

Ein solider Fortschritt für Farbstoffsolarzellen**

Udo Bach* und Torben Daeneke

Energieumwandlung · Farbstoffsolarzellen ·
Festkörper · Halbleiter · Lochleiter

Die drohende Erderwärmung und die schwindenden Reserven an fossilen Brennstoffen erfordern eine fundamentale Kehrtwende in der Art und Weise, wie wir unseren Energiebedarf decken. Solarenergie ist im Überfluss vorhanden und wird höchstwahrscheinlich eine zentrale Rolle bei der Energiewende spielen. Heute dominieren kristalline Silicium-solarzellen den Photovoltaikmarkt, allerdings gewinnen neue Dünnschichtkonzepte zunehmend an Bedeutung. Farbstoff-solarzellen (dye-sensitized solar cells, DSCs) sind eine dieser neuen Technologien. Farbstoffsolarzellen bestehen aus preisgünstigen Materialien und können mit kosteneffizienten, technisch einfachen Produktionsverfahren wie dem Rollendruckverfahren in großer Menge hergestellt werden. Dies macht die Farbstoffsolarzelle dank der geringen Kosten und der kurzen Energierückgewinnungszeit besonders wettbewerbsfähig.

DSCs basieren auf einer monomolekularen Farbstoffschicht, die an der Grenzfläche zwischen einem n-Halbleiter (normalerweise TiO_2) und einem lochleitenden Medium positioniert ist. Analog zur Photosynthese wird Ladungstrennung durch die Anregung eines Farbstoffmoleküls initiiert, gefolgt von einem schnellen Elektronentransfer. Das Titan-dioxid übernimmt die Rolle des Elektronenakzeptors. Die verbleibende positive Ladung auf dem Farbstoff wird anschließend auf das lochleitende Medium übertragen. Ein mehrere Mikrometer dicker, mesoporöser, farbstoffsensibilisierter TiO_2 -Film wird mit dem lochleitenden Medium infiltriert, um ein zweiphasiges Netzwerk zu schaffen, in dem die photogenerierten Ladungsträger separat durch das TiO_2 -Netzwerk (Elektronen) und den Lochleiter (Defektelektronen) zu den Sammelelektroden transportiert werden. Das jeweilige Netzwerk transportiert nur Majoritätsladungsträger, was zu einer strikten Trennung der Ladungen führt, so-

dass die Rekombinationsverluste limitiert werden können und Rekombinationsreaktionen ausschließlich an der Grenzfläche stattfinden.

Die ersten DSCs wurden vor mehr als zwanzig Jahren entwickelt,^[1] und schon kurz darauf wurde eine respektable Effizienz η von 10% erreicht.^[2] Heute kommen die ersten DSC-Produkte auf den Markt und treiben tragbare elektronische Geräte wie Mobiltelefone und externe Tastaturen für Tabletcomputer an. Die relativ lange Adaptionszeit von der Entdeckung bis hin zum Anfang der Vermarktung wird hauptsächlich den ungünstigen Eigenschaften des konventionellen flüssigen Elektrolyten und den daraus resultierenden technischen Problemen für DSCs zugeschrieben. So ist der auf ätzendem Iod basierende, flüchtige Elektrolyt für die Herstellung von hoch effizienten DSCs unumgänglich, resultiert aber in massiven Problemen bei der Massenproduktion von DSC-Modulen. Fortschritte wurden kürzlich durch die Entwicklung von DSCs erzielt, die auf nicht korrosiven flüssigen Elektrolytmischungen basieren und eine Rekord-effizienz bis zu 12.3% erreichen.^[3] Wenn diese flüssigen Elektrolyte durch ein festes, nicht flüchtiges und nicht korrosives Lochleitermaterial ersetzt würden, könnten die meisten zusätzlichen Produktionsprobleme gelöst werden, und die Produktlebensdauer ließe sich verlängern.

