

TiO₂-Solarzelle

Einleitung

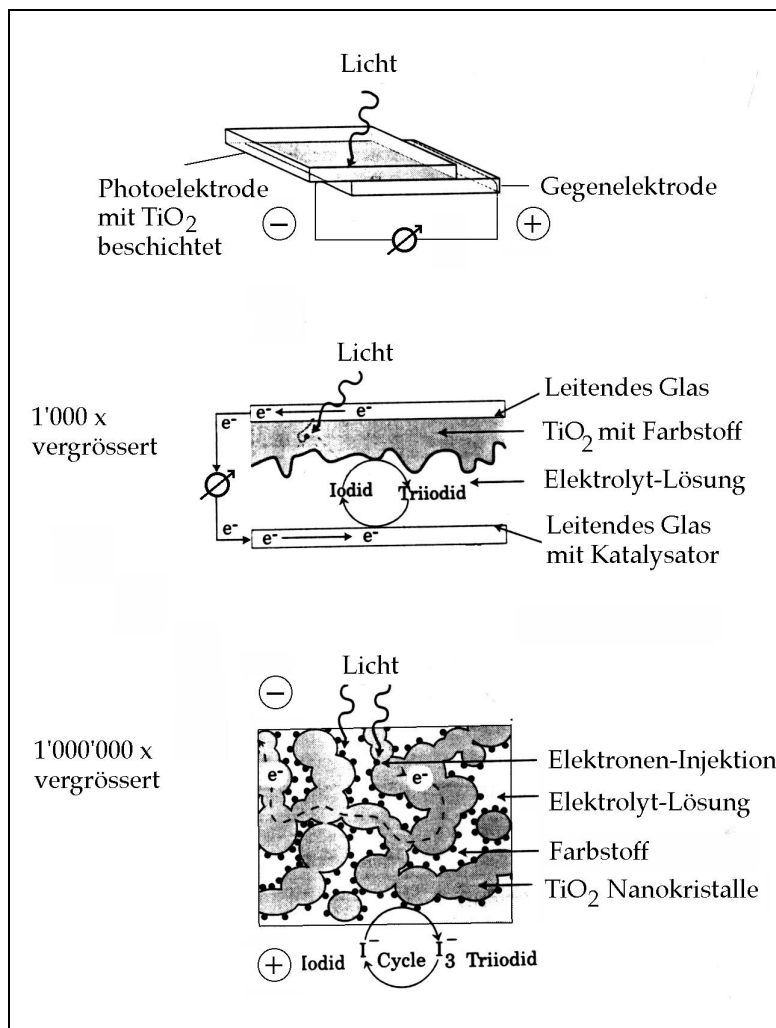
Die Sonnenstrahlung, die pro Jahr auf die Erde trifft, entspricht einer Energie von $3 \cdot 10^{24}$ Joule. Das bedeutet, dass die Erde in einer einzigen Woche gleichviel Energie empfängt, wie an Energievorräten in Form von fossiler Energie vorhanden ist. Eine Bedeckung von 0.1% der Erdoberfläche mit Solarzellen von 10% Wirkungsgrad würde den gesamten Energiebedarf der Menschheit decken.

Herkömmliche Solarzellen nutzen den Effekt aus, dass Licht an der Grenzfläche von zwei Halbleitern Elektronen freisetzt (sog. Photoeffekt). Der Halbleiter erfüllt dabei gleichzeitig die Aufgaben von Lichtabsorption und Trennung der Ladungsträger. Bei Verunreinigungen oder Fehlstellen des Gitters kommt es dabei zur sog. Rekombination, d.h. die angeregten Elektronen im Leitungsband fallen unter Wärmeabgabe zurück in den Grundzustand, sodass deren Energie für die Stromproduktion verloren geht. Dies erfordert Ausgangsmaterialien von höchster Reinheit sowie die Abwesenheit von Fehlstellen, Die Herstellung solcher Zellen ist daher sehr kosten- und energieaufwendig.

