

Metallfreie organische Farbstoffe für farbstoff-sensibilisierte Solarzellen – von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu Designregeln

Amareesh Mishra, Markus K. R. Fischer und Peter Bäuerle*

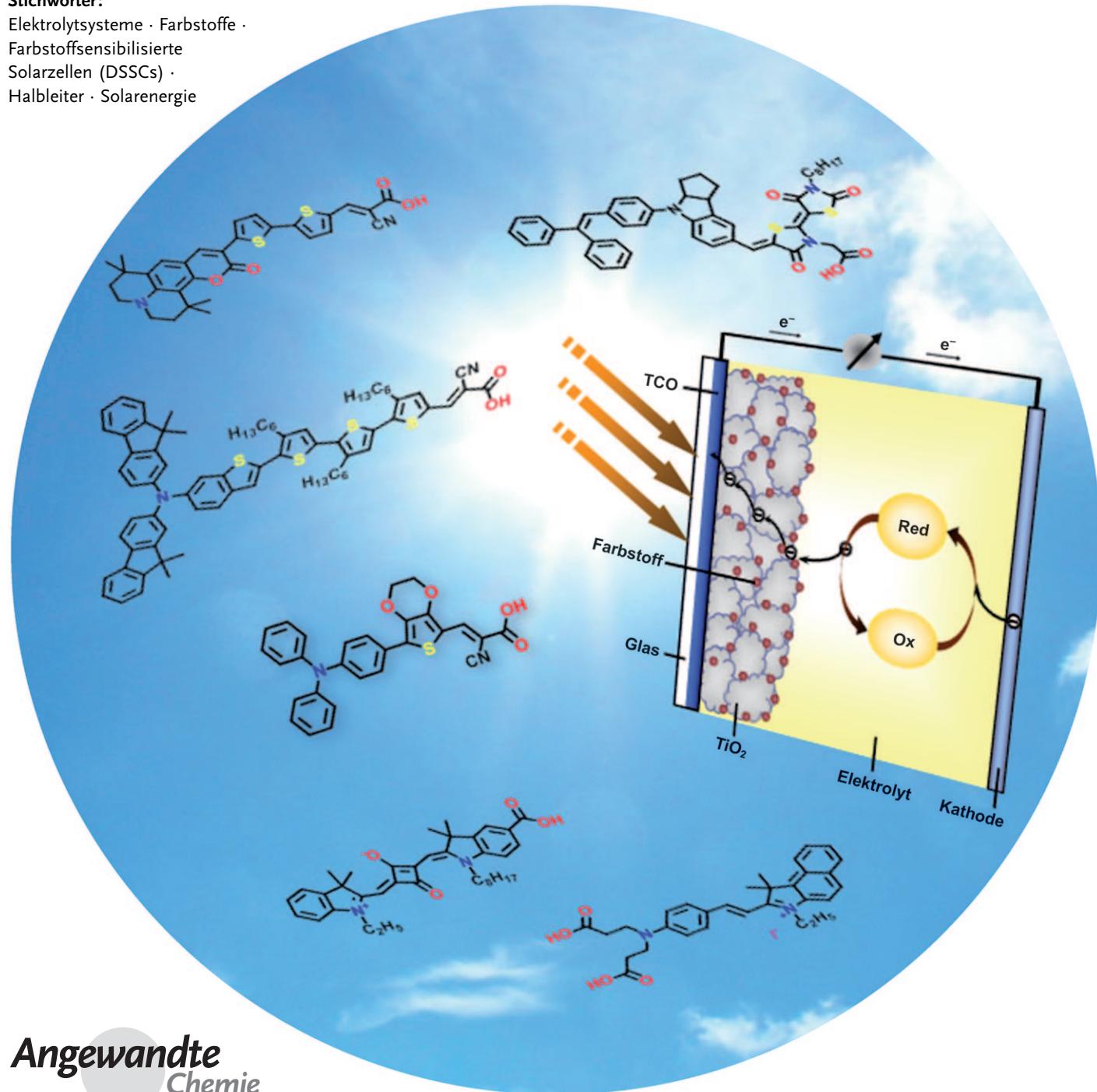
Stichwörter:

Elektrolytsysteme · Farbstoffe ·

Farbstoffsensibilisierte

Solarzellen (DSSCs) ·

Halbleiter · Solarenergie



Farbstoffsensibilisierte Solarzellen (*dye-sensitized solar cells, DSSCs*) haben in den letzten Jahren beachtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen, weil sie eine Möglichkeit zur kostengünstigen Produktion von Solarenergie darstellen. In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns auf aktuelle Fortschritte bei der Entwicklung von funktionellen metallfreien Farbstoffen und deren Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit unterschiedlichen Elektrolytsystemen. Ebenso wird die Cossensibilisierung, eine Technik zur Erweiterung des Absorptionsbereichs, als eine Möglichkeit erläutert, die Leistungsfähigkeit von Solarzellen zu verbessern. Zusätzlich berichten wir über invertierte Farbstoffe, die in Photokathoden Verwendung finden und damit einen relativ neuen Ansatz für die Herstellung von Tandemzellen darstellen. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, Beziehungen zwischen der Molekülstruktur, den daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften und der Leistungsfähigkeit in Solarzellen herauszuarbeiten.

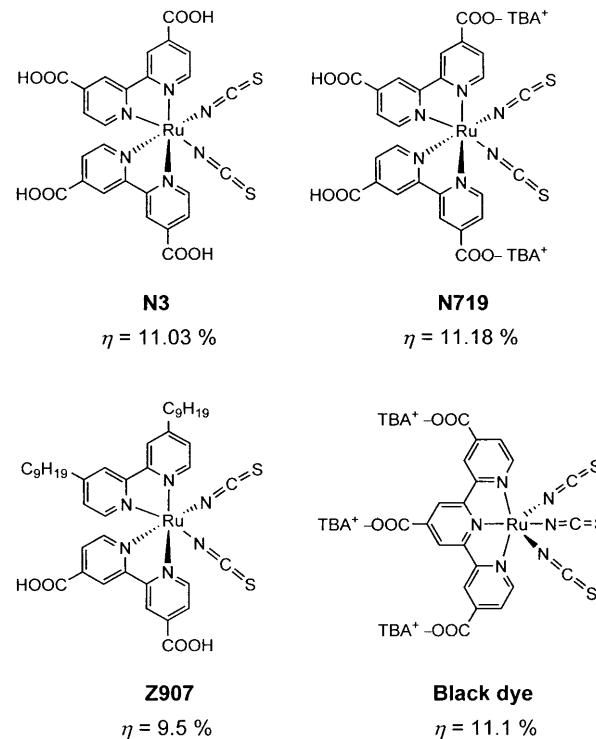
Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2511
2. Metallfreie organische Farbstoffe in farbstoffsensibilisierten Solarzellen	2513
3. Cossensibilisierungseffekte in DSSCs	2530
4. Organische Farbstoffe in DSSCs mit Photokathoden	2530
5. Trends und Korrelationen von molekularen Farbstoffstrukturen mit Solarzelleneffizienzen – Prinzipien für das Design organischer Farbstoffe für DSSCs	2532
6. Zusammenfassung und Ausblick	2533

1. Einleitung

Im 21. Jahrhundert ist die Erzeugung von Energie eine der wichtigsten wissenschaftlichen und technologischen Herausforderungen. Kommerziell erhältliche Solarzellen beruhen gegenwärtig auf Halbleitern aus anorganischem Silicium, weshalb wohl im nächsten Jahrzehnt der Bedarf an Silicium weiter in die Höhe schnellen und der Preis für Silicium weiter ansteigen wird. Organische Solarzellen stellen eine vielversprechende und kostengünstige Alternative für den Photovoltaikmarkt dar. In diesem Zusammenhang haben farbstoffsensibilisierte Solarzellen (*dye-sensitized solar cells, DSSCs*) beachtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen.^[1] DSSCs der neuesten Generation erreichen derzeit bei Verwendung von Ruthenium(II)-Polypyridyl-Komplexen als Sensibilisatoren Energieumwandlungseffizienzen (η) bis 11% unter standardisierter Beleuchtung („Global Air Mass 1.5“ = AM 1.5 G).^[2-7]

In den letzten 15 bis 20 Jahren wurde sehr viel Arbeit in die Synthese und Erforschung von Materialien für DSSCs investiert. Fortgeschrittene Charakterisierungstechniken und die Möglichkeiten bei der Modellierung elektronischer und optischer Eigenschaften haben dabei geholfen, die grundlegenden Funktionsprinzipien solcher Solarzellen zu verstehen.^[8-15] Die Syntheseansätze für Sensibilisatoren können in zwei große Bereiche gegliedert werden: 1) funktionalisierte Ruthenium(II)-Polypyridyl-Komplexe wie N3,^[16,17] N719 (TBA⁺ = Tetra-*n*-butylammonium),^[4,16,18] Z907^[19-21] und der „Black dye“^[3,5,22] sowie 2) metallfreie organische Donor-Akzeptor(D-A)-Farbstoffe. Die zuerst genannte Klasse von Komplexen enthält teures Ruthenium und erfordert eine sorgfältige Synthese mit aufwändigen Reinigungsschritten. Die zweite Klasse der metallfreien organischen Farbstoffe kann mithilfe von etablierten Synthesemethoden meist einfacher und kostengünstiger produziert werden. Der Hauptvorteil der metallfreien Farbstoffe liegt darin, dass ihre Ab-



sorptions- und elektrochemischen Eigenschaften sehr leicht über die Molekülstruktur einstellbar sind.^[23]

Die hohen Effizienzen der Ruthenium(II)-Polypyridyl-DSSCs können ihrer breiten Absorption im sichtbaren und im

[*] Dr. A. Mishra, Dipl.-Chem. M. K. R. Fischer, Prof. Dr. P. Bäuerle
 Institut für Organische Chemie II und Neue Materialien
 Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)
 Fax: (+49) 731-50-22-840
 E-Mail: peter.baeruerle@uni-ulm.de

Nahinfrarot(NIR)-Bereich zugeschrieben werden. Die Säuregruppen, die an den Bipyridinliganden angebracht sind, senken die Energie des π^* -Orbitals der Liganden. Die elektronischen Übergänge, die Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer(MLCT)-Charakter haben, können ihre Anregungsenergie effektiv in Richtung der Säuregruppen des Bipyridins fokussieren, von wo aus die Elektronenübertragung in das Leitungsband des TiO_2 erfolgt.^[24] Die molaren Extinktionskoeffizienten dieser Farbstoffklasse sind allerdings als moderat einzustufen ($\epsilon \leq 20\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für den langwelligsten MLCT-Übergang). Trotz der geringen Absorptivität kann die Dicke der mesoporösen Titandioxid-Anode, die auf der Oberfläche eines transparenten und leitfähigen fluoriddotierten Zinnoxidglasses (FTO) aufgebracht ist, so angepasst werden, dass fast das gesamte einfallende Licht absorbiert wird. Für organische Donor-Akzeptor-Farbstoffe ist es jedoch möglich, hohe Extinktionskoeffizienten zu erzielen, indem etablierte Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aus der Farbstoffchemie bei der Wahl der Molekülstruktur beachtet werden.^[25] Im Unterschied zu den Ruthenium(II)-Komplexen besteht hier die Möglichkeit, Bausteine in die Struktur zu integrieren, die dabei helfen, die Absorption in einem breiten Bereich des Spektrums zu verbessern und damit hohe Extinktionskoeffizienten zu erzielen. In jüngster Zeit wurden beachtliche Fortschritte bei diesen stark absorbierenden organischen Farbstoffen erzielt, und die Effizienz der leistungsfähigsten entsprechenden Solarzellen hat bereits die 9%-Marke überschritten.^[26–28] Durch die exzellenten optischen Eigenschaften dieser Farbstoffe im sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums ist es möglich, sehr dünne TiO_2 -Filme (4–10 μm) zu verwenden und dabei optimale Lichtausbeuten und externe Quanteneffizienzen (EQE oder IPCE) zu erzielen. Dies ist insbesondere für elektrolytfreie farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit einem festen Lochleiter (solid-state DSSC, ssDSSC) von großer Bedeutung, bei denen sich Filmdicken von 2–3 μm für eine effiziente Ladungssammlung als optimal erwiesen haben.

Konventionelle DSSCs bestehen meist aus fünf Komponenten: 1) einer Photoanode, 2) einer mesoporösen halbleitenden Metalloxidschicht, 3) einem Sensibilisator (Farbstoff), 4) einem Elektrolyt/Lochleiter und 5) einer Gegenelektrode. In DSSCs wird das einfallende Licht von einem Sensibilisator, der auf der Oberfläche von TiO_2 -Halbleiterkristallen aufge-

bracht ist, absorbiert. Die Ladungstrennung erfolgt durch lichtinduzierte Elektronenübertragung vom angeregten Farbstoff auf das Leitungsband des TiO_2 an der gemeinsamen Grenzfläche. Durch die Elektronenübertragung geht der Farbstoff in seine oxidierte Form über und wird anschließend vom Lochleiter (hole-transport material, HTM) regeneriert, indem er wieder in den Ausgangszustand reduziert wird. Der Lochleiter wiederum wird an der Gegenelektrode durch Elektronen aus dem externen Stromkreis selbst wieder reduziert. Soll eine DSSC effizient arbeiten, so muss die Regeneration des Sensibilisators durch den Lochleiter schneller sein als die Rekombination der Leitungsbandelektronen mit dem oxidierten Farbstoff. Zusätzlich muss das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des Farbstoffs bei einem geringeren Potenzial liegen als das des Lochleiters. So kann die oxidierte Form des Farbstoffs nach Ladungsübertragung in das Leitungsband des TiO_2 wieder regeneriert werden, indem Elektronen vom Lochleiter effizient auf den Farbstoff übertragen werden. Das grundsätzliche Funktionsprinzip einer DSSC ist in Abbildung 1 gezeigt.

Der Forschungsbereich von farbstoffsensibilisierten Solarzellen expandiert sehr schnell und zieht Wissenschaftler aus verschiedenen Bereichen an: 1) Chemiker, die geeignete Donor-Akzeptor-Farbstoffe entwerfen, synthetisieren und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ableiten; 2) Physiker, die mit den neuen Materialien Solarzellen bauen, diese charakterisieren, ihre Leistungsfähigkeit optimieren und die grundlegenden photophysikalischen Prozesse untersuchen, und 3) Ingenieure, die neuartige Architekturen für Solarzellen entwickeln. Die Synergie all dieser Forschungsbereiche wird eine entscheidende Rolle für zukünftige Entwicklungen spielen.

Kürzlich wurde ein Aufsatz über die bekannteste Klasse von Sensibilisatoren, die Ruthenium(II)-Polypyridyl-Komplexe, von Neil Robertson in der *Angewandten Chemie* veröffentlicht.^[10] Der vorliegende Aufsatz gibt nun einen Überblick über den aktuellen Forschungsstand bei metallfreien organischen Farbstoffen für DSSCs und erläutert deren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Ebenso werden neue Konzepte für DSSCs beschrieben und deren Perspektiven bei der zukünftigen Entwicklung von Forschung und Technologie analysiert. Insbesondere wird auf verschiedene Elektrolytsysteme (flüssig, ionische Flüssigkeiten, fest) eingegangen.



Amaresh Mishra studierte Chemie an der Sambalpur Universität (Indien) und promovierte dort im Jahr 2000. Ab 1999 war er als Postdoktorand in der Gruppe von Prof. G. R. Newkome tätig, zunächst an der University of South Florida und später an der University of Akron. Nach einem Forschungsaufenthalt am TIFR in Mumbai (2002–2004) wechselte er im Jahr 2005 als Alexander von Humboldt-Stipendiat in die Gruppe von Prof. P. Bäuerle an der Universität Ulm. Seine Forschungsinteressen umfassen die Chemie funktionalisierter Oligothiophene, Donor-Akzeptor-Farbstoffe und Metallkomplexe für organische Solarzellen sowie molekulare elektronische und photonische Funktionseinheiten.



