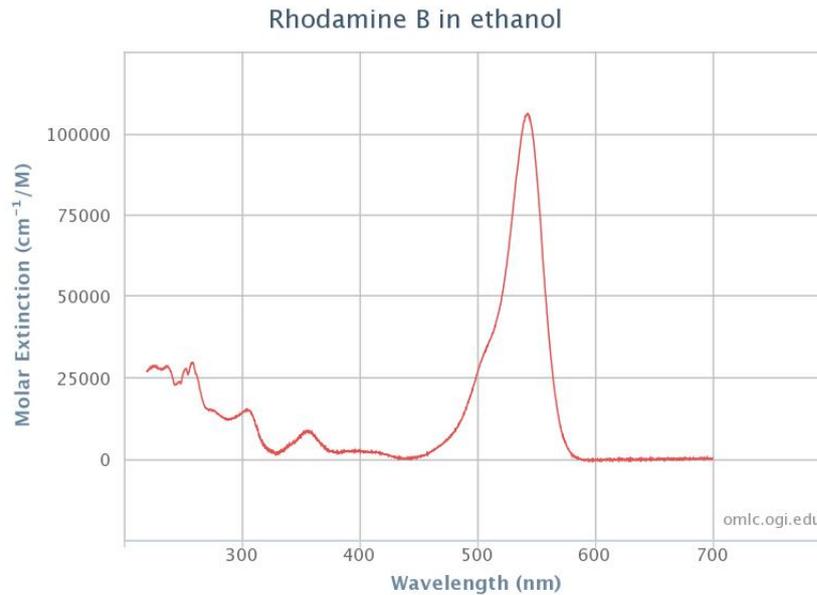


Abbildung 14: Absorptionsspektrum von Rhodamin B²⁸

Der ebenfalls als Sensibilisator verwendete Farbstoff Rhodamin B gehört einer völlig anderen Farbstoffklasse, den Rhodaminen bzw. fluoreszierenden Farbstoffen an. Entgegen der Erwartung ließ sich bei diesem Farbstoff eine noch höhere Spannung messen als bei den anderen. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass Rhodamine eine für fluoreszierende Farbstoffe typische Quantenausbeute nahe 100% besitzen, welche bei Solarzellen entscheidend ist. Das bedeutet, dass fast alle Photonen absorbiert werden, was in einer hohen Energieausbeute resultiert²⁹.

²⁸Entnommen aus : http://www.iss.com/resources/research/technical_notes/PC1_PolarizationStandards.html

²⁹Wikipedia - Rhodamine - Quantenausbeute; <https://de.wikipedia.org/wiki/Rhodamine>, <https://de.wikipedia.org/wiki/Quantenausbeute>

6 Bestimmung des Wirkungsgrades

Der Wirkungsgrad η einer Solarzelle gibt an, welchen Anteil der elektromagnetischen Energie (Energie des Lichts) diese in elektrische Energie (Strom) umwandelt. Bei bekannter ankommender Lichtleistung P_{Quelle} lässt sich durch Messung von Strom und Spannung die Leistung der Zelle $P_{Solarzelle}$ berechnen.

Beispielrechnung für die Rhodamin B Solarzelle mit einer Fläche von 2cm^2 :

$$P_{Quelle} = 20\text{W}/\text{m}^2; U = 0,2\text{V}; I = 0,01\text{mA}$$

$$P_{Solarzelle} = U \cdot I = 0,02 \cdot 0,01 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-6}[\text{W}/2\text{cm}^2] \quad (7)$$

$$P_{Quelle} = 0,002\text{W}/\text{cm}^2; P_{Solarzelle} = 10^{-6}\text{W}/\text{cm}^2$$

$$\eta = 10^{-6} : 0,002 \cdot 100 = 0,05\% \quad (8)$$

Das Problem dieser Berechnung liegt darin, dass man hier lediglich die Leerlaufspannung und den Kurzschlussstrom misst, für eine Leistungsbestimmung müsste man aber beides gleichzeitig messen und eine $I(U)$ -Kennlinie aufnehmen, um dann den Maximum-Power-Point zu bestimmen³⁰. Bei einer gleichzeitigen Messung fällt die Spannung jedoch sofort auf ein Minimum ab, sobald man beide Messgeräte anschließt. Dies bedeutet dass eine so hergestellte Zelle keine wirkliche Leistung (konstante Spannung bei gleichzeitigem Strom) erbringen kann.