Die TiO₂-Solarzelle, die an der ETH Lausanne entwickelt wurde, funktioniert hingegen nach dem Prinzip der Photosynthese, bei dem die Lichtabsorption und Ladungstrennung unabhängig voneinander stattfinden:

1. **Lichtabsorption:** Ein Farbstoff – in unserem Fall z.B. der Farbstoff von Himbeersaft – nimmt Licht auf, wobei eines seiner Elektronen angeregt, d.h. in einen höheren energetischen Zustand versetzt wird.
2. **Elektronen-Injektion:** Das angeregte Elektron des Farbstoffs wird an den Halbleiter TiO₂ weitergegeben, der als dünne Schicht auf ein leitfähiges Spezialglas aufgetragen ist. Dieses Glas erhält durch die Elektronen ein negatives Spannungspotential und wird Photoelektrode genannt. Entscheidend für die Ladungstrennung ist dabei, dass die Injektionsgeschwindigkeit schneller abläuft als die Rekombination. Dies ist vor allem von der Art des Farbstoff und des Halbleiters abhängig. TiO₂ ist dafür besonders gut geeignet. Da es als weisses Pigment u.a. in Zahnpasta verwendet wird, ist es zudem kostengünstig und ungiftig. TiO₂ ist ein n-Typ Halbleiter. Die im Gitter in kleinen Konzentrationen enthaltenen Ti³⁺-Ionen können je ein Elektronen abgeben, dessen Energieniveau knapp unterhalb des Leitungsbandes liegt. Somit wird das Gitter negativ leitfähig.

3. **Regeneration:** Der Farbstoff wird regeneriert, indem er das fehlende Elektron von einem sog. Redoxmediator erhält, der in der Elektrolytlösung zwischen den Elektroden gelöst und dadurch frei beweglich ist. Beim Redoxmediator handelt es sich um Iod/Kaliumiodid-Lösung: $3 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2 \text{e}^-$. Die Elektrolytlösung ist in Kontakt mit einem zweiten leitfähigen Glas, das dadurch ein positives Spannungspotential erhält und Gegenelektrode genannt wird.
4. **Schliessung des Stromkreises:** Wenn der Stromkreis geschlossen wird, wandern die Elektronen von der Photoelektrode zur Gegenelektrode, wodurch der Mediator seine Elektronen zurückerhält. Damit dieser Vorgang genügend schnell abläuft, wird auf der Gegenelektrode eine feine Graphitschicht als Katalysator aufgetragen. Fällt dauernd Licht auf den Farbstoff, wird dieser Prozess ständig wiederholt und der fließende Strom kann genutzt werden.

Abb. 1: Prinzip der TiO_2 -Solarzelle

Experimenteller Teil

Achtung: Halten Sie die Gläser nur an den Rändern. Die Oberflächen sollten mit den Fingern nicht berührt werden!