In einem kürzlich veröffentlichten Artikel in *Nature* haben Chung et al. einen neuen anorganischen p-Halbleiter beschrieben, der eine Energieumwandlungseffizienz von bis zu 10.2% (8.51% unter Verwendung einer Schattenmaske zur Begrenzung der beleuchteten Fläche) erreicht, wenn er als Lochleiter in Festkörper-DSCs eingesetzt wird (s-DSCs; Abbildung 1).^[4] Verglichen mit den vielzähligen organischen Ladungstransportmaterialien mit ihren variablen chemischen und elektronischen Strukturen gibt es nur eine sehr begrenzte Zahl an anorganischen p-Halbleitern, die die richtigen Eigenschaften für die Anwendung in s-DSCs aufweisen. Chung et al. haben nicht nur einen weiteren Kandidaten zu der kurzen Liste möglicher p-Halbleitermaterialien hinzugefügt, sondern auch demonstriert, dass CsSnI_3 trotz des frühen Entwicklungsstadiums schon klar alle vorherigen Materialien in den Schatten stellt. Dieser Erfolg kommt zu einer Zeit, als erneutes Interesse an diesem Forschungsbereich eine Reihe von effizienten s-DSCs auf Basis von Materialien wie Nickelhexacyanoferrat ($\eta = 4\%$),^[5] CuI ($\eta = 7.4\%$)^[6] und CuSCN ($\eta = 3.4\%$) hervorbrachte.^[7] Zum Vergleich: Die höchsten jemals berichteten Effizienzen für s-DSCs auf Basis organischer Lochleiter wie Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT) und 2,2',7,7'-Tetrakis-(*N,N*-di-*p*-methoxyphenyl-

[*] Prof. U. Bach, T. Daeneke
Department of Materials Engineering,
Faculty of Engineering, Monash University
Clayton 3800, Victoria (Australien)
E-Mail: udo.bach@monash.edu
Homepage: <http://www.udobach.com>

Prof. U. Bach
CSIRO, Materials Science and Engineering
Clayton South, Victoria 3169 (Australien)
und
The Melbourne Centre for Nanofabrication
151 Wellington Road, Clayton 3168, Victoria (Australien)

[**] Wir bedanken uns herzlich bei Soon Hock Ng, der Abbildung 1 entworfen hat.

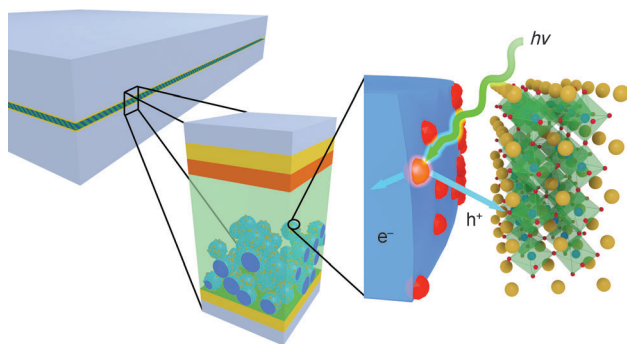


Abbildung 1. Schematischer Querschnitt einer Festkörper-Farbstoff-solarzelle basierend auf dem neuen Lochleiter CsSnI₃. Links: Das farbstoffsensibilisierte mesoporöse Festkörpernetzwerk ist zwischen zwei FTO-Sammellektroden positioniert (F[−]-dotiertes SnO₂ (gelb) auf Glas (grau)). Erste Vergrößerung (Mitte): Die untere Elektrode ist mit einem 10 µm dicken TiO₂-Film bedeckt, der aus TiO₂-Nanopartikeln (blaue Kugeln) und einem Rutheniumpolypyridyl-Farbstoff (N719, rote Halbkugeln) als Sensibilisator besteht. CsSnI₃ (hellgrün) infiltriert den sensibilisierten mesoporösen TiO₂-Film und überbrückt den Zwischenraum zur oberen Elektrode, die aus Pt-beschichtetem FTO-Glas besteht. Zweite Vergrößerung (rechts): Mechanismus der Ladungstrennung und Struktur von CsSnI₃. Vom Farbstoff (rot) absorbiertes Licht führt zu Elektroneninjektion in das TiO₂ (blau) und zum Transfer des Defektelektrons in das CsSnI₃, dargestellt als verzerrte Perowskit-Kristallstruktur (gelbe Kugeln: Cs⁺, blaue Kugeln: Sn²⁺, rote Kugeln: I[−]).

