

# Schneller Elektronentransport und große Oberfläche: poröse Anatas-Einkristalle als Schlüsselmaterialien für neue Solarzellen

Seulgi So und Patrik Schmuki\*

Elektronenmobilität · Mesoporöse Materialien ·  
Nanopartikel · Solarzellen · Titandioxid

Als Grätzel und O'Regan 1991  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel<sup>[1]</sup> anstelle von Einkristallen<sup>[2]</sup> verwendeten, um den Prototyp der heutigen Farbstoff-Solarzelle zu bauen, erreichten sie eine tausendfach erhöhte Lichtumwandlungseffizienz (IPCE;<sup>[3]</sup> Abbildung 1 a,b und d,e). Dies zeigte, dass eine große Oberfläche der Schlüssel zu einer hohen Solarzelleneffizienz ist, wenn eine Monolage Farbstoff als Lichtabsorber auf dem  $\text{TiO}_2$  adsorbiert ist. Der Nachteil einer aus gesinterten oder gepressten  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln bestehenden Photoanode ist jedoch die drastische Verringerung der Elektronenmobilität. Dies ist zurückzuführen auf eine hohe Zahl von Korngrenzen und durch den langen Diffusionsweg, der aus der Partikelstruktur resultiert (Fehlen eines gerichteten Ladungstransports zum Kontakt). Als Folge davon besteht ein sechs bis acht Größenordnungen umfassender Unterschied in der Elektronenbeweglichkeit zwischen gesinterten Anatas-Nanopartikelschichten und Anatas-Einkristallen<sup>[4–6]</sup> (Abbildung 1 f). Folglich wären die besten Ergebnisse von einem Anatas-Einkristall mit einer maximierten Oberfläche zu erwarten. Genau dieses Ziel eines großen und porösen Einkristalls wurde von Snaith et al. kürzlich erreicht.<sup>[7]</sup>

Dafür nutzten sie ein Nanotemplat aus dichtgepackten Siliciumdioxid-Nanokugeln (Abbildung 2) und generierten Anatas-Keime. Eine genügend geringe Dichte an Keimen ermöglicht das Wachstum von relativ großen Anatas-Kristalliten im Templat durch hydrothermale Behandlung in  $\text{TiF}_4$ -Lösung. Diese Prozedur für das Anatas-Wachstum wurde ursprünglich von Yang et al.<sup>[9]</sup> und Zhang et al.<sup>[10]</sup> entwickelt. Die Bekeimungsprozedur ist entscheidend, da sie den gegenüber dem Keimwachstum energetisch höher liegenden Keimbildungsschritt unterdrückt. Bei einer ausreichend geringen Temperatur kann dadurch die Bildung von neuen Anatas-Keimen in Lösung oder an zufälligen Keimbildungsstellen verhindert werden, und es wachsen ausschließlich die

im Templat vorhandenen Keime. Für die Bekeimung verwendeten Snaith et al. die klassische Hydrolysereaktion von  $\text{TiCl}_4$ ,<sup>[7]</sup> mit der Substrate mit nanoskopischen Anatas-Partikeln dekoriert werden können. Allerdings nutzten sie eine  $\text{TiCl}_4$ -Konzentration im  $\mu\text{M}$ -Bereich, um Mikrometerabstände zwischen den einzelnen Keimen zu erreichen. Die Keimbildung ist der einzige Hochtemperaturschritt ( $500^\circ\text{C}$ ) des gesamten Prozesses. Das hydrothermale Wachstum wird bei  $200^\circ\text{C}$  durchgeführt. Nach dem Entfernen des Templates durch Auflösen der Siliciumdioxid-Kugeln in Natronlauge erhält man mesoporöse Einkristalle (MSCs) von Anatas (Abbildung 2).

Bei allen  $\text{TiO}_2$ -Anwendungen, bei denen ein guter Elektronentransport eine Grundvoraussetzung ist, z. B. bei Solarzellen oder bei anderen elektrochemischen Ansätzen, ist Anatas die bevorzugte Kristallphase, da es eine ca. hundertfach größere Elektronenleitfähigkeit hat als Rutil. Allerdings sollte erwähnt werden, dass es immer noch als schwierig gilt, große Anatas-Einkristalle zu züchten, da bei größeren Abmessungen Rutil die thermodynamisch stabilere Phase ist. Dementsprechend nutzen die meisten Arbeiten zu Anatas-Oberflächen immer noch natürliche Einkristalle.

