

Rekordeffizienz für Ruthenium-freie Solarzellen durch eine Kombination aus Molecular Engineering und Cosensitivierung

Jonathan P. Hill*

Cosensitivierung · Farbstoffe · Porphyrine ·
Sensibilisatoren · Solarzellen

Der wachsende Energiebedarf sowie die zunehmende Umweltverschmutzung durch Verbrennung fossiler Brennstoffe machen es erforderlich, saubere und erneuerbare Energieträger zur Aufrechterhaltung unserer modernen Lebensweise zu erforschen.^[1] So wurden verschiedene Arten von Solarzellen zur Nutzung des Sonnenlichts entwickelt. Hierbei sind Farbstoffsolarzellen (dye-sensitized solar cells, DSSCs) wegen ihrer geringen Kosten, einfachen Herstellung und relativ hohen photovoltaischen Effizienz vielversprechend.^[2] Nach dem ersten Bericht über DSSCs von Grätzel und O'Regan im Jahr 1991^[3] haben sich Polypyridyl-haltige Rutheniumfarbstoffe als die erfolgreichsten Sensibilisatoren erwiesen. Derartige Farbstoffe zeigen wegen ihrer breiten Absorptionsspektren, geeigneten Energieniveaus und langlebigen photoangeregten Energiezustände eine sehr hohe Energieumwandlungseffizienz. In jüngerer Zeit sind organische Sensibilisatoren mit Donor- π -Akzeptor(D- π -A)-Strukturen wegen ihrer hohen molaren Extinktionskoeffizienten, durchstimmbaren Spektraleigenschaften, einfachen Modifizierbarkeit und geringen Kosten umfangreich untersucht worden.^[4]

In den letzten zehn Jahren wurden Porphyrinsensibilisatoren wegen ihrer leicht veränderbaren Struktur sowie ihrer starken, breiten Absorptionsbanden weithin in Farbstoffsolarzellen eingesetzt. So konnten Grätzel et al. mithilfe eines $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ -Elektrolyten einen besonders hohen Wirkungsgrad von 13.0 % erreichen.^[5] Ungeachtet dieses exzellenten Wertes erfordert ein Cobaltelektrolyt oftmals zusätzliche Strukturmerkmale, wie sperrige Elektronendonoren. Dies erschwert die Synthese derartiger Elektrolyten und macht die Herstellung entsprechender Solarzellen anspruchsvoller die von Solarzellen auf Basis des herkömmlichen I^-/I_3^- -Elektrolyten. Daher bleibt die Entwicklung von effizienten DSSCs mit I^-/I_3^- auch weiterhin wünschenswert.

Porphyrine weisen eine schwache Absorption im nah-infraroten Bereich sowie um $\lambda = 500$ nm auf, was bei der Verbesserung der photovoltaischen Effizienz von DSSCs hin-

derlich sein kann. Zum Umgehen dieses Problems könnte eine Erweiterung des π -konjugierten Gerüsts der Porphyrinfarbstoffe hilfreich sein, um die Absorption im nah-infraroten Bereich zu verbessern. Zudem könnte die Verwendung eines Cosensibilisators die schwache Absorption um $\lambda = 500$ nm kompensieren.^[6] Beide Methoden können die Lichtabsorption und den Photostrom (J_{sc}) erhöhen; allerdings kann eine Erweiterung der π -konjugierten Strukturen zu einer unerwünschten Aggregation des Farbstoffs und zu einer verminderten Photospannung (V_{oc}) führen, während eine Cosensitivierung üblicherweise in einer verminderten oder fast unbeeinflussten Photospannung V_{oc} resultiert. Für eine hohe photovoltaische Effizienz müssen die Parameter J_{sc} und V_{oc} simultan verbessert werden. Hierbei sollte bevorzugt die Methode des molekularen Designs angewendet werden.

