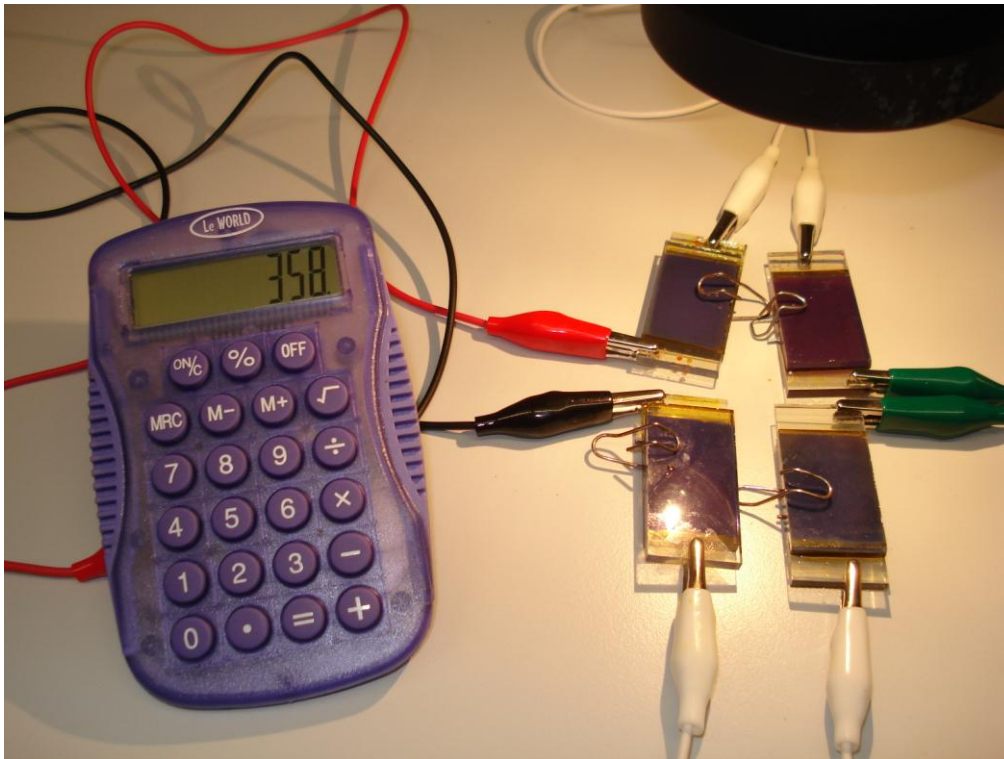


# Mit Hibiscusblütentee und Brombeersaft zur grünen Energie



## Forschungspreis Physik 2010

Stefan Vierke phaenovum / Hans-Thoma-Gymnasium Lörrach

Matthias Richter phaenovum / Hebel-Gymnasium Lörrach

## Inhaltsverzeichnis

Abstract	S. 2
1. Einleitung	S. 3
2. Allgemeines zur Graetzel-Zelle	
2.1 Geschichte	S. 3
2.2 Aufbau	S. 4
2.3 Funktion	S. 4
2.4 Herstellung unserer Graetzel-Zellen	S. 5
3. Elektrische Kenndaten	
3.1 Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom	S. 6
3.2 $U/I$ und $P/I$ -Kennlinien	S. 7
3.3 Abhängigkeit von $U, I, P$ zur Beleuchtungsstärke $E$	S. 9
3.4 Abhängigkeit von $U, I, P$ zur Temperatur	S.11
3.5 Abschätzung des Wirkungsgrads	S.13
4. Vergleich von verschiedenen Farbstoffen	S.14
5. Optimierung der $TiO_2$ -Oberfläche	S.15
5.1 Einfluss der $TiO_2$ -Schichtdicke	S.16
5.2 Einfluss der Trocknungstemperatur	S.18
6. Untersuchung der Haltbarkeit	S.19
7. Ausblick	S.20
8. Danksagungen	S.20
9. Quellenverzeichnis	S.20

### Abstract

Wir untersuchen die Möglichkeit, die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie mittels einer neuartigen Farbstoffsolarzelle zu realisieren und die physikalischen Grundlagen zu erforschen. Die Vorteile der Farbstoffsolarzelle liegen in der potenziell günstigen Herstellungsweise gegenüber der Siliziumtechnologie. Bei unserer Arbeit befassen wir uns mit unterschiedlichen Naturfarbstoffen und verschiedenen Beschichtungen. Mit dem von uns entwickelten Versuchsaufbau können wir die resultierenden Kenndaten, wie Spannung, Stromstärke und Leistung, in Abhängigkeit von Temperatur und Beleuchtungsstärke gleichzeitig messen. Die Oberflächenstruktur der Schichten wird mit unserem Rasterkraftmikroskop (AFM) erforscht und ihr Einfluss auf die Leistung der Zelle untersucht. Unser Ziel ist es, die

für die Leistung ausschlaggebenden Parameter zu finden und zu optimieren. Um die Langzeitstabilität zu erhöhen, untersuchen wir verschiedene Methoden zur Versiegelung der Zellen.

## **1. Einleitung**

Die Erschließung regenerativer Energiequellen zur Deckung des Energiebedarfs hat in den vergangenen Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen, da die fossilen Rohstoffe Öl, Gas und Kohle bis zum nächsten Jahrhundert aufgebraucht sein werden. Vor allem die Photovoltaik, also die direkte Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie, ist durch gesetzliche Förderung immer bedeutender geworden. Die Graetzel- oder Farbstoffsolarzelle ist vollkommen anders aufgebaut als herkömmliche Solarzellen aus Silizium, da sich der Erfinder Michael Graetzel bei der Entwicklung an der Photosynthese orientierte.

## **2. Allgemeines zur Graetzel-Zelle**

### **2.1 Geschichte**

Prof. Dr. Michael Graetzel forschte 1990 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Lausanne, Schweiz, an einer neuartigen Zelle, die auf einem Farbstoff basieren sollte. Damit wollte er eine Alternative zu der normalen Silizium-Solarzelle schaffen, da diese in der Herstellung sehr aufwendig und teuer ist. Die Funktion der Zelle sollte auf dem Prinzip der Photosynthese basieren, bei der der Pflanzenfarbstoff Chlorophyll unter Sonneneinstrahlung Elektronen freisetzt, um durch Reaktionen chemische Energie in Form von Glucose zu erhalten. Die freigesetzten Elektronen wollte man dabei nutzen – ein Prinzip der Bionik. 1991 stellte Prof. Dr. Graetzel die nach ihm benannte Farbstoffsolarzelle fertig. Er veröffentlichte 1991 seine Forschungsergebnisse in der Fachzeitschrift „Nature“ (353, 737-739) und ließ 1992 seine Zelle patentieren.

Bei Messungen konnte er unter Laborbedingungen einen Wirkungsgrad von 11% erzielen, was weit unter dem Wert der Silizium-Solarzellen mit bis zu 25% lag. Doch die Graetzel-Zelle kann durch andere Vorteile punkten. Sie könnte billiger und einfacher in der Herstellung sein, da die verwendeten Materialien relativ günstig und einfach in der Verarbeitung sind. Die Zellen können zudem Licht aus verschiedenen Winkeln besser aufnehmen als herkömmliche Solarzellen.

## 2.2 Aufbau

Der Aufbau einer Graetzel-Zelle unterscheidet sich stark von dem einer normalen Silizium-Zelle. Als Elektroden dienen zwei mit Zinnoxid (TCO-Schicht: 'Transparent Conducting Oxid') beschichtete Glasplatten oder Folien. Durch diese Beschichtung fließen später die Elektronen. Die fast durchsichtige Zinnoxid-Schicht lässt zudem das Licht (Photonen) nahezu ungehindert in die Zelle eindringen (Abb.1). Auf der Anode ist eine Schicht aus Titandioxid-Nanopartikeln ( $\text{TiO}_2$ ) aufgebracht. Titandioxid wird größtenteils aus dem schwärzlich glänzenden Titan-Eisenerz Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) gewonnen. In Europa befinden sich die wichtigsten Lagerstätten in Norwegen und Finnland. Titandioxid befindet sich heute häufig in Kosmetikprodukten, aber auch in Zahnpasta oder Sonnencreme.