In der Arbeit von Snaith et al. gibt es zwei Schlüsselemente für das erfolgreiche Wachstum von Anatas: 1) die Tatsache, dass durch das verwendete Bekeimungsverfahren tatsächlich Anatas-Partikel entstehen,<sup>[8]</sup> und 2) die Verwendung einer Fluorid-haltigen Vorstufe ( $\text{TiF}_4$ ) während des hydrothermalen Wachstums. Fluoride haben die einzigartige Eigenschaft, die thermodynamische Stabilitätsreihenfolge von  $\text{TiO}_2$ -Kristalloberflächen umzukehren.<sup>[9–11]</sup>

Ein bemerkenswerter Fakt ist, dass das Templat aus selbstorganisierten  $\text{SiO}_2$ -Nanokugeln offensichtlich durchlässig genug ist, damit das  $\text{TiO}_2$  einen einheitlichen Kristall bilden kann und dass die nach dem Entfernen des Templates entstehenden Hohlräume mit Farbstoff behandelt und mit Feststoffelektrolyten gefüllt werden können.

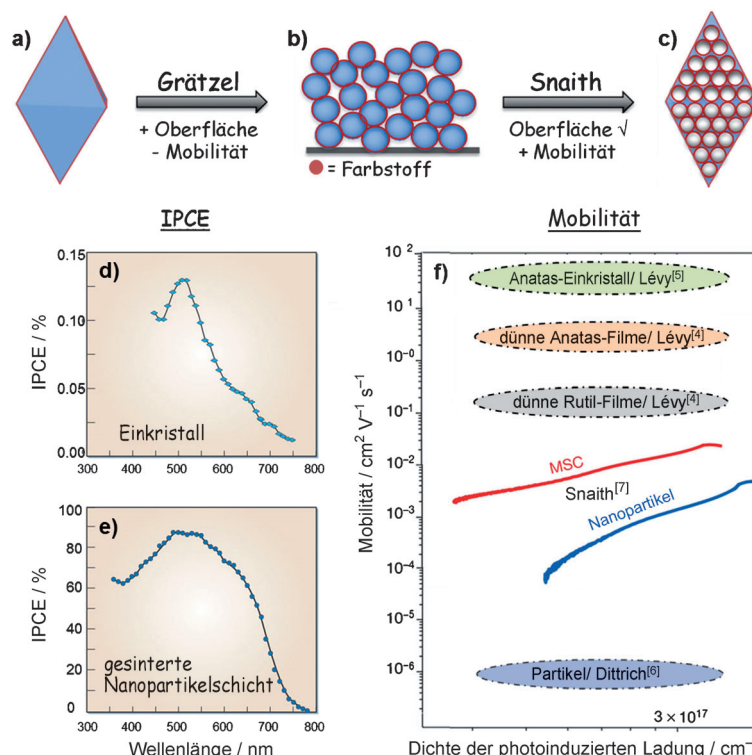
Diese Methode dürfte skalierbar sein, was bedeutet, dass  $\text{SiO}_2$ -Nanokugeln verschiedener Größen (20–200 nm) genutzt werden können, um verschieden große Aushöhlungen zu generieren. Die Verwendung von 20 nm großen Kugeln führt zu einer BET-Oberfläche von  $80\text{--}100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Dieser Bereich liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie die Oberfläche, die in normalen Grätzel-Solarzellen für die Adsorption von

[\*] S. So, Prof. Dr. P. Schmuki

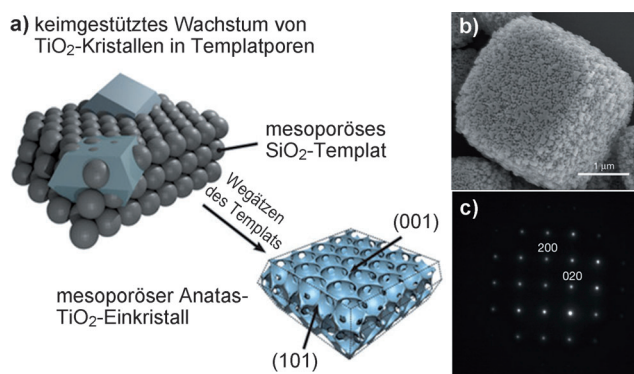
Department Werkstoffwissenschaften, WW4-LKO,  
Universität Erlangen-Nürnberg  
Martensstraße 7, 91058 Erlangen (Deutschland)  
E-Mail: schmuki@ww.uni-erlangen.de

Prof. Dr. P. Schmuki

Department of Chemistry, King Abdulaziz University  
Jeddah (Saudi-Arabien)



**Abbildung 1.** a) Anatase-Einkristall; b) Grätzel-TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel; c) MSC vom Snaith-Typ; d) IPCE eines Anatase-Einkristalls; e) IPCE einer Anatase-Nanopartikelschicht; f) Elektronenmobilität in verschiedenen TiO<sub>2</sub>-Strukturen. Wiedergabe aus Lit. [3] mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd.



**Abbildung 2.** a) Schema der MSC-Keimbildung und Wachstum in einem mesoporösen Templat; b) mesoporöses TiO<sub>2</sub> durch Keimwachstum in einem Siliciumdioxid-Templat; c) Laue-Elektronenbeugungsmuster eines mesoporösen Anataskristalls mit Lichteinfall aus [001]-Richtung. Wiedergabe aus Lit. [7] mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd.