Markus Fischer studierte Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München. Er erhielt sein Diplom im Jahr 2005 für Arbeiten zu regioselektiven Halogen-Magnesium-Austauschreaktionen in der Gruppe von Prof. P. Knochel. Für die Doktorarbeit wechselte er im Jahr 2006 an die Universität Ulm in die Gruppe von Prof. P. Bäuerle. Seine Forschung aus dem Bereich „organische Elektronik“ beschäftigt sich mit der Funktionalisierung dendritischer Oligothiophene und deren Anwendung in organischen Solarzellen.

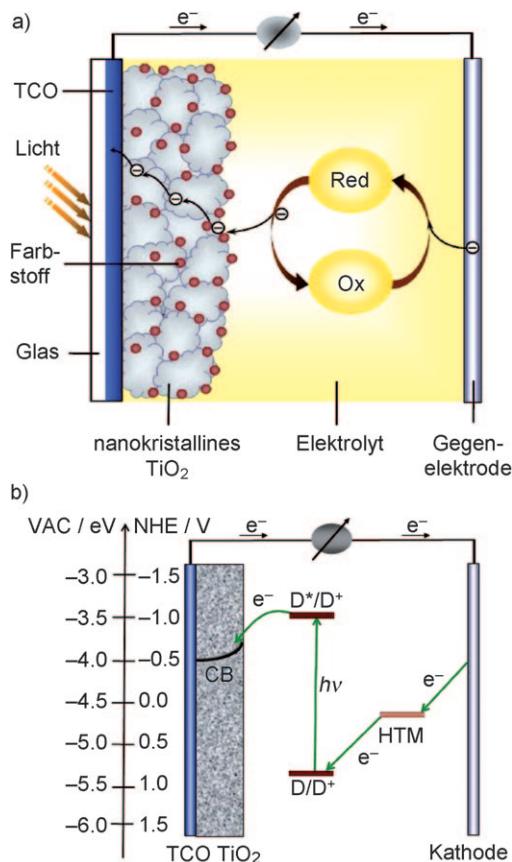


Abbildung 1. Grundlegende Vorgänge in einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle (a). Energieniveaudiagramm einer DSSC (b). TCO = transparentes leitfähiges Oxid (transparent conducting oxide).

Die Cosensibilisierung wird als Konzept beschrieben, um eine panchromatische Absorption zu erreichen. Im letzten Abschnitt werden invertierte DSSCs vorgestellt und deren Aussichten für den Einsatz in Tandem-Solarzellen diskutiert.

2. Metallfreie organische Farbstoffe in farbstoffsensibilisierten Solarzellen

In DSSCs spielt die Molekülstruktur des Farbstoffs eine wichtige Rolle. Nachdem Licht absorbiert wurde, wird üblicherweise eine Ladungstrennung an der Grenzfläche zwischen dem an der TiO_2 -Oberfläche gebundenen Farbstoff und dem Lochleitermaterial ausgelöst. Die Leistungsfähigkeit von DSSCs hängt generell von der relativen energetischen Lage der Grenzorbitale des Sensibilisators und der Kinetik der Elektronenübertragungsprozesse ab, die an den verschiedenen Grenzflächen zwischen Farbstoff, Redoxelektrolyt, Anode und Kathode stattfinden. Einige generelle Regeln für die Konstruktion effizienter Farbstoffe für DSSCs lauten:

- 1) Der Absorptionsbereich des Farbstoffs sollte den gesamten sichtbaren und einen Teil des Nahinfrarotbereichs umfassen, und der molare Extinktionskoeffizient sollte dabei so hoch wie möglich sein, um eine effiziente Nutzung des Sonnenlichts mit dünnen TiO_2 -Schichten zu gewährleisten (panchromatische Absorption).
- 2) Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Farbstoffs muss nahe an dessen Ankergruppe (üblicherweise eine Carbonsäure- oder Phosphorsäuregruppe) lokalisiert sein und energetisch über der Leitungsbandkante der Halbleiterelektrode (typischerweise TiO_2) liegen, um eine effiziente Elektroneninjektion in die Anode zu ermöglichen.
- 3) Das HOMO des Farbstoffs muss ausreichend weit unter dem Energieniveau des Lochleitermaterials liegen, sodass der oxidierte Farbstoff effizient regeneriert werden kann.
- 4) Um die Ladungsrekombinationsprozesse zwischen den injizierten Elektronen und den oxidierten Farbstoffmolekülen zu minimieren, sollte die aus der Elektronenübertragung resultierende positive Ladung am Farbstoff durch den Donorteil des Farbstoffs stabilisiert werden, der etwas weiter von der TiO_2 -Oberfläche entfernt sein sollte.^[29-33]
- 5) Um den direkten Kontakt des hydrophilen Elektrolyten mit der Photoanode zu reduzieren, sollte die Peripherie des Farbstoffs hydrophob sein. Dadurch wird die Desorption des Farbstoffs von der Elektrode durch den Elektrolyten verhindert und damit die Langzeitstabilität der Zelle stark erhöht.
- 6) Der Farbstoff sollte nicht auf der Oberfläche aggregieren, um eine strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustands in den Grundzustand, die oft bei dickeren Schichten abläuft, zu verhindern.^[34]

Über das Design des Farbstoffs hinaus ist es möglich, die Leistungsfähigkeit von DSSCs durch den Einsatz von Additiven zu steigern.^[3, 35, 36] Einige Solarzelleneffizienzen konnten z. B. durch Zusatz von Desoxycholsäure (DCA) als Coadsorbens oder 4-*tert*-Butylpyridin (TBP) als Additiv für das Elektrolytsystem verbessert werden.^[37] DCA wird verwendet, um die Aggregation des Farbstoffs auf der TiO_2 -Oberfläche zu verhindern, wodurch trotz der verringerten Menge an Farbstoff auf der TiO_2 -Elektrode eine erhöhte Elektronenübertragungsausbeute in das TiO_2 , ein verbesserter Photostrom und eine erhöhte Photospannung erzielt werden können. Die maximale Leerlaufspannung (V_{OC}), die durch die Beleuchtung mit einem Sonnensimulator (AM 1.5 G, 100 mW cm⁻²) erreicht werden kann, entspricht der Potentialdifferenz zwischen der Leitungsbandkante der Anode und dem Redoxpotential des Lochleitermaterials. Die Zugabe von TBP zum Elektrolyten kann die Leitungsbandkante des TiO_2 merklich anheben, was dazu führt, dass die Leerlaufspannung (V_{OC}), der Füllfaktor (FF) und damit auch die Effizienz der DSSC gesteigert werden kann.^[38] Die verbesserte V_{OC} wird eventuell auch durch eine Unterdrückung des



Peter Bäuerle promovierte 1985 unter Anleitung von Prof. F. Effenberger an der Universität Stuttgart in organischer Chemie. Nach einem Postdoc-Jahr in der Gruppe von Prof. M. S. Wrighton am MIT in Boston (USA) kehrte er für die Habilitation (1994) an die Universität Stuttgart zurück. Anschließend war er zunächst Professor für organische Chemie an der Universität Würzburg und seit 1996 dann Direktor des Instituts für Organische Chemie II und Neue Materialien an der Universität Ulm. Im Oktober 2008 trat er dort den Posten des Dekans der Naturwissenschaften an. Er ist einer der Gründer der Firma Heliatek GmbH, Dresden/Ulm, einem Hersteller organischer Solarzellen.

Dunkelstroms verursacht. Das bedeutet, dass die Rekombination von injizierten Elektronen mit dem Triiodid-Ion (I_3^-) im Elektrolyten verringert wird. Dennoch begrenzen Ladungsrekombinationsprozesse der injizierten Elektronen mit dem oxidierten Farbstoff oder dem I_3^- -Ion die tatsächliche V_{OC} auf einen Wert, der unter dem erwähnten Maximalwert liegt.^[24]

2.1. Neutrale organische Farbstoffe als Sensibilisatoren in DSSCs mit flüssigem Elektrolyten

Ein signifikanter Fortschritt beim Einsatz von organischen Farbstoffen in DSSCs wurde von Hara et al.^[39,40] und Yanagida et al.^[41] erzielt, indem sie die Oligoene **1–3** verwendeten, die Dialkylaminophenylgruppen als Donoren und Cyanacrylsäure als Akzeptor tragen. Beim Einsatz dieser Farbstoffe in DSSCs mit flüssigen Elektrolyten wurden Energiewandlungseffizienzen bis 6.8% erreicht (Tabelle 1). In den vergangenen Jahrzehnten haben π -konjugierte Oligothiophene wegen ihrer hohen Polarisierbarkeit und ihren abstimmabaren spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften im Entwicklungsprozess der Farbstoffe eine entscheidende Rolle gespielt. Sie wurden für die Synthese einer großen Zahl von neuartigen π -Systemen, die in DSSCs als Farbstoffe verwendet wurden, als Kernbausteine eingesetzt. Verwendet man wie in **4–6**^[42–47] einen Cumarin-Donor und Cyanacrylsäure als Akzeptor an einem Oligo- oder Oligothiophen, so können Effizienzen bis 8.2% erzielt werden, die mit denen des Farbstoffs N719 vergleichbar sind. Führt man eine C-C-Doppelbindung (-CH=CH-) zwischen dem Cyanacrylsäure-Akzeptor und dem Cumarin-Donor ein, so wird das konjugierte π -System von **4** erweitert, und es resultiert eine breitere Absorption im Sichtbaren. DSSCs mit **4** als Sensibilisator erzielten Kurzschluss-Stromdichten (J_{SC}) von 14.0 mA cm⁻² bei Effizienzen (η) bis 6.0%.

Wurde die C-C-Doppelbindung gegen eine Thienylenvinylen- (in **5**) oder gegen ein Bithiophen-Brücke ausgetauscht (in **6**), so änderte sich das Absorptionsspektrum in Lösung kaum. Dagegen wurde eine verbreiterte Absorption beobachtet, wenn die Farbstoffe **5** und **6** auf der TiO₂-Oberfläche adsorbiert waren, woraus eine Verstärkung des Photostroms und der Effizienz resultierte. Die Erweiterung des π -Systems durch die Einführung einer Doppelbindung im Sensibilisator **7** ergab eine gegenüber **6** rotverschobene Absorption. DSSCs, die **7** enthielten, erreichten ohne den Einsatz von weiteren Coadsorbentien Effizienzen von 5.0% ($J_{SC} = 12.0$ mA cm⁻², $V_{OC} = 0.59$ V, FF = 0.71). Durch Zugabe von 120 mM DCA zu der Farbstofflösung vor der Adsorption des Farbstoffs an das TiO₂ wurde die Effizienz deutlich auf 8.2% gesteigert, wobei eine J_{SC} von 15.9 mA cm⁻² gemessen werden konnte. Dieses Ergebnis kommt nahe an die Effizienz von 9.0% heran, die für DSSCs mit N719 unter vergleichbaren Bedingungen erreicht wurde.^[48] Durch Coadsorption von DCA werden Farbstoffaggregate getrennt, die durch Wechselwirkung der π -Systeme entstehen. Obwohl damit auch die Menge an Farbstoff auf der TiO₂-Oberfläche verringert wird, kann trotzdem eine bessere Elektronenübertragung und auch eine höhere J_{SC} erzielt werden. Aufgrund der signifikanten La-

dungsträgerrekombination, die durch die starken π - π -Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle hervorgerufen wird, ist V_{OC} von DSSCs mit den Cumarinderivaten **4–6** trotz der Zugabe von Coadsorbentien immer noch geringer als für Solarzellen mit Ruthenium(II)-Komplexen.

Hara et al. synthetisierten den Cumarinfarbstoff **8**, der bei größeren Wellenlängen intensiver absorbiert ($\lambda = 552$ nm, $\epsilon = 97\,400$ L mol⁻¹ cm⁻¹) als der ähnliche Farbstoff **6** ($\lambda = 511$ nm, $\epsilon = 64\,300$ L mol⁻¹ cm⁻¹).^[49] Entscheidend hierfür ist die Einführung einer zusätzlichen Cyanvinylengruppe am Molekülkern, die die Bandlücke verringert. Adsorbiert auf einem 6 μ m dicken transparenten TiO₂-Film war dieser Farbstoff in der Lage, fast das gesamte sichtbare Licht zu absorbieren und eine hohe externe Quantenausbeute (IPCE) von > 80% im Bereich von 430–660 nm zu erzielen, wobei die Absorptionskante bei 850 nm lag. DSSCs mit dem Farbstoff **8** und einem flüssigen Elektrolyten aus 0.6 M 1,2-Dimethyl-3-n-propylimidazolium-iodid (DMP-ImI), 0.1 M Iod und 0.1 M *N*-Methylbenzimidazol (NMBI) in 3-Methoxypropionitril (MPN) zeigten bei kontinuierlicher Beleuchtung eine hohe Langzeitstabilität und eine gute Umwandlungseffizienz von 6.5%. Das erwähnte Elektrolytsystem scheint sich auf die Langzeitstabilität positiv auszuwirken, während es die Effizienz der Zelle herabsetzt.^[36]

Im Fall des Farbstoffs **9**, in dem eine Carbazoleinheit und eine Cyanacrylsäuregruppe über ein regioregulär alkyliertes Quaterthiophen verbrückt sind, scheint die im Vergleich zum weniger alkylierten Derivat **10** gesteigerte Effizienz auf einer längeren Lebensdauer der Elektronen zu beruhen, die der hydrophoberen Peripherie von **9** zugeschrieben wird.^[50,51] Die hydrophoben Alkylketten verbessern die Packung des Farbstoffs auf der Oberfläche und verbessern dadurch die Barriere für den hydrophilen Elektrolyten. Die I_3^- -Ionen werden so besser von der TiO₂-Oberfläche abgehalten, wodurch die Elektronenübertragung auf den Redoxelektrolyten erschwert und damit V_{OC} erhöht wird. Die Effizienz von DSSCs mit dem Farbstoff **9** verbesserte sich stark auf 8.3% ($J_{SC} = 15.22$ mA cm⁻², $V_{OC} = 0.73$ V, FF = 0.75), wenn die Iodidkonzentration im Elektrolyten von 0.05 auf 0.2 M erhöht wurde.^[51] Dieses Ergebnis spiegelte sich in einer verbesserten J_{SC} wider, was der verstärkten Elektrolytdiffusion und der effizienten Farbstoffregeneration zugeschrieben werden kann. Unter vergleichbaren Bedingungen lieferten DSSCs mit dem Farbstoff N719 Effizienzen von 8.1%.

Wird der Donor wie im Fall der Farbstoffe **11–13** durch eine Chinoxalingruppe ersetzt, so sinkt die Effizienz der Zelle drastisch.^[52,53] Die Verwendung eines Dithienothienophens in **12** anstelle eines Bithiophens in **11** senkte ebenfalls die Zelleffizienz, was durch die verstärkte Aggregation des Farbstoffs begründet wurde. Die wiederum geringere Effizienz von **13** mit einer Thienylenvinylen-Einheit wurde der möglichen *cis-trans*-Photoisomerisierung der C-C-Doppelbindung zugeschrieben.

Ko, Grätzel et al. haben sperrige Difluorenylphenylamine am Oligothiophenkern angebracht (**14–19**), um die Aggregation und die Ladungsträgerrekombinationen zu verringern.^[54–60] In DSSCs ergaben diese Farbstoffe Effizienzen zwischen 5.1 und 8.6%. Der Farbstoff **16**, der ein Kopf-Schwanz-verknüpftes Ter(3-hexylthiophen) enthält, zeigte

Tabelle 1: Metallfreie neutrale Farbstoffe in DSSCs mit flüssigem Elektrolyt.