An den Titandioxid-Kristallen binden sich wiederum Farbstoffmoleküle (z.B. Anthocyane) durch ein gemeinsames Elektronenpaar. Da sich nur eine Schicht von Farbstoffmolekülen anlagern kann, ist die Effizienz der Zelle stark von der Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Schicht abhängig.

Die Bedeutung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche wollten wir mit einem Rasterkraftmikroskop genauer untersuchen, da diese die Aufnahme von Farbstoffen und somit die elektrischen Kenndaten maßgeblich bestimmt. Die TCO-Kathode ist mit einer Katalysatorschicht aus Graphit oder Platin beschichtet. Diese Schicht ist für die Beschleunigung der Prozesse

in der Zelle notwendig. Der Raum zwischen den beiden Elektroden wird mit einem Elektrolyten (Iod-Kaliumiodid-Lösung), der  $\text{I}^-$  und  $\text{I}_3^-$  Ionen enthält, gefüllt.

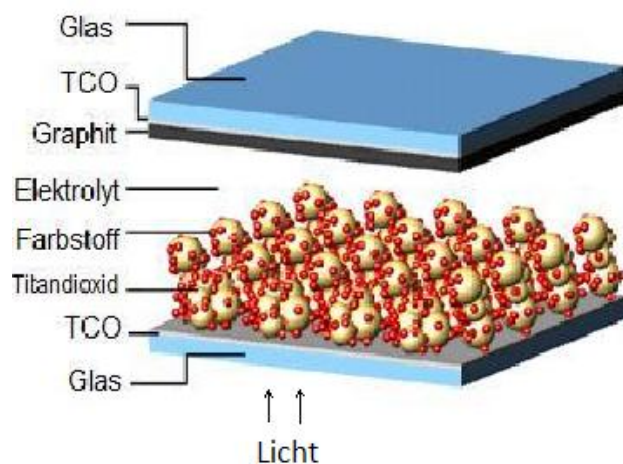


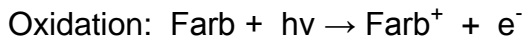
Abb.1: Schematischer Aufbau einer Graetzel-Zelle [1]

## 2.3 Funktion

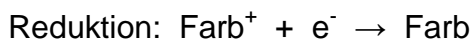
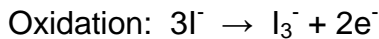
Im Gegensatz zur Siliziumzelle, bei der die wichtigsten Prozesse (Elektronenabgabe und -leitung) allein vom Silizium übernommen werden, übernehmen bei der Graetzel-Zelle mehrere Stoffe die Prozesse. Diese kann man in einer Abfolge beschreiben:

1. Das Licht (Photonen) dringt durch die TCO-Anode in die Zelle ein. Der Farbstoff absorbiert die Energie und wird in einen angeregten Zustand

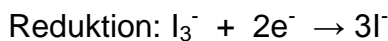
gebracht. Dies führt dazu, dass jedes Farbstoffmolekül ein Elektron an die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel abgibt (Abb. 2) (Zustand 1).



2. Damit das Elektron nicht mit dem Farbstoffmolekül rekombiniert (=Kurzschluss), wird nun ein Iodidion aus der Elektrolytlösung oxidiert (3) und ein Farbstoffmolekül reduziert. Dies dauert nur ca. 100 ns, die Rekombination jedoch mehrere Millisekunden [2].



3. Die Titandioxid-Partikel leiten nun die Elektronen durch Ladungsträgerdiffusion zur Anode (TCO) (2).
4. Die Elektronen fließen über den Stromkreis und geben ihre Energie an den Verbraucher ab. Anschließend fließen sie zur Kathode der Zelle.
5. An der Kathode wird das durch die Oxidation entstandene Triiodid durch die Elektronen zu Iodid reduziert.



Nach dieser Reaktion befinden sich alle Stoffe wieder in ihrem Ausgangszustand.

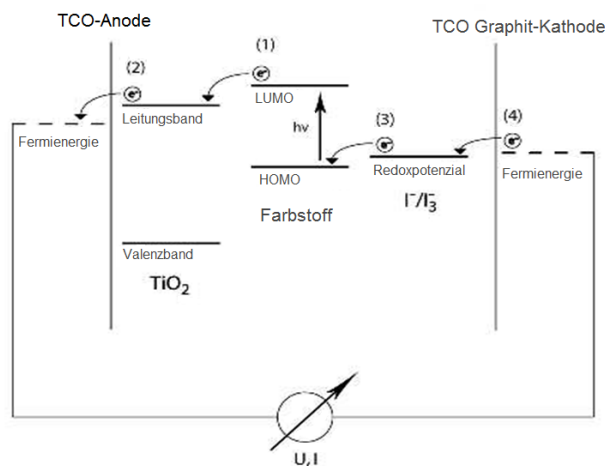


Abb.2: Energieschema einer Graetzel-Zelle [2]

## 2.4 Herstellung unserer Graetzel-Zellen

Wir stellten zu Beginn fest, dass wir die Zinnoxid-Schicht nicht selbst auf die Glasplättchen aufbringen konnten, da spezielle Verfahren zu der Herstellung benötigt werden. Deshalb bestellten wir diese bei einer niederländischen Firma namens „Man Solar“.

Für die eigene Beschichtung mit  $\text{TiO}_2$  benutzten wir eine  $\text{TiO}_2$ -Lösung, die Ethanol als Lösungsmittel enthielt. Die Lösung strichen wir mit Hilfe eines Glasplättchens auf die durch Tesafilmstreifen abgegrenzte Fläche ( $2\text{cm} \times 3\text{cm}$ ), sodass eine homogene Schicht entstand. Nach dem Entfernen des Tesafilms erhitzen wir das Glasplättchen mit Hilfe eines Bunsenbrenners auf ca.  $500^\circ\text{C}$ . Bei diesen Temperaturen verdampft das

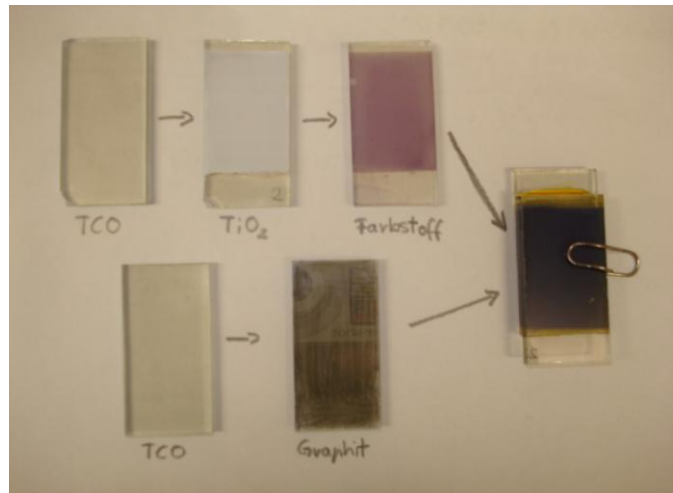


Abb. 3: Herstellungsschritte einer Graetzel-Zelle

Lösungsmittel und das Titandioxid wird gesintert, sodass eine Schicht aus nanokristallinem  $\text{TiO}_2$  entsteht. Die abgekühlte, beschichtete Glasplatte legten wir anschließend für ca. 7-8 min in den jeweiligen Fruchtsaft oder Tee. Den überschüssigen Farbstoff spülten wir unter fließendem Wasser ab und ließen das Plättchen bei Zimmertemperatur trocknen. Ein zweites TCO-Glasplättchen beschichteten wir mit Hilfe eines Bleistiftes (HB) mit einer Graphitschicht. Die beiden beschichteten Plättchen (Graphit und  $\text{TiO}_2$ ) legten wir mit den beschichteten Seiten aufeinander und gaben einen Tropfen Elektrolyt zwischen die Plättchen [1]. Sobald der Elektrolyt sich zwischen den beiden Plättchen befand, konnten wir, wenn wir die Zelle beleuchteten, mithilfe eines Multimeters eine Spannung von ca.  $0,15\text{ V}$  messen.