³⁰Herstellung einer Farbstoffsolarzelle: http://networking.bosch-stiftung.de/content/language1/downloads/Arbeitsblatt_Herstellung_Farbstoffsolarzelle.pdf

7 Fazit



Abbildung 15: Ein Gebäude der Ecole Polytechnique Lausanne mit einer Fassade aus Grätzel-Zellen³²

Im Rahmen dieser Arbeit ließ sich feststellen, dass sich eine funktionierende Grätzel-Zelle mit relativ einfachen Mitteln auch ohne professionelle Laborausrüstung herstellen lässt. Dabei eignen sich nicht nur die üblich verwendeten Anthocyan-Farbstoffe für die Sensibilisierung, sondern auch Chlorophylle und besonders fluoreszierende Farbstoffe. Für eine quantitative Beschreibung, etwa die Bestimmung des Wirkungsgrades, eignen sich wahrscheinlich eher die professionell eingesetzten Ruthenium-Komplexe. Dafür muss jedoch mehr Zeit in die Entwicklung gesteckt werden, und die Herstellung von marktreifen Zellen erweist sich als deutlich aufwendiger, da zum Beispiel die Langzeitstabilität und der Verschluss der Zelle berücksichtigt werden müssen. Für eine optimale Grätzel-Zelle benötigt man einen Farbstoff, der ein möglichst großes solares Spektrum möglichst effektiv absorbiert und eine große Fläche der Titandioxid-Schicht (was auch durch kleinere Partikelgrößen erreicht werden kann) bei gleichzeitig ausreichender Transparenz. Auch wenn farbstoffsensibilisierte Solarzellen noch einen relativ zu Si-Zellen geringen Wirkungsgrad haben und die Lebensdauer nur einige Jahre beträgt, so haben sie doch nicht zu vernachlässigende Vorteile. Sie sind effizient und kostengünstig in der Herstellung, umweltschonend und bieten durch ihre Farbigekeit und Transparenz nahezu unbegrenzte Möglichkeiten der Integration in den Alltag (siehe Abbildung 15). Durch die Entwicklung von biegsamen und transparenten organischen Solarzellen, die im besonders effizienten Rolle-zu-Rolle Verfahren hergestellt werden und mittlerweile einen Wirkungsgrad von 7% erreichen³³ werden diese Vorteile sogar noch ausgeweitet. Dadurch kann abschließend gesagt werden, dass organische Solarzellen in naher Zukunft noch weiter verbessert und den etablierten Silicium-Zellen ernsthafte Konkurrenz darstellen werden.

³²Entnommen aus: Detail Architektur; <http://www.detail.de/architektur/themen/die-quadratur-des-kreises-weise-photovoltaikmodule-entwickelt-024046.html>

³³Heliatek: http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/heliatek-erzielt-effizienzrekord-mit-40-transparenten-organischen-solarzellen/

8 Anhang

Abbildungsverzeichnis

1	p- und n-Dotierung ³⁴	3
2	Schema einer Solarzelle und ihrer Funktion ³⁵	3
3	Schema des Grundmoleküls für <i>cis-Ru(2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylat)(SCN)₂</i> - Komplexe ³⁶	4
4	Schematische Darstellung einer Grätzel-Zelle ³⁷	6
5	Die Funktionsweise einer Grätzel-Zelle ³⁸	7
6	Auftragung der <i>TiO₂</i> -Schicht	8
7	Hibiskus-Farbstofflösung	9
8	Herstellung einer Chlorophyll-Lösung	10
9	Filtration der Chlorophyll-Lösung	10
10	Eine Auswahl an hergestellten Grätzel-Zellen	11
11	Eine Reihenschaltung aus 3 Grätzel-Zellen	12
12	Schematische Veranschaulichung des Spin-Coating Verfahrens	14
13	Absorptionsspektren von Chlorophyll(grün) und Cyanidin(violett) ³⁹	14
14	Absorptionsspektrum von Rhodamin B ⁴⁰	15
15	Ein Gebäude der Ecole Polytechnique Lausanne mit einer Fassade aus Grätzel-Zellen ⁴¹	17

Tabellenverzeichnis

1	Messungen für Grätzel-Zellen mit verschiedenen Farbstoffen	11
2	Alternative Materialien der TCO-Schicht und ihre Eigenschaften	13

