

**Physikalische Charakterisierung optisch schaltender  
Fenster auf der Basis photoelektrochemischer  
elektrochromer Systeme**

Inauguraldissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der  
Fakultät für Physik  
der Albert-Ludwig-Universität  
Freiburg im Breisgau

vorgelegt von  
**Christian Peter**  
aus Freiburg

Mai 2001

Dekan: Prof. Dr. K. Königsmann

Leiter der Arbeit: Prof. Dr. J. Luther

Referent: Prof. Dr. J. Luther

Korreferent: Prof. Dr. H. Helm

Tag der Verkündigung  
des Prüfungsergebnisses: 17. Juli 2001

# Inhaltsverzeichnis

Liste der verwendeten Symbole, Abkürzungen und Konstanten

i - iii

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN DER PECEC<sup>1</sup></b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1.1	Fermi- und Quasi-Fermi-Energie	4
2.1.2	Elektrochemisches Potential	5
2.1.3	Redoxpotential	6
2.1.4	Überspannung und Halbleiter-Elektrolyt Kontakt	7
2.1.5	Polaronen	9
<b>2.2</b>	<b>Farbstoffsolarzellen (FSZ)</b>	<b>9</b>
2.2.1	Einleitung	9
2.2.2	Aufbau einer Farbstoffsolarzelle	10
2.2.3	Funktionsweise der FSZ	12
<b>2.3</b>	<b>Elektrochrome Elemente</b>	<b>18</b>
2.3.1	Einleitung	18
2.3.2	Stöchiometrische Eigenschaften der WO <sub>3</sub> Elektrode	19
2.3.3	Färbemechanismus von WO <sub>3</sub>	20
2.3.4	Färbedynamik von elektrochromen Zellen	22
<b>2.4</b>	<b>PECECs</b>	<b>30</b>
2.4.1	Aufbau der PECECs	30
2.4.2	Funktionsweise der PECECs	32
<b>3</b>	<b>MODELLIERUNG DER PECEC</b>	<b>35</b>
<b>3.1</b>	<b>Konzept der Modellierung</b>	<b>35</b>
<b>3.2</b>	<b>Bereich I - Solarzelle</b>	<b>37</b>
3.2.1	Einleitung	37
3.2.2	Bestimmung der inneren Spannung U <sub>int</sub>	39
<b>3.3</b>	<b>Bereich II Elektrolyt</b>	<b>45</b>
<b>3.4</b>	<b>Bereich III : Elektrochromes System</b>	<b>48</b>
3.4.1	Einfärbereaktion:	48
3.4.2	Entfärbereaktion	54
<b>4</b>	<b>HERSTELLUNG DER TiO<sub>2</sub> ELEKTRODE</b>	<b>67</b>
<b>4.1</b>	<b>Mögliche TiO<sub>2</sub> Beschichtungsverfahren:</b>	<b>67</b>
<b>4.2</b>	<b>Elektronenstrahlverdampfen EVD</b>	<b>68</b>
<b>4.3</b>	<b>Optimierung der TiO<sub>2</sub> Aufdampfparamter</b>	<b>72</b>
4.3.1	Messmethodik	72
4.3.2	Variation von Aufdampftrate und Ausgangsmaterial	76

---

<sup>1</sup> PECEC: Photoelektrochemische Elektrochromes Element

4.3.3	Variation der TiO <sub>2</sub> Schichtdicke	77
<b>4.4</b>	<b>Variation des O<sub>2</sub> Partialdrucks</b>	<b>80</b>
4.4.1	Variation der Substrattemperatur	81
<b>4.5</b>	<b>Standardparameter der TiO<sub>2</sub> Elektrode</b>	<b>82</b>
<b>4.6</b>	<b>WO<sub>3</sub> Elektrode</b>	<b>83</b>
<b>5</b>	<b>OPTIMIERUNG DER PECECS</b>	<b>85</b>
<b>5.1</b>	<b>Verwendete Meßaufbauten</b>	<b>85</b>
5.1.1	Meßaufbau zur gleichzeitigen Messung von Transmission und Strom und Spannung	85
5.1.2	Meßaufbau zur gleichzeitigen Messung von Transmission und elektrischer Impedanz	86
<b>5.2</b>	<b>Zeitaufgelöste Transmissionsspektren</b>	<b>86</b>
<b>5.3</b>	<b>Variation der Einzelkomponenten</b>	<b>88</b>
5.3.1	Variation der TiO <sub>2</sub> Schichtdicke	88
5.3.2	Variation der WO <sub>3</sub> Schichtdicke	89
5.3.3	Variation des Elektrolyten	91
<b>5.4</b>	<b>Leerlaufspannung von gedampften TiO<sub>2</sub> Elektroden</b>	<b>94</b>
5.4.1	Unterschied FSZ – PECEC	95
5.4.2	Einfluß von Temperaturnachbehandlung auf die TiO <sub>2</sub> Elektrode	96
5.4.3	Einfluß der Temperaturnachbehandlung auf Strom und Spannung	97
<b>5.5</b>	<b>Untersuchung des Entfärbevorgangs</b>	<b>99</b>
<b>6</b>	<b>IMPEDANZSPEKTROSKOPIE</b>	<b>101</b>
<b>6.1</b>	<b>Motivation</b>	<b>101</b>
<b>6.2</b>	<b>Einführung</b>	<b>101</b>
<b>6.3</b>	<b>Grundlagen der Impedanzspektroskopie</b>	<b>103</b>
<b>6.4</b>	<b>Auswertung von Impedanzmessungen durch Anpassen der Meßkurven an berechnete Kurven</b>	<b>105</b>
<b>6.5</b>	<b>Elektrolytzellen</b>	<b>106</b>
	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>111</b>
	<b>LITERATUR</b>	<b>113</b>
	<b>ANHANG</b>	<b>118</b>
	<b>Analytische Lösung der (Riccatischen) Differentialgleichung zur Bestimmung der Elektronendichte im TiO<sub>2</sub> bei Beleuchtung</b>	<b>118</b>
	<b>Lösung der Differentialgleichung zur Bestimmung der zeitabhängigen Elektronenkonzentration in der TiO<sub>2</sub> Elektrode beim Entfärben unter der idealisierten Annahme eines ohmschen TCO - TiO<sub>2</sub> Kontaktes.</b>	<b>119</b>
	<b>Herstellung der PECECs</b>	<b>120</b>