### 3. Elektrische Kenndaten

#### 3.1 Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom

Nachdem wir unsere erste Zelle mit Hibiscustee hergestellt hatten, untersuchten wir die Zelle mit einem Multimeter. Dabei beleuchteten wir die Zelle mit einer Glühlampe und bestimmten die Leerlaufspannung und den Kurzschlussstrom unserer Hibiscus-Zelle:

$$U_{\text{Leerlauf}} = 0,268\text{ V}; \quad I_{\text{Kurzschluss}} = 0,060\text{ mA}$$

Um die Leistung  $P$  der Zelle ausrechnen zu können, benötigt man jedoch die Messwerte von  $U$  und  $I$  in Abhängigkeit vom Außenwiderstand. Durch Veränderung des Außenwiderstandes konnten wir die maximale Leistung ermitteln. Aufgrund dieser Erkenntnis konstruierten wir einen neuen Versuchsaufbau (3.2).

### 3.2 U/I und P/I- Kennlinien

Bei unserem neuen Versuchsaufbau wollten wir Spannung und Stromstärke bei unterschiedlichen Außenwiderständen messen. Dazu benutzten wir mehrere in Reihe geschaltete regelbare Widerstände (Abb.4, 5). Zudem wollten wir die Beleuchtungsstärke messen, damit wir bei unseren Messreihen vergleichbare Ergebnisse erzielen konnten. Ein zusätzliches Problem ergab sich daraus, dass unser Interface Cassy nicht in der Lage war, die geringen Stromstärken direkt zu messen, weshalb wir diese über einen 100 Ohm-Widerstand mithilfe eines Mikrovoltverstärkers ermittelten.

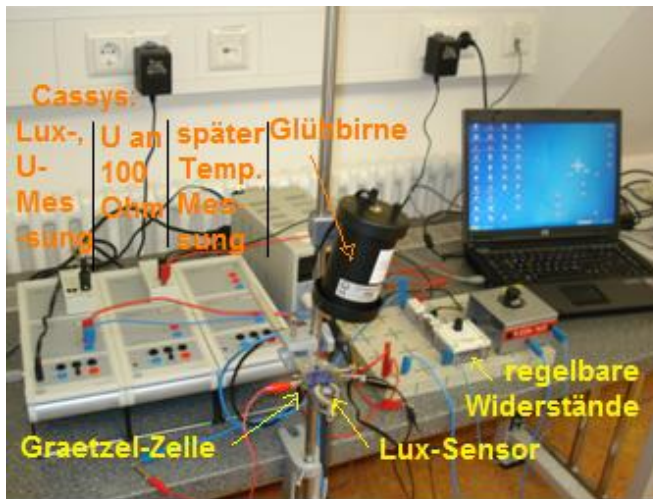


Abb.4: Versuchsaufbau für P,U,I-Messung

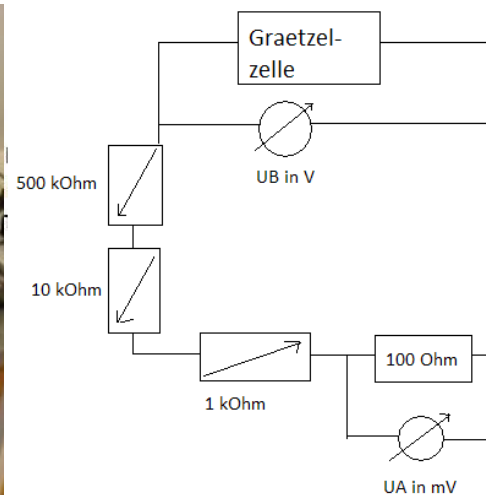


Abb.5: Schaltplan Versuchsaufbau

Da die absolute Änderung der Leistung mit sinkendem Widerstand zunimmt, verwendeten wir in Reihe geschaltete, immer genauer regelbare Widerstände, um eine bessere Messgenauigkeit zu erreichen. Zu Beginn der Messung stellten wir den Widerstand auf das Maximum ein und regelten ihn dann langsam herunter, sodass die Stromstärke zu- und die Spannung abnahm. Die Beleuchtungsstärke ließen wir zunächst konstant bei ca. 13 klux. Aus dem  $U_B/I$ -Diagramm (Abb. 6) kann man ablesen, dass die Spannung bei zunehmender Stromstärke (abnehmender Widerstand) sinkt. Die Leistung steigt dabei bis zu einem Maximum an und fällt danach wieder ab. Dieser Punkt ist sehr wichtig für unsere späteren Messungen, da er die größtmögliche Leistung einer Zelle angibt. Da wir einen festen Widerstand von 100 Ohm zur Strommessung in unserem System verwendeten, fällt die Kennlinie der Spannung nicht bis auf 0 ab.

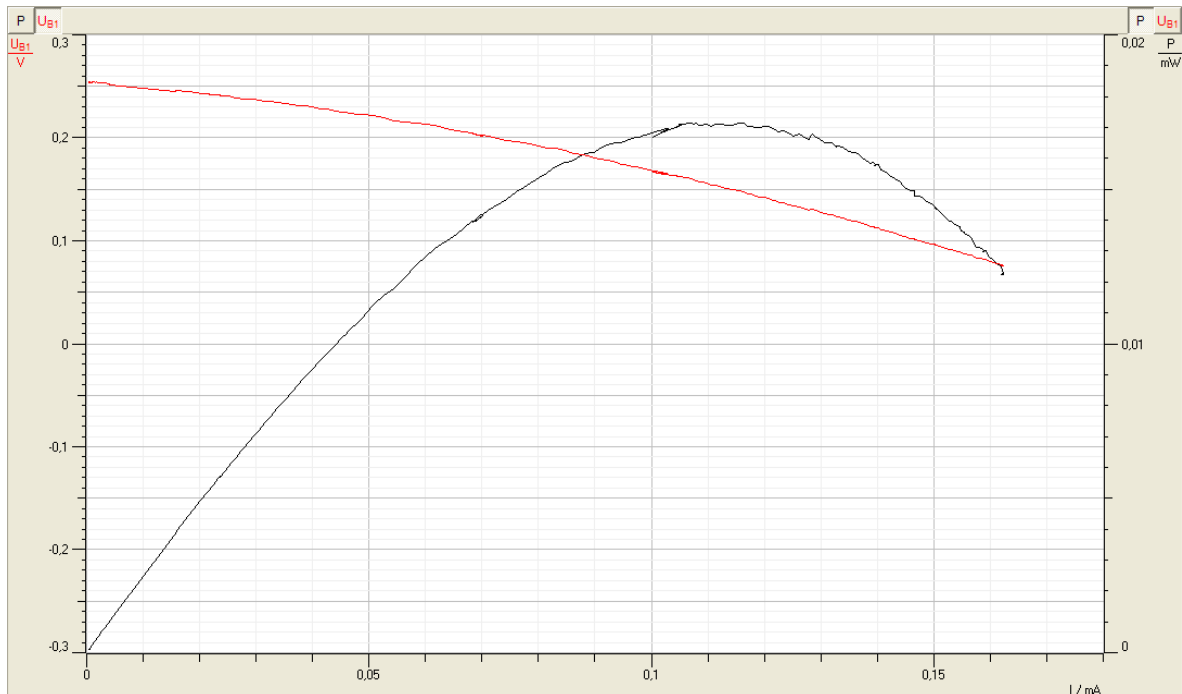


Abb. 6:  $U_B/I$ - (rote Kennlinie) und  $P/I$ - Diagramm (schwarze Kennlinie); Hibiscustee

Mithilfe dieser Diagramme kann man auch den Innenwiderstand der Zelle bestimmen. Man kann wie folgt zeigen, dass bei maximaler Leistungsabgabe der Außenwiderstand  $R_A$  gleich dem Innenwiderstand  $R_{In}$  der Zelle sein muss.

Die Leistung  $P_A$  am Außenwiderstand beträgt  $P_A = U_B \cdot I$ .

Da die Klemmenspannung  $U_B = I \cdot R_A$  ist, folgt, dass  $P_A = I^2 \cdot R_A$  ist.

Für die Quellenspannung  $U$  gilt  $U = (R_A + R_{In}) \cdot I$ .