Nr.	Verbindung	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lit.
1		12.9	0.71	0.74	6.8	[39, 41]
2		16.4	0.61	0.66	6.6	[39, 41]
3		12.5	0.68	0.69	5.9	[40]
4		14.0	0.60	0.71	6.0	[42-45]
5		14.7	0.67	0.73	7.2	[44]
6		14.3	0.73	0.74	7.7	[37, 44, 46, 47]
7		15.9	0.69	0.75	8.2	[48]
8		18.8	0.53	0.65	6.5	[49]
9		14.0	0.74	0.74	7.7	[50, 51]
10		10.2	0.67	0.64	4.4	[51]
11		12.0	0.60	0.63	4.5	[52, 53]
12		8.8	0.52	0.63	2.9	[52, 53]

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Tabelle 1: (Fortsetzung)

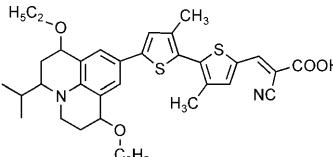
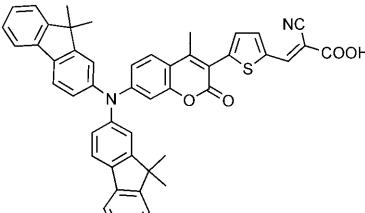
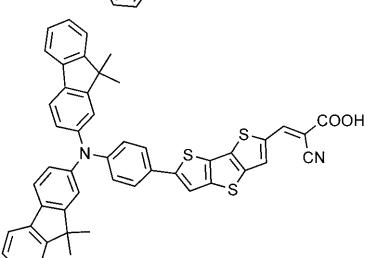
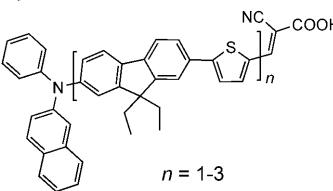
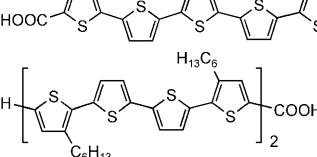
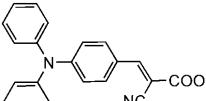
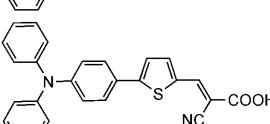
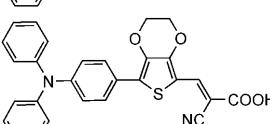
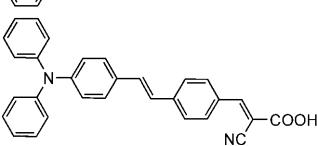
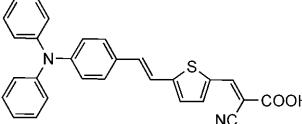
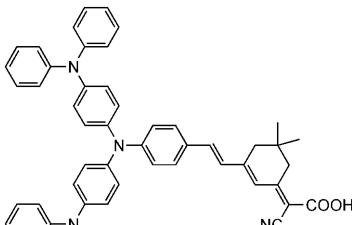
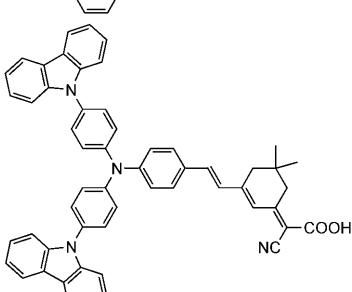
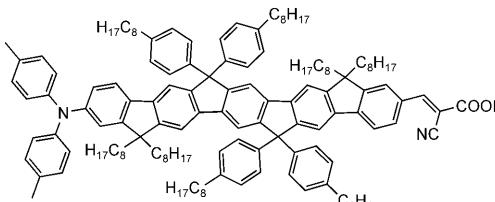
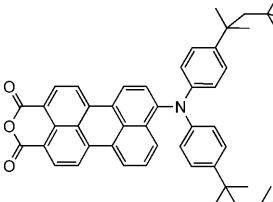
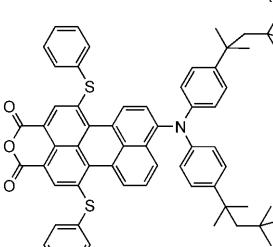
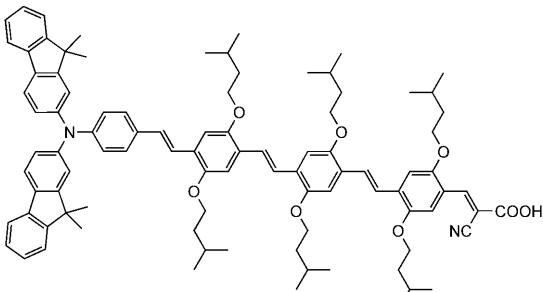
Nr.	Verbindung	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lit.
20		6.6	0.61	0.73	3.0	[61]
21		10.1	0.65	0.68	4.5	[62]
22		14.3	0.73	0.76	8.0	[63]
23		12.5	0.65	0.65	5.2	[64]
24		10.6	0.57	0.56	3.4	[65]
25		3.7	0.60	0.58	1.3	[66]
26		6.1	0.60	0.68	2.5	[67, 69]
27		12.8	0.62	0.66	5.2	[68, 69]
28		15.5	0.69	0.68	7.3	[68]
29		18.1	0.74	0.68	9.1	[27]
30		12.0	0.69	0.72	5.9	[69-71]

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lit.
44		20.0	0.65	0.694	9.0	[26, 80]
45		17.5	0.58	0.538	5.5	[80]
46		18.6	0.72	0.71	9.5	[28]
47		14.8	0.59	0.59	5.1	[81]
48		11.0	0.70	0.71	5.4	[71]
49		13.9	0.74	0.70	7.2	[71]
50		15.6	0.65	0.60	6.0	[72]

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lit.
51		9.0	0.57	0.56	2.9	[82]
52		13.8	0.63	0.69	6.0	[82]
53		8.6	0.52	0.52	2.3	[83]
54		10.4	0.65	0.58	3.9	[84]
55		12.6	0.73	0.74	6.8	[85]
56		14.3	0.70	0.70	7.0	[86]

die beste Effizienz in dieser Reihe. Die Insertion einer zusätzlichen C-C-Doppelbindung in **14** ($n=1$), **18** ($n=1$) und **19** ($n=1$) führte zu einer Verminderung der Effizienz, weil die Photoisomerisierung der flexiblen Brückeneinheit Energieverluste hervorrufen kann. Wird die Difluorenlylphenylamino-Gruppe durch Julolidin als Donoreinheit in **20** ersetzt, wurde eine weiter verminderte Effizienz von 2.95 % bei einer reduzierten Photostromdichte J_{SC} von 6.6 mA cm^{-2} gemessen.^[61] Beim Vergleich mit dem Fluorenlylphenylamino-substituierten Farbstoff wurde dieser Effekt dem geringeren Extinktionskoeffizienten zugeschrieben. Durch die Insertion einer Cumarineinheit in ein Fluorenlylaminothiophen-Gerüst wurde die Effizienz für Farbstoff **21** auf 4.5 % verbessert.^[62]

Grätzel et al. erzielten mit dem Farbstoff **22**, der eine Dithienothiophen-Einheit enthält und mit einem Difluorenlylaminophenyl-Donor und einem Cyanacrylsäure-Akzeptor ausgestattet ist, Effizienzen bis 8.0 %.^[63]

Lin et al. haben den Sensibilisator **23** synthetisiert, der ein bis drei alternierende Fluorenlythienyl-Einheiten als konjugierte Brücke zwischen einem Diarylamin-Donor und einem Cyanacrylsäure-Akzeptor enthält. Eine DSSC mit dem Farbstoff **23** ($n=1$) ergab eine gute Effizienz von 5.2 %.^[64] Dabei wurde beobachtet, dass die Effizienz bei den Homologen mit verlängerter Brücke auf 3.9 % abnahm. Obwohl die Extinktionskoeffizienten für die Farbstoffe **23** mit 2 und 3 Wiederholeneinheiten größer waren, wurde die beste Effizienz mit dem kürzesten Oligomer ($n=1$) erreicht. Dieses Ergebnis wurde der effizienteren Ladungsträgertrennung zugeschrieben. Das Oxidationspotential der Farbstoffe stellt einen entscheidenden Faktor für deren Leistungsfähigkeit in DSSCs dar. Je höher dieses Oxidationspotential ist, desto größer ist die Triebkraft für die regenerative Reduktion der oxidierten Form des Farbstoffs, wodurch eine mögliche Elektronenrückübertragung vom TiO_2 auf den Farbstoff verhindert wird.

Zhai et al. erhielten bei der Verwendung der Quinque-thiophen-Dicarbonsäure **24** als Sensibilisator eine Effizienz von 3.4 %.^[65] Später berichteten Otsubo et al. über die ähnliche Octithiophen-Carbonsäure **25**, für die eine Effizienz von nur 0.82 % in DSSCs gemessen wurde. Messungen bei gleicher Zellkonfiguration ergaben trotzdem einen geringeren Wert als mit dem Farbstoff **24** (1.29 %).^[66] Die geringere Effizienz von **25** wurde der geringen Photostromdichte J_{SC} zugeschrieben, die aus der schlechteren Elektronenübertragung und/oder der schnelleren Ladungsträgerrekombination resultiert. Die geringe Effizienz von **24** in DSSCs wurde teilweise mit einer relativ geringen Leerlaufspannung V_{OC} von ca. 0.57 V begründet. Es wurde spekuliert, dass das Molekül durch das Vorliegen von zwei Carbonsäuregruppen flach auf der Oberfläche adsorbiert und sich aufgrund eines stärkeren Dunkelstroms eine verminderte Photospannung ergeben sollte.

Der Triphenylaminfarbstoff **26** zeigte in einer Solarzelle mit einem 15 μm dicken TiO_2 -Films eine Effizienz von 2.5 %.^[67] Die Insertion von Thiophen oder Ethylendioxythiophen (EDOT) als Verbrückungseinheit zwischen Donor und Akzeptor (in **27** bzw. **28**) resultierte in einer rotverschobenen Absorption. DSSCs mit **27** und **28** auf einem 6 μm dicken TiO_2 -Film erreichten Effizienzen von 5.2 bzw. 7.3 %.^[68]

Hagfeldt et al. berichteten bei Verwendung eines dünneren TiO_2 -Films von 3 μm für die Sensibilisatoren **26** und **27** über geringere Effizienzen (2.75 und 1.55 %).^[69]

Der Triphenylaminfarbstoff **29** mit einer relativ einfachen Struktur zeigte eine ausgezeichnete Effizienz von 9.1 %.^[27] Der berichtete Wert von 18.1 mA cm^{-2} für die Photostromdichte scheint bei einer externen Quantenausbeute von ca. 80 % im Bereich zwischen 400 und 500 nm höher zu liegen, als man erwarten würde. Wenn die Phenylenvinylengruppe in **29** durch eine Thienylenvinylengruppe wie in **30** und **31** oder durch eine Bithiophen-Einheit wie in **32** ersetzt wurde, führten verringerte J_{SC} - und V_{OC} -Werte zu einer verminderten Zelleffizienz.^[69–72] Die etwas höhere Effizienz, die für **32** (6.15 %) im Vergleich zu **30** (5.9 %) erhalten wurde, könnte von einem starreren Molekülgerüst herrühren. Durch eine zusätzliche elektronenschiebende Methoxygruppe in **31** trat eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums um 30 nm ein, und die Effizienz konnte von 5.9 % für **30** auf 6.9 % für **31** gesteigert werden. Dieses Verhalten demonstriert den Einfluss von Alkoxygruppen im Farbstoff auf den Photostrom, der durch die verbesserte Absorption erhöht werden kann.

Die Sensibilisatoren **33** und **34**, die Di(*p*-tolyl)phenylamin als Donor, Cyanacrylsäure als Akzeptor und eine Bithiophen- bzw. eine Thienothiophen-Brücke enthalten, zeigten mit 6.6 bis 7 % relativ hohe Effizienzen. Trotz eines geringfügig höheren Werts für J_{SC} hatte **34** eine geringere Effizienz. Dies könnte durch die stärkere Aggregationstendenz auf der TiO_2 -Oberfläche, hervorgerufen durch die starre Thienothiophen-Einheit, erklärt werden. Eine Aggregation führt zu unerwünschter Elektronenrückübertragung und verringert die V_{OC} der Zelle.^[73]

Wurde wie in den Sensibilisatoren **35** und **36** eine Pyrrolidinogruppe als Donor verwendet, so war die Effizienz deutlich geringer.^[74] Während bei **35** mit einem Aminophenyl-Donor noch 2.3 % bestimmt wurden, zeigte das Aminothienylderivat **36** mit <0.05 % eine vernachlässigbare Solarzelleeffizienz. Ein solcher Unterschied ist vermutlich auf unterschiedliche Konformationen der aromatischen Donoren in **35** und **36** zurückzuführen. Rechnungen zeigten, dass das Aminophenyl-Donor **35** eine verdrillte, nichtplanare Struktur einnimmt, die die Ladungsträgerrekombination im ladungsgetrennten Zustand verlangsamt. Zusätzlich könnte die Reorganisationsenergie für den entkoppelten verdrillten Zustand im Vergleich zum Thiophenologen **36** geringer sein.^[74]

Der Donorteil des Farbstoffmoleküls übt einen entscheidenden Einfluss auf die Zelleffizienz aus, was aus Werten für die Farbstoffe **11–13**, **19**, **20**, **35** und **36** abgeleitet werden kann. Die Hauptgründe für eine verringerte Leistungsfähigkeit von organischen Farbstoffen in Solarzellen sind die Bildung von Farbstoffaggregaten auf der TiO_2 -Oberfläche, die durch eine planare oder sterisch nicht gehinderte Struktur erleichtert wird, sowie die Rekombination von Leitungsbandelektronen mit I_3^- -Ionen.^[75] Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass sperrige Donoreinheiten, die die Aggregation weitgehend verhindern und hydrophob sind, sich positiv auf die Effizienz auswirken. Zusätzlich könnte ein starker π -konjugierter Abstandshalter im Molekül helfen, das Sonnenlicht effektiver zu nutzen.

Durch die Insertion einer Benzothiadiazol-Einheit in das konjugierte Rückgrat von **37** und **38** verschoben Lin et al. die Absorption der Farbstoffe in den Nahinfrarotbereich.^[76] Diese Farbstoffe zeigten Absorptionsmaxima bei 491 und 541 nm und erzielten Effizienzen von 3.8 und 1.15% in DSSCs. Eine geringe Veränderung der Molekülstruktur, nämlich der Ersatz eines Benzolrings in **37** durch einen Thiophenring in **38**, verringerte den Photostrom und senkte die Umwandlungseffizienz deutlich.

Die Verbindungen **39** und **40**, die Rhodanin-3-carbonsäure als Akzeptor und Ankergruppe sowie Diethylanilin als Donor enthalten, zeigten mit 6.2 und 3.9% gute Effizienzen.^[77] Der höhere Wert von **39** lässt den Schluss zu, dass der starre Thienothiophen-Kern in **39** ein exzellentes konjugiertes π -System für eine effektive Lichtnutzung darstellt.

Die organischen Farbstoffe **41** und **42** mit Phenothiazin-Chromophoren wiesen eine breite Absorption zwischen 350 und 600 nm mit Maxima bei 452 und 481 nm auf. In DSSCs wurden Effizienzen von 5.5 und 1.9% gemessen.^[78] DFT-Rechnungen zeigten, dass das LUMO von **41** am Cyanacrylsäure-Akzeptor, bei **42** allerdings eher am Rhodaningerüst lokalisiert ist. Daraus resultiert eine Isolierung des LUMO von der verankernden Säuregruppe in **42**, wodurch eine effektive Elektronenübertragung in das Leitungsband von TiO_2 verhindert wird.