amin)-9,9'-spirobifluoren (spiro-OMeTAD) betragen 7.1–7.2 %.^[8]

Die Infiltration des sensibilisierten mesoporösen TiO₂-Films mit einem p-Leiter ist für flüssige Elektrolyten normalerweise relativ einfach, stellt jedoch eine bedeutende Hürde für feste Materialien dar. Chung et al. haben hier einen ungewöhnlichen Ansatz gewählt und zuerst die Arbeits- und Gegenelektrode zusammen mit einem Abstandhalter versiegelt, der den Zellenhohlraum definiert. Eine Lösung von CsSnI₃ in einem polaren organischen Lösungsmittel wurde anschließend in den Hohlraum durch ein Zugangsloch injiziert. Das Lösungsmittel verdampfte schließlich aus dem Hohlraum. Durch Querschnittsaufnahmen mit dem Elektronenmikroskop und Elementverteilungsbilder zeigten die Autoren, dass der gesamte 10 µm dicke TiO₂-Film infiltriert wurde und dass CsSnI₃ einen engen Kontakt zum sensibilisierten TiO₂ herstellt. Die hohe Ladungsträgermobilität in CsSnI₃ ermöglicht die Verwendung dieser ungewöhnlich dicken Arbeitselektroden, was wiederum zu höheren Lichtausbeuten führt. Die exzellenten Photovoltaikergebnisse, die von den Autoren berichtet wurden, bestätigen auch, dass das CsSnI₃ effektiv den Hohlraum zwischen den beiden Elektroden überbrückt.

Die Verwendung von reinem CsSnI₃ in s-DSCs führt zu einer ansehnlichen Energieumwandlungseffizienz von bis zu 3.72 % (nicht maskiert). In ihrer Arbeit zeigten Chung et al., dass durch Dotierung mit 5 % SnF₂ die Effizienz auf 6.81 % gesteigert werden kann (nicht maskiert). Eine Vorbehandlung mit Fluorplasma und die Verwendung eines photonischen Kristalls an der Gegenelektrode ermöglichen die Herstellung einer rekordbrechenden s-DSC. Die Solarzelle er-

zielte 10.2 %, wenn sie ohne Maske gemessen wurde, und 8.52 % bei Maskierung. Ito et al. haben den Einfluss einer fehlenden Maske auf die Messergebnisse von hoch effizienten Solarzellen beschrieben.^[9] In ihrer Studie wurde eine signifikante (13 %) Überbewertung der Effizienz beobachtet, wenn keine Maske verwendet wurde, um die Solarzelle während der Messung zu bedecken. Gleichzeitig wurde beobachtet, dass die Effizienz um beachtliche 18 % unterbewertet wurde, wenn eine Schattenmaske von gleicher Größe und Form der aktiven Fläche der Solarzelle verwendet wurde. Die Effizienzwerte von Chung et al. mit und ohne Maske repräsentieren daher einen guten oberen und unteren Schätzwert der Energieumwandlungseffizienz, die mit diesen neuen s-DSCs erreicht werden kann.

Die Herstellung hocheffizienter Festkörper-DSCs ist eine der Aufgaben, eine andere ist es, infrarotes Licht zu absorbieren und zu nutzen. Das neue Material von Chung et al. punktet hier in doppelter Hinsicht: Mit einer direkten Bandlücke von 1.3 eV ist CsSnI₃ ideal geeignet, um Sonnenlicht bis in das infrarote Spektrum zu absorbieren, wo konventionelle DSC-Farbstoffe kein Licht absorbieren. Leider ermöglichte der experimentelle Aufbau von Chung et al. nur die Messung der externen Quantenausbeute bis zu Wellenlängen von 670 nm (1.85 eV). Eine verbesserte Empfindlichkeit im roten Spektralbereich zwischen 550 und 670 nm gegenüber den klassischen DSCs auf Basis des flüssigen I[−]/I₃[−]-Elektrolyten ist ein Hinweis darauf, dass CsSnI₃ in der Tat zum gesamten erzeugten Strom beitragen könnte.