Wenn man diese Funktion nach  $I$  auflöst und in die für  $P_A$  einsetzt erhält man die Funktion

$$P_A = \frac{U^2 R_A}{(R_{In} + R_A)^2}.$$

Um das Maximum für  $P_A$  zu bestimmen muss man diese Funktion nach  $R_A$  ableiten und gleich Null setzen.

$$P'_A = \frac{\partial P_A}{\partial R_A} = \frac{U^2 [(R_{In} + R_A)^2 - (R_{In} + R_A) \cdot 2R_A]}{(R_{In} + R_A)^4} = \frac{U^2 [(R_{In} + R_A) - 2R_A]}{(R_{In} + R_A)^3} = 0$$

Dieser Bruch wird null, wenn der Zähler null wird, also gilt:

$$[(R_{In} + R_A) - 2R_A] = 0$$

Daraus folgt:  $R_A = R_{In}$ .

Da ein Vorzeichenwechsel von + nach - von  $P'_A$  an dieser Stelle vorliegt, handelt es



sich tatsächlich um eine Maximum. Die Leistung ist also maximal, wenn der Außenwiderstand gleich dem Innenwiderstand ist. Somit kann man den Innenwiderstand einfach nach  $R=U/I$  aus den Werten bei maximaler Leistung bestimmen.

Beispiel an der oben gezeigten Kurve:

$$I_{\max} = (0,112 \pm 0,004) \text{ mA}; U_{\max} = (0,152 \pm 0,015) \text{ V}.$$

$$R = U/I = 0,152 \text{ V} / 0,000112 \text{ A} = 1360 \text{ Ohm}.$$

Da  $\Delta R/R = \Delta U/U + \Delta I/I$  gilt:

Die Zelle hatte einen Innenwiderstand von  $R_{in} = (1360 \pm 60) \text{ Ohm}$ .

Die Messfehler der Messgeräte entnahmen wir den Produkthandbüchern. Sie betragen  $\pm 1\%$  beim Messen der Spannung und  $\pm 3,5\%$  beim Messen der Stromstärke ( $\pm 2,5\%$  durch den Mikrovoltverstärker;  $\pm 1\%$  durch den 100 Ohm Widerstand). Beim Lichtsensor gehen wir von einem Fehler von  $\pm 1 \text{ klux}$  aus.

### **3.3 Abhängigkeit von $U_B$ , $I$ , $P$ zur Beleuchtungsstärke $E$**

Bei dem Einsatz von Solarzellen ist es interessant, wie gut die Solarzelle verschiedene Lichtintensitäten in elektrische Energie umwandeln kann. Für unseren Versuch verwendeten wir erneut die Hibiscus-Zelle und bauten sie in die vorherige Versuchsanordnung ein. Den Außenwiderstand veränderten wir bei dieser Messung nicht, sondern ließen ihn konstant bei ca. 1100 Ohm. Da die 30W-Glühbirne ihr Spektrum bei unterschiedlicher Spannung / Stromstärke verändert und somit die Messergebnisse verfälschen würde, veränderten wir die Beleuchtungsstärke durch unterschiedliche Entfernungen zwischen Glühbirne und Graetzel-Zelle. Der Lux-Sensor ermittelte dabei die Beleuchtungsstärke  $E$ , die bei der Zelle herrschte. Den Raum dunkelten wir für den Versuchszeitraum ab. Aus unserer Messung ergaben sich folgende Diagramme (Abb. 7):

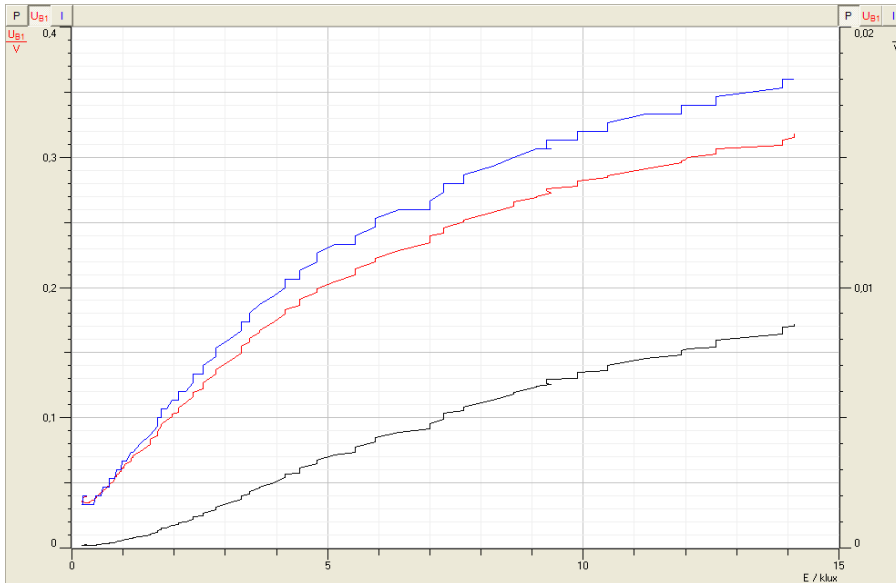


Abb. 7:  $U_B/E$ -,  $I/E$ - und  $P/E$ -Diagramm

Die Kennlinien (Abb.7) von Spannung und Stromstärke, und deren Produkt, der Leistung, zeigen einen ähnlichen Verlauf: Die Kurven nähern sich dabei einem Grenzwert, der Wirkungsgrad nimmt also bei höheren Beleuchtungsstärken ab.

Bei einem weiteren Versuch veränderten wir zusätzlich den Außenwiderstand, um  $P_{max}$  bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken zu erhalten (Abb. 8).

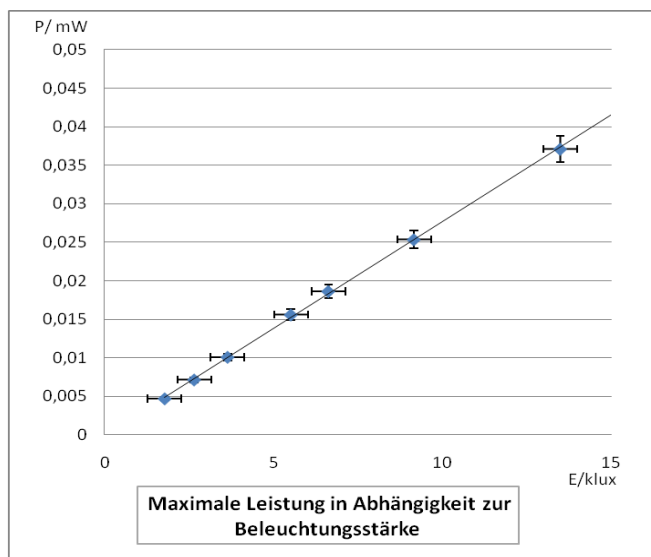


Abb. 8

Bei diesen Messungen konnten wir einen linearen Anstieg der maximalen Leistung bei zunehmender Beleuchtungsstärke feststellen, der Wirkungsgrad bleibt konstant. Die Beleuchtungsstärke beeinflusst also den Innenwiderstand der Zelle.

### 3.4 Abhängigkeit von $U_B$ , $I$ und $P$ zur Temperatur

Als nächsten Schritt untersuchten wir die Auswirkung verschiedener Temperaturen auf die Leistung der Graetzel-Zelle. Auch bei der Silizium-Solarzelle spielt die Temperatur eine wichtige Rolle. Der Wirkungsgrad sinkt bei steigender Temperatur beträchtlich. Daher sind sonnige Wintertage bei einigen Solarkraftwerken die ertragreichsten Tage im Jahr.

Für den Versuch benutzten wir den bestehenden Versuchsaufbau aus 3.2 weiter und fügten ein Peltier-Element und einen Temperatur-Oberflächensensor hinzu (Abb.9). Bei der Untersuchung veränderten wir die Temperatur der Zelle mit zwei Methoden: Die Kühlung unter die Raumtemperatur von 20°C erreichten wir durch ein Peltier-Element unter der Graetzel-Zelle (Hibiscus;  $\text{TiO}_2$  vorbeschichtet), die Erwärmung darüber durch die Wärmeabgabe der Glühbirne sowie durch die Umpolung des Peltier-Elements. Wir ließen bei der Messung den Außenwiderstand von 1100 Ohm (ca. Innenwiderstand der Zelle) und die Lichtintensität von

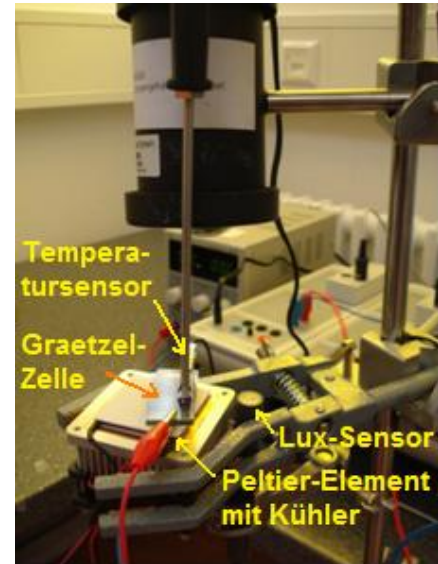


Abb. 9: Erweiterungen des VA

6,7 klux konstant und variierten die Temperatur. Um einen Messwert für die Zelltemperatur zu erhalten, befestigten wir einen Oberflächen-Temperatursensor, der sich an das Cassy-System anschließen ließ. Das Peltier-Element legten wir auf einen Kühler, damit die entstandene Wärme an die Raumluft abgegeben werden konnte.