Vor diesem Hintergrund entwickelten Xie, Zhu und Mitarbeiter systematisch eine Strategie zum Aufbau effizienter DSSCs mithilfe eines herkömmlichen I^-/I_3^- -Elektrolyten. Diese Strategie umfasst eine sinnvolle Strukturoptimierung des Porphyrinfarbstoffs in Verbindung mit einer Cosensitivierung.^[7–10] Auf Grundlage eines Porphyrinderivats mit facial behindernden Alkoxygruppen zur Unterdrückung einer Farbstoffaggregation^[7] entwickelten Xie et al. zunächst den Porphyrinfarbstoff **XW1** (Abbildung 1) mit einer Carbazolgruppe als Elektronendonator und einem 4-Ethynylbenzoesäurerest als Elektronenakzeptor.^[8] Anschließend wurde eine Ethynylbrücke (in **XW2**) zwischen dem Donor und dem Porphyrinkern eingefügt, um eine Absorption bei größeren Wellenlängen zu ermöglichen. Zur Unterdrückung einer Farbstoffaggregation wurden in **XW3** und **XW4** zusätzliche Alkoxyketten am Phenylrest auf der Donorseite des Moleküls eingeführt. Von all diesen Farbstoffen zeigt der optimierte Farbstoff **XW4** mit 16.22 mA cm^{-2} den höchsten J_{sc} -Wert und eine damit verbundene Effizienz von 7.94 %. Nachfolgend wurde der Porphyrin-freie Farbstoff **C1** (Abbildung 1) mit einer ausgeprägten Absorption bei $\lambda = 500$ nm als Cosensibilisator verwendet (Abbildung 2). Dies führt zu einem signifikant verbesserten J_{sc} -Wert von 20.15 mA cm^{-2} , einem geringfügig verbesserten V_{oc} -Wert und einer hohen photovoltaischen Effizienz von 10.45 %.

Vor dem Hintergrund dieser und weiterer Arbeiten zur Strukturoptimierung und Cosensitivierung von Porphyrinfarbstoffen^[9] berichteten Xie, Zhu et al. kürzlich über die

[*] J. P. Hill

WPI-Center for Materials Nanoarchitectonics
National Institute for Materials Science (NIMS)
Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki (Japan)
E-Mail: Jonathan.Hill@nims.go.jp

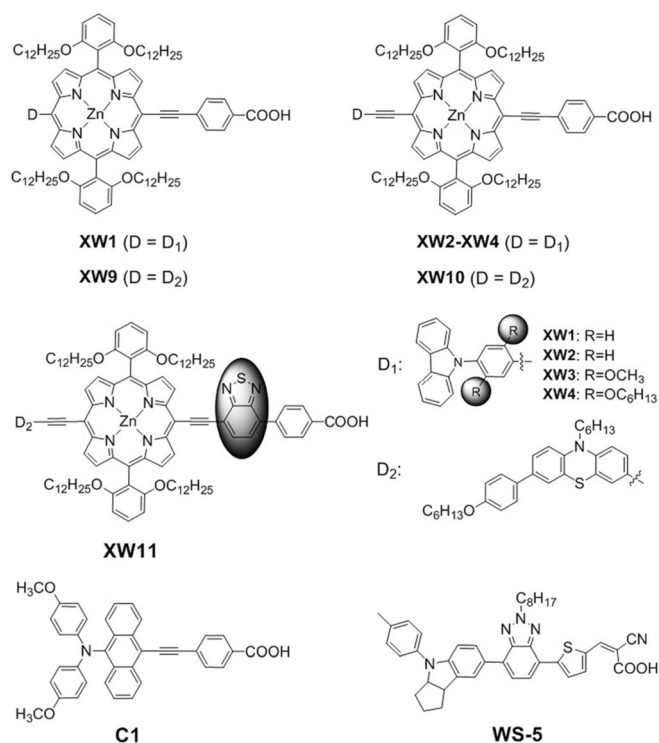


Abbildung 1. Strukturen von **XW1**–**XW4**, **XW9**–**XW11** sowie den Cosensibilisatoren **C1**, **WS-5**.