## Liste der verwendeten Symbole

$a_{\text{Gitter}}$	Proportionalitätskonstante der Änderung der Gitterenergie von $\text{Li}_y\text{WO}_3$ bei interkalierendem Li	[V]
$c$	Konzentration	[Mol/l]
$d$	Dicke	[nm]
$f$	Wechselspannungsfrequenz	[1/s]
$f(E)$	Fermi Verteilungsfunktion	[1]
$j$	elektrische Stromdichte	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$j_0$	Austauschstromdichte	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$j_{\text{an}}$	anodische Teilstromdichte zwischen Elektrolyt und Elektrode	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$j_{\text{kath}}$	kathodische Teilstromdichte zwischen Elektrolyt und Elektrode	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$j_{\text{TCO,ElO}}^{\text{CT}}$	Austauschstromdichte TCO / TiO <sub>2</sub>	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$j_{\text{TCO,ElO}}^{\text{TC}}$	Austauschstromdichte TCO / Elektrolyt	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$j_{\text{lim}}$	Diffusionsgrenzstromdichte	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$j_{\text{einf}}(t)$	Einfärbestromdichte	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$j_{\text{entf}}(t)$	Entfärbestromdichte	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$k_b$	Ratenkonstante der Elektronen Rückreaktion	[cm <sup>3</sup> /s]
$m_e^*$	effektive Elektronenmasse	[kg]
$n_h$	Löcherdichte	[1/cm <sup>3</sup> ]
$n_e$	Elektronendichte	[1/cm <sup>3</sup> ]
$n_e^0$	Elektronendichte im Dunkeln ohne Elektrolytkontakt	[1/cm <sup>3</sup> ]
$\bar{n}_e$	Elektronendichte im Gleichgewicht mit Elektrolyt, dunkel	[1/cm <sup>3</sup> ]
$q$	Flächenladungsdichte	[mC/cm <sup>2</sup> ]
$x$	Ortskoordinate	[cm]
$y$	Stöchiometrischer Anteil interkaliertes Li <sup>+</sup> in $\text{Li}_y\text{WO}_3$	[1]
$z$	Anzahl übertragener Elektronen / Ladungszahl	[1]
$A^*$	effektive Kontaktfläche TCO / TiO <sub>2</sub>	[cm <sup>2</sup> ]
$C_{\text{DL}}$	Kapazität der Doppelschicht	[mF]
$D$	Diffusionskonstante	[cm <sup>2</sup> /s]
$E$	Energie	[eV]
$E_C$	Lage des Leitungsbandes	[eV]
$E_F$	Fermi Energie	[eV]
$E_F^n$	Quasi Fermi Energie	[eV]
$E_{\text{redox}}$	Redoxpotential	[eV]
$dF$	prozentualer Fehler (bei Anpaßroutine IM6)	[%]

G	Generationsrate	[ (cm <sup>3</sup> s) <sup>-1</sup> ]
I <sub>TCO,TiO</sub>	Strom TCO / TiO <sub>2</sub>	[mA]
L <sub>D</sub>	Debye-Länge	[cm]
N <sub>C</sub>	Zustandsdichte im Leitungsband	[1/cm <sup>3</sup> ]
P <sub>α</sub>	Proportionalitätskonstante zwischen Ladungsdichte und Absorptionskoeffizient	[cm <sup>2</sup> /mC]
Q	Ladung	[mC]
R <sub>k</sub>	Rekombinationsrate	[ (cm <sup>3</sup> s) <sup>-1</sup> ]
R <sub>diff</sub>	differentieller Widerstand	[Ω]
R <sub>TCO,El</sub> <sup>CT</sup>	Durchtrittswiderstand vom TCO in den Elektrolyten	[Ωcm <sup>2</sup> ]
R <sub>TCO,TiO</sub> <sup>CT</sup>	Durchtrittswiderstand vom TCO ins TiO <sub>2</sub>	[Ωcm <sup>2</sup> ]
R <sub>S</sub>	Serienwiderstand der PECEC	[Ω]
S	Signifikanz (bei Anpaßroutine IM6)	[1]
SR	Spektrale Empfindlichkeit	[A/(Wnm)]
T	Temperatur	[K]
Trs	Transmission	[%]
ΔTrs	Transmissionshub	[%]
U <sub>a</sub>	angelegte Spannung	[V]
U <sub>chem</sub>	Spannungsverlust durch chemische Reaktion	[V]
U <sub>einf</sub>	an PECEC gemessene Einfärbespannung	[V]
U <sub>int</sub>	innere maximale Spannung	[V]
U <sub>0</sub>	Ruhepotential	[V]
U <sub>T</sub>	thermische Spannung kT/e <sub>0</sub> = 26 mV	[V]
U <sub>TCO</sub>	Potential der TCO – Elektrode	[V]
U <sub>TiO</sub>	Potential der TiO <sub>2</sub> – Elektrode	[V]
W	Ausdehnung der Raumladungszone	[cm]
Z	Impedanz	[Ω]
Φ	Photonenflußdichte	[ (cm <sup>3</sup> s) <sup>-1</sup> ]
φ	Lichtintensität	[W/(m <sup>2</sup> nm)]
Ψ <sub>inj</sub>	Quantenausbeute	[1]
α	Absorptionskoeffizient	[1/cm]
β	Durchtrittsfaktor	[1]
ε	Dielektrizitätskonstante	[1]
λ	Wellenlänge	[nm]
ρ	Dichte	[ 1/cm <sup>3</sup> ]
η	Überspannung	[V]
σ	Leitfähigkeit	[A/(Vcm)]
κ	Beweglichkeit	[cm <sup>2</sup> /Vs]
ξ	Fehlerquadrat	[1]
τ	charakteristische Zeit des Einfärbestroms	[s]

$\varphi$	elektrisches Potential	[V]
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential	[eV]
$\mu$	chemisches Potential	[eV]
$\omega$	Kreisfrequenz	[1/s]
$\bar{\nabla}$	Gradient	[1/cm]

## Liste der Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy
CVD	chemical vapour deposition ,chemische Dampf Aufbringverfahren
EVD	electron vacuum deposition, Elektronenstrahlverdampfen
Elo	Elektrolyt
FSZ	farbstoffsensibilisierte Solarzelle
NHE	Normal Wasserstoff Elektrode
PECEC	Photoelektrochemisches Elektrochromes System
PVD	physical vapour deposition, physikalische Dampf Aufbringverfahren
SCE	Standard Kalomel Elektrode
TCO	Transparent Conducting Oxide
sc	short circuit - Kurzschluß
oc	open circuit - Leerlauf

## Liste der Konstanten

$e_0$	Elementarladung	=	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$
$\epsilon_0$	Vakuum Dielektrizitätskonstante	=	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$
$h$	Plancksche Konstante	=	$6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Ws}^2$
$k$	Boltzmann Konstante	=	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
$m_e$	Masse Elektron	=	$9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
$N_A$	Avogadro Konstante	=	$6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$U_T$	thermische Spannung (T = 300 K)	$kT/e_0 =$	26 mV

## 1 Einleitung

Moderne Gebäudearchitektur, speziell Bürogebäudearchitektur setzt heute große Glasflächen ein. Aus zweierlei Gründen müssen diese Glasfassaden mit Sonnenschutzsystemen versehen werden:

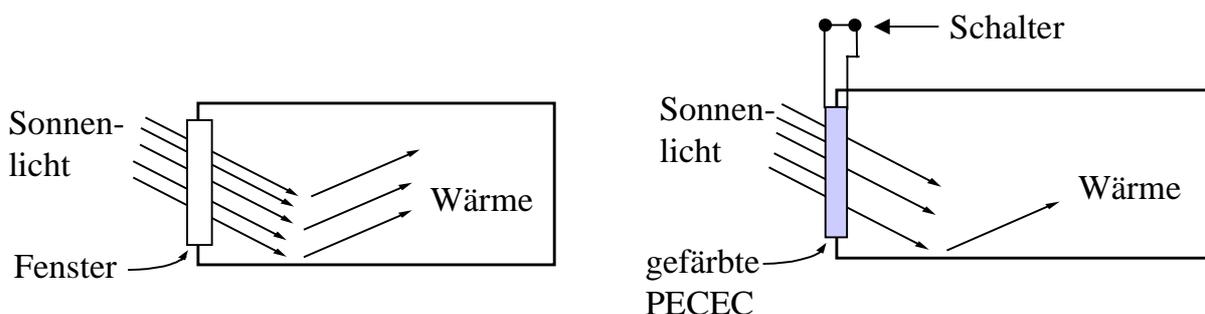
- zum einen zur Reduzierung der Blendwirkung vor allem an Computerarbeitsplätzen,
- zum anderen zur Reduzierung der eingebrachten Wärmeenergie. Die Energiekosten zur Gebäudekühlung liegen heute zum Teil deutlich über denen zur Gebäudeheizung.

Heute gebräuchlich sind Jalousiesysteme als Sonnenschutz. Diese an und für sich sehr einfachen Systeme besitzen zwei Nachteile, die einen recht hohen Anschaffungspreis (mehrere Hundert Mark pro Quadratmeter) und hohe Betriebskosten nach sich ziehen:

- die Installationskosten, die sowohl die mechanischen Systeme an der Außenfassade, wie auch die elektrischen Installationen zur Steuerung beinhalten
- die Wartungskosten, z.B. bei Beschädigung durch Wettereinflüsse

Einen möglichen Ausweg bieten Fenster mit variablen Transmissionseigenschaften. Eine mögliche Realisierung solcher optisch schaltbaren Fenster sind die in dieser Arbeit vorgestellten **Photoelektrochemischen Elektrochromen Systeme, PECECs**.

Die prinzipielle Funktionsweise der PECECs ist in Abbildung 1 dargestellt:

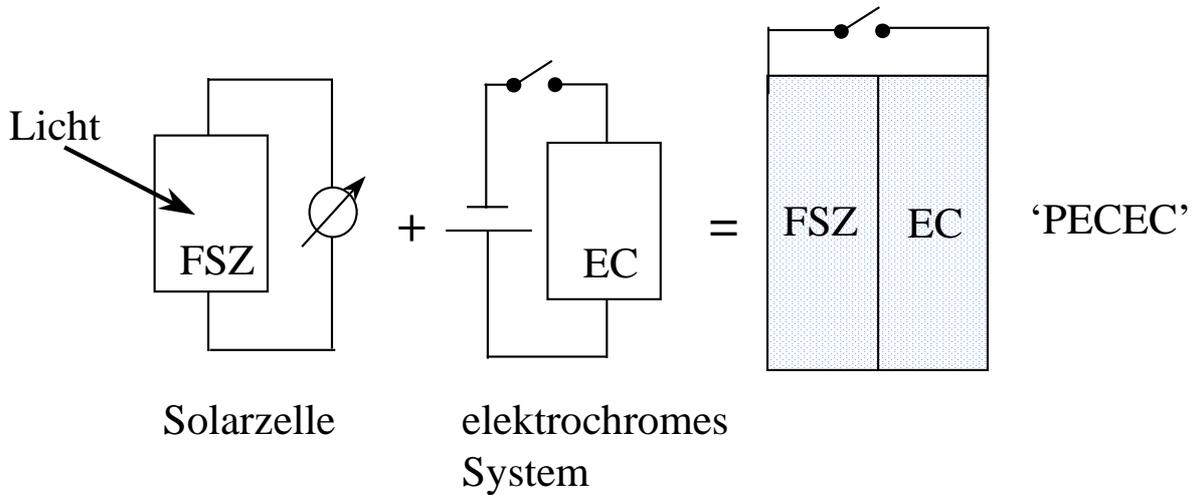


**Abbildung 1** Prinzipielle Funktionsweise einer PECEC im Vergleich mit einem konventionellen Fenster

Die in dieser Arbeit untersuchten PECECs gehen auf Arbeiten von C.Bechinger und A.Gregg [bech96], [bech96a] zurück. Die zu Grunde liegende Idee dabei ist, elektrochrome Systeme, wie sie seit etwa 30 Jahren Gegenstand der Forschung sind, mit den Anfang der 90er Jahre [Grätz91] entwickelten Farbstoffsolarzellen (FSZ) zu koppeln.

Elektrochrome Elemente sind Systeme, deren Transmissionseigenschaften durch Einbringen einer elektrischen Ladung verändert werden kann. Ein wohlbekanntes elektrochromes Material ist  $WO_3$ , wie es auch in der PECEC verwendet wird.

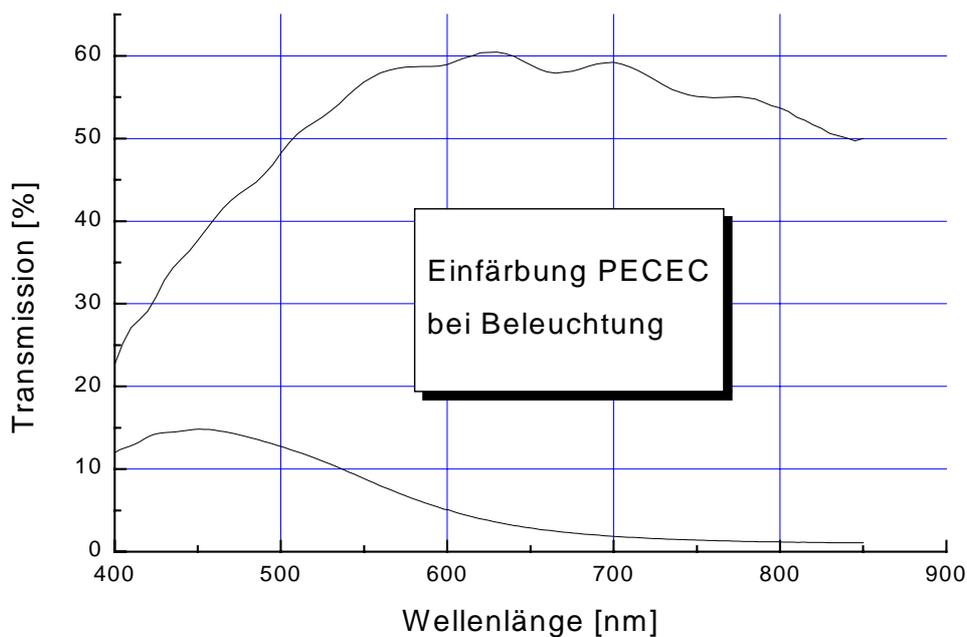
Abbildung 2 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer PECEC, als Kombination einer Solarzelle (PEC) und eines elektrochromen System (EC):



**Abbildung 2** PECEC als Kombination einer FSZ und eines elektrochromen Elements. Die FSZ liefert die für das optische Schalten des elektrochromen Elements benötigte Energie.