Wir kühlten die Zelle zuerst auf fast 5°C herunter und erhitzen sie anschließend langsam auf 50°C. Bei der Messung ermittelten wir die Temperatur, die Stromstärke und die Spannung. Aus den entstandenen Kurven wählten wir Messwerte in regelmäßigen Abständen von 5°C aus und erstellten damit folgende Diagramme. Die Fehlerbalken entsprechen dabei den Messfehlern von  $I$ ,  $U_B$ ,  $E$  und der Temperatur. Aus den beiden Diagrammen (Abb.10 und Abb.11) lässt sich im Messbereich ein linearer Verlauf der Abhängigkeit von Spannung und Stromstärke zur Temperatur ablesen. Den beiden Graphen fügten wir deshalb eine lineare Trendlinie hinzu und ließen die jeweilige Funktionsgleichung angeben (siehe Diagramme).

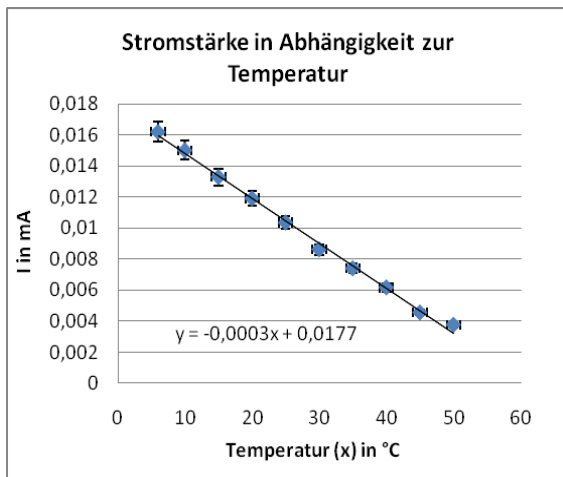


Abb. 10

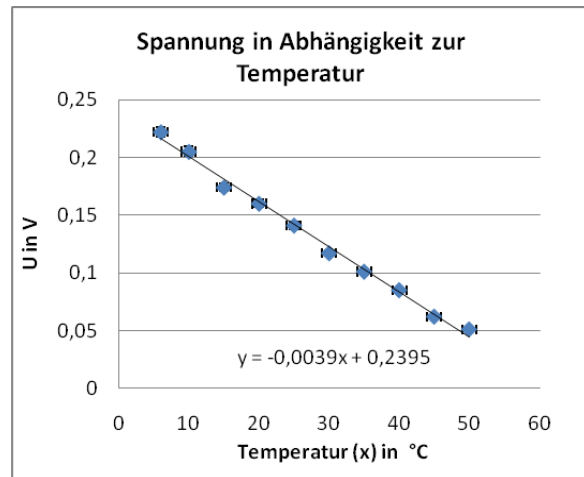


Abb. 11

Mit diesen Funktionen kann man durch Berechnung der Nullstellen voraussagen, bei welcher Temperatur Spannung und Stromstärke gleich Null wären. Bei der Stromstärke wäre dies bei 59°C, bei der Spannung bei ca. 61,4°C der Fall. Die Zelle würde also bei einer Beleuchtungsstärke von 6,7 klux bei etwa 60°C keine Leistung mehr erbringen. Eine höhere Beleuchtungsstärke verschiebt die Kurve nach oben, sodass der totale Verlust der Leistung erst später eintritt.

Unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs über den gesamten Temperaturbereich lässt sich auch der theoretische Wert für eine Temperatur von 0 Kelvin, was einer Temperatur von -273°C entspricht, berechnen:

$$I(\text{bei } 0\text{K}) = 0,0996 \text{ mA}$$

$$U(\text{bei } 0\text{K}) = 1,304 \text{ V}$$

$$P(\text{bei } 0\text{K}) = 0,13 \text{ mW (aus } U \cdot I)$$

Diese Maximalwerte für die Leistung der Zelle sind jedoch nur theoretische Werte, da bei den tiefen Temperaturen der Elektrolyt längst eingefroren wäre.

Der Grund für das Absinken der Spannung mit steigender Temperatur ist, dass bei Erwärmung der Zelle die Bandlücke des Farbstoffs geringer wird. Die Elektronen gewinnen also weniger Energie aus der Anregung durch das Licht. Für die Abnahme der Stromstärke ist ebenfalls die Abnahme der Bandlücke verantwortlich. Sie führt dazu, dass die Oxidationsreaktion des Iodids mit dem Farbstoff verlangsamt wird, wodurch weniger Elektronen pro Zeiteinheit angeregt werden.

Das sich aus Abb. 10 und 11 ergebende Leistungs-/Temperatur-Diagramm sieht wie folgt aus (Abb. 12).

In das Diagramm ließen wir von Excel eine polynomische Trendlinie eintragen und uns die Funktionsgleichung anzeigen (Abb. 12). Die Leistung der Zelle sinkt stark bei zunehmender Temperatur: Die Leistung von 0,0044 mW bei 0°C (extrapoliert) halbiert sich schon bei einer Erwärmung von 15°C auf 0,0022 mW.

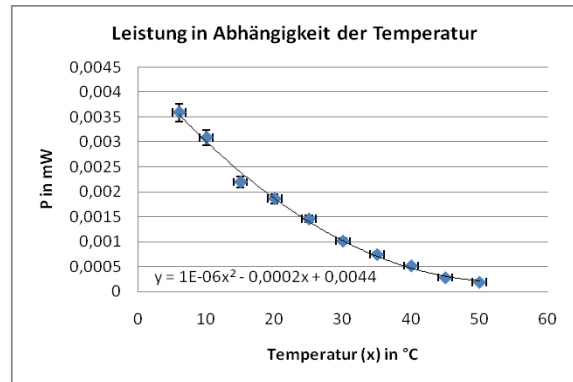


Abb.12

Dieser Leistungsverlust ist für die Graetzel-Zelle natürlich ein Nachteil. Beim Einsatz in der Praxis würde die Erhitzung der Zellen im Sommer den Wirkungsgrad stark senken.

### 3.5 Abschätzung des Wirkungsgrads

Eine einfache Umrechnung von Lux in Watt/m<sup>2</sup> ist nicht ohne weiteres möglich, da dazu das Spektrum unserer Lampe bekannt sein müsste. Um eine grobe Abschätzung zu erhalten, gehen wir von einer Wellenlänge von 555nm aus. Dann gilt: 1 lux/m<sup>2</sup> = 1/683 W/m<sup>2</sup>. Diese Wellenlänge wählten wir, da so eine obere Abschätzung für die eingestrahelte Lichtleistung gegeben wird. Bei allen anderen Wellenlängen ist der Umrechnungsfaktor kleiner. Bei einer Umrechnung, die das Spektrum der Lampe berücksichtigen würde, wäre die eingestrahelte Lichtleistung deutlich geringer (bis zu -50%).

Der Wirkungsgrad  $\eta$  ist

$\eta$  = Abgegebene elektrische Leistung pro Fläche/ eingestrahelte Leistung pro Fläche.

Beispiel Hibiscuszelle: Für die oben angegebene Wellenlänge ist 13klux = 19 W/m<sup>2</sup>.

Die eingestrahelte Leistung auf die Zelle ist Strahlungsstärke · Fläche:

$$E \cdot A = 19 \text{ W/m}^2 \cdot 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \approx 0,011 \text{ W.}$$

Damit ergibt sich  $\eta = 0,023 \text{ mW} / (19 \cdot 6 \cdot 10^{-4} \text{ W}) = 0,2 \text{ \%}$ .

