

Lichtsammelsysteme für Farbstoffsolarzellen

Neil Robertson*

Farbstoffe · Nachhaltige Chemie · Photochemie ·
Phthalocyanine · Titandioxid

Der Bedarf an kostengünstigen Systemen für die Nutzung erneuerbarer Energien ist so dringlich wie nie zuvor: Die Reserven an fossilen Brennstoffen gehen zur Neige, und ihre Verbrennung hat bereits zu alarmierenden CO_2 -Konzentrationen in der Atmosphäre geführt.^[1] Solarenergie ist die einzige Quelle, deren Kapazität nachweislich den zunehmenden Weltenergiebedarf decken kann.^[2] Solarzellen mit Farbstoffen haben sich auf diesem Gebiet als kostengünstige Alternative zu Solarzellen auf Siliciumbasis herausgestellt.^[3] Photovoltaiksysteme, in denen Metalloxide mit großer Bandlücke durch zugesetzte Farbstoffe gegenüber sichtbarem Licht sensibilisiert werden, sind schon lange bekannt, doch erst eine Arbeit von O'Regan und Grätzel brachte 1991 den Durchbruch.^[4] Sie zeigten, dass Filme aus nanokristallinem TiO_2 eine ausreichend große Oberfläche haben, um mithilfe von sensibilisierenden Farbstoffen effiziente Lichterträge zu erhalten, und entwickelten bald darauf durch Optimieren eines Ruthenium-Polypyridyl-Farbstoffs – wie $[\text{Ru}\{4,4'-(\text{CO}_2\text{H})\text{bipy}\}_2(\text{NCS})_2]$ (N3)^[5] in Kombination mit der zweifach deprotonierten Variante N719 – ein System, das Solarenergie mit einer Effizienz über 10 % in elektrische Energie umwandelt. Die ausgezeichnete Leistung von N3 wird durch den IPCE (externe Quantenausbeute; das Verhältnis zwischen fließenden Elektronen und auftreffenden Photonen) deutlich, der zwischen 400 und 600 nm ungefähr 70–80 % beträgt.^[6] Berücksichtigt man die Verluste infolge Absorption und Streuung durch das transparente leitende Oxid, so führt beinahe jedes durch den Farbstoff absorbierte Photon zu einem Elektron im äußeren Stromkreis.

Bei dieser außergewöhnlichen Leistung kann man sich fragen, warum die besten Effizienzen deutlich unter dem theoretischen Maximum liegen (ungefähr 32 % für eine „Single-Junction“-Solarzelle) und warum seit 1993 trotz zahlreicher Arbeiten zu neuen Farbstoffen keine deutliche Verbesserung erzielt werden konnte. Tatsächlich entsteht bei einer oberflächlichen Betrachtung des Gebiets der falsche Eindruck, bei der Optimierung von Farbstoffen wären keine Fortschritte erzielt worden. Doch beispielsweise hat die Forschung zu einem besseren Verständnis der Hauptmerkmale von Farbstoffen, wie der Ladungstrennung,^[7] beigetragen und zu neuen, rutheniumfreien Farbstoffen geführt: Organische

Farbstoffe erreichen Effizienzen um 8–9 %, ^[8,9] Porphyrin-farbstoffe um 7 %.^[10] Darüber hinaus wurden auch kommerzielle Systeme deutlich verbessert. Farbstoffe mit höheren molaren Extinktionskoeffizienten ermöglichen die Herstellung von dünneren Systemen. So wird der Ladungsaustausch während des Transports zur Elektrode minimiert, sodass mit schwerflüchtigen Elektrolyten, die für die Langzeitstabilität wesentlich sind, gute Effizienzen erzielt werden können. Außerdem wurden Alkylketten angebracht, um die Resistenz gegen Überhitzen und Lichtüberflutung zu erhöhen, indem der Farbstoff gegen hydrolytische Abspaltung von der Oberfläche geschützt wird.^[9,11]

Trotz dieser Erfolge muss die maximal erreichbare Effizienz noch verbessert werden. Ein Hauptnachteil ist die begrenzte Absorption durch die besten Farbstoffe bei großen Wellenlängen. Das Sonnenspektrum reicht an der Erdoberfläche bis in den NIR-Bereich (Abbildung 1), aber die besten Farbstoffe, z. B. N3, ermöglichen eine hocheffiziente Energieumwandlung gewöhnlich nur bis ungefähr 600 nm. Panchromatische Absorption durch einen einzelnen Farbstoff würde mehrere Absorptionsbanden voraussetzen, die das gesamte Sonnenspektrum umfassen. Die Schwierigkeit besteht darin, den Absorptionsbereich des Farbstoffs auszuweiten und gleichzeitig negative Auswirkungen auf andere Parameter, wie die Redoxpotentiale des Grund- und Anregungszustands, die Absorptionsintensität oder die Stabilität zu vermeiden. Der „Black Dye“^[12,6] auf Rutheniumbasis behält beispielsweise bis ungefähr 700 nm eine IPCE über 70 % bei, weist jedoch einen geringeren molaren Extinktionskoeffizienten als N3 auf, sodass die Gesamteffizienzen ähnlich sind.