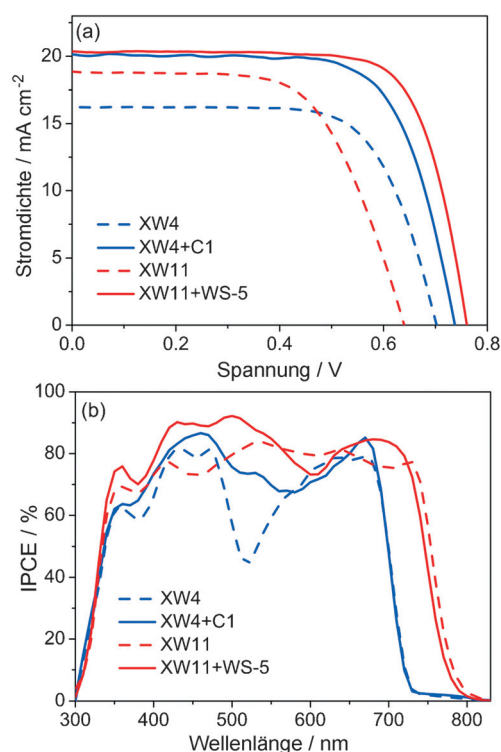


Abbildung 2. a) Photostrom- und Photospannungskennwerte ($J-V$) und b) IPCE-Wirkungsspektren für DSSCs auf Basis von **XW4** und **XW11** sowie für DSSCs, die mit **C1** und **WS-5** unter Verwendung des I_2/I_3^- -Elektrolyten cosensitiviert wurden.

Herstellung von drei neuen Porphyrinfarbstoffen: **XW9**, **XW10** und **XW11** (Abbildung 1) mit einem stärker elektronenliefernden Phenothiazinrest als Donor.^[10] In **XW9** ist das Phenothiazin direkt an die meso-Position angebunden, woraus eine photovoltaische Effizienz von 8.2 % bei der DSSC resultiert. Die Einführung einer Ethinylenbrücke zwischen dem Phenothiazin und dem Porphyringerüst in **XW10** verbessert die Lichtabsorption im Nah-IR-Bereich; damit wird eine verbesserte Effizienz von 8.6 % erreicht. Eine Benzothiadiazol(BTD)-Gruppe wurde als zusätzlicher Elektronenakzeptor in **XW11** eingesetzt, um damit eine Rotverschiebung der Onset-Wellenlänge zu $\lambda = 830$ nm zu erzielen; dies resultiert in einem hohen J_{sc} -Wert von 18.83 mA cm⁻², wobei der Wirkungsgrad allerdings wegen des durch Farbstoffaggregation verursachten, geringeren V_{oc} -Wertes von 645 mV auf 7.8 % sinkt. Angesichts des hohen J_{sc} - und niedrigen V_{oc} -Wertes von **XW11** verwendeten die Autoren Chenodesoxycholsäure (CDCA) als Coadsorbens zur Unterdrückung der Farbstoffaggregation und beobachteten damit eine Zunahme des V_{oc} -Wertes auf 727 mV und infolgedessen eine moderate Verbesserung der Effizienz auf 9.3 %.

Da CDCA kein Sonnenlicht absorbiert – gleichbedeutend mit einer Abschwächung des J_{sc} -Wertes infolge einer konkurrierenden Adsorption zwischen CDCA und **XW11** – beschäftigten sich die Autoren mit einem Cosensitivierungsansatz, um so die photovoltaische Effizienz mithilfe einer synergistischen Verbesserung der V_{oc} - und J_{sc} -Werte deutlich zu erhöhen. Sie verwendeten dafür **C1** zur Cosensitivierung zusammen mit **XW9**–**XW11**. Erwartungsgemäß verschwinden die IPCE-Minima (IPCE = incident-photon-to-current conversion efficiency, Quantenausbeute) der Porphyrinfarbstoffe **XW9**–**XW11** bei $\lambda = 500$ nm; daraus resultieren erhöhte Werte für den Photostrom J_{sc} (17.01–19.52 mA cm⁻²). Gleichzeitig werden die V_{oc} -Werte für **XW9**–**XW11** von 645–728 mV auf 746–764 mV erhöht. So konnte eine hohe Effizienz von 10.6 % für die cosensitivierte **C1** + **XW11**-Solarzelle durch synergistische Erhöhung der J_{sc} - und V_{oc} -Werte erzielt werden.