Dieser Wirkungsgrad ist jedoch noch nicht das Maximum, das wir erreichen können. Bei den anschließenden Vergleichen von Farbstoffen und TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen konnten wir bereits knapp 400% höhere Wirkungsgrade erreichen. In Zukunft wollen wir durch Kombination der Ergebnisse, sowie durch weitere Versuche, den Wirkungsgrad weiter optimieren.

#### 4. Vergleich von verschiedenen Farbstoffen

Mithilfe unseres Versuchsaufbaus haben wir verschiedene Arten von Farbstoffen auf ihre Leistungsfähigkeit getestet. Um eine Vergleichbarkeit der Messdaten zu gewährleisten fanden alle Messungen bei einer Temperatur von 25 Grad Celsius und einer Beleuchtungsstärke von 13 klux statt. Um eine gleichmäßige  $\text{TiO}_2$ -Schicht für alle Zellen zu gewährleisten, wurden mit  $\text{TiO}_2$  vorbeschichtete Glasplättchen (2cm\*3cm) verwendet .

Es gibt drei unterschiedliche Naturfarbstoff-Gruppen: Chlorophylle, Anthocyane und Carotine.

Da Chlorophylle außerhalb der Blätter sehr schnell zerfallen, eignen sie sich nicht für unsere Zellen. Anthocyane, die z. B. in Hibiscusblütentee vorkommen, eignen sich gut, da sie haltbarer als Chlorophyll sind und sich gut an der  $\text{TiO}_2$ -Schicht anlagern können. Für den Vergleich wählten wir Fruchtsorten aus, die in ihren stark rötlich färbenden Säften viele Anthocyane enthalten könnten. Auch Carotine (z.B. aus Karottensaft) untersuchten wir auf ihre Eignung. Die resultierenden Leistungen sind in folgendem Diagramm ersichtlich (Abb.13) (Carotine orange/ Anthocyane blau hervorgehoben):

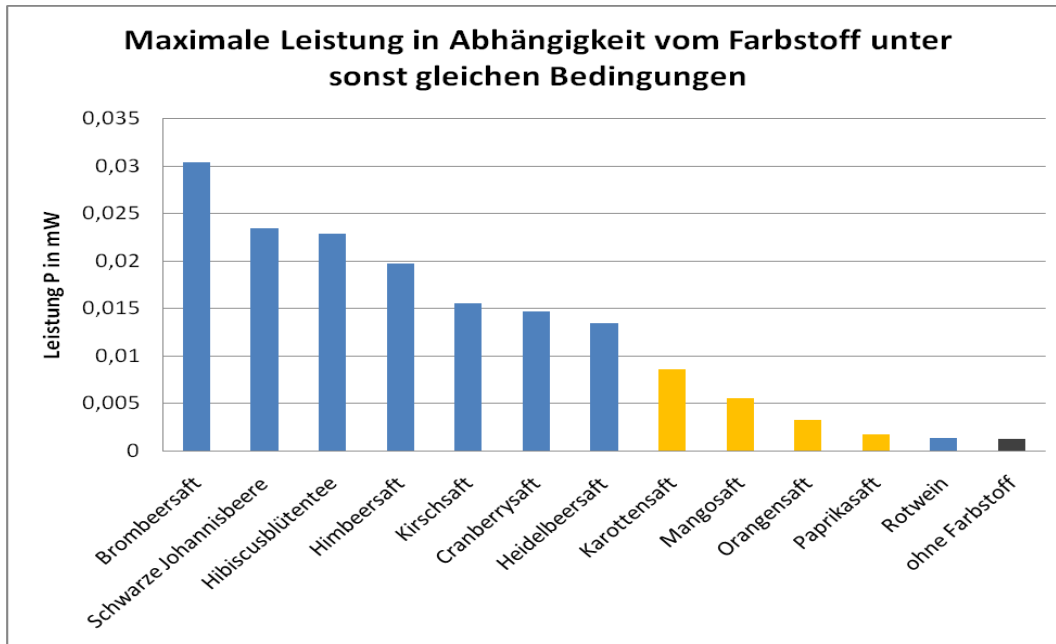


Abb.13

Die bisherigen Messungen zeigen, dass die Leistung der Zelle stark vom verwendeten Farbstoff abhängt. Dies hängt damit zusammen, dass die verschiedenen Früchte nicht die gleichen Anthocyane bzw. Carotine enthalten. Carotine erwiesen sich im Vergleich zu den Anthocyanen als weniger geeignet. Aber

auch durch unterschiedliche Farbstoffkonzentrationen kann das Ergebnis beeinflusst werden. Anzumerken ist hierbei, dass einige Fruchtsäfte jahreszeitbedingt aus tiefgekühlten Früchten gewonnen wurden, was einige der enthaltenen Farbstoffe zerstört haben könnte. Bei unserem Test erzielte die mit Brombeersaft hergestellte Zelle mit ca. 0,03 mW das beste Ergebnis. Bei allen Messungen, die nicht dem Farbstoffvergleich dienten, wurde Hibiskusblütentee verwendet, da dieser am einfachsten verfügbar war.

### 5. Optimierung der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche

Bei der Untersuchung der TiO<sub>2</sub>-Schicht wollten wir mögliche Zusammenhänge zwischen der Oberflächenstruktur und den erhaltenen elektrischen Werten abklären. Dazu untersuchten wir die Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Schichten mithilfe eines Rasterkraftmikroskops. Unsere Vermutung war dabei, dass sich bei steigender Rauheit der Oberfläche mehr Farbstoffmoleküle anlagern können (Abb.14/ 15).

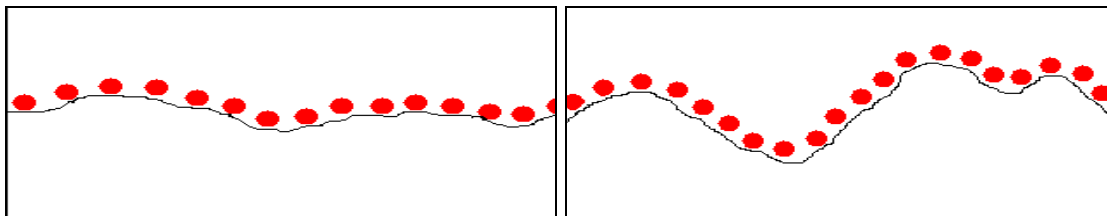


Abb.14/ 15: Oberfläche mit geringer bzw. großer Oberflächenrauheit

Bei einem Rasterkraftmikroskop (AFM, Atomic Force Microscope) wird über die zu untersuchende Oberfläche eine feine, diese berührende Spitze gezogen. Die Spitze hängt an einem kleinen, sehr biegsamen 0,2 mm langen Hebelarm aus Silizium, Kantilever genannt. Mithilfe von Piezoelementen rastert man so die Oberfläche ab. Bei diesem Kontaktmodus folgt die Spitze dem Höhenprofil. Durch die Bewegung des Kantilevers wird ein Laserstrahl abgelenkt. Aus dessen winzigen Auslenkungen werden die Höhenprofile rekonstruiert. Mithilfe der Aufnahmen wollten wir die Rauheit der Oberfläche bestimmen. Um sicherzustellen, dass unsere Untersuchungen mit dem AFM korrekte Messwerte lieferten, untersuchten wir zuerst Proben, zu denen es Vergleichsbilder in der Literatur gab. Danach fertigten wir erste Aufnahmen von TiO<sub>2</sub>-Oberflächen an. Dabei erstellten wir folgende Aufnahmen der Oberfläche (Abb. 16/17):

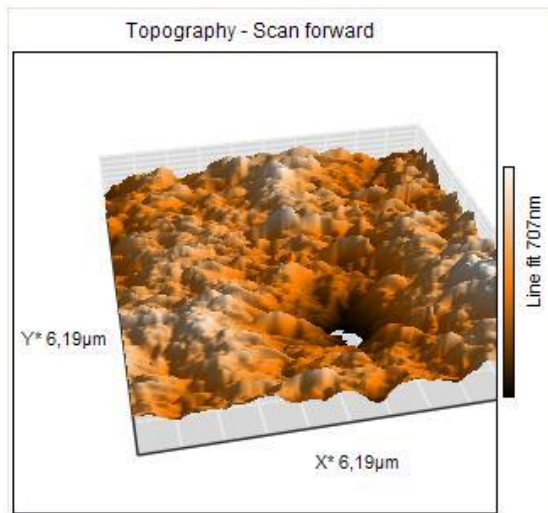


Abb. 16: TiO<sub>2</sub>-Oberfläche ((6,19µm)<sup>2</sup>)