Welche anderen Ansätze könnte man verfolgen, da sich die Perfektionierung eines einzelnen Farbstoffs hinsichtlich aller Voraussetzungen als so schwierig erweist? Nazeeruddin et al.^[14] nutzten eine Cosensibilisierung: Sie kombinierten Farbstoffe, die in verschiedenen Bereichen des Sonnenspektrums absorbieren. Frühere Untersuchungen haben aber gezeigt,^[15] dass es schwierig ist, die erhofften Vorteile auch zu erreichen. Meist lag das Endergebnis irgendwo zwischen den Resultaten für die einzelnen Farbstoffe. Dies ist einleuchtend, wenn man berücksichtigt, dass die Farbstoffe bei der Bildung der aktiven Monoschicht um die Plätze an der Metalloxidoberfläche konkurrieren: Die Verwendung mehrerer Farbstoffe hat für jeden einzelnen eine geringere Bedeckung zur Folge.

Durrant und Mitarbeiter entwarfen einen neuen Ansatz, um dieses Problem zu umgehen. Bei ihrer Cosensibilisie-

[*] N. Robertson

School of Chemistry, University of Edinburgh, King's Buildings
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 131-650-4743
E-Mail: neil.robertson@ed.ac.uk

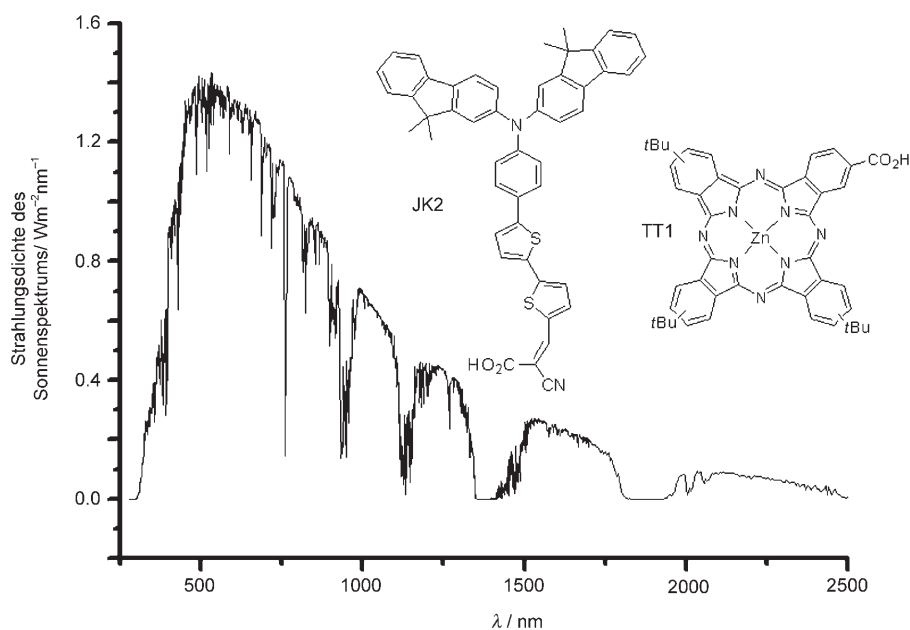


Abbildung 1. Direktes AM-1.5-Sonnenspektrum^[13] und die Strukturformeln von JK2 ($\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$) und TT1 ($\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$).

rungsmethode fügten sie einen zweiten Farbstoff zu einer TiO_2 -Schicht hinzu, die bereits vollständig mit einem Farbstoff sensibilisiert war.^[16] Dazu wurde das sensibilisierte TiO_2 mit einer Al_2O_3 -Schicht überzogen, auf die daraufhin der zweite Farbstoff, der bei größeren Wellenlängen absorbiert, aufgetragen wurde. Das Ergebnis war eine Redoxkaskade, die das oxidierte Zentrum vom ersten zum zweiten Farbstoff – also vom TiO_2 weg – verlagerte, und somit die Lebensdauer der Ladungstrennung vergrößerte. Dieses interessante Konzept wurde aber noch nicht zur Herstellung hoch effizienter Systeme genutzt.

Zhang et al. verwendeten eine Kombination von drei organischen Farbstoffen mit Absorptionsmaxima bei 380, 535 und 642 nm,^[17] um das Sonnenspektrum über einen großen Bereich abzudecken, und erhielten eine Gesamteffizienz von 6.5%, die höher war als die Effizienzen der einzelnen Farbstoffe. Dieses Ergebnis wurde synergistischen Effekten zugeschrieben; so ist die Farbstoffaggregation erschwert, die zu verringerter Leistung führen könnte. Es wurde auch angenommen, dass mehrere Farbstoffe eine kompaktere Schicht auf TiO_2 bilden und so die Verluste durch Ladungsrekombination zwischen den Elektronen im TiO_2 und den Löchern des Redoxelektrolyten verringern. Diese Untersuchung stellt das erste Beispiel für eine erfolgreiche Cosensibilisierung mit hohem IPCE bis ungefähr 700 nm dar.