Uchida et al. haben die Indolinfarbstoffe **43–47** für den Einsatz in DSSCs hergestellt. Für **44** wurde eine Effizienz von 6.5% erhalten, die durch den Zusatz von Chenodesoxycholsäure als Coadsorbens und durch eine Antireflexionsschicht, die die Transmission des fluorierten Zinnoxids (FTO) erhöht und kein UV-Licht ($\lambda < 400$ nm) durchlässt, auf 8% gesteigert werden konnte.^[79,80] Grätzel et al. erzielten mit dem Sensibilisator **44** eine Umwandlungseffizienz von 9%, nachdem der TiO_2 -Film mit einer Antireflexionsschicht beschichtet worden war.^[26] Für **43** wurden ähnlich den Ruthenium(II)-Farbstoffen N3 und N719 breite IPCEs gemessen, die im Bereich von 410–670 nm 80% überschreiten und bis zu 94.6% erreichen (bei 530 nm). Der Indolinfarbstoff **46**, der eine hydrophobe Octylkette enthält, zeigte mit 9.5% die bisher höchste Effizienz für DSSCs mit metallfreien Farbstoffen.^[28] Mit dem Farbstoff **47** wurde schließlich eine Umwandlungseffizienz von 5.1% erreicht. Im Vergleich hierzu wurden für den Ruthenium(II)-Farbstoff N3 unter identischen experimentellen Bedingungen 5.75% gemessen.^[81] Obwohl Indolinfarbstoffe einen schmalen Absorptionsbereich als N3 aufweisen, erzeugen sie aufgrund von hohen IPCE-Werten dennoch hohe Photoströme.

Die Sensibilisatoren **48** und **49**, die verzweigte Donoren mit zwei Triphenylamino- oder Tri(4-methoxyphenylamino)-Gruppen enthalten, wurden in DSSCs getestet.^[71] Die im Vergleich zu **48** (5.4%) erhöhte Effizienz von **49** (7.2%) demonstriert wiederum den vorteilhaften Einfluss von Alkoxygruppen auf den Photostrom. Die etwas geringere Effizienz von **48**, das zwei Diphenylaminogruppen enthält, gegenüber dem monosubstituierten Derivat **30** (5.9%) wurde dem verringerten J_{SC} und dem schmalen IPCE-Bereich zugeschrieben. Weiterhin verhindern die beiden hydrophoben Donoreinheiten in **48** und **49** die Rekombination der I_3^- -Ionen im Elektrolyten mit den injizierten Elektronen aus dem

TiO_2 -Leitungsband, was zu einer erhöhten Photospannung führt. Es wurde zusätzlich nachgewiesen, dass die Elektronenlebensdauer, die für die Photospannung von Bedeutung ist, für die methoxysubstituierten Farbstoffe am längsten war.

Lin et al. zeigten, dass das Anbringen einer Triphenylaminogruppe an das verzweigte Oligothiophengerüst von **50** die Elektronenrückübertragung verhindert und die Ladungsträgerübertragungseffizienz aus dem elektronisch angeregten Zustand des Farbstoffs verstärkt. Solarzellen mit dem Farbstoff **50** erreichten Effizienzen bis 6%.^[72]

Kürzlich wurde demonstriert, dass das Einführen von zusätzlichen Arylamin- und Carbazol-Einheiten in Farbstoffen wie **51** und **52**, wodurch eine D-D- π -A-Konfiguration entsteht, eine bathochrome Verschiebung und Verbreiterung des Absorptionsbereichs sowie eine stärkere Absorption und höhere thermische Stabilität zur Folge hat.^[82] Für den Carbazolfarbstoff **52** wurden eine auf 6% verbesserte Effizienz und IPCE-Werte bis 85% erzielt. Durch das Einbringen von zusätzlichen Donoreinheiten lassen sich in dieser Designstrategie die HOMO- und LUMO-Energieniveaus einstellen und gleichzeitig die Lochleitereigenschaften des Sensibilisators verbessern.

Müllen et al. haben kürzlich das D-A-substituierte und verbrückte Oligofluoren **53** in DSSCs eingesetzt, sie erreichten aber nur Effizienzen von 2.3%, weil der Farbstoff lediglich im blauen Bereich des Spektrums absorbiert.^[83] Sie verwendeten auch die Perylenfarbstoffe **54** und **55** als Sensibilisatoren, die durch die Öffnung des Anhydrids am Perylenkern über zwei Carboxylatgruppen auf der TiO_2 -Oberfläche adsorbieren.^[84,85] Durch die Adsorption auf dem TiO_2 war die Absorption dieser Farbstoffe um mehr als 100 nm hypochrom verschoben. Eine DSSC mit **54** erzielte eine Effizienz von 3.9%.^[84] Der Perylenfarbstoff **55** erreichte hervorragende IPCE-Werte bis 87% und eine Effizienz von 6.8% unter standardisierten AM1.5-Bedingungen.^[85] Die Autoren erklären die Steigerung der Leistungsfähigkeit der Zelle mit einem unidirektionalen Elektronenfluss im angeregten Zustand, der von den Thiophenol-Donorgruppen in **55** ausgeht.

Der Farbstoff **56**, bei dem eine *p*-Phenylenvinyl-Brücke mit einem Difluorenylamino-Donor und Cyanacrylsäure als Akzeptor funktionalisiert ist, zeigte eine sehr gute Effizienz von 7.0% und eine maximale externe Quantenausbeute von 73%.^[86] Die hohe Effizienz dieses Farbstoffs beruht auf der breiten und durch die Adsorption auf der TiO_2 -Oberfläche rotverschobenen Absorption.

2.2. Ionische Farbstoffe als Sensibilisatoren in DSSCs mit flüssigem Elektrolytsystem

Hemicyanine, Merocyanine, Squarylium- und Cyaninfarbstoffe können aufgrund ihrer einstellbaren Absorption im roten und im Nahinfrarotbereich und ihren hohen Extinktionskoeffizienten (um $10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) als vielversprechende Kandidaten für DSSCs in Betracht gezogen werden. Es ist bekannt, dass manche dieser Farbstoffe aufgrund intermolekularer Van-der-Waals-Kräfte stark zur Selbstassoziation in Lösung und an Flüssig-fest-Grenzflächen neigen.^[87] Die Aggregate zeigen gegenüber den Monomeren eine deutlich

veränderte Absorption, wobei je nach Verschiebung drei verschiedene Aggregationsmuster postuliert werden: rotverschobene J-Aggregate, blauverschobene H-Aggregate und sowohl rot- als auch blauverschobene Aggregate mit Fischgrätenanordnung. Es wurde berichtet, dass die Verbreiterung der Absorption aufgrund von kontrollierter Aggregation wichtig ist, um hohe IPCEs in DSSCs zu erzielen.^[88-91] Trotz Aggregation nach der Adsorption auf TiO₂-Oberflächen zeigten die oben genannten Farbstoffe lediglich moderate Effizienzen in Solarzellen. Dabei stellten sich *cis-trans*-Photoisomerisierungen als Hauptdesaktivierungspfade heraus.^[92] Einige ionische Farbstoffe, die bereits in DSSCs eingesetzt wurden, sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Huang et al. berichteten, dass die externe Quanteneffizienz für die Hemicyaninfarbstoffe **57** und **58** durch Vorbehandlung des TiO₂-Films maximiert werden kann.^[93-95] Die Anbindung dieser Farbstoffe an die TiO₂-Elektrode erfolgt durch schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen SO₃⁻-Gruppen und Ti⁴⁺-Ionen. Durch eine Vorbehandlung mit Salzsäure wird die TiO₂-Oberfläche protoniert, was die Zahl der aktiven Bindungsstellen für den Farbstoff erhöht. Zusätzlich wird die Leitungsbandkante des TiO₂ durch die Protonen energetisch abgesenkt, wodurch die Triebkraft für die Elektroneninjektion erhöht und für die Elektronenrückübertragung verringert wird.^[96,97] Auf unbehandeltem TiO₂ zeigten die Farbstoffe **57** und **58** Effizienzen von 3.1 und 1.3%, nach der Vorbehandlung mit Salzsäure stiegen die Werte auf 5.1 und 4.8%. Die HCl-Behandlung reduzierte die Zellspannung, da die Potentialdifferenz zwischen der Leitungsbandkante des protonierten TiO₂ und dem Redoxpaar I₃⁻/I⁻ geringer war.^[24] Dieser Effekt wurde aber durch eine bemerkenswerte Erhöhung der Photostromdichte weit mehr als kompensiert.

Die Hemicyaninfarbstoffe **59** und **60**, die einen Naphthothiazolium-Akzeptor und einen Dialkylaminophenyl-Donor tragen, zeigten bei einer etwas verminderten Beleuchtungsintensität von 80 mW cm⁻² Effizienzen von 4.0 und 6.3%.^[98] Im Vergleich zu **59** enthält **60** eine zusätzliche Hydroxygruppe am Donor, die Wasserstoffbrücken mit den Sauerstoffatomen der TiO₂-Nanopartikel bilden kann. Somit wird die Anlagerung über die Sulfonatgruppe ergänzt und die Kontaktfläche zwischen Farbstoff und Halbleiter erhöht. Hierdurch verringert sich einerseits die Gesamtmenge an adsorbiertem Farbstoff, andererseits wird die Ladungsinjektion aus dem angeregten Zustand des Farbstoffs in das TiO₂-Leitungsband erleichtert und damit die Effizienz gesteigert. Wird die Naphthothiazolium- durch eine Benzothiazolium-Einheit ersetzt (in **61**), so sinkt die Effizienz auf 4.6%. Der Grund hierfür könnte die schlechtere Elektroneninjektion sein, die durch die niedrigere LUMO-Energie von **61** oder die unterschiedliche Ankergruppe erklärt werden kann.^[99]

Tian et al. untersuchten den D-A-Hemicyaninfarbstoff **62**, der eine J_{SC} von 13.8 mA cm⁻² erreichte; wegen der relativ geringen V_{OC} von 0.36 V und einem Füllfaktor von lediglich 0.41 betrug die Effizienz aber nur 2.1%.^[100] Die Hemicyanine **63** und **64**, in denen eine bzw. zwei Propionsäuregruppen am Donorteil des Moleküls angebracht waren, zeigten Effizienzen von 4.4 und 4.9% mit J_{SC} von 14.5 bzw. 21.4 mA cm⁻² bei Bestrahlung mit weißem Xenonlicht (90 mW cm⁻²).^[101] Die

höhere Effizienz von Farbstoff **64**, der zwei Säuregruppen enthält, wurde seiner im Vergleich zu **63** erhöhten Absorption und seiner verbesserten Adsorption auf der TiO₂-Elektrode zugeschrieben. Obwohl im Vergleich zu **63** eine dreimal größere Menge des Farbstoffs **64** adsorbiert wurde, war J_{SC} um lediglich 50% erhöht. Dies wurde durch die Anbindung der Carbonsäuregruppen, die am Donorteil von **64** angebracht waren und damit die Ladungsträgertrennung reduzieren, erklärt. Gleichzeitig wird die Rekombination der injizierten Elektronen mit dem entstehenden oxidierten Farbstoff erleichtert und die Elektronenübertragung vom Redoxvermittler zum geladenen Sensibilisator erschwert. Hier muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass Verluste durch Lichtreflexion und Absorption durch das leitfähige Glas nicht korrigiert wurden. Dadurch erscheinen die berichteten Stromdichten, wenn man die Werte für die externe Quantenausbeute in Betracht zieht, höher als man erwarten würde.

Werden Indolin- und Benzothiazoleinheiten über eine C-C-Doppelbindung mit einem Cumaringerüst verknüpft, so verschiebt sich das Reduktionspotential der Farbstoffe auf -0.35 V (gegen die Normalwasserstoffelektrode, NHE) für **65** und -0.57 V (gegen NHE) für **66**. Diese Verschiebung beruht auf der stark elektronenziehenden Wirkung des kationischen Strukturteils. DSSCs mit den Farbstoffen **65** und **66** zeigten aufgrund ihrer niedrigen LUMO-Energien, die nahe oder sogar unterhalb des Leitungsbands von TiO₂ lagen, lediglich moderate Effizienzen.^[43]

Arakawa et al. berichteten über eine Serie von Benzothiazol-Merocyanin-Farbstoffen **67** mit verschiedenen langen Alkylketten und stellten fest, dass die Effizienz und die externe Quantenausbeute mit der Länge der Alkylkette am Benzothiazolring und mit geringerer Zahl an Methyleneneinheiten zwischen der Säuregruppe und dem Chromophor zunahm.^[88,102] Der Farbstoff mit der längsten Alkylkette ($n = 18$; $m = 1$; $p = 1$) erwies sich mit einer Effizienz von 4.5% und J_{SC} von 11.4 mA cm⁻² als bester Sensibilisator. Weiterhin wurden Farbstoffe synthetisiert, die sich in der Zahl an C-C-Doppelbindungen unterschieden (p). Dabei stellte man fest, dass eine höhere Zahl die Elektronenübertragung vom angeregten Farbstoff auf das Leitungsband des TiO₂ erschwert.^[103]

Squaryliumfarbstoffe haben in den vergangenen Jahren eine besondere Bedeutung gewonnen. Aufgrund eines starren Squarainsäurerings in der Methinkette zeigen diese Farbstoffe eine hohe Stabilität gegenüber einer *cis-trans*-Photoisomerisierung und eine intensive Absorption im roten und Nahinfrarotbereich. Sayama et al. haben die Eigenschaften von **68** in DSSCs untersucht. Dieser Squaryliumfarbstoff hatte in Ethanol eine scharfe Absorption um 630 nm, und die aus **68** hergestellten DSSCs wiesen eine Effizienz von 2.4% und eine maximale IPCE von 37% auf.^[103]

Das et al. synthetisierten sowohl den symmetrischen Farbstoff **69** als auch den unsymmetrischen Farbstoff **70** als Sensibilisatoren für DSSCs.^[104] Die Absorption des unsymmetrischen Sensibilisators war breit und im Vergleich zum symmetrischen um ca. 20 nm blauverschoben. DSSCs mit dem unsymmetrischen Farbstoff **70** erzeugten einen höheren Photostrom und verfügten mit 2.1% über eine höhere Effi-

Tabelle 2: Ionische Farbstoffe in DSSCs mit flüssigem Elektrolyt.

Nr.	Verbindung	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lit.
57		16.5	—	—	5.1	[93, 95]
58		15.0	0.44	0.67	4.8	[95]
59		11.1	0.47	0.62	4.0	[98]
60		15.6	0.51	0.63	6.3	[98]
61		12.2	0.51	0.60	4.6	[99]
62		13.8	0.36	0.41	2.1	[100]
63		14.5	0.49	0.56	4.4	[101]
64 ^[a]		21.4	0.42	0.49	4.9	[101]
65		2.7	0.34	0.63	0.6	[43]
66		4.5	0.38	0.63	1.1	[43]
67		11.4	0.60	0.65	4.5	[88, 102, 103]
68		8.1	0.50	0.59	2.4	[103]

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lit.
69		3.5	0.53	0.53	1.0	[104]
70		5.9	0.64	0.53	2.1	[104]
71		4.9	0.37	0.53	1.6	[105]
72		10.3	0.38	0.52	3.4	[105]
73		11.6	0.49	0.54	3.9	[99]
74		8.6	0.59	0.73	3.7	[106]
75		10.5	0.60	0.71	4.5	[107]
76		2.8	0.45	0.57	1.7	[108]
77		2.0	0.41	0.53	1.0	[108]
78		5.5	0.47	0.46	2.9	[90]
79		3.85	0.39	0.45	1.3	[90]

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lit.
80		3.0	0.47	0.61	0.9	[103]
81		8.8	0.46	0.56	2.3	[103]
82		14.5	0.50	0.49	4.8	[109, 110]
83		9.7	0.51	0.52	3.5	[109]
84 ^[a]		22.1	0.54	0.48	7.6	[111]
85 ^[a]		15.8	0.57	0.55	6.6	[111]
86		4.0	0.56	0.74	1.7	[112]

[a] Werte sind in Bezug auf Reflexionsverluste und Absorption nicht korrigiert, wodurch die Effizienzen und Stromdichten höher als die korrekten, korrigierten Werte sein können.

zienz als das symmetrische Derivat **69** (1%). Dieses Ergebnis wurde dem unidirektionalen Elektronenfluss in **70** zugeschrieben, der zu einer günstigen Ladungstrennung und Elektronenübertragung führt.