9 Quellen- und Literaturverzeichnis

- Institut für Wärmetechnik TU Graz: Grundlagen der Sonnenenergieeinstrahlung; http://lamp.tu-graz.ac.at/~iwt/downloads/skripten/Teil2_Grundlagen.pdf
- Wikipedia: Weltenergiebedarf; <http://de.wikipedia.org/wiki/Weltenergiebedarf>
- Energy Research Centre of the Netherlands; Environmental impacts of PV electricity generation - a critical comparison of energy supply options; <https://www.ecn.nl/publicaties/ECN-RX--06-016>
- Wikipedia: Geschichte der Photovoltaik; https://de.wikipedia.org/wiki/Geschichte_der_Photovoltaik
- Solarserver; <http://www.solarserver.de/news/news-8597.html>
- Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme; <http://www.ise.fraunhofer.de/de/presse-und-medien/presseinformationen/presseinformationen-2014/solarzelle-mit-46-prozent-wirkungsgrad-neuer-weltrekord>
- Leifi-Physik: Funktion einer Silizium-Solarzelle; <http://www.leifiphysik.de/themenbereiche/halbleiterdiode/ausblick#lightbox=/themenbereiche/halbleiterdiode/lb/funktion-einer-silizium-solarzelle-funktion-einer-silizium>
- Elektronik-Kompendium - Dotieren; <http://www.elektronik-kompendium.de/sites/grd/1007251.htm>
- Physikalische Grundlagen der neuen Solarzellengenerationen; <https://philosophenstuebchen.wordpress.com/2011/03/20/nanosolar-physikalische-grundlagen/>
- Volker Quaschnig - Erneuerbare Energien und Klimaschutz; <http://volker-quaschnig.de/artikel/pv-grundlagen/index.php>
- Wikipedia: Titanoxid; [https://de.wikipedia.org/wiki/Titan\(IV\)-oxid](https://de.wikipedia.org/wiki/Titan(IV)-oxid)
- Solaronix; <http://shop.solaronix.com/sensitizing-dyes/ruthenizer-535.html>
- Michael Grätzel; Die Aktuelle Wochenschau der GDCh, Woche 37 (2006); <http://archiv.aktuelle-wochenschau.de/2006/woche37b/woche37b.html>
- Wikipedia: Grätzel-Zelle; <https://de.wikipedia.org/wiki/Graetzel-Zelle>
- Detektor - Die Grätzelzelle - eine Solarzelle für die Zukunft?; <http://www.weltderphysik.de/detektor/physik-pur/die-graetzelzelle-eine-solarzelle-fuer-die-zukunft/>
- Wikipedia - Indiumzinnoxid; <https://de.wikipedia.org/wiki/Indiumzinnoxid>

- Jonas Gabriel - "Funktionsweise Grätzelzelle"; lizenziert unter CC BY-SA 3.0 via Wikimedia Commons; https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Funktionsweise_Graetzelzelle.gif#/media/File:Funktionsweise_Graetzelzelle.gif;
- Walter Wagner - Herstellung einer organischen Solarzelle ; http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/cnat/kunststoffe/solarzelle_e_l.htm
- Roger Deuber - TiO₂ Solarzelle; http://www.swisseduc.ch/chemie/licht_materie/05_titandioxid_solarzelle/docs/titandioxid_solarzelle_lehrerunterlagen_loesungen.pdf
- Wikipedia - Chlorophyll: https://de.wikipedia.org/wiki/Chlorophylle#Vorkommen_in_Lebensmitteln
- Wikipedia - Sputtern; <https://de.wikipedia.org/wiki/Sputtern>
- Howard Thomas - The colors of senescence and ripening; <http://www.sidthomas.net/SenEssence/Evolution/pigments.htm>
- http://www.iss.com/resources/research/technical_notes/PC1_PolarizationStandards.html
- Wikipedia - Rhodamine - <https://de.wikipedia.org/wiki/Rhodamine>,
- Wikipedia - Quantenausbeute; <https://de.wikipedia.org/wiki/Quantenausbeute>
- Herstellung einer Farbstoffsolarzelle: http://networking.bosch-stiftung.de/content/language1/downloads/Arbeitsblatt_Herstellung_Farbstoffsolarzelle.pdf
- Detail Architektur; <http://www.detail.de/architektur/themen/die-quadratur-des-kreises-weise-photovoltaikmodule-entwickelt-024046.html>
- Heliatek: http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/heliatek-erzielt-effizienzrekord-mit-40-transparenten-organischen-solarzellen/
- Bernd Macht - Degradationsprozesse in Ru(bpca)₂(NCS)₂-sensibilisierten Farbstoff-solarzellen auf Titandioxidbasis, 2003; http://www.diss.fu-berlin.de/diss/receive/FUDISS_thesis_000000000871
- Thomas Niedenthal - Pflanzenfarbstoffe, 2007; http://www.chids.de/dachs/wiss_hausarbeiten/Pflanzenfarbstoffe_Niedenthal.pdf
- Christoph Kruck, Ludger Eltrop - Perspektiven der Stromerzeugung aus Solar- und Windenergienutzung für eine nachhaltige Energieversorgung in Deutschland; http://www.ier.uni-stuttgart.de/publikationen/pb_pdf/Endbericht_Projekt_FKZ_A204_04.pdf
- David Martineau, Solaronix - DYE SOLAR CELLS FOR REAL, 2012 http://www.solaronix.com/documents/dye_solar_cells_for_real.pdf

- http://community.nsee.us/concepts_apps/dssc/DSSC.html
- Fraunhofer ISE: <http://www.ise.fraunhofer.de/en/business-areas/dye-organic-and-novel-solar-cells>

10 Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig angefertigt habe und dabei nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Stellen der Arbeit, die Quellen dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, sind durch entsprechende Angaben der Herkunft kenntlich gemacht, welche im Quellenverzeichnis aufgeführt sind.

Ort, Datum

Unterschrift