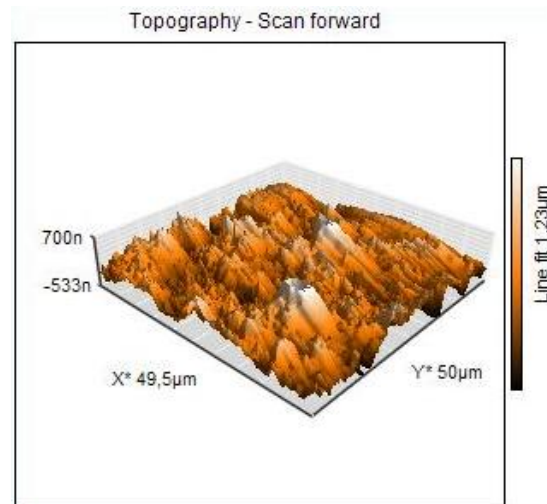


Abb. 17: TiO<sub>2</sub>-Oberfläche ((49,5\*50)µm<sup>2</sup>)

Aus diesen Bildern bestimmten wir nun mithilfe des Programms Nanosurf easyScan 2 die Rauheit. Das Programm verwendete dafür die folgende Formel, bei der der Betrag des Höhenwertes jedes einzelnen Messpunkts addiert und anschließend durch die Gesamtzahl der Messpunkte geteilt wird.

$$Sa = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l)|$$

M ist dabei die Zahl der Messpunkte in einer Reihe, N die Zahl der Reihen.

### 5.1 Einfluss der TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke

Da wir mit unseren Messgeräten nicht in der Lage waren die Schichtdicke direkt zu messen, nutzten wir für einen Vergleichstest selbstbeschichtete Zellen. Bei der



Abb. 18: Herstellung verschiedener Schichtdicken

Herstellung dieser verwendeten wir als Abstandhalter Tesafilmstreifen von 0,05mm Dicke, um eine gleichmäßige Schichtdicke der TiO<sub>2</sub>-Lösung zu bekommen. Durch das Verwenden mehrerer Tesafilmstreifen übereinander konnten wir so beim Aufstreichen der Lösung verschiedene Schichtdicken erzeugen (Abb.18).



Mit diesem Verfahren stellten wir Zellen mit einer Schichtdicke von einem (0,05mm) bis sieben (0,35mm) Tesafilmstreifen her. Danach bestimmten wir bei jeder die Rauheit der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche. Anschließend färbten wir alle gleich lange in Hibiscusblütentee und bauten die Zellen fertig.

Die maximale Leistung ermittelten wir bei jeder Zelle durch das Erstellen eines *P/I*-Diagramms. Bei dieser Messung ließen wir die Beleuchtungsstärke bei 12,7 klux und die Temperatur bei 25°C konstant. Mit den gemessenen Werten erstellten wir eine Tabelle (Abb. 19) und zwei Diagramme (Abb. 20/ 21).

Schichtdicke der Lösung (Anzahl Tesastreifen)	$P_{max}$ [mW] ±4,5%	$I$ bei $P_{max}$ [mA] ±3,5%	$U$ bei $P_{max}$ [V] ± 1%	Innenwiderstand [Ω] ±4,5%	Rauheit [nm]
1	0,0185	0,0857	0,215	2509	297,2
2	0,0165	0,0855	0,194	2269	271,9
3	0,0137	0,0684	0,201	2939	225,7
4	0,0129	0,0534	0,242	4532	228,8
5	0,0395	0,1686	0,234	1388	615,2
6	0,0240	0,1020	0,237	2324	352,4
7	0,0160	0,0652	0,255	3923	322,2

Abb. 19: Abhängigkeit der Leistung von Schichtdicke und Rauheit

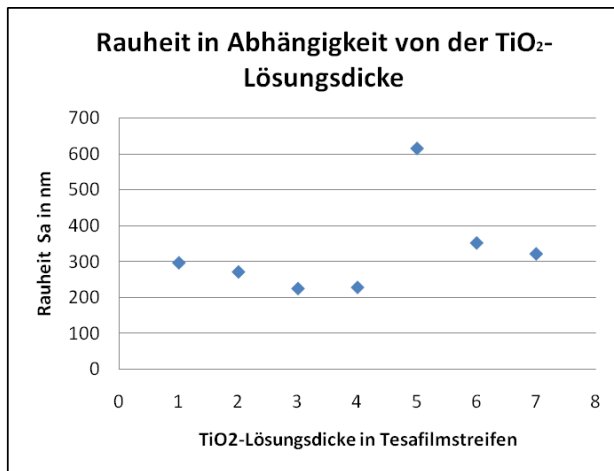


Abb. 20

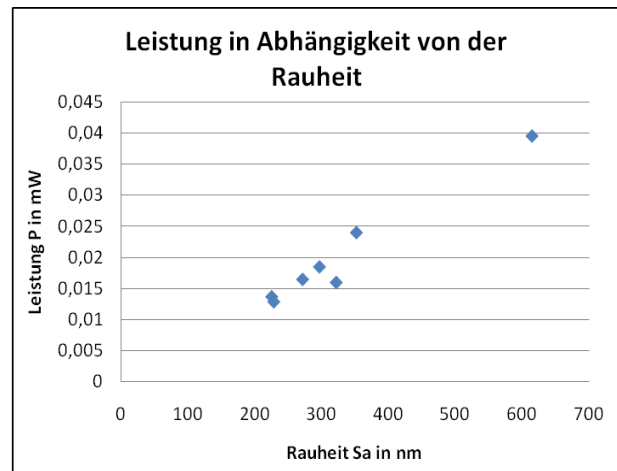


Abb. 21

Bei den Messungen konnten wir zwei verschiedene Effekte feststellen. Zum einen nahm die Leistung bei wachsenden Schichtdicken zunächst ab. Dies lag an der leicht abnehmenden Rauheit und der Zunahme der Schichtdicke, durch die der Widerstand der TiO<sub>2</sub>-Schicht steigt. Bei großen Schichtdicken stieg die Leistung jedoch wieder an. Diesen zweiten Effekt konnten wir mithilfe der Rauheitsmessungen begründen. Ab 5 Lagen erhöhte sich die Rauheit schlagartig, wahrscheinlich durch die

entstandenen Risse in der Schicht. Dieser Effekt führte allerdings ab 0,30mm Lösungsdicke dazu, dass das  $\text{TiO}_2$  wieder abzubröckeln begann. Die Dicke von 5 Tesafilmstreifen (= 0,25mm) erwies sich bei dem Versuch als die geeignetste Dicke (Abb.20), da bei ihr das Verhältnis zwischen Rauheit und Schichtdicke am besten war.

Es scheint einen linearen Zusammenhang zwischen Rauheit und maximaler Leistung zu geben. Abweichungen davon in der obigen Messkurve (Abb.21) lassen sich durch die unterschiedliche Schichtdicken begründen.

## 5.2 Einfluss der Trocknungstemperatur

Bei einer weiteren Messreihe wollten wir die maximale Leistung der Zellen bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen der  $\text{TiO}_2$ -Lösung statt unterschiedlichen Schichtdicken untersuchen, um den Effekt des ansteigenden Innenwiderstandes zu vermeiden.