a) Auftragen der TiO_2 -Schicht

1. Geben Sie 2.4 g des kolloidalen Titandioxid in einen Mörser. Es handelt sich dabei um sog. nanokristallines TiO_2 [nano (gr.): Zwerg] mit einem Teilchendurchmesser von 10-30 nm, das gegenüber Kristallen gewöhnlicher Grösse eine Oberflächenvergrößerung um den Faktor 1000 bewirkt.
2. Messen Sie 5 ml der Essigsäure-Lösung in einem Messzylinder ab.
Geben Sie 1 ml der Essigsäure-Lösung zum Titandioxid in den Mörser und rühren Sie mit dem Pistill, bis Sie eine homogene Paste erhalten.
3. Fahren Sie in der gleichen Weise fort, bis die gesamte Essigsäure-Lösung mit dem Titandioxid vermischt ist. Nach jeder Zugabe muss gerührt werden, bis die Paste, homogen ist, um Klumpenbildung zu vermeiden!
4. Nehmen Sie eines der beiden Gläser vorsichtig am Rand zwischen die Finger und fahren Sie vorsichtig mit dem Fingernagel über die obere und untere Oberfläche. Die rauhere Oberfläche ist mit einer feinen Lage SnO_2 beschichtet, und dadurch elektrisch leitfähig.
5. Maskieren Sie die Ränder der rauheren **leitfähigen** Schichten mit Klebestreifen: Drei Ränder mit einer Breite von 2 mm und der vierte mit einer Breite von 5 mm (Abb. 2).
6. Geben Sie drei Tropfen der TiO_2 -Lösung auf die vom Klebestreifen freibleibende Schicht und verteilen Sie sie gleichmässig, indem Sie mit einem Glasstab vorsichtig und langsam, aber gleichmässig über das Glas rollen (Abb. 3). Dadurch wird eine TiO_2 -Schicht mit einer Schichtdicke von 40-50 μm gebildet.
7. Lassen Sie die Schicht für eine Minute trocknen und entfernen Sie dann vorsichtig die Klebestreifen.
8. Legen Sie die Gläser auf Keramikplättchen und geben Sie diese in den auf 450°C vorgeheizten Ofen, um die TiO_2 -Schicht zu sintern. Nehmen Sie die Gläser anschliessend *mit dem Keramikplättchen* heraus und lassen Sie das Glas *langsam* auf Raumtemperatur abkühlen (Bruchgefahr!)

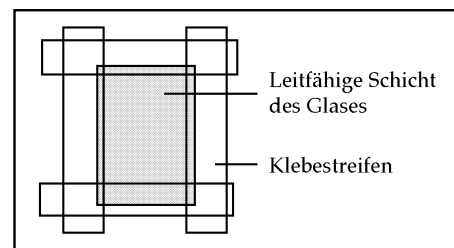


Abb. 3: Verteilen der TiO_2 -Schicht

Aufziehen des Farbstoffs auf die TiO₂-Schicht

9. Zerstossen Sie 50 g Himbeeren, Brombeeren oder Granatapfelkerne mit 10-20 ml Wasser in einem Mörser und filtern Sie das Gemisch durch einen Faltenfilter in eine Petrischale (Geduld - es dauert einige Minuten).
10. Tauchen Sie das Glas mit der TiO₂-Schicht nach unten für 10 Minuten in die Petrischale mit der Farbstofflösung ein. Nach Entnahme dürfen auf der TiO₂-Schicht keine weissen Stellen mehr sichtbar sein. Durch den Färbeprozess wird ein Komplex zwischen dem Anthocyan-Farbstoff Cyanin und Ti⁴⁺-Ionen gebildet, der die Elektroneninjektion des angeregten Elektrons in die TiO₂-Schicht ermöglicht (Abb. 4).

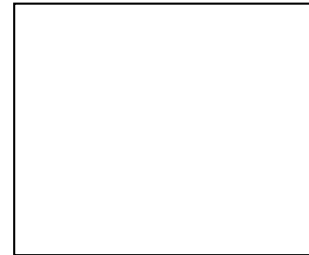


Abb. 4: Cyanin-Ti⁴⁺-Komplex

b) Vorbereitung der Graphit-beschichteten Gegenelektrode

11. Während das TiO₂-beschichtete Glas in der Farblösung liegt, wird die rauhe, leitfähige Schicht des zweiten Glases mit einer Graphitschicht versehen. Dazu halten Sie das Glas vorsichtig am Rand und bemalen die gesamte leitfähige Schicht mit einem weichen Bleistift.