Die weitere Entwicklung in der Cosensibilisierung ist jedoch durch das Fehlen von Farbstoffen erschwert, die bei großen Wellenlängen absorbieren. Phthalocyanine sind aufgrund ihrer intensiven Q-Bande für die Absorption bei großen Wellenlängen offensichtlich gut geeignet, ihr Potenzial konnte jedoch bis vor kurzem kaum genutzt werden. Nazeeruddin et al. haben nun das neue Zinkphthalocyanin TT1 (Abbildung 1) verwendet, um bekannte Nachteile zu vermeiden:^[18] Sperrige Gruppen verhindern die Aggregation,

und eine direkional ausgelegte Ladungsübertragung führt zu einer günstigen Ladungsinjektions- und Rekombinationskinetik. Dieser Ansatz lieferte den ersten Phthalocyaninfarbstoff,^[14] der eine Zelle mit einer Effizienz von 3.52 % ergibt. Wichtiger sind jedoch die Perspektiven, die sich dadurch für die panchromatische Cosensibilisierung eröffnen. Durch die Kombination von TT1, mit einem Absorptionsmaximum bei 680 nm, und dem organischen Farbstoff JK2 (Abbildung 1), mit einem Absorptionsmaximum bei 452 nm, wurde eine Zelle erhalten, deren Gesamteffizienz mit 7.74 % höher ist als diejenige der jeweiligen einzelnen Farbstoffe und deren IPCE-Wert bis 700 nm ungefähr 75 % beträgt. Diese Arbeit hat die Möglichkeiten gezeigt, die

sich durch die Entwicklung effizienter Farbstoffe für große Wellenlängen eröffnen.

Warum führten die Ansätze, die in Lit. [14] und davor in Lit. [17] verfolgt wurden, zu höheren Effizienzen, während frühere Versuche zur Cosensibilisierung scheiterten? An dieser Stelle ist es nützlich, den molaren Extinktionskoeffizienten der Farbstoffe zu betrachten. Für Feststoff- und Pseudofeststoffzellen haben Farbstoffe mit großen molaren Extinktionskoeffizienten kürzlich an Bedeutung gewonnen, da sie dünnere Systeme ermöglichen, die Transportverluste minimieren und außerdem eine verbesserte Füllung der Poren von organischen Lochtransportmaterialien gewährleisten.^[11,19] Solche Farbstoffe können jedoch auch zu einer erfolgreichen Cosensibilisierung verhelfen. Mit stärker absorbierenden Farbstoffen sollten geringere Mengen jedes einzelnen Farbstoffs benötigt werden, um eine ausreichende optische Dichte bei gleicher TiO_2 -Schichtdicke zu erzielen. Dadurch verbleibt genug Platz auf der TiO_2 -Oberfläche, um weitere Farbstoffe mit ergänzenden Absorptionsspektren zu binden. In den Arbeiten von Wang^[17] und Nazeeruddin,^[18] in denen höhere Effizienzen durch Cosensibilisierung erreicht wurden, wurden jeweils organische Farbstoffe oder Phthalocyanine mit hohen molaren Extinktionskoeffizienten verwendet. Diese Strategie könnte die Effizienzen auch über 10–11 % hinaus steigern.

Online veröffentlicht am 27. Dezember 2007

Seit Veröffentlichung als Early View in der *Angewandten Chemie* wurden in diesem Beitrag vier *meso*-Stickstoffatome in Abbildung 1 eingefügt. Die Redaktion.

[1] N. Oreskes, *Science* **2004**, 306, 1686.

[2] R. Eisenberg, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6799; N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 52; *Angew.*

- Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52; N. Lewis, D. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729.
- [3] M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 9, Elsevier, Oxford, **2004**, Kap. 16, S. 719.
- [4] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [5] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphrey-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382; M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphrey-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6298.
- [6] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphrey-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613.
- [7] N. Hirata, J.-J. Lagref, E. J. Palomares, J. R. Durrant, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, D. Di Censo, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 595.
- [8] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218.
- [9] H. Choi, C. Baik, S. O. Kang, J. Ko, M.-S. Kang, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 333; *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 327.
- [10] M. W. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, D. L. Officer, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11760.
- [11] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphrey-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4146.
- [12] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **1997**, 1705.
- [13] ASTM/NREL-Daten: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
- [14] J.-J. Cid, J.-H. Yum, S.-R. Jang, M. K. Nazeeruddin, E. Martinez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8510; *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46*, 8358.
- [15] Siehe Beispiele in Lit. [14], [16] und [17].
- [16] J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, R. Thampi, M. Grätzel, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5670.
- [17] Y. Chen, Z. Zeng, C. Li, W. Wang, X. Wang, B. Zhang, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 773.
- [18] P. Y. Reddy, L. Giribabu, C. Lyness, H. J. Snaith, C. Vijaykumar, M. Chandrasekharam, M. Lakshmikantham, J.-H. Yum, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 377; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 373.
- [19] N. Robertson, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338.