Farbstoffen zur Verfügung steht. Dadurch gelang es Snaith et al., den Nutzen ihrer Anatase-Kristallite zu zeigen, die eine bemerkenswerte Effizienz von 3.1 % in bei niedriger Temperatur hergestellten, farbstoffbehandelten Solarzellen hatten.<sup>[7]</sup> Zusätzlich demonstrierten die Autoren, dass bei der Verwendung eines „Perowskit-Farbstoffes“ Effizienzen von bis zu 7.9 % in Feststoffsolarzellen erreicht werden können. Allerdings könnte im Fall des „Perowskit-Farbstoffes“ argumentiert werden, dass bei dieser Art von Solarzellen der

Elektronentransport in der Trägerstruktur keinen wirklichen Einfluss hat.<sup>[12]</sup>

Die Tatsache, dass die produzierten Einkristalle trotzdem eine erheblich geringere Elektronenmobilität aufweisen als natürliche Anatase-Einkristalle (Abbildung 1 f), lässt einen großen Spielraum für weitere Untersuchungen. Offene Fragen sind zum Beispiel: Ist die geringe Elektronenmobilität auf Strukturdefekte, Verunreinigungen oder eine vergleichsweise hohe Zahl an Rekombinationsstellen (etwa aufgrund der „runden“ Kristalloberfläche) zurückzuführen? Kann sie durch eine Optimierung der Synthesebedingungen oder durch Oberflächenpassivierung verhindert werden, oder ist es ergiebiger, eindimensionale Einkristallstrukturen wie Nanostäbchen oder Nanoröhren zu verwenden, um Effizienzen weiter zu steigern?<sup>[13]</sup>

Es ist bereits ersichtlich, dass es mithilfe der MSCs möglich ist, Solarzellen bei niedrigen Temperaturen zu verarbeiten. Dieser Befund ist im Hinblick auf die Kompatibilität mit Solarzellen aus organischen sowie flexiblen (Plastik-)Materialien von enormem Interesse. Des Weiteren könnte das Prinzip von Snaith et al. – das Wachstum von Kristallen auf vorbekeimten Nanotemplaten – als allgemeine Strategie zur Synthese von porösen Einkristallmaterialien breite Anwendung finden. Damit werden voraussichtlich nicht nur Solarzellenanwendungen, sondern auch andere Gebiete, z.B. Wirkstoff-Transport oder Photokatalyse, stark von den hier vorgestellten Arbeiten profitieren.

Eingegangen am 5. Mai 2013  
Online veröffentlicht am 2. Juli 2013

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737–740.
- [2] M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, K. R. Seddon, R. D. Wright, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1980**, 70, 285–298.
- [3] M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338–344.
- [4] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Lévy, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 2042–2047.
- [5] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, F. Lévy, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 633–635.
- [6] T. Dittrich, *Phys. Status Solidi A* **2000**, 182, 447–455.
- [7] E. J. W. Crossland, N. Noel, V. Sivaram, T. Leijtens, J. A. Alexander-Webber, H. J. Snaith, *Nature* **2013**, 495, 215–219.
- [8] J. Moser, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6547–6555.
- [9] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu, *Nature* **2008**, 453, 638–641.
- [10] D. Zhang, G. Li, X. Yang, J. C. Yu, *Chem. Commun.* **2009**, 4381–4383.
- [11] B. Liu, E. S. Aydil, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9507–9509.
- [12] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, 338, 643–647.
- [13] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2956–2995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2904–2939.

Neugierig?



Sachbücher von  WILEY-VCH



HANS R. KRICHELDORF

## Menschen und ihre Materialien

Von der Steinzeit bis heute

ISBN: 978-3-527-33082-9

September 2012 248 S. mit 31 Abb. und 10 Tab.

Gebunden € 24,90

Ob es die Gewinnung der ersten Erze war, die Erfindung des Papiers oder die Synthetisierung moderner Kunststoffe – die Geschichte der Menschheit ist auch die Geschichte der von ihr verwendeten Materialien. Nicht von ungefähr wurden ganze Entwicklungsepochen wie die Stein- oder Eisenzeit nach einzelnen Werkstoffen benannt.

Für gewöhnlich stellt die Geschichtsschreibung politische und philosophische Konzepte in den Vordergrund – Hans R. Kricheldorfs Streifzug macht dem Leser jedoch deutlich, wie sehr unsere Zivilisationsgeschichte an die verfügbaren materiellen Grundlagen jeder Zeit gekoppelt ist. Ein aufschlussreiches Unterfangen: ohne Papier kein Buchdruck und ohne Stahl keine Industrialisierung, wie wir sie kennen.



 WILEY-VCH

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

[www.wiley-vch.de/sachbuch](http://www.wiley-vch.de/sachbuch)

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten. Stand der Daten: August 2012