Die so erhaltenen PECECs sind lichtensitive Elemente. Bei Lichteinfall stellt die Solarzellenseite elektrische Energie für die Einfärbung des elektrochromen Teils zur Verfügung.

Abbildung 3 zeigt den Transmissionsverlauf einer typische PECEC in gefärbten und entfärbtem Zustand:



**Abbildung 3** Transmissionspektrum einer PECEC in ge- und entfärbtem Zustand

Das hier untersuchte gekoppelte System bietet gegenüber herkömmlichen elektrochromen Systemen zwei Vorteile:

- Für große Fensterflächen werden zum Einfärben elektrochromer Elemente große Ladungsmengen benötigt (etwa 100 C/m<sup>2</sup>). Bei der PECEC wächst die Größe der Energieversorgungseinheit FSZ in gleichem Maß, wie die der elektrochromen Schicht.
- Durch die integrierte Solarzelle sind PECECs nicht von einer äußeren Energieversorgung abhängig, wie dies bei elektrochromen Systemen der Fall ist. Die PECECs können damit ohne zusätzliche Installationen in bestehende Gebäudestrukturen integriert werden.

In der hier vorliegenden Arbeit werden PECECs hinsichtlich ihres potentiellen kommerziellen Einsatzes untersucht. Dabei wurde als neuartige Anforderung auch das Aufbringen des gesamten Schichtsystems auf polymere Werkstoffe untersucht. Diese Vorgabe beschränkt die während der Herstellung verwendeten Temperaturen auf maximal 80°C. Diese Forderung steht im Gegensatz zu den herkömmlichen PECECs [bech96], [bech96a], in denen die Farbstoffsolarzelle einem Sinterprozeß bei 450°C unterzogen wird. Diese Randbedingung erforderte die Entwicklung eines neuen Fertigungsmechanismus für die FSZ. Ebenfalls Neuland stellte die theoretische Beschreibung dieses komplexen Systems dar.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert :

In **Kapitel 2** werden die wichtigsten physikalischen Begriffe geklärt, die im weiteren Verwendung finden. Konventionelle Farbstoff sensibilisierte Solarzellen und das elektrochrome WO<sub>3</sub> System werden anhand des aktuellen Forschungsstandes beschrieben.

In **Kapitel 3** wird ein theoretisches Modell der PECEC entwickelt.

In **Kapitel 4** wird auf das neuartige Herstellungsverfahren für FSZ eingegangen, das auf Grund der oben erwähnten Temperaturbegrenzung gewählt wurde. Die Elektroden der in dieser Arbeit verwendeten FSZ wurden durch Elektronenstrahl Verdampfen hergestellt. Die Optimierung dieser gedampften TiO<sub>2</sub> Schichten wird beschrieben.

In **Kapitel 5** werden die Messungen vorgestellt, die die für Kapitel 2 notwendigen Parameter liefern. Außerdem erfolgt eine Optimierung der PECEC.

In **Kapitel 6** werden impedanzspektroskopische Untersuchungen vorgestellt, die die Potentialabhängigkeit des Durchtrittswiderstand der Elektronen zeigen.

## 2 Grundlagen der PECEC

In diesem Kapitel werden die grundlegenden physikalischen Mechanismen der PECECs, entsprechend dem derzeitigen Stand der Technik dargelegt.

Zum einfacheren Verständnis werden Farbstoffsolarzelle (FSZ) und elektrochromes System zuerst getrennt voneinander beschrieben. Dies entspricht den Entwicklungsschritten, wie sie in dieser Arbeit gemacht wurden. Anschließend wird das kombinierte PECEC System beschrieben.

Vorangestellt wird die Beschreibung einiger im Folgenden häufig gebrauchter physikalischer Begriffe. Obwohl diese als bekannt vorausgesetzt werden, dient die Beschreibung und Einführung der hier verwendeten Nomenklatur dem späteren besseren Verständnis.

### 2.1 Physikalische Grundlagen

#### 2.1.1 Fermi- und Quasi-Fermi-Energie

Die von der Energie  $E$  abhängige Fermi-Verteilung  $f(E)$  beschreibt die Verteilung der Elektronen auf die Quantenzustände eines Festkörpers. Sie genügt dem Pauli-Prinzip und regelt die Besetzung der Zustände so, daß die Freie Energie  $F = E - TS$  ( $T$ : Temperatur,  $S$ : Entropie) minimal wird.

$$(2.1) \quad f_{Fermi}(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}$$

$k$ : Boltzmann-Konstante

$T$ : Temperatur

$E_F$ : Fermienergie

$f(E)$  enthält als charakteristische Größe die Fermi-Energie  $E_F$ . Am absoluten Temperaturnullpunkt sind alle Zustände mit  $E \leq E_F$  besetzt, alle Zustände mit Energien  $E > E_F$  unbesetzt. Für höhere Temperaturen sind Zustände mit  $E \ll E_F$  besetzt, Zustände mit  $E \gg E_F$  unbesetzt und Zustände mit  $E = E_F$  zur Hälfte besetzt.

Abbildung 2.1 zeigt den Verlauf der Fermi-Verteilung für Temperaturen  $T = 0K$  und  $T > 0K$ .

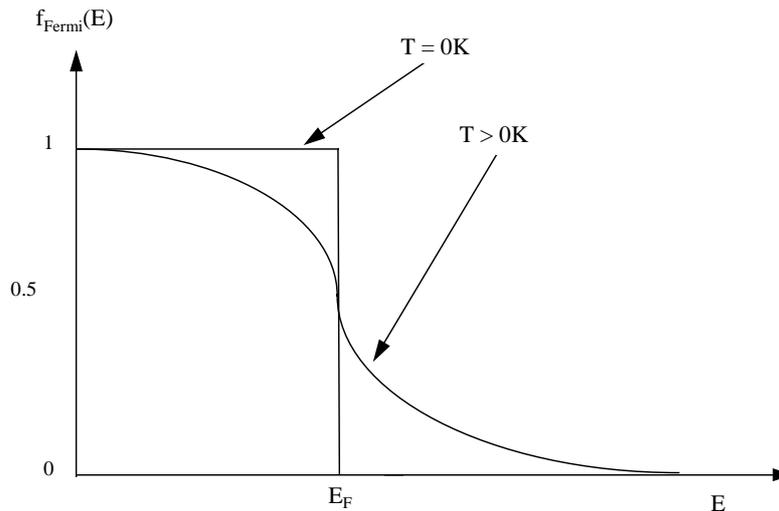


Abbildung 2.1 Verlauf der Fermi-Verteilung  $f(E)$  für Temperaturen  $T = 0 \text{ K}$  und  $T > 0 \text{ K}$

Im Nichtgleichgewicht, also z.B. durch Beleuchtung oder bei Anlegen einer Spannung weicht die Ladungsträgerdichte im Halbleiter von ihrem Gleichgewichtswert ab. Sowohl die Elektronendichte  $n_e$  als auch Löcherdichte  $n_h$  sind dann verschieden von ihren jeweiligen Gleichgewichtswerten. Ihre Verteilung gehorcht jedoch in der Regel innerhalb der jeweiligen Energiebänder wiederum der Fermi-Verteilung. Man spricht nun sowohl für Elektronen, als auch für Löcher von einer Quasi-Fermi-Verteilungen  $f(E_{ne})$  bzw.  $f(E_{nh})$  mit den jeweils zugehörigen Quasi-Fermi-Energien  $E_F^n$  für Elektronen bzw.  $E_F^h$  für Löcher.