Wang et al. versuchten eine andere Herangehensweise und synthetisierten die Squaryliumfarbstoffe **71** und **72** mit terminalen Dialkylaminogruppen.^[105] DSSC dieser Sensibilisatoren zeigten, dass die Einführung von Essigsäuresubstituenten als Ankergruppen bei **72** die Photosensibilisierung gegenüber **71** mit Buttersäuresubstituenten verbesserte. Für **72**

wurde eine J_{SC} von 10.3 mA cm⁻² und eine Effizienz von 3.4 % erreicht. Die Verwendung des symmetrischen Squarylium-farbstoffs **73** führte zu einer etwas besseren Effizienz von 3.9 % und einer maximalen IPCE von ca. 65 % bei 650 nm.^[99]

Etwas später haben Grätzel et al. den Squaryliumfarbstoff **74** synthetisiert, der eine Triethylammoniumpropionat-Ankergruppe trägt.^[106] Nach Adsorption auf einer TiO₂-Elektrode zeigte der Farbstoff eine verbreiterte und im Vergleich zum Indolin-Analogon **69** rotverschobene Absorption. DSSCs unter Zusatz von Chenodesoxycholsäure (CDCA)

ergaben eine erhöhte Effizienz von 3.7 % und eine höhere V_{OC} bei Verwendung von *tert*-Butylpyridin im Elektrolyten. CDCA wurde eingesetzt, um die Aggregation des Farbstoffs auf der Halbleiteroberfläche zu verhindern. Weiterhin wurde der asymmetrische Squarainfarbstoff **75** synthetisiert, bei dem die Carbonsäuregruppe direkt am Chromophor gebunden ist.^[107] Eine optimierte Solarzelle, in der CDCA als Coadsorbens eingesetzt wurde, erreichte eine hohe IPCE bis 85 % und eine J_{SC} von 10.5 mA cm^{-2} bei einer Effizienz von 4.5 %. Diese höchste Effizienz, die für Squarylium-Sensibilisatoren bisher berichtet wurde, wird hauptsächlich zwei Faktoren zugeschrieben: zum einen der direkten Anbindung der Carbonsäure an das konjugierte π -System, was zu einer starken elektronischen Kopplung zum Leitungsband des TiO_2 führt, und zum anderen der unsymmetrischen Struktur, die durch die Octylseitenkette hervorgerufen wird. Dadurch wird die Aggregation der Farbstoffmoleküle auf der Halbleiteroberfläche verhindert und die Desaktivierung des angeregten Zustands minimiert.

Cai et al. nutzten den Squaryliumfarbstoff **76** und das Cyanin **77**, die Benzoesäure-Ankergruppen enthalten, als Sensibilisatoren und erreichten dabei maximale IPCEs von 36 und 46 %.^[108] Bei Betrachtung aller für die Zell-Leistung wichtigen Parameter erwies sich Farbstoff **76** mit 1.7 % Effizienz dem Cyaninfarbstoff **77** mit 1 % überlegen. Weiterhin berichteten die Autoren, dass das ähnliche unsymmetrische Cyanin **78** mit 2.9 % im Vergleich zum symmetrischen **79** mit 1.3 % eine erhöhte Effizienz aufwies.^[90]

DSSCs der Cyaninfarbstoffe **80** und **81** ergaben Effizienzen von 0.9 und 2.3 %. Die geringere Effizienz von **80** in Solarzellen wurde dem schlechteren J_{SC} -Wert zugeschrieben, der wohl aus der Überlappung der Absorptionen des Farbstoffs und des Triiodids im Elektrolyten resultiert.^[103]

Tian et al. haben die unsymmetrischen Cyaninfarbstoffe **82** und **83** hergestellt, in denen eine Naphthalimideinheit durch eine „Klick“-Reaktion an einem Ende des Chromophors angebracht wurde.^[109,110] Die Menge an auf der TiO_2 -Elektrode adsorbiertem Farbstoff war für **82** größer als für **83**, woraus sich eine höhere J_{SC} ergab. Die Effizienzen dieser Farbstoffe in DSSCs betrugen 4.8 und 3.5 %. Von derselben Arbeitsgruppe stammen die Farbstoffe **84** und **85**, die Triphenylamineinheiten enthalten und bei denen **84** zusätzlich durch ein Benzothiadiazolsystem verlängert ist. Hervorragende Effizienzen von 7.6 und 6.6 % wurden für DSSCs mit **84** und **85** bei einer reduzierten Weißlichtbeleuchtung durch eine Xenonlampe (75 mW cm^{-2}) gemessen.^[111] Adsorbiert auf einem TiO_2 -Film zeigte das Cyanin **84** zwischen 540 und 590 nm ein IPCE über 80 % mit einem Maximum von 95 % bei 560 nm. Für **85** wurde das höchste IPCE mit 78 % bei 560 nm gemessen. Die unerwartet hohen J_{SC} -Werte von 15.8 und 22.1 mA cm^{-2} , die für beide Farbstoffe berichtet werden, könnten von nicht korrigierten Reflexionsverlusten herrühren.

Das nahezu panchromatisch absorbierende Bora-diazaindazin (Bodipy) **86**, das ein durch einen Triphenylaminoethyl-Donor und einen Phenylacrylsäure-Akzeptor ausgedehntes konjugiertes System enthält, stellt einen äußerst vielversprechenden Farbstoff dar, der im sichtbaren Bereich gut absorbiert und ein Absorptionsmaximum bei

700 nm hat. DSSCs mit **86** zeigten allerdings nur moderate Solarzellen-Kennzahlen mit einer Effizienz von 1.7 %.^[112] Das HOMO des Farbstoffs ist an der Bodipy-Einheit und den Donorgruppen lokalisiert, während sich das LUMO auf die Ankergruppe beschränkt. Die unerwartet geringe Leistungsfähigkeit der Solarzelle wird durch den geringen Photostrom verursacht, der vermutlich von einer ineffizienten Elektronenübertragung vom angeregten Farbstoff in das TiO_2 -Leitungsband herrührt.

2.3. DSSCs mit ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt

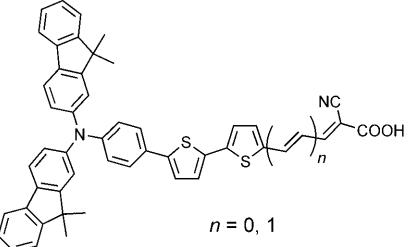
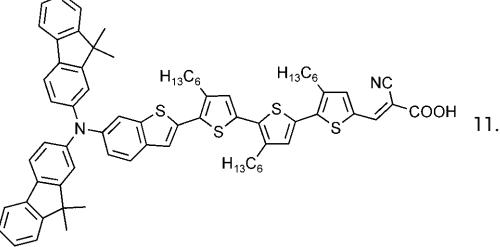
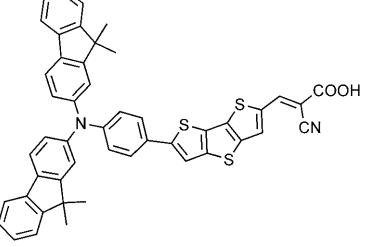
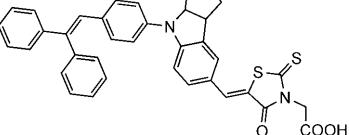
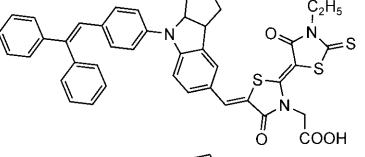
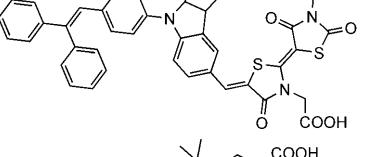
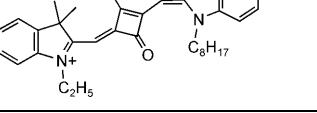
Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) wurden in den vergangenen Jahren als Lösungsmittel oder für den Einsatz in flüssigen oder quasi-festen Elektrolytsystemen entwickelt.^[12,113-115] Die Hauptvorteile der Verwendung von ILs gegenüber organischen Lösungsmitteln in flüssigen Elektrolytsystemen bestehen in der stark verminderten Volatilität, dem damit verbundenen vernachlässigbaren Dampfdruck, der thermischen Stabilität und der hohen Leitfähigkeit, die in einer wesentlich höheren Langzeitstabilität der Solarzellen resultieren. Die Langzeitstabilität von DSSCs ist ein wichtiger Faktor für deren kommerzielle Anwendung. Die elektrochemische Stabilität ist bei der Verwendung von ILs im Vergleich zu flüssigen Elektrolytsystemen besser. Ein Nachteil der ILs ist deren höhere Viskosität, welche die Transporteigenschaften einschränkt und damit zu einem geringeren Photostrom bei voller Beleuchtung führt, sodass üblicherweise eine verminderte Leistungsfähigkeit resultiert.^[116]

Da die I^- und I_3^- -Ionen in ILs aufgrund der höheren Viskosität langsamer diffundieren, ist ein dünner Film des nanokristallinen TiO_2 erforderlich, um hohe Effizienzen in der Zelle zu erzielen. Aus diesem Grund sind metallfreie organische Farbstoffe mit ihren hohen Extinktionskoeffizienten ideal für DSSCs mit ionischen Flüssigkeiten (IL-DSSCs) geeignet. Farbstoffe, die in IL-DSSCs eingesetzt wurden, sind in Tabelle 3 aufgeführt. Alle diese Farbstoffe wurden auch in flüssigen Elektrolytsystemen untersucht, sodass ein direkter Vergleich der beiden Elektrolytsysteme möglich wird.

Grätzel et al. erzielten mit dem Farbstoff **14** ($n=0$) eine Effizienz von 6 %, indem sie den auf ionischen Flüssigkeiten beruhenden Elektrolyten Z655 verwendeten, der aus 0.2 M Iod, 0.5 M *N*-Butylbenzimidazol (NBB), 0.1 M Guanidinium-thiocyanat (GuNCS) und 1-Propyl-3-methylimidazolium-iodid/1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetracyanoboratan (PMII/EMIB(CN)₄ 65:35) zusammengesetzt ist.^[117] Der Farbstoff **16** wurde in einem ähnlichen Elektrolytsystem aus 0.2 M Iod, 0.5 M *N*-Methylbenzimidazol (NMBI) und 0.1 M GuNCS in 1-Propyl-3-methylimidazoliumiodid/1-Ethyl-3-methylimidazoliumthiocyanat (PMII/EMINCS 65:35) getestet, und es wurden Effizienzen von 7.0 % erreicht. Dieses Ergebnis ist beeindruckend, aber die Effizienzen sind dennoch geringer als im flüssigen Elektrolytsystem mit 8.6 %,^[57] weil in beiden Fällen nahezu alle Zellparameter vermindert waren. Insbesondere J_{SC} sank für **16** im IL-Elektrolyten um ein Drittel, während V_{OC} nur schwach anstieg.

Durch die Verwendung des Farbstoffs **22** in Kombination mit einem IL-Elektrolyten, der auf einer eutektischen

Tabelle 3: Metallfreie organische Farbstoffe in DSSCs in Elektrolyten mit ionischen Flüssigkeiten.

Nr.	Verbindung	J_{SC} [mA cm ⁻²]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lit.
14 (n=0)		12.3	0.69	0.71	6.0	[117]
	$n = 0, 1$					
16		11.7	0.76	0.77	7.0	[57]
22		14.1	0.68	0.74	7.0	[63]
43		9.7	0.67	0.74	4.9	[116]
44		12.5	0.71	0.72	6.4	[116]
46		13.7	0.73	0.72	7.2	[116]
75		7.9	0.65	0.74	3.8	[117]

Schmelze beruhte, erreichten die Gruppen um Grätzel und Wang Effizienzen von 7 % in DSSCs, die zusätzlich eine hervorragende Stabilität aufwiesen. In diesem Fall war der erzielte Photostrom mit dem von Flüssigelektrolyt-DSSCs vergleichbar. Lediglich V_{OC} war unwesentlich geringer, was zu der etwas reduzierten Effizienz im Vergleich zum flüssigen System (8 %) führte.^[63]

Auch die Indolinfarbstoffe **43**, **44** und **46** wurden im IL-Elektrolyten Z655 untersucht.^[26,116] Für **46** wurde bei voller Bestrahlung eine Rekordeffizienz von 7.2 % erzielt, und auch **44** (6.4 %) und **43** (4.9 %) zeigten sehr gute Werte. Die Strukturunterschiede sind in dieser Serie eher subtil – beispielsweise unterscheiden sich die Farbstoffe **46** und **44** nur in der Länge der Alkylseitenkette –, was den Schluss zulässt, dass die Hydrophobie des Sensibilisators einen entscheidenden Faktor für die Effizienz in DSSCs darstellt. Eine Analyse durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ergab, dass die Elektronenlebensdauer in Zellen mit **46** länger war als in Zellen mit **43** oder **44**, weshalb der Dunkelstrom wohl mehr unterdrückt war. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in verbesserten Werten für J_{SC} und V_{OC} wider, und es zeigt sich damit, dass geringe Strukturunterschiede zwischen den Farbstoffen einen drastischen Einfluss auf die Zelleffizienz haben können. Im Vergleich zu flüssigen Elektrolytsystemen verschlechterten sich die Effizienzen von **43** und **44** in IL-DSSCs um etwa 20 bzw. 26 %.

Der ionische Squaryliumfarbstoff **75** wurde ebenfalls in IL-DSSCs untersucht und erzielte hierbei eine Effizienz von 3.8 %.^[117] Obwohl im Vergleich zum flüssigen Elektrolytsystem V_{OC} und FF im IL-Elektrolytsystem anstiegen, war die Effizienz wegen einer stark verminderten J_{SC} geringer.