c) Zusammensetzen der Solarzelle

12. Nehmen Sie das TiO₂-beschichtete Glas vorsichtig an den Rändern aus der Farblösung und spülen Sie die gefärbte Schicht mit Ionentauscherwasser ab. Spülen Sie anschliessend noch mit wenig Ethanol nach und tupfen Sie die Schicht vorsichtig mit einem Linsoft-Tüchlein ab, um die Schicht zu trocknen.
13. Legen Sie das so getrocknete Glas mit der gefärbten Schicht nach oben auf den Tisch und das Glas mit der Graphitschicht auf jenes. Dabei sollen sich die beiden leitfähigen Schichten berühren. Achten Sie darauf, die beiden Gläser etwas verschoben aufeinanderzulegen, sodass die gesamte TiO₂-Schicht von der Graphitschicht bedeckt ist, der 5 mm breite Glasrand jedoch unbedeckt bleibt.
14. Fixieren Sie die beiden Gläser so mit 2 Aktenklammern, dass die unbedeckten Ränder der beiden Gläser frei bleiben (Abb. 5).

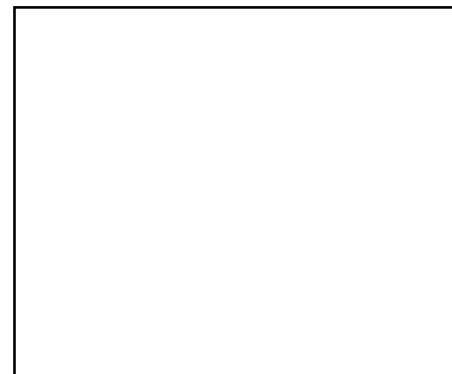


Abb. 5: Zusammengesetzte Solarzelle

15. Geben Sie 1-2 Tropfen der Iod/Kaliumiodid-Elektrolytlösung an die Stelle des oberen unbedeckten Glasrandes, bei der das zweite Glas beginnt, sodass die Lösung durch Kapillarwirkung zwischen die leitfähigen Schichten gelangen kann. Drehen Sie das Glas und verfahren Sie analog. Falls nötig, können Sie die Klammern ein wenig heben, um den Vorgang zu erleichtern.
16. Verbinden Sie die Solarzelle mit einem Multimeter mit Hilfe von zwei Krokodilklemmen, die Sie an der Photo- und der Gegenelektrode befestigen (Abb. 5).
17. Legen Sie ein Stück Plastikfolie auf die Solarzelle, um sie bei direktem Einfall von Sonnenlicht vor zu starkem UV-Licht zu schützen. Messen Sie die Spannung und Stromstärke Ihrer Solarzelle bei unterschiedlichem Lichteinfall und notieren Sie die Maximalwerte.
18. Achten Sie darauf, dass die Zelle nicht austrocknet, indem Sie bei Bedarf einen Tropfen Elektrolytlösung zufügen.

Auswertung

a) Kennwerte der Solarzellen

Gruppe	Farbstoffquelle	U_{\max}	I_{\max}	W_{\max}/m^2

b) Wirkungsgrad Ihrer Solarzelle

Dividieren Sie den Wert W_{\max}/m^2 Ihrer Solarzelle durch den Gesamt-Energiegehalt von Sonnenlicht ($800 \text{ W}/m^2$ bei bedecktem, $1000 \text{ W}/m^2$ bei unbedecktem Himmel):

Wirkungsgrad meiner Solarzelle: _____%

Aufgaben

Warum ist der Farbstoff Cyanin für eine kommerzielle Nutzung der TiO_2 -Solarzelle wohl ungeeignet?

Zu kurze Lebensdauer: Photochemischer und enzymatischer Abbau.

In kommerzieller Anwendung werden teurere Ruthenium-Verbindungen verwendet, die eine wesentlich längere Lebensdauer aufweisen.