### 2.1.2 Elektrochemisches Potential

Das elektrochemische Potential  $\tilde{\mu}$  eines Teilchens ist definiert als Summe von chemischem Potential  $\mu$  und elektrischem Potential  $e_0\phi$ .

$$(2.2) \quad \tilde{\mu} = \mu + z e_0 \phi \quad \text{mit } z: \text{Ladungszahl}$$

Aus thermodynamischen Überlegungen läßt sich zeigen, daß das elektrochemische Potential der Elektronen im Halbleiter gleich ihrer Fermi-Energie ist [Würfel95].

$$(2.3) \quad \tilde{\mu} = E_F^n$$

Ein System befindet sich bezüglich Teilchenaustausch im Gleichgewicht, wenn die elektrochemischen Potentiale der beteiligten Teilchen gleich sind. Ein Gradient im elektrochemischen Potential einer Teilchensorte zieht einen Teilchenstrom nach sich.

Für die hier betrachteten geladenen Teilchen ergibt sich ein elektrischer Stromfluß:

$$(2.4) \quad \vec{j} = \frac{\sigma}{e_0} \vec{\nabla} \tilde{\mu} \quad \sigma: \text{Leitfähigkeit} \quad e_0: \text{Elementarladung}$$

### 2.1.3 Redoxpotential

Ein Redoxelektrolyt besteht aus gelösten Bestandteilen einer umladbaren Spezies. Oxidierte und reduzierte Form dieser Spezies stehen im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Zustandsdichten  $Z$  der Energieniveaus der äußeren Elektronen von oxidiertem und reduziertem Bestandteil werden durch Gaußverteilungen gegeben. Diese Verteilung beruht auf den unterschiedlichen mikroskopischen Umgebungen der einzelnen Moleküle, z.B. durch verschiedene umgebende Solvathüllen. Die Energie, bei der  $Z_{\text{ox}} = Z_{\text{red}}$  gilt bezeichnet das Redoxpotential des betreffenden Elektrolyten [Lew95]. Das Redoxpotential stellt ein elektrochemisches Potential dar, dessen Wert auf einer absoluten Energieskala angegeben werden kann. Zur Messung muß auf eine geeignete Referenzelektrode Bezug genommen werden, deren Potential gegen die Vakuumenergie bekannt ist. Referenzelektroden sind z.B. die Normalwasserstoffelektrode (NHE) oder die Standardkalomelektrode (SCE). Das Redoxniveau ist das chemische Äquivalent zur Fermi-Energie.

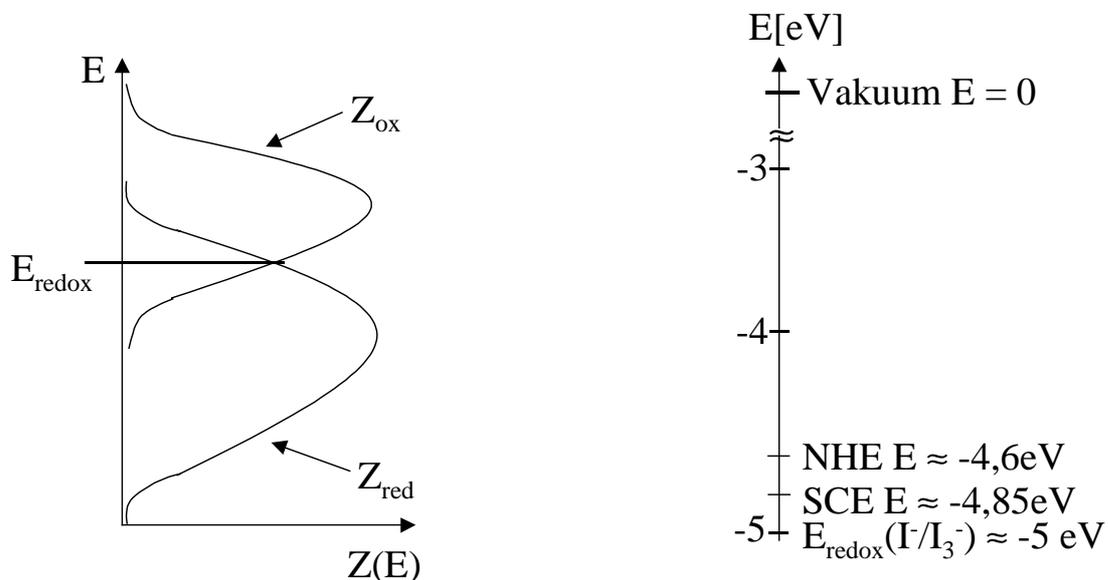


Abbildung 2.2 Zur Definition des Redoxpotentials nach [Lew95]. Dargestellt sind die Zustandsdichten  $Z(E)$  der Energieniveaus. Das Redoxniveau ist gleich der Energie, für die gilt:  $Z_{\text{ox}}(E) = Z_{\text{red}}(E)$ . Außerdem ist die energetische Lage des Redoxniveaus des in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyten mit Iodid ( $I^-$ ) und Triiodid ( $I_3^-$ ) Redoxpaar sowie der Referenzelektroden Standard-Kalomel-Elektrode (SCE) und Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE) gegen die Vakuumenergie dargestellt.

### 2.1.4 Überspannung und Halbleiter-Elektrolyt Kontakt

Ein Redoxelektrolyt ist in der Lage, einen elektrischen Strom zwischen zwei Elektroden durch Aufnahme und Abgabe von Elektronen zu tragen. Ein solches System, bestehend aus zwei Elektroden und einem Elektrolyten nennt man eine elektrochemische Zelle.

Unter Ladungstransfer versteht man den Übergang von Elektronen von einer Phase in die andere, also z.B. den Übergang von Elektronen aus der Elektrode in den Elektrolyten (Reduktion des Elektrolyten) oder den Übergang von Elektronen vom Elektrolyten in die Elektrode (Oxidation des Elektrolyten).