2.4. DSSCs mit festem Elektrolytsystem

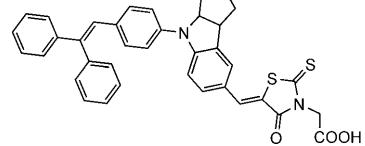
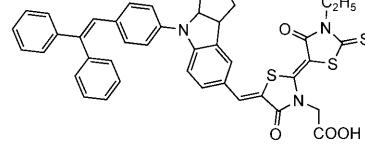
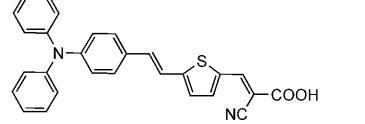
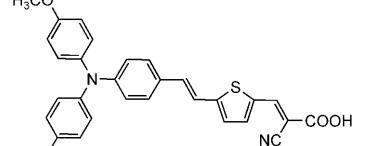
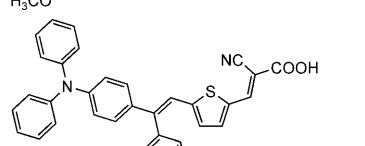
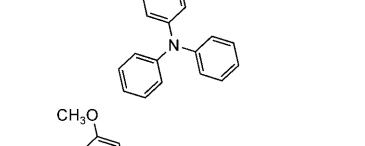
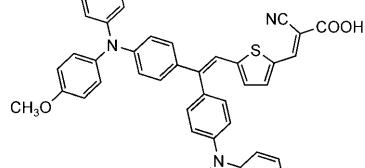
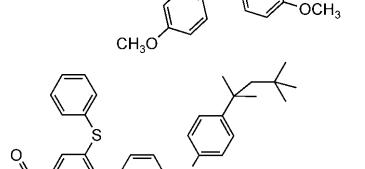
Festphasen-DSSCs (ss-DSSCs), bei denen ein fester organischer Lochleiter (HTM) statt eines Elektrolyten eingesetzt wird, haben beachtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Nachteile wie Lösungsmittelverdampfung oder ein möglicher Lösungsmittelverlust durch unvollständige Abdichtung werden hier noch wesentlich besser vermieden als in IL-DSSCs. Verschiedene Lochleitermaterialien wurden in ss-DSSCs getestet,^[118–123] wobei im

Vergleich zu Flüssig-DSSCs die Effizienzen wegen der schlechteren Durchdringung der Hohlräume des TiO_2 -Films mit dem Lochleiter niedriger sind.^[122] Solarzellen, die 2,2',7,7'-Tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamin)-9,9'-spirobifluoren (spiro-MeOTAD) oder einen gut leitenden ionischen Polymerelektrolyten als HTM und Ruthenium(II)-Polypyridyl-Komplexe als Sensibilisatoren enthalten, erzielten Effizienzen über 5 %.^[124–126] Der übliche Solarzellenaufbau besteht aus einer transparenten fluoriddotierten Zinnoxidelektrode, auf der ein mesoporöser TiO_2 -Film aufgebracht ist, auf dem wiederum ein geeigneter Farbstoff aus einer Lösung im Dunklen adsorbiert wird. Anschließend wird eine Lösung von spiro-MeOTAD, die *tert*-Butylpyridin und Lithiumbis(trifluorsulfonyl)imid $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ als Zutaten enthält, durch Schleuderbeschichtung auf die Oberfläche aufgebracht. Die Gegenelektrode besteht aus einer Goldschicht, die im Vakuum aufgedampft wird. Die Herstellung von ss-DSSCs und deren historische Entwicklung sind in der Literatur beschrieben^[127–129] und wurden erst kürzlich in Übersichten zusammengefasst.^[34,130]

Metallfreie organische Farbstoffe, die in ss-DSSCs getestet wurden, sind in Tabelle 4 aufgeführt. Diese Farbstoffe haben hohe Extinktionskoeffizienten und sind für ss-DSSCs sehr gut geeignet, da sie schon bei sehr kleinen Schichtdicken einen Großteil des Lichts nutzen. Beispielsweise wurde mit dem Indolinfarbstoff **43** eine Effizienz von 4.1 % und eine IPCE von etwa 60 % im Bereich von 440 bis 550 nm erreicht, wenn ein nur 1.6 μm dicker nanoporöser TiO_2 -Film verwendet wurde.^[128] Ein Vergleich der Photostromdichten in einer Flüssig-DSSC, einer IL-DSSC und einer ss-DSSC zeigt, dass entsprechend der Elektrolytviskosität der Wert von 17.8 (flüssig) über 9.7 (IL) auf 7.7 mA cm^{-2} (ss) abfällt. Die Spannung war in der ss-DSSC wegen der unterschiedlichen energetischen Lage der Lochtransporter um 0.26 V höher als in der Zelle mit flüssigem Elektrolyten.

Der Indolinfarbstoff **44** erzielte eine erhöhte IPCE von 70 % zwischen 500 und 650 nm und eine Effizienz von 4.2 % mit einer 6 μm dicken TiO_2 -Schicht und dem anorganischen p-Leiter CuI.^[131–133] Die hier beobachtete Effizienz war höher als für den Farbstoff N3 bei ähnlichem Zellaufbau. Es wird vermutet, dass die Bildung

Tabelle 4: Metallfreie organische Farbstoffe in DSSCs mit festen Lochtransportmaterialien.

Nr.	Verbindung	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Lit.
43		7.7	0.87	0.61	4.1	[128, 134]
44		14.1	0.55	0.54	4.2	[133]
30		6.3	0.87	0.57	3.1	[71]
31		7.7	0.76	0.56	3.3	[71]
48		5.0	0.79	0.71	2.8	[71]
49		5.9	0.81	0.63	3.0	[71]
55		2.8	0.84	0.75	1.8	[85]
74		4.2	0.68	0.53	1.5	[106]

von sich nicht desaktivierenden Aggregaten und eine höhere Packungsdichte des Farbstoffs zur erhöhten Effizienz beitragen.

Die Triarylaminfarbstoffe **30** und **31** zeigten in ss-DSSCs Effizienzen bis 3.3%.^[71] Im Vergleich zum flüssigen Elektrolytsystem ging hier aufgrund stark verringriger J_{SC} und wenig geringerer V_{OC} mehr als die Hälfte der ursprünglichen Effizienz verloren. Für die Triarylaminfarbstoffe **48** und **49** wurden Effizienzen von 2.8 und 3% erreicht; der methoxy-substituierte Farbstoff **49** zeigte hierbei eine bessere Leistung. Diese Ergebnisse belegen, dass die Lochübertragung, die vom Ausmaß der Füllung der Zwischenräume im nanostrukturierten TiO_2 -Film durch den Lochleiter und vom direkten Kontakt des Farbstoffs mit dem Lochleiter beeinflusst wird, den Hauptfaktor für die Effizienz von ss-DSSCs darstellt.^[122]

Nazeeruddin et al. erzielten in einer ss-DSSC mit dem Perylenfarbstoff **55** in Kombination mit spiro-MeOTAD als Lochleiter eine Effizienz von 1.8%.^[85] Der blaue Squaryliumfarbstoff **74** zeigte in ss-DSSCs eine Effizienz von 1.5%, wohingegen der Wert in einer Flüssig-DSSC 3.7% betrug.^[106] Im Vergleich zur Flüssig-DSSC war in einer ss-DSSC die maximale IPCE um den Faktor 4 geringer, was durch die stärkere Rückübertragung von Elektronen auf den Lochleiter erklärt wurde.

3. Cossensibilisierungseffekte in DSSCs

Trotz der hohen Absorptivität der metallfreien organischen Farbstoffe ist die Licht-zu-Strom-Umwandlungseffizienz mancher Farbstoffe im Vergleich zu den Ruthenium(II)-Polypyridyl-Komplexen eher moderat, da einige einen eher schmalen Absorptionsbereich aufweisen. Eine mögliche Strategie, um eine breite Absorption über den sichtbaren und den Nahinfrarotbereich zu erzielen, besteht im Einsatz einer Kombination verschiedener Farbstoffe, die sich in ihren Absorptionseigenschaften ergänzen.^[135] Spitzer et al. untersuchten DSSCs mit einer Mischung von Cyaninfarbstoffen, deren Absorptionen das gesamte sichtbare Spektrum abdecken. Sie fanden heraus, dass J_{SC} für einen 4 μm dicken TiO_2 -Film größer ist als bei einer Zelle, die mit dem Farbstoff N3 sensibilisiert ist.^[89] Zhang et al. untersuchten den Mechanismus der Cossensibilisierung mit einem Squaryliumfarbstoff und N3 mithilfe von zeitauf lösender Spektroskopie.^[136] Dabei war der Squaryliumfarbstoff wegen der wesentlich langsameren Elektronenübertragung auf das TiO_2 -Leitungsband weniger effektiv als N3. Wurde allerdings eine geringe Menge (1–2%) des Squaryliumfarbstoffs als Coadsorbens zusammen mit N3 verwendet, so konnten sowohl dessen niedrigster angeregter Singulettzustand als auch dessen Grundzustand sehr effektiv N3 aus N3⁺ regenerieren, wodurch die Elektronenübertragung vom TiO_2 zu N3⁺ verringert war. Aus diesem Grund war die Effizienz der Solarzelle durch die Cossensibilisierung um mehr als 10% erhöht. Für den Elektronentransfer von Squarain zu N3⁺ wurde ein Zeitrahmen von ca. 300 ps bestimmt. Damit ist dieser Prozess wesentlich schneller als die Reduktion von N3⁺ durch das Redoxpaar I[–]/I₃[–] (ca. 10 ns) oder der Elektronenrücktransfer (im μs - bis ms-Bereich).

Die Cossensibilisierung durch eine Mischung aus dem Squaryliumfarbstoff **68** und den Cyaninfarbstoffen **80** und **81** ergab beim Vergleich zu DSSCs, die nur einen Farbstoff enthielten, eine verbesserte Effizienz ($J_{SC} = 11.5$, $\eta = 3.1\%$; siehe Tabelle 2 für die Werte der einzelnen Farbstoffe).^[103] Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass die Anordnung der Farbstoffe auf dem TiO_2 -Film, z.B. beeinflusst durch Aggregation und Nahordnung der Chromophore, einen deutlichen Einfluss auf die Zell-Leistung hat. Die Verwendung von Farbstoffen, die auch Licht niedriger Energie gut nutzen und vernachlässigbare intermolekulare Wechselwirkungen aufweisen, ist wichtig für die Entwicklung von effektiven Solarzellen mit mehreren Farbstoffen.

Guo et al. haben die Cossensibilisierung der Cyaninfarbstoffe **78** und **79** untersucht. Eine Kombination der Farbstoffe im Verhältnis 1:3 deckte das gesamte sichtbare Spektrum ab, wobei eine Effizienz von 3.4% erzielt wurde. Folglich ergab die Cossensibilisierung eine höhere Effizienz als die einzelnen Farbstoffe.^[90]

Eine Kombination der drei Farbstoffe 4-Dimethylamino-phenylcyanacrylsäure, **61** und **73**, die im gelben (380 nm), roten (535 nm) und blauen Bereich (642 nm) absorbieren, wurde in Flüssig-DSSCs eingesetzt. Obgleich sich die adsorbierte Menge eines jeden Farbstoffs bei der Cossensibilisierung aufgrund von kooperativen Wechselwirkungen verringerte, zeigten alle drei Farbstoffe in ihren Absorptionsbereichen höhere IPCEs als in Zellen ohne Cossensibilisierung. Damit wurde eine verbesserte Effizienz von 6.5% erreicht.^[99]

Kürzlich zeigten Nazeeruddin et al., dass die Kombination der Farbstoffe **14** ($n = 0$) und **75**, deren Absorptionsbereiche sich ergänzen, in einem panchromatischen Ansprechverhalten der Solarzelle resultierte und dabei eine Effizienz von 7.4% erreichte. Dies ist der bisher höchste Wert, der für eine Cossensibilisierung durch metallfreie Farbstoffe berichtet wurde. Unter vergleichbaren Bedingungen zeigten die einzelnen Farbstoffe Effizienzen von 7.0 und 4.2%.^[137] Weiterhin wurde die Cossensibilisierung dieser Farbstoffe in IL-DSSCs untersucht, wobei eine erhöhte Aktivität beobachtet wurde und die Solarzelle eine Effizienz von 6.4% und ein breites IPCE über den gesamten sichtbaren Spektralbereich (400–700 nm) zeigte.^[117]

4. Organische Farbstoffe in DSSCs mit Photokathoden

In den bisherigen Abschnitten wurden DSSCs vom n-Typ diskutiert. Das heißt, dass die Farbstoffe in den Solarzellen als Sensibilisatoren für n-Halbleiter auf einer Photoanode eingesetzt werden, wobei die Kathode passiv ist. Es können aber auch farbstoffsensibilisierte Photokathoden in DSSCs eingesetzt werden. Bei diesen ist der Sensibilisator auf der Elektrodenoberfläche durch eine Ankergruppe immobilisiert, die sich am Donorteil des Farbstoffs befindet. Der Akzeptorteil des Farbstoffs sollte etwas von der Photokathode entfernt sein. Für den Einsatz solcher „invertierter“ Farbstoffe mit Photokathoden gelten folgende Grundanforderungen: 1) Das HOMO-Energieniveau muss ausreichend unterhalb des Valenzbands des p-Halbleiters liegen. 2) Das LUMO-Energie-

niveau muss ausreichend oberhalb des Redoxpotentials des Redoxpaars I_3^-/I^- liegen. Nach Anregung durch Licht werden Elektronen vom angeregten Farbstoff auf den Redoxelektrolyten übertragen, und der Grundzustand des Farbstoffs wird durch Elektronen aus dem Valenzband der p-Halbleiterelektrode regeneriert (Abbildung 2). So wird es prinzipiell möglich, durch Kombination von geeigneten Photokathoden

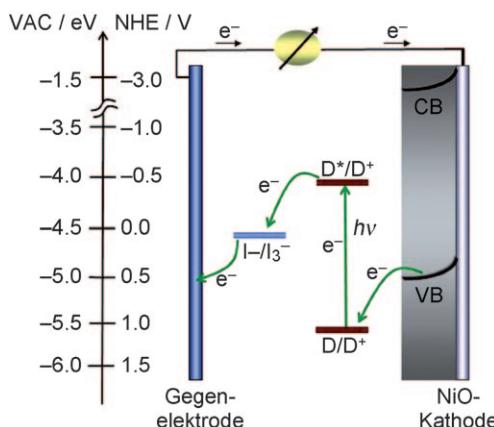


Abbildung 2. Energieniveaudiagramm einer DSSC mit einer p-NiO-Halbleiterelektrode.

mit hocheffizienten Photoanoden sehr effektive Tandem-DSSCs zu bauen. Bisher findet man nur wenige Publikationen, die sich mit der Sensibilisierung von p-Halbleitern beschäftigen. Nickel(II)-oxid (NiO) war dabei wegen seiner hohen Stabilität und seiner Transparenz am erfolgreichsten und wird häufig für Photokathoden und Tandem-DSSCs genutzt.^[138–145]

Die publizierten Beispiele zeigen allerdings sehr niedrige Effizienzen, wenn man sie mit konventionellen TiO_2 -Solarzellen vergleicht. Der Hauptnachteil der DSSCs mit p-NiO-Elektroden ist deren geringe IPCE. Die Werte erreichen etwa 10 % für eine mit Cumarin 343 (88) sensibilisierte Sandwichzelle.^[146]

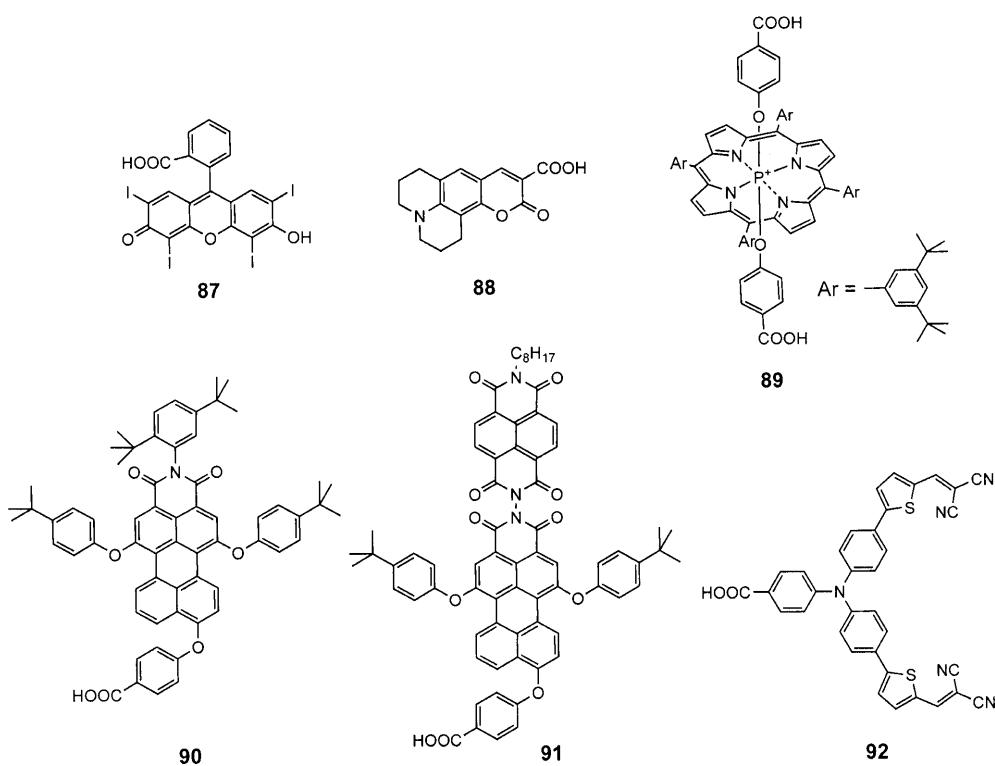
Lindquist et al. zeigten als erste, dass an einer mit Erythrosin B (87) sensibilisierten NiO-Kathode ein Photostrom fließt ($J_{SC} = 0.232 \text{ mA cm}^{-2}$), wobei die DSSC moderate Parameter aufwies ($V_{OC} = 82.8 \text{ mV}$, $FF = 0.27$, $\eta = 0.008\%$).^[138] Der kathodische Photostrom wurde durch die Lochübertragung vom Farbstoff auf das Valenzband der p-NiO-Elektrode erklärt. Später präsentierte dieselbe Gruppe eine Tandem-DSSC aus einer mit Erythrosin B sensibilisierten NiO-Photokathode und einer $TiO_2/N3$ -Photoanode. Für

diese Zelle wurde mit 0.73 V ein V_{OC} gemessen, das etwas geringer als in der konventionellen Zelle ist (ca. 0.8 V).^[139] Suzuki et al. konstruierten eine Tandemzelle, die eine $TiO_2/N3$ -Photoanode und eine durch das Merocyanin 67 sensibilisierte NiO-Photokathode enthielt und $J_{SC} = 3.6 \text{ mA cm}^{-2}$ sowie einen hohen Wert von $V_{OC} = 0.92 \text{ V}$ erreichte.^[142]