Die Lösungsdicke der leistungsfähigsten Zelle aus der vorherigen Messreihe (5.1) verwendeten wir für alle Zellen bei diesem Versuch, um möglicherweise eine weitere Leistungssteigerung zu erhalten. Mit einer starken Heizplatte konnten wir Temperaturen bis  $300^\circ\text{C}$  erzeugen. Nach der Trocknung bestimmten wir die Rauheit und die Leistung der Zellen. Dies führten wir unter den gleichen Bedingungen wie in 5.1 durch. Die Ergebnisse werden durch die folgenden Diagramme dargestellt:

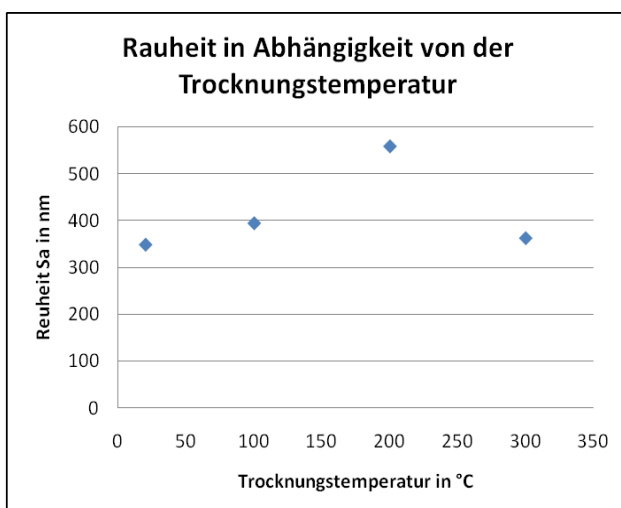


Abb. 22

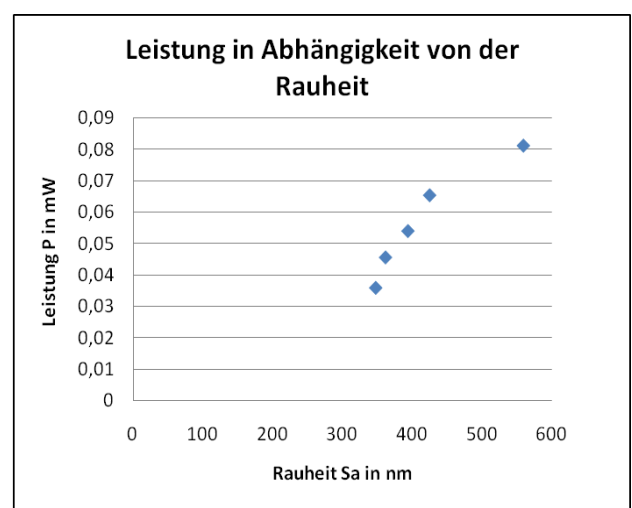


Abb. 23

Bei dieser Messung konnten wir erneut unterschiedliche Leistungen erzielen (Abb. 22). Die Leistung steigt dabei bis zu einer Trocknungstemperatur von  $200^\circ\text{C}$  an. Diese Leistungssteigerung lässt sich durch den Anstieg der Rauheit erklären. Die

Trocknungstemperatur beeinflusst diese sehr stark (Abb. 23). Bei Temperaturen über 200°C sanken die Leistung und die Rauheit der Zellen wieder. Dabei wurde die TiO<sub>2</sub>-Schicht rissig und blätterte auch zum Teil leicht ab. Die Zelle mit einer TiO<sub>2</sub>-Lösungsdicke von 0,25mm und einer Trocknungstemperatur von 200°C stellte sich als die leistungsfähigste Zelle der beiden Messreihen heraus. Mit einer Leistung von 0,081mW (bei 6cm<sup>2</sup>) erzielt sie einen Wirkungsgrad von ca. 0,75%. Als wichtiges Ergebnis haben wir experimentell gezeigt, dass die maximale Leistung mit steigender Rauheit zunimmt. Dies ist eine bedeutende Erkenntnis in Bezug auf die weitere Konstruktion von Graetzel-Zellen.

## 6. Untersuchung der Haltbarkeit

Bei der Herstellung von Solarzellen ist deren Haltbarkeit von großer Bedeutung. Die leistungsfähigste Solarzelle ist unbrauchbar, wenn sie zu schnell ihre Leistung verliert.

Zuerst untersuchten wir die Haltbarkeit der Zellen ohne Versiegelung. Es stellte sich dabei heraus, dass der Elektrolyt innerhalb weniger Tage verdunstet. Sobald dieser jedoch nicht mehr vorhanden ist, kann kein elektrischer Strom mehr erzeugt werden. Zusätzlich gelangt dabei Luft zu den Farbstoffmolekülen, sodass diese zerstört werden. Um die Verdunstung des Elektrolyten zu verhindern, versuchten wir die Zellen zu versiegeln. Dazu verwendeten wir zunächst handelsübliche Klebstoffe, die jedoch vom Iod-Elektrolyten zersetzt wurden. Als Ersatz nahmen wir preiswerte Laminierfolie. Abb. 24 zeigt eine komplett eingeschweißte Zelle. Dabei ließen wir nur die Kontakte an den Glasplättchen frei. Eine zweite Variante zeigt Abb. 25, bei der sich die Folie zwischen den beiden Glasplättchen befindet.



Abb. 24

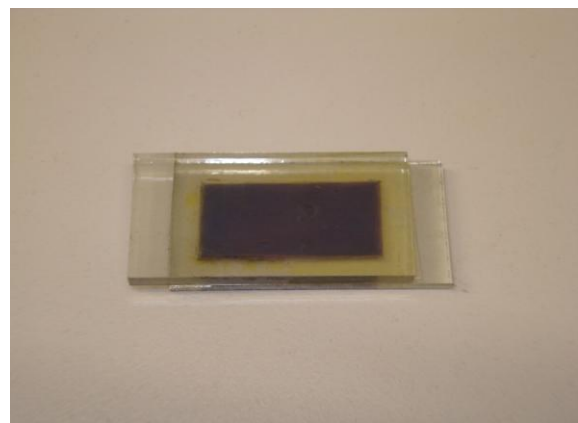


Abb. 25

Diese Lösung hat den Vorteil, dass sich keine weitere Schicht zwischen Lichtquelle

und Farbstoff befindet. Eine gute Versiegelung konnten wir mit beiden Lösungen erzielen: auch nach Monaten wiesen beide praktisch keinen Leistungsverlust auf.

## **7. Ausblick**

In Zukunft wollen wir die Abhängigkeit der Leistung von der Fläche untersuchen. Wir arbeiten zurzeit daran, unterschiedlich große Zellen für diese Messungen herzustellen. Insbesondere finden wir es interessant, ob es für das Verhältnis Fläche / Leistung einen Maximalwert gibt. Wir wollen auch die Graphitschicht verbessern oder durch andere Materialien ersetzen. Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen werden wir anschließend für den Bau einer optimierten Zelle benutzen, die einen noch höheren Wirkungsgrad erreicht.

## **8. Danksagungen**

An dieser Stelle möchten wir uns ganz herzlich bei unseren Betreuern Herrn Dr. hc Bernd Kretschmer und Herrn Hermann Klein für ihr Engagement und ihre Unterstützung bedanken. Außerdem möchten wir Dr. Thilo Glatzel von der Universität Basel für seine Anregungen und Tipps zum Thema, insbesondere zur Rasterkraftmikroskopie, danken. Unser besonderer Dank gilt allen Unterstützern und Sponsoren des Schülerforschungszentrums phaenovum, sowie dem NaT-Working-Programm, das ein Rasterkraftmikroskop zu Verfügung stellte.

## **9. Literaturverzeichnis**

- [1] Man Solar: „Solarkraftwerk“, 2004 <http://www.mansolar.com/funktion.htm>
- [2] Kaspar Gerber, Luzian Michel, Sebastian Suter: „Bericht Blockkurs SPM“, Universität Basel, 2009; zur Verfügung gestellt von Dr. Glatzel
- [3] Joachim Reiß: „Generation und Rekombination von Ladungsträgern in CuInS<sub>2</sub>-basierten Dünnschicht-Solarzellen“, Dissertation Universität Berlin, 2002
- [4] Fachhochschule Ravensburg-Weingarten: „Bau und Test einer Farbstoffsolarzelle“, 2003
- [5] Rafael Schoch: „Solar Cell“, Universität Basel, 2008; zur Verfügung gestellt von Dr. Glatzel
- [6] Dr. Robert Kartusch: „Die Grätzel-Zelle“, 2007  
<http://www.univie.ac.at/pph/ecophys/photobio/doc/GraetzelZelle.pdf>
- [7] [http://www.heise.de/tp/r4/artikel/24/24457/24457\\_2.gif](http://www.heise.de/tp/r4/artikel/24/24457/24457_2.gif)