Dieser Ladungstransfer, auch Ladungsdurchtritt genannt, ist charakteristisch für die auftretende elektrochemische Reaktion. Der Ladungstransferprozeß, der in den hier betrachteten Systemen eine wesentliche Rolle spielt, wird in der elektrochemischen Standardliteratur [Vetter61], [Bard80], [Atk90] beschrieben. Hier sollen nur kurz die später verwendeten Begriffe geklärt werden:

Im Gleichgewicht findet an jeder Elektrode ein dauernder Übertritt von Elektronen in und aus dem Elektrolyten statt. Den Elektronendurchtritt vom Elektrolyten in die Elektrode bezeichnet man als anodische Teilstromdichte  $j_{an}$  ( $j_{an} > 0$ ), den Durchtritt von der Elektrode in den Elektrolyten als kathodische Teilstromdichte  $j_{kath}$  ( $j_{kath} < 0$ ). Da im Gleichgewicht kein Strom fließt, muß gelten:  $j_{an} + j_{kath} = 0$ , d.h. die beiden Teilstromdichten sind entgegengesetzt gleich groß. Der Betrag dieser Teilstromdichten im Gleichgewicht wird Austauschstromdichte  $j_0$  genannt.

Bei Stromfluß wird das Elektrodenpotential vom Gleichgewichtswert  $U_0$  zum Potential  $U$  geändert. Dabei überwiegt dann an jeder Elektrode eine der beiden Teilstromdichten. Unter der Überspannung  $\eta$  versteht man nun die Abweichung des Elektrodenpotentials  $U$  vom Gleichgewichtswert  $U_0$ .

$$(2.5) \quad \eta := U - U_0$$

Der Zusammenhang zwischen Überspannung und Stromfluß ist in den allermeisten Fällen nicht ohmsch, also linear, sondern folgt bestimmten Charakteristika, die sich aus der Art und Weise des Ladungstransfers ergeben.

Am Ladungstransfer können verschiedene Teilreaktionen beteiligt sein, von denen die jeweils langsamste die Strom-Überspannungs Charakteristik bestimmt. Die Teilreaktionen sind:

1. Diffusion der Strom tragenden Elektrolytbestandteile zur Elektrode
2. Durchtritt der Elektronen durch die Elektrolyt / Elektroden Grenzfläche
3. Chemische Reaktion der Elektrolytbestandteile an der Elektrode
4. Umkristallisation der Elektrolytbestandteile an der Elektrode

Da im hier behandelten PECEC System weder chemische Reaktionen noch Umkristallisationen an der Elektrode stattfinden, wird auf (3) und (4) nicht weiter eingegangen. (1) spielt bei der Behandlung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit

Stromdichten von etwa 10mA/cm<sup>2</sup> [Grätz91] eine gewisse Rolle [Ferber99], kann aber auf Grund der bei den PECECs um zwei Größenordnungen kleineren Stromdichten (siehe Kapitel 4 und 5) vernachlässigt werden.

Bei den PECECs wird die Strom-Überspannungs Charakteristik hauptsächlich durch den Elektronendurchtritt bestimmt. Sie wird durch die sogenannte Butler-Volmer Gleichung beschrieben [Schmick96]:

$$(2.6) \quad j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\beta e_0 \eta}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\beta) e_0 \eta}{kT}\right) \right]$$

$j_0$ : Austauschstromdichte

$\beta$ : Symmetriefaktor

$\eta$  : Überspannung

Sie besagt, daß sich der Gesamtstrom durch eine elektrochemische Zelle zusammensetzt aus den jeweiligen anodischen  $j_{an} = j_0 \exp(\beta \dots)$  und kathodischen  $j_{kath} = j_0 \exp(-(1-\beta) \dots)$  Teistromdichten. Charakteristisch für die Gesamtstromdichte  $j$  ist der sogenannte Symmetriefaktor  $\beta$ . Er bestimmt die Symmetrie der Strom-Spannungskurven. Für  $\beta = 0.5$  ist der Verlauf der Strom-Spannungskurve symmetrisch. Abbildung 2.3 zeigt den Verlauf der Butler-Volmer Gleichung für verschiedene Symmetriefaktoren  $\beta$ .

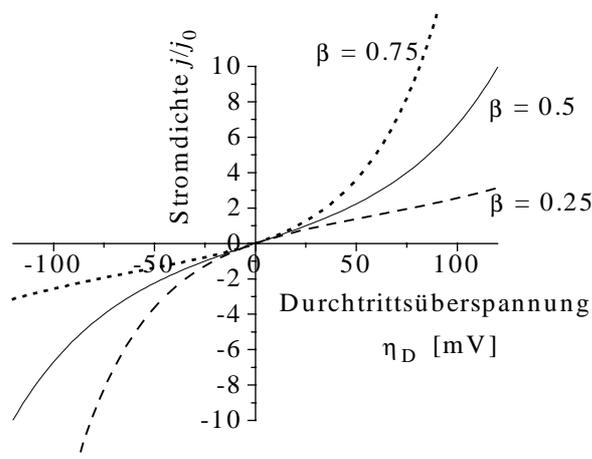


Abbildung 2.3 Strom-Überspannungs Verhalten nach der Butler-Volmer Gleichung für verschiedene Symmetriefaktoren  $\beta$ . Die Stromdichte ist auf die Austauschstromdichte bezogen

### 2.1.5 Polaronen

Durch Einbringen eines Elektrons in einen Festkörper wird dessen Kristallgitter durch das Coulombfeld des Elektrons polarisiert [Reik72]. Das Gesamtsystem, bestehend aus eingelagertem Elektron und verzerrtem Gitter nennt man Polaron. Durch das eingelagerte Elektron bildet sich eine Potentialmulde im Gitter aus. Ist diese tief genug, werden die Elektronen an einem Gitteratom lokalisiert. Für das in dieser Arbeit verwendete  $\text{WO}_3$  ist dieser Lokalisierungsgrad 97% [Faug80], d.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an dem entsprechenden Gitteratom beträgt 97%.

Durch Absorption von Energie können Polaronen ihre Gitterplätze wechseln. Man nennt diesen Vorgang „polaron hopping“ [Schirmer77]. In den angesprochenen elektrochromen Elementen ist diese Energieabsorption für die optische Einfärbung verantwortlich.

## 2.2 Farbstoffsolarzellen (FSZ)

### 2.2.1 Einleitung

Die Verwirklichung von stromerzeugenden Solarzellen, bei denen Halbleiter-Elektrolyt Kontakte verwendet werden, geht auf Arbeiten zur Photoelektrochemie zu Beginn der 60er Jahre zurück. Ein historischer Abriss der Entwicklung findet sich in [Lew95].