Die Dynamik des photoinduzierten Elektronentransfers von NiO-Filmen, die mit den Farbstoffen 88 und 89 sensibilisiert waren, wurde mit Kurzzeitspektroskopie untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass der Hauptnachteil der p-NiO-DSSCs die schnelle Ladungsträgerrekombination des Sensibilisators mit den injizierten Löchern im Valenzband der Halbleiterelektrode ist. Aus diesem Sachverhalt wird klar, dass die Elektronenausbeute an der Gegenelektrode vermindert und die Sensibilisatorregeneration durch das Redoxpaar I_3^-/I^- weitgehend verhindert wird.^[140,141]

Die Gruppen um Hagfeldt und Odobel untersuchten die Farbstoffe 90 und 91 auf NiO-Photokathoden mit kurzzeitspektroskopischen Methoden.^[144] Es zeigte sich, dass die Ladungsträgerrekombination für 90 schneller ist als für 91. Die verlangsamte Rekombination bei 91 wurde der Naphthalimideinheit zugeschrieben, die als Elektronenakzeptor einen langlebigen ladungsgesonderten Zustand einnehmen kann, sodass die Ladungsübertragung auf den Redoxelektrolyten und die Sammlung der Löcher an der Photokathode effizient ablaufen. Dies führt bei 91 zu höheren IPCE-Werten als bei 90.

Ein Großteil der NiO-Halbleiterelektroden wird durch Erhitzen von $Ni(OH)_2$ -Sol-Gel-Filmen erzeugt. Bach et al. haben kürzlich berichtet, dass die Leistung von DSSCs gesteigert werden kann, wenn NiO-Filme aus kommerziell erhältlichen NiO-Nanopulvern hergestellt werden.^[145] Solar-



zellen mit einem NiO-Film und den Farbstoffen **87** und **88** zeigten J_{SC} -Werte von 0.36 und 0.55 mA cm^{-2} , V_{OC} -Werte von 0.12 und 0.10 V sowie Effizienzen von 0.01 und 0.02 %. Eine bemerkenswerte Steigerung des Photostroms auf $J_{SC} = 2.13 \text{ mA cm}^{-2}$ war für den Farbstoff **88** zu beobachten, wenn die Iodidkonzentration auf 2 M erhöht wurde. Dabei verringerte sich allerdings V_{OC} um mehr als 50 %, woraus sich eine Effizienz von 0.03 % ergab. Unter ähnlichen Bedingungen zeigte der Ruthenium(II)-Farbstoff N719, einer der Standardfarbstoffe für n-DSSCs, bei Adsorption auf einer NiO-Photokathode mit $J_{SC} = 8 \mu\text{A cm}^{-2}$ einen extrem schwachen Photostrom.

Hagfeldt et al. haben den Farbstoff **92** synthetisiert, der einen Triphenylamin-Donor und einen Dicyanvinylen-Akzeptor enthält. Der Farbstoff wurde auf einer p-NiO-Photokathode adsorbiert und in eine DSSC eingebaut.^[147] Die höchste IPCE für **92** lag im sichtbaren Bereich bei 18 %; dies ist der höchste Wert, der bisher in p-DSSCs erreicht werden konnte. Dieser Wert ist bemerkenswert hoch, wenn man bedenkt, dass die Schichtdicke nur 0.6 μm betrug. Die Solarzelle erzeugte ein J_{SC} von 1.52 mA cm^{-2} , ein V_{OC} von 0.11 V und ein FF von 0.31, woraus sich eine Effizienz von 0.05 % ergab. Unter vergleichbaren Bedingungen zeigte der Farbstoff **88** ein maximales IPCE von 7 % bei 420 nm und eine J_{SC} von 0.8 mA cm^{-2} , während der Farbstoff N3 eine vernachlässigbare IPCE erzielte.

5. Trends und Korrelationen von molekularen Farbstoffstrukturen mit Solarzelleneffizienzen – Prinzipien für das Design organischer Farbstoffe für DSSCs

Verschiedene funktionalisierte metallfreie organische Farbstoffe, die in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurden, sind nicht nur unter dem Aspekt entworfen und synthetisiert worden, die relativ aufwändigen Ruthenium(II)-Komplexe zu ersetzen, sondern auch, um die Bandbreite nutzbarer Farbstoffe zu vergrößern und die Vielfalt an elektronischen Eigenschaften für Materialien zu erweitern. Auch wenn ihre Effizienzen in DSSCs etwas geringer sind oder gerade an die der Ruthenium(II)-Komplexe heranreichen, kann man metallfreie organische Farbstoffe als eine neue Generation von Sensibilisatoren betrachten. Aus diesem Grund wäre es wichtig, Designregeln für organische Farbstoffe abzuleiten, um zu verbesserten Eigenschaften und Effizienzen zu gelangen und zu den Ruthenium(II)-Sensibilisatoren aufzuschließen oder diese sogar zu übertreffen. Es besteht kein Zweifel, dass die Entwicklung und Optimierung von Materialien für organische Solarzellen generell (noch) nicht als rational, sondern eher als empirisch einzustufen ist. Der Grund hierfür ist, dass beim Entwurf von neuen Farbstoffen und Materialien für organische Solarzellen viele Parameter in Betracht gezogen werden müssen. Die Solarzelleneffizienz hängt nicht nur von der Molekülstruktur des Farbstoffs ab, sondern manchmal eher von dessen Eigenschaften in der Festphase wie Aggregationsverhalten, Morphologie oder Selbstorganisation. Im Fall der DSSCs spielen für die Effizienz zusätzlich noch die Art der Photoelektrode

und des Elektrolyts sowie das Redoxpaar im Elektrolyt eine Rolle.

Deshalb können nur grobe Richtlinien für das Design organischer Farbstoffe im Hinblick auf deren Leistung in DSSCs – man betrachtet typischerweise die Effizienzen – abgeleitet werden. Nach dem allgemeinen Designprinzip enthalten Farbstoffe eine Donor-Akzeptor-funktionalisierte π -konjugierte „Brücke“ und eine Ankergruppe für die TiO_2 -Oberfläche, die typischerweise am Akzeptor angebracht ist (Abbildung 3). In den vergangenen Jahren wurden beachtli-

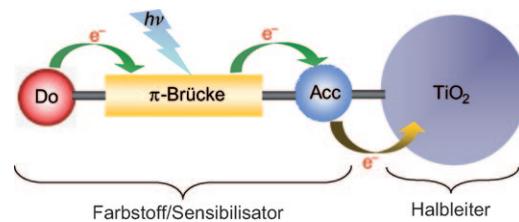


Abbildung 3. Designprinzip eines organischen Farbstoffs für TiO_2 -Photanoden in DSSCs.

che Fortschritte erzielt, wobei die besten DSSCs mit metallfreien organischen Farbstoffen gegenwärtig Effizienzen von 8–9 % in Flüssig-DSSCs, um 7 % in IL-DSSCs und mehr als 4 % in Zellen mit festen Lochleitern aufweisen.

Eine Analyse der Daten der effizientesten organischen Farbstoffe (für flüssige Elektrolytsysteme $\eta > 8\%$; für ionische Flüssigkeiten $\eta > 6\%$; für Festphase $\eta > 4\%$) in DSSCs bezüglich der Art des Donors (Do), der π -Brücke und des Akzeptors (Acc) zeigt, dass die besten Donoren aus der Familie der *elektronenreichen Arylamine* stammen: Aminocumarin, (Difluorenyl)phenylamin, Triphenylamin oder Indolin. Die besten Einheiten für die π -konjugierte Brücke enthalten sehr häufig *Thiophen-Bausteine* wie Oligothiophene, Thienylenvinylene oder Dithienothiophene, die allesamt hervorragende Ladungstransport-eigenschaften zeigen, oder Phenylenvinylene. Die Auswahl auf der Seite der Akzeptoren ist noch eingeschränkt, und in den meisten Fällen findet man eine *Cyanacrylsäure-Gruppe*, wobei die verankernde Säuregruppe elegant in die Akzeptoreinheit integriert ist. *Rhodanin-3-essigsäure* und deren Dimere stellen den zweiten Typ von Akzeptoren dar, deren Derivate zu den effektivsten Farbstoffen zählen.

In DSSCs mit ionischen Flüssigkeiten oder Festphasen als Elektrolyten sind prinzipiell dieselben Verbindungen und Donor-Brücke-Akzeptor-Kombinationen die effizientesten Farbstoffe (Indolin- und Triphenylamin-Donoren, Thiophen-Brücken und Rhodanin- bzw. Cyanacrylsäure-Akzeptoren).

Im Detail kann festgestellt werden, dass die Indolinfarbstoffe **44** und **46**, die Rhodanin-3-essigsäure als Akzeptor und Ankergruppe enthalten, die besten Gesamteffizienzen zeigen – über 9 % in flüssigen und 7.2 % in IL-DSSCs –, wohingegen ihre Langzeitstabilität in den Zellen wegen der Desorption der Farbstoffe von der TiO_2 -Oberfläche eher gering ist. Diesbezüglich weist der Dithienothiophen-Farbstoff **22** wohl aufgrund seiner robusten Struktur eine exzellente Langzeitstabilität in Flüssig- und insbesondere in IL-DSSCs auf.^[63]

Dies stellt einen Meilenstein dar, da Instabilität und kurze Lebensdauern bisher immer große Nachteile von DSSCs mit organischen Farbstoffen waren.

Ionische Farbstoffe, die ebenfalls in DSSCs als Sensibilisatoren getestet wurden, zeigen im sichtbaren und im Nahinfrarotbereich ein verbessertes optisches Ansprechverhalten, wohingegen die Umwandlungseffizienzen eher moderat sind. Die besten Werte lieferten das Hemicyanin **60** (6.3 %), das Squarain **75** (4.5 %) und das Cyanin **82** (4.8 %). Ebenfalls hohe Werte von 6.7 und 7.6 % wurden für DSSCs der Cyanine **84** und **85** berichtet, wobei die Zellen bei geringer Lichtintensität vermessen und nicht bezüglich Reflexionsverlusten korrigiert wurden, was aus deren IPCE-Spektren geschlossen werden kann. Für die Hemicyanine **57** und **58** wurde festgestellt, dass eine einfache Vorbehandlung des TiO_2 mit Salzsäure ausreicht, um die Effizienzen deutlich zu verbessern.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Absicht dieses Aufsatzes über metallfreie organische Farbstoffe und ihre Anwendung in DSSCs besteht darin, den gegenwärtigen Wissensstand und zukünftige Entwicklungen in diesem großen, sich schnell entwickelnden Forschungsbereich aufzuzeigen. Er soll Naturwissenschaftlern und Ingenieuren einen breiten Überblick verschaffen und vielversprechende Designprinzipien für die Entwicklung neuer Farbstoffe identifizieren. Obwohl bemerkenswerte Fortschritte im Bereich der metallfreien organischen Farbstoffe als Sensibilisatoren in DSSCs gemacht wurden, besteht ein Bedarf, deren chemische und optische Eigenschaften weiter zu optimieren, um bessere Solarzellen zu erhalten.

Organische Farbstoffe bieten aufgrund ihrer flexiblen Strukturmöglichkeiten unzählige Möglichkeiten für die Verbesserung und Modellierung der molekularen Eigenschaften. Zum Beispiel können die Lichtabsorption, die Energieniveaus, die Ladungserzeugung und -separation sowie die Molekül-Molekül-Wechselwirkungen für den Einsatz in DSSCs durch Veränderung der Molekülstruktur optimiert werden. Der große Vorteil von organischen Materialien in Solarzellen liegt in der Möglichkeit einer kostengünstigen Produktion. Die Farbstoffe können leicht so konstruiert werden, dass sie trotz der Verwendung sehr dünner Filme eine sehr hohe Lichtabsorptionskapazität aufweisen und damit eine optimale Effizienz erzielen.

Neben der Molekülstruktur des Sensibilisators spielen auch die Elektrolytsysteme eine entscheidende Rolle in DSSCs. Für Festkörper-DSSCs wurde bisher die beste Effizienz von ca. 4 % mit Indolinfarbstoffen gemessen. Die Effizienzen in IL- oder ss-DSSCs sind niedriger als in Flüssig-DSSCs, dafür zeigen diese Konstruktionen aber eine höhere Langzeitstabilität, da der Austritt des Elektrolyten stark verhindert wird. Um die Leistungsfähigkeit dieser Systeme zu verbessern, ist es nötig, die Ladungsträgerrekombination an Grenzflächen, die den wichtigsten Verlustmechanismus darstellt, besser zu unterbinden.

Es besteht nun die Frage, wie die Effizienzen von metallfreien organischen Farbstoffen in DSSCs weiter verbessert werden können und wie diese Technologie in Mehrschicht-

Solarzellen angewendet werden kann. Diesbezüglich könnte die Kombination von hocheffizienten n- TiO_2 -Elektroden mit geeigneten p-Zellen in Zukunft hocheffiziente Tandem-Solarzellen hervorbringen, in denen beide Elektroden photoaktiv sind. Farbstoffe, die für eine p-Sensibilisierung geeignet sind, sollten eine invertierte Anordnung der Donor- und Akzeptoreinheiten in der Molekülstruktur aufweisen, um eine effiziente Lochinjektion in die Photokathode sicherzustellen. Eine andere Möglichkeit für Mehrschicht-DSSCs könnte in der Stapelung von Zellen bestehen, die verschiedene Absorptionsbereiche aufweisen, wodurch eine panchromatische Absorption erreicht werden kann.

Weiterhin können die Effizienzen durch die Coadsorption von Farbstoffen, die Zugabe von Additiven oder durch Strukturmodifikationen wie die Einführung von sperrigen Substituenten, die eine π - π -Stapelung oder Farbstoffaggregation verhindern, verbessert werden. Der Cosensibilisierungsansatz ist insbesondere interessant, da hier durch die Kombination verschiedener Farbstoffe leicht eine panchromatische Absorption erreicht werden kann, doch die Feinabstimmung erwies sich bei dieser Vorgehensweise bisher als schwierig.