Konventionelle Farbstoffsolarzellen auf Basis flüssiger Elektrolyten haben in der Vergangenheit exzellente Stabilität bei beschleunigten Langzeittests gezeigt. Der Wechsel zu nicht korrosiven, festen Elektrolyten würde jedoch die kommerzielle Massenproduktion von großflächigen, stabilen Solarzellen erleichtern. Anorganische p-Halbleiter wie CsSnI₃ sind eine vielversprechende Gruppe von Materialien und bieten vielleicht einen Schlüssel zur Verwirklichung einer robusten, kostengünstigen DSC-Technologie, die eine Alternative zu konventionellen Halbleitertechnologien sein könnte. Die Ergebnisse von Chung et al. sind besonders beeindruckend, wenn man bedenkt, dass die Entwicklung dieses Systems gerade erst begonnen hat. Die derzeitigen Weltrekord-Farbstoffsolarzellen sind ein Ergebnis von über zwanzig Jahren Forschung. Die Arbeiten von Chung et al. werden mit Sicherheit eine Intensivierung der Forschung in diesem Bereich nach sich ziehen. Nie zuvor waren s-DSCs näher daran, eine gleichwertige Effizienz wie DSCs mit flüssigen Elektrolyten zu erreichen. Zukünftige Forschungen auf diesem Gebiet – besonders unter Verwendung des neuen Elektrolytsystems mit neu entwickelten Hochleistungsfarbstoffen – dürften weitere Verbesserungen ermöglichen und damit die Effizienz von Festkörper-Farbstoffsolarzellen noch dichter an diejenige der besten DSCs mit flüssigen Elektrolyten heranbringen.

Eingegangen am 10. Juli 2012

Online veröffentlicht am 13. September 2012

[1] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737–740.

- [2] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382–6390.
- [3] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629–634.
- [4] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2012**, *485*, 486–489.
- [5] I. Rutkowska, A. Andrearczyk, S. Zoladek, M. Goral, K. Darowicki, P. Kulesza, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 2545–2552.
- [6] H. Sakamoto, S. Igarashi, M. Uchida, K. Niume, M. Nagai, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 514–518.
- [7] E. V. A. Premalal, N. Dematage, G. R. R. A. Kumara, R. M. G. Rajapakse, M. Shimomura, K. Murakami, A. Konno, *J. Power Sources* **2012**, *203*, 288–296.
- [8] a) X. Liu, Y. Cheng, L. Wang, L. Cai, B. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7098–7103; b) J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18042–18045.
- [9] S. Ito, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, M. Jirousek, A. Kay, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Prog. Photovoltaics* **2006**, *14*, 589–601.

Neugierig?



Sachbücher von WILEY-VCH



DIETER LUTZKE

Surfen in die digitale Zukunft

ISBN: 978-3-527-32931-1

September 2012 208 S. mit 143 Abb., davon

15 in Farbe, und 29 Tab.

Gebunden € 24,90

Was genau ist eigentlich ein Bit? Warum geht es schneller, eine Mail in die USA zu schicken, als zur Oma auf dem Lande? Und wie lange dauert es eigentlich noch, bis mein Computer endgültig intelligenter ist als ich? So ungefähr die Prognosen bleiben müssen, so gewiss ist doch der beschleunigte und umwälzende technologische Fortschritt. Das exponentielle Wachstum der Rechenleistung wird uns bald schon ein Web 3.0, Körpernetzwerke oder eine persönliche digitale Aura bringen.

Dieter Lutzke, Experte und Berater für Zukunftstechnologien, hat einen Wegweiser in unsere digitale Zukunft geschrieben und sorgt so für Durchblick im Datenschlingel.



WILEY-VCH

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400
Fax +49 (0) 62 01-606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten. Stand der Daten: August 2012

www.wiley-vch.de/sachbuch