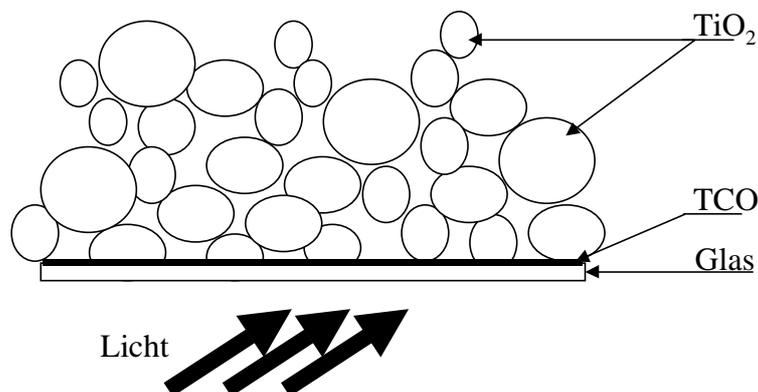
Die Erkenntnis, daß es möglich sein müßte, gleichrichtende Kontakte zwischen Halbleitern und Redoxelektrolyten zu erzeugen, führte direkt auf die Möglichkeit der Sonnenenergieumwandlung. Dabei nutzt man aus, daß das Redoxpotential ein elektrochemisches Äquivalent zum Fermi-niveau eines Festkörpers ist (s.o.). An Halbleiter-Elektrolyt Kontakten bilden sich dann Schottky-Kontaktpotentiale aus, die ähnlich dem pn-Übergang zur Ladungstrennung genutzt werden können. Hieraus entstanden die ersten Photoelektrochemischen Solarzellen. Deren größtes Problem war die mangelnde Langzeitstabilität aufgrund von Photooxidation des Halbleiters. Dies führte zur Verwendung von Halbleitern mit größeren Bandlücken, die wiederum nur den kurzwelligen Teil des Sonnenspektrums absorbieren. Eine Lösung dieses Problems wurde mittels der Farbstoff-sensibilisierung gefunden. Hierbei absorbiert ein am Halbleiter adsorbierter Farbstoff das Sonnenlicht und injiziert ein Elektron ins Leitungsband des Halbleiters. Das Prinzip solcher Farbstoffsolarzellen wurde ebenfalls von Gerischer et al. formuliert [Ger76], [Ger79]. Das Problem der Farbstoffsolarzellen ist der notwendige direkte Kontakt zwischen Farbstoff und Halbleiter aufgrund der kurzen Lebensdauer der angeregten Farbstoffzustände (einige ns) in Verbindung mit schlechter Elektronenbeweglichkeit im Farbstoff. Sämtliche Farbstoffmoleküle, die nicht direkt am Halbleiter adsorbiert sind, wirken als Verlust

bringende optische Filter. Eine monomolekulare Farbstoffschicht ist jedoch maximal in der Lage, einige Prozent des einfallenden Sonnenlichts in ihrem Absorptionsmaximum zu absorbieren. Solarzellen aus flachen Halbleitern mit einer monomolekularen Farbstoffschicht weisen daher nur sehr geringe Effektivitäten bei der Umwandlung von Sonnenlicht zu elektrischer Energie auf. Die Lösung dieses Problems bestand in der Verwendung nanokristalliner Halbleiterstrukturen mit bis zu 1000-fach vergrößerter Oberfläche [Tsu76, Vla87, Grätz91]. Dies führte zu den, in den PECECs verwendeten nanokristallinen Farbstoffsolarzellen (FSZ).

### 2.2.2 Aufbau einer Farbstoffsolarzelle

In konventionellen FSZ kommen 10 –15  $\mu\text{m}$  dicke, nanokristalline  $\text{TiO}_2$  Schichten zum Einsatz, deren Rauigkeitsfaktor, also das Verhältnis von innerer Oberfläche zu geometrischer Fläche bei etwa 1000 liegt. Die Partikelgröße der  $\text{TiO}_2$  Kolloide in der Elektrode liegt bei etwa 20 nm. Die Elektroden werden in Form von viskosen Pasten auf leitfähig beschichtete Gläser mittels Siebdruck, Spin-Coating, Rakeln oder anderer Verfahren aufgebracht und bei 450 °C gesintert [Grätz91], [Sme94a].

Die leitfähigen Schichten der Gläser bestehen aus transparenten, leitfähigen Oxiden (TCO, Transparent Conducting Oxide), hier mit Fluor dotiertes Zinndioxid  $\text{F}:\text{SnO}_2$  mit Flächenwiderständen von etwa 10  $\Omega/\text{Y}$ .



**Abbildung 2.4** Schematische Darstellung der Frontelektrode einer FSZ. Dargestellt sind die auf das leitende Glas aufgebracht, gesinterten  $\text{TiO}_2$  Partikel.

Durch geeignete Wahl der  $\text{TiO}_2$  Partikelgröße in den Pasten lassen sich die optischen Eigenschaften der  $\text{TiO}_2$  Elektrode einstellen. So werden zur Erzielung höchster Wirkungsgrade Schichten verwendet, die außer den 20nm großen Nanopartikeln etwa 20% Streupartikel einer Größe von etwa 250nm enthalten [Ferber99]. Durch ausschließliche Verwendung von sehr kleinen Partikeln lassen sich auch transparente Schichten herstellen [O'Regan90].

Die Lichtabsorption der Solarzelle erfolgt durch an der  $\text{TiO}_2$  Elektrode adsorbierte Farbstoffe. Verwendet werden Rutheniumkomplexe [Kay94], die Ankopplung an die  $\text{TiO}_2$  Partikel erfolgt über zwei Carboxylatgruppen. Die Absorptionsmaxima des Farbstoffs liegen bei etwa 390 nm und 550 nm, die Extinktion beträgt im Maximum etwa  $10^4 \text{ (mol cm)}^{-1}$ .

In Abbildung 2.5 ist die Ankopplung des Farbstoffs an das  $\text{TiO}_2$ , in Abbildung 2.6 die Absorption einer  $5 \cdot 10^{-5}$  molaren Farbstofflösung dargestellt.

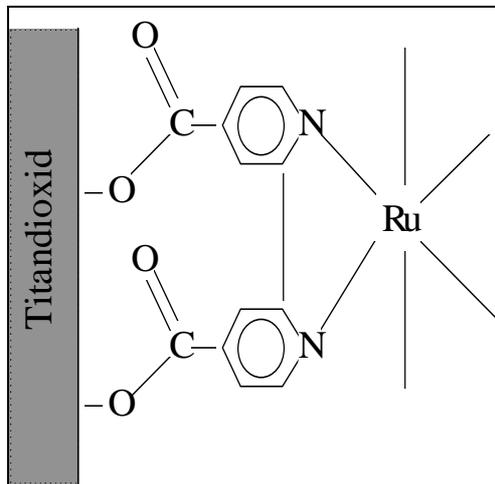


Abbildung 2.5 : Kopplung eines Farbstoffmoleküls an die  $\text{TiO}_2$  Partikel über Carboxylatgruppen

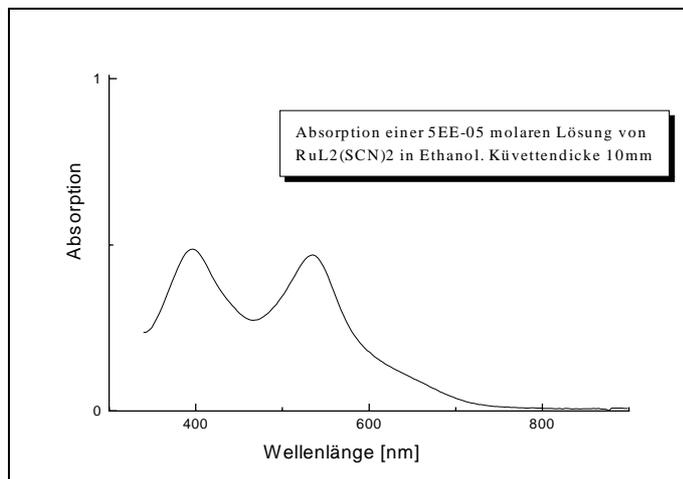


Abbildung 2.6 : Absorption einer  $5 \cdot 10^{-5}$  molaren Farbstofflösung in Ethanol