Gegenwärtig wird die Effizienz von DSSCs hauptsächlich durch zwei Faktoren begrenzt: 1) nicht optimale Photospannungen, die durch unerwünschte Dunkelströme gesenkt werden, die durch Elektronenrückübertragung an der Grenzfläche zwischen injizierten Elektronen und dem Redoxvermittler entstehen, und 2) nicht optimale Photoströme, die aufgrund eines schlechten Ansprechverhaltens der Farbstoffe im NIR-Bereich niedrig sind. Neuartige organische Farbstoffe mit moderaten intermolekularen π - π -Wechselwirkungen können entworfen werden, um eine hohe Photospannung und damit auch hohe Effizienzen zu erreichen. Die erwähnten π - π -Wechselwirkungen helfen dabei, dichtere Packungen von Farbstoffmolekülen auf der TiO_2 -Oberfläche zu erzeugen und damit die Elektrodenoberfläche besser vor dem Kontakt mit dem Elektrolytsystem zu schützen, wodurch sich ein verringelter Dunkelstrom ergibt. Um den Photostrom zu erhöhen, sollten neue, stark im NIR-Bereich absorbierende Farbstoffe entwickelt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Planung und eine reproduzierbare Synthese von neuartigen organischen Farbstoffen mit einstellbaren und speziellen Funktionen realisierbar sind. Die verschiedenen Klassen von Farbstoffen, die in diesem Aufsatz beschrieben wurden, können als Prototypen für eine systematische Grundlagenforschung angesehen werden und repräsentieren bisher nur Mosaikstücke für zukünftige Entwicklungen. Weitere Untersuchungen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen im Zusammenhang mit Zelleffizienzen und eine Verbesserung der Stabilität würden eine Verbreitung der DSSC-Technologie erleichtern.

Es besteht kein Zweifel daran, dass eine Vielzahl von Faktoren die Effizienz beeinflusst. Aus der Sicht eines synthetisch arbeitenden Chemikers spielt vor allem die geometrische und elektronische Struktur des Sensibilisators eine wichtige Rolle. Wenn man alle hier erwähnten Punkte in Betracht zieht, sollte es möglich sein, raffiniertere Farbstoffstrukturen zu entwickeln, die den Anforderungen der DSSC-Technologie noch besser gerecht werden. Ohne Frage steht

der DSSC-Technologie eine große Zukunft bevor, wobei noch viel Raum für Verbesserungen vorhanden sein sollte. Aus diesem Grund ist die Entwicklung eines neuen Designkonzepts für metallfreie Farbstoffe eine vorrangige Herausforderung. Unserer Meinung nach wird die hohe Flexibilität in Bezug auf mögliche Molekülstrukturen dieses Forschungsbereichs weiterhin beflügeln.

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Förderung unserer Arbeiten an Materialien für organische Solarzellen im Rahmen des OPEG-2010-Projekts und der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium für A.M. Weiterhin wurde unsere Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 569 unterstützt.

Eingegangen am 26. September 2008

- [1] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338.
 [2] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
 [3] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-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.
 [4] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835.
 [5] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L638.
 [6] M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, L. Cevey, S. Ito, C. Klein, F. De Angelis, S. Fantacci, P. Comte, P. Liska, H. Imai, M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *185*, 331.
 [7] F. Gao, Y. Wang, J. Zhang, D. Shi, M. Wang, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 2635.
 [8] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145.
 [9] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841.
 [10] N. Robertson, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338.
 [11] P. Xie, F. Guo, *Curr. Org. Chem.* **2007**, *11*, 1272.
 [12] F.-T. Kong, S.-Y. Dai, K.-J. Wang, *Adv. Optoelectron.* **2007**, Article ID 75384.
 [13] J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Würfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, G. E. Tulloch, *Prog. Photovoltaics* **2007**, *15*, 1.
 [14] F. O. Lenzmann, J. M. Kroon, *Adv. Optoelectron.* **2007**, Article ID 65073.
 [15] M. Grätzel, J. R. Durrant in *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion* (Hrsg.: M. D. Archer, A. J. Nozik), World Scientific, Singapore, **2008**, S. 503.
 [16] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *164*, 3.
 [17] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
 [18] M. K. Nazeeruddin, R. Splivallo, P. Liska, P. Comte, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2003**, 1456.
 [19] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2002**, 2972.
 [20] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 402.
 [21] P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, J. Teuscher, W. Kantlehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6850.
 [22] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **1997**, 1705.
 [23] H. Tian, F. Meng in *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices* (Hrsg.: S.-S. Sun, N. S. Sariciftci), CRC, London, **2005**, S. 313.
 [24] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
 [25] H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3. Aufl., Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, und Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
 [26] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1202.
 [27] S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, H. Lee, C. Kim, C. Park, M.-H. Lee, W. Lee, J. Park, K. Kim, N.-G. Park, C. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, 4887.
 [28] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 5194.
 [29] R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, F. N. Castellano, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11815.
 [30] J. N. Clifford, G. Yahioglu, L. R. Milgrom, J. R. Durrant, *Chem. Commun.* **2002**, 1260.
 [31] 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.
 [32] J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. Nelson, X. Li, N. J. Long, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5225.
 [33] S. A. Haque, S. Handa, K. Peter, E. Palomares, M. Thelakkat, J. R. Durrant, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5886; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5740.
 [34] J.-H. Yum, P. Chen, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 699.
 [35] A. Kay, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272.
 [36] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, R. Charvet, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14336.
 [37] K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Langmuir* **2004**, *20*, 4205.
 [38] G. Boschloo, L. Haggman, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13144.
 [39] K. Hara, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Chem. Commun.* **2003**, 252.
 [40] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 246.
 [41] T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian, S. Yanagida, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806.
 [42] K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, *Chem. Commun.* **2001**, 569.
 [43] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597.
 [44] K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 783.
 [45] K. Hara, Y. Tachibana, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *77*, 89.
 [46] K. Hara, K. Miyamoto, Y. Abe, M. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23776.
 [47] K. Hara, Z. S. Wang, T. Sato, A. Furube, R. Katoh, H. Sugihara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15476.
 [48] Z. S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224.

- [49] Z.-S. Wang, Y. Cui, K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1138.
- [50] N. Kourumura, Z. S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14256.
- [51] Z.-S. Wang, N. Kourumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube, K. Hara, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3993.
- [52] R. Chen, X. Yang, H. Tian, L. Sun, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *189*, 295.
- [53] R. Chen, X. Yang, H. Tian, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4007.
- [54] S. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, J. H. Yum, S. Fantacci, F. DeAngelis, D. DiCenso, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16701.
- [55] S. Kim, H. Choi, D. Kim, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9206.
- [56] S. Kim, H. Choi, C. Baik, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 11436.
- [57] H. Choi, C. Baik, S. O. Kang, J. Ko, M.-S. Kang, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 327.
- [58] I. Jung, J. K. Lee, K. H. Song, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3652.
- [59] D. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1913.
- [60] H. Choi, J. K. Lee, K. H. Song, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1553.
- [61] H. Choi, J. K. Lee, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3115.
- [62] H. Choi, C. Baik, H. J. Kim, J.-J. Kim, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 1973.
- [63] H. Qin, S. Wenger, M. Xu, F. Gao, X. Jing, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9202.
- [64] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y. C. Hsu, K. C. Ho, *Chem. Commun.* **2005**, 4098.
- [65] S. Tan, J. Zhai, H. Fang, T. Jiu, J. Ge, Y. Li, L. Jiang, D. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6272.
- [66] K. Tanaka, K. Takimiya, T. Otsubo, K. Kawabuchi, S. Kajihara, Y. Harima, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 592.
- [67] W. Xu, B. Peng, J. Chen, M. Liang, F. Cai, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 874.
- [68] W.-H. Liu, I. C. Wu, C.-H. Lai, C.-H. Lai, P.-T. Chou, Y.-T. Li, C.-L. Chen, Y.-Y. Hsu, Y. Chi, *Chem. Commun.* **2008**, 5152.
- [69] D. P. Hagberg, T. Marinado, K. M. Karlsson, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9550.
- [70] D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2006**, 2245.
- [71] D. P. Hagberg, J.-H. Yum, H. Lee, F. De Angelis, T. Marinado, K. M. Karlsson, R. Humphry-Baker, L. Sun, A. Hagfeldt, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6259.
- [72] K. R. Justin Thomas, Y.-C. Hsu, J. T. Lin, K.-M. Lee, K.-C. Ho, C.-H. Lai, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1830.
- [73] G. Li, K.-J. Jiang, Y.-F. Li, S.-L. Li, L.-M. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11591.
- [74] P. Qin, X. Yang, R. Chen, L. Sun, T. Marinado, T. Edvinsson, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1853.
- [75] D. Liu, R. W. Fessenden, G. L. Hug, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2583.
- [76] M. Velusamy, K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y. C. Hsu, K. C. Ho, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1899.
- [77] S.-L. Li, K.-J. Jiang, K.-F. Shao, L.-M. Yang, *Chem. Commun.* **2006**, 2792.
- [78] H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2007**, 3741.
- [79] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chem. Commun.* **2003**, 3036.
- [80] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218.
- [81] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *164*, 29.
- [82] Z. Ning, Q. Zhang, W. Wu, H. Pei, B. Liu, H. Tian, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3791.
- [83] G. Zhou, N. Pschirer, J. C. Schöneboom, F. Eickemeyer, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1808.
- [84] T. Edvinsson, C. Li, N. Pschirer, J. Schöneboom, F. Eickemeyer, R. Sens, G. Boschloo, A. Herrmann, K. Müllen, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15137.
- [85] C. Li, J.-H. Yum, S.-J. Moon, A. Herrmann, F. Eickemeyer, N. G. Pschirer, P. Erk, J. Schöneboom, K. Müllen, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 615.
- [86] C. Kim, H. Choi, S. Kim, C. Baik, K. Song, M.-S. Kang, S. O. Kang, J. Ko, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7072.
- [87] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973.
- [88] K. Sayama, S. Tsukagoshi, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, S. Suga, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1363.
- [89] A. Ehret, L. Stuhl, M. T. Spitler, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9960.
- [90] M. Guo, P. Diao, Y.-J. Ren, F. Meng, H. Tian, S.-M. Cai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *88*, 23.
- [91] J. R. Mann, M. K. Gannon, T. C. Fitzgibbons, M. R. Detty, D. F. Watson, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13057.
- [92] A. C. Khazraji, S. Hotchandani, S. Das, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4693.
- [93] Z.-S. Wang, F.-Y. Li, C.-H. Huang, *Chem. Commun.* **2000**, 2063.
- [94] Z. S. Wang, F. Y. Li, C. H. Huang, L. Wang, M. Wei, L. P. Jin, N. Q. Li, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9676.
- [95] Z. S. Wang, F. Y. Li, C. H. Huang, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9210.
- [96] G. Redmond, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1426.
- [97] S. Pelet, J. E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1791.
- [98] Q.-H. Yao, L. Shan, F.-Y. Li, D.-D. Yin, C.-H. Huang, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1277.
- [99] Y. Chen, Z. Zeng, C. Li, W. Wang, X. Wang, B. Zhang, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 773.
- [100] F. S. Meng, Q. H. Yao, J. G. Shen, F. L. Li, C. H. Huang, K. C. Chen, H. Tian, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1543.
- [101] Q.-H. Yao, F.-S. Meng, F.-Y. Li, H. Tian, C.-H. Huang, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1048.
- [102] K. Sayama, K. Hara, H. Sugihara, H. Arakawa, N. Mori, M. Satsuki, S. Suga, S. Tsukagoshi, Y. Abe, *Chem. Commun.* **2000**, 1173.
- [103] K. Sayama, S. Tsukagoshi, T. Mori, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, S. Suga, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *80*, 47.
- [104] S. Alex, U. Santhosh, S. Das, *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *172*, 63.
- [105] C. Li, W. Wang, X. Wang, B. Zhang, Y. Cao, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 554.
- [106] A. Burke, L. Schmidt-Mende, S. Ito, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2007**, 234.
- [107] J.-H. Yum, P. Walter, S. Huber, D. Rentsch, T. Geiger, F. Nuesch, F. DeAngelis, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10320.
- [108] X. Chen, J. Guo, X. Peng, M. Guo, Y. Xu, L. Shi, C. Liang, L. Wang, Y. Gao, S. Sun, S. Cai, *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *171*, 231.
- [109] W.-h. Zhan, W.-j. Wu, J.-l. Hua, Y.-h. Jing, F.-s. Meng, H. Tian, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2461.
- [110] W. Wu, J. Hua, Y. Jin, W. Zhan, H. Tian, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 63.

- [111] X. Ma, J. Hua, W. Wu, Y. Jin, F. Meng, W. Zhan, H. Tian, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 345.
- [112] S. Erten-Ela, M. D. Yilmaz, B. Icli, Y. Dede, S. Icli, E. U. Akkaya, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3299.
- [113] M. Gorlov, L. Kloo, *Dalton Trans.* **2008**, 2655.
- [114] Y. Cao, J. Zhang, Y. Bai, R. Li, S. M. Zakeeruddin, G. Michael, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13775.
- [115] Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 626.
- [116] D. Kuang, S. Uchida, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1949; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1923.
- [117] D. Kuang, P. Walter, F. Nuesch, S. Kim, J. Ko, M. K. Nazeeruddin, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Langmuir* **2007**, *23*, 10906.
- [118] J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel, H.-J. Matthieu, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 367.
- [119] B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, J. Wienke, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 5023.
- [120] H. J. Snaith, S. M. Zakeeruddin, L. Schmidt-Mende, C. Klein, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6413.
- [121] R. Senadeera, N. Fukuri, Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Commun.* **2005**, 2259.
- [122] J. E. Kroeze, N. Hirata, L. Schmidt-Mende, C. Orizu, S. D. Ogier, K. Carr, M. Grätzel, J. R. Durrant, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1832.
- [123] Y. Zhao, J. Zhai, J. He, X. Chen, L. Chen, L. Zhang, Y. Tian, L. Jiang, D. Zhu, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6022.
- [124] A. F. Nogueira, C. Longo, M.-A. D. Paoli, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1455.
- [125] H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3372.
- [126] J. Wu, S. Hao, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, P. Li, S. Yin, T. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11568.
- [127] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* **1998**, *395*, 583.
- [128] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 813.
- [129] H. J. Snaith, L. Schmidt-Mende, M. Grätzel, M. Chiesa, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 045306.
- [130] H. J. Snaith, L. Schmidt-Mende, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3187.
- [131] C. Zhang, K. Wang, L. Hu, F. Kong, L. Guo, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *189*, 329.
- [132] A. Konno, T. Kitagawa, H. Kida, G. R. A. Kumara, K. Tennakone, *Curr. Appl. Phys.* **2004**, *5*, 149.
- [133] A. Konno, G. R. A. Kumara, S. Kaneko, B. Onwona-Agyeman, K. Tennakone, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 716.
- [134] W. H. Howie, F. Claeysens, H. Miura, L. M. Peter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1367.
- [135] N. Robertson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1012.
- [136] P. Zuo, C. Li, Y.-S. Wu, X.-C. Ai, X.-S. Wang, B.-W. Zhang, J.-P. Zhang, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *183*, 138.
- [137] J.-H. Yum, S.-R. Jang, P. Walter, T. Geiger, F. Nüesch, S. Kim, J. Ko, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Chem. Commun.* **2007**, 4680.
- [138] J. He, H. Lindström, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8940.
- [139] J. He, H. Lindström, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *62*, 265.
- [140] A. Morandeira, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Hammarström, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19403.
- [141] M. Borgström, E. Blart, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, L. Hammarström, F. Odobel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22928.
- [142] A. Nakasa, H. Usami, S. Sumikura, S. Hasegawa, T. Koyama, E. Suzuki, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 500.
- [143] Y. Mizoguchi, S. Fujihara, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, K78.
- [144] A. Morandeira, J. Fortage, T. Edvinsson, L. LePleux, E. Blart, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Hammarström, F. Odobel, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1721.
- [145] A. Nattestad, M. Ferguson, R. Kerr, Y.-B. Cheng, U. Bach, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 295304.
- [146] A. Morandeira, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Hammarström, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9530.
- [147] P. Qin, H. Zhu, T. Edvinsson, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8570.