In Anbetracht der erfolgreichen Verwendung des Cosensibilisators **C1** wollten die Autoren nun die photovoltaische Effizienz mithilfe eines Cosensibilisators mit höherem V_{oc} -Wert sowie einem höheren Wirkungsgrad weiter verbessern. Zu diesem Zweck verwendeten sie **WS-5**^[2c] (Abbildung 1), wobei die V_{oc} -Werte nochmals auf 760–770 mV erhöht wurden. Darüber hinaus wurden auch die J_{sc} -Werte weiter auf 17.70–20.33 mA cm⁻² erhöht (Abbildung 2). Cosensitivierung unter Verwendung von **XW11** und **WS-5** liefert eine Rekorderffizienz von 11.5 % für Ruthenium-freie DSSCs mit dem I_2/I_3^- -Elektrolyten.

Xie, Zhu et al. haben unter Berücksichtigung der Struktur- und Photovoltaik-Eigenschaften von Porphyrinfarbstoffen eine Strategie aus Molecular Engineering und Cosensitivierung entwickelt, um die photovoltaische Effizienz zu verbessern. Durch gezielte, synergistische Optimierung der V_{oc} - und J_{sc} -Werte konnte so eine Rekorderffizienz von 11.5 % für Ruthenium-freie Farbstoffsolarzellen auf Basis des herkömmlichen I^-/I_3^- -Elektrolyten erreicht werden. Diese Ergebnisse sind ein hervorragendes Beispiel für die Leistungsfähigkeit eines sorgfältigen Entwurfs und Abstimmens der

Porphyrinstruktur für ein angestrebtes optoelektronisches Verhalten. Dies ist von besonderer Relevanz für eine Optimierung von Photovoltaikzellen mit dem Ziel einer nachhaltigeren Gesellschaft.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 2976–2978
Angew. Chem. **2016**, 128, 3028–3030

-
- [1] a) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595–6663; b) H. Y. Hsu, C. Y. Wang, A. Fathi, J. W. Shiu, C. C. Chung, P. S. Shen, T. F. Guo, P. Chen, Y. P. Lee, E. W. G. Diau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9339–9342; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 9493–9496.
- [2] a) H. Imahori, T. Umeyama, S. Ito, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1809–1818; b) H. P. Wu, Z. W. Ou, T. Y. Pan, C. M. Lan, W. K. Huang, H. W. Lee, N. M. Reddy, C. T. Chen, W. S. Chao, C. Y. Yeh, E. W. G. Diau, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9843–9848; c) Y. Z. Wu, W.-H. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2039–2058.
- [3] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737–740.
- [4] a) Z. Y. Yao, H. Wu, Y. Li, J. T. Wang, J. Zhang, M. Zhang, Y. C. Guo, P. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 3192–3197; b) Y. Xie, W. Wu, H. Zhu, J. Liu, W. Zhang, H. Tian, W. H. Zhu, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 544–549; c) S. Ahmad, E. Guillén, L. Kavan, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 3439–3466.
- [5] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. H. Baker, B. F. E. Curchod, N. A. Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 242–247.
- [6] H. P. Wu, Z. W. Ou, T. Y. Pan, C. M. Lan, W. K. Huang, H. W. Lee, N. M. Reddy, C. T. Chen, W. S. Chao, C. Y. Yeh, E. W. G. Diau, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9843–9848.
- [7] a) C. Y. Lee, J. T. Hupp, *Langmuir* **2010**, 26, 3760–3765; b) Y. C. Chang, C. L. Wang, T. Y. Pan, S. H. Hong, C. M. Lan, H. H. Kuo, C. F. Lo, H. Y. Hsu, C. Y. Lin, E. W. Diau, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8910–8912; c) A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Y. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, 334, 629–634.
- [8] Y. Q. Wang, B. Chen, W. J. Wu, X. Li, W. H. Zhu, H. Tian, Y. S. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10779–10783; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 10955–10959.
- [9] a) X. Sun, Y. Q. Wang, X. Li, H. Ågren, W. H. Zhu, H. Tian, Y. S. Xie, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15609–15612; b) T. T. Wei, X. Sun, X. Li, H. Ågren, Y. S. Xie, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 21956–21965.
- [10] Y. Xie, Y. Tang, W. Wu, Y. Wang, J. Liu, X. Li, H. Tian, W. H. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 14055–14058.
-

Eingegangen am 11. Dezember 2015

Online veröffentlicht am 5. Februar 2016