Der Farbstoff benötigt zum Ankoppeln an das  $\text{TiO}_2$  zwei  $\text{Ti}^{4+}$  Zentren in geeignetem Abstand [Kay94], die  $\text{TiO}_2$  Oberfläche ist daher nicht vollständig mit Farbstoff besetzt. Diese unbesetzten Kolloide eröffnen einen Verlustkanal für die injizierten Elektronen, den sogenannte Dunkelstrom. Auf diesen wird später noch näher eingegangen werden. Elektronen, die durch direkte Band-Band Anregung ins Leitungsband des  $\text{TiO}_2$  gelangen, hinterlassen im Valenzband Löcher, die mit Elektronen des Farbstoffs rekombinieren können. Durch diese sogenannte Photooxidation wird der Farbstoff zerstört. Aus diesem Grund wird von den drei bestehenden  $\text{TiO}_2$  Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit [Gmelin51] vorzugsweise Anatas wegen der größten Bandlücke von  $E_G = 3,2 \text{ eV}$  und der damit verbundenen geringeren direkten Band-Band Anregung gewählt.

Als Gegenelektroden werden leitfähig beschichtete Gläser verwandt, auf die eine sehr dünne Platinschicht (einige nm) als Elektrokatalysator mittels chemischer oder physikalischer Methoden aufgebracht wird. Der Elektrokatalysator dient zur Herabsetzung der Überspannung, welche die Reduktion des Elektrolyten an reinen TCO Elektroden stark hemmt.

Der Raum zwischen den beiden Elektroden wird durch einen Flüssigelektrolyten gefüllt, der im Wechsel die oxidierten Farbstoffmoleküle reduziert und selber an der Platin Elektrode reduziert wird. Als Redoxpaar kommt Iodid/Triiodid ( $\text{I}/\text{I}_3^-$ ) zum Einsatz. Die Bruttoreaktion der an den Elektroden ablaufenden Redoxreaktionen lautet:



Als Lösungsmittel kommen z.B. Acetonitril (ACN), Propionitril (PN), Propylencarbonat (PC) zum Einsatz oder Salze, sog. molten salts, die bei Zimmertemperatur flüssig, wie z.B. Methyl-Hexyl-Imidazoliumiodid.

In jüngster Zeit bemüht man sich auch verstärkt darum, die Flüssigelektrolyte durch feste Ionenleiter zu ersetzen, um die Langzeitstabilität der farbstoffsensibilisierten Solarzellen zu erhöhen.

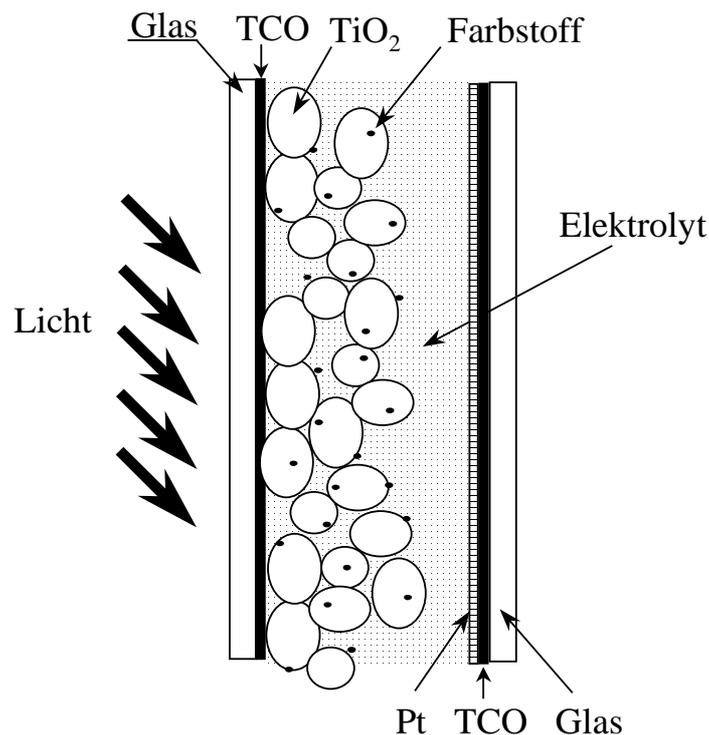


Abbildung 2.7 Schematischer Aufbau einer Farbstoffsolarzelle (FSZ).

Licht fällt auf die Frontelektrode, die aus einer leitfähig beschichteten (TCO) Glasscheibe besteht. Auf diese ist die nanoporöse  $TiO_2$  Schicht aufgesintert, die mit Farbstoff belegt ist. Als Gegenelektrode fungiert ebenfalls eine leitfähig beschichtete Glasscheibe, die mit Platin als Katalysator beschichtet ist. Der Zwischenraum wird vom Elektrolyten ausgefüllt.

### 2.2.3 Funktionsweise der Farbstoffsolarzelle

Anders als bei konventionellen Silizium Solarzellen, bei denen Lichtabsorption und Ladungsträgertrennung im Halbleitermaterial stattfinden, ist dieser Mechanismus bei den FSZ getrennt. Aufgrund seiner großen Bandlücke ist  $TiO_2$  im sichtbaren Spektralbereich durchsichtig, die Lichtabsorption erfolgt im Farbstoff. Durch den großen Überlapp der angeregten Farbstoffzustände mit den Zuständen im Leitungsband des  $TiO_2$  werden Elektronen sehr schnell ( $\tau < 7ps$ ) [Naz93] ins  $TiO_2$  injiziert. Der Mechanismus der

Ladungstrennung wurde erst in jüngerer Zeit verstanden. Ging man bis vor wenigen Jahren davon aus, daß elektrische Felder in der  $\text{TiO}_2$  Elektrode, hervorgerufen durch den Halbleiter-Elektrolyt Kontakt, für die Ladungstrennung verantwortlich sind, z.B. [Knöd93] zeigen neuere Betrachtungen [Ferber99] daß der innere Zellbereich praktisch feldfrei ist.

### 2.2.3.1 Elektrischer Potentialverlauf in Farbstoffsolarzellen

Mit einem zweidimensionalen Ansatz berechnete J. Ferber den elektrischen Potentialverlauf in einer  $11\ \mu\text{m}$  dicken Farbstoffsolarzelle [Ferber99]. Dabei wurden unter Berücksichtigung der Doppelladungsschichten an den Elektrolyt/Festkörper Kontakten mikroskopische elektrische Felder berechnet. Mittels numerischer Methoden konnte so der Potentialverlauf durch die gesamte Zelle berechnet werden. Dabei zeigte sich, daß praktisch die gesamte Spannung am frontseitigen TCO/ $\text{TiO}_2$  Kontakt abfällt.