Machen Sie mindestens drei Vorschläge, wie die Leistung der Solarzelle wohl verbessert werden könnte:

- Besserer Farbstoff (siehe oben)
- Bessere Leitfähigkeits-Schicht bei der Gegenelektrode (z.B. Polypyrrol)
- Grössere Oberfläche der TiO_2 -Schicht durch kleineren Durchmesser der TiO_2 -Partikel
- Gleichmässigerer TiO_2 -Schicht (z.B. durch Aufdampfen)

Bemerkungen für die Lehrperson

Regeneration der Solarzellen

Falls die TiO_2 -Schicht der Photoelektrode noch intakt ist, kann sie nach Reinigung meist für eine weitere Färbung verwendet werden. Dazu wird sie zunächst mit Wasser und anschliessend mit Ethanol gewaschen. Die TiO_2 -Schicht kann aber auch mit einem in Isopropanol oder Ethanol getränkten Linsoft-Tüchlein abgewischt werden. Dabei soll darauf geachtet werden, die SnO_2 -Schicht nicht zu zerkratzen.

Das Graphit-beschichtete Glas sollte ausschliesslich als Gegenelektrode verwendet werden. Um den Schüler/innen ein eigenes Auftragen der Graphitschicht zu ermöglichen, kann jedoch der grösste Teil der Graphit-Schicht mit einem weichen Bleistiftgummi entfernt werden.

Arbeitsablauf

Falls die Solarzellen im Kurs gebrannt werden, muss berücksichtigt werden, wieviele Zellen im Ofen gleichzeitig gebrannt werden können.

Sintern

Um das Zerschneiden der Photoelektroden zu verhindern, sollen beim Abkühlen zu starke Temperaturunterschiede verhindert werden. Am besten werden die Elektroden auf den Tonplatten in einen Trockenschrank bei 100°C für 5 Minuten gelegt. Wichtig ist dabei, dass sie vollständig auf der Tonplatte liegen: überhängende Teile kühlen zu schnell ab, sodass die Glaselektroden springen können.

Kommerzielle TiO_2 -Zelle

Der wichtigste Unterschied zur hier verwendeten TiO_2 -Solarzelle besteht in der Verwendung eines stabileren Farbstoffs, beispielsweise die Ruthenium-Verbindung von Abb. 6. Zudem wird anstelle der Graphitschicht eine Platinschicht als Katalysator verwendet. Eine kommerzielle TiO_2 -Solarzelle dieser Art weist einen Wirkungsgrad von 10% auf.

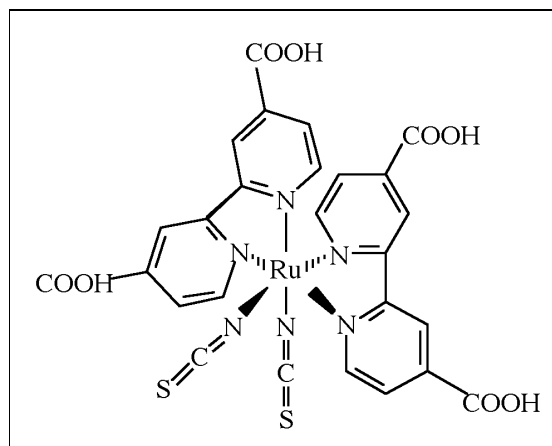


Abb. 6: cis-(NCS)₂,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylat)-Ruthenium(II)

Literatur

Semestad G., Graetzel M. (1998): Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, J. Chem. Ed. , 75, Nr, 6, 752 fff
Abstract: <http://jchemed.chem.wisc.edu/Journal/Issues/1998/Jun/abs752.html>

Homepage von Prof. Michael Graetzel, EPFL, Entwickler der Solarzelle:
<http://dcwww.epfl.ch/icp/ICP-2/>

Bestellbares Solarkit

ICE, the Institute for Chemical Education, University of Wisconsin-Madison, Department of Chemistry, 1101 University Avenue, Madison, WI 53706-1396, Phone: 608/262-3033, 800/991-5534, Fax: 608/265-8094, email: ICE@chem.wisc.edu
Homepage zum bestellen: <http://ice.chem.wisc.edu/ice/order.html>

Preis (ohne Versand): US \$ 54.-

Informationen zum Solarzellen-Kit: <http://www.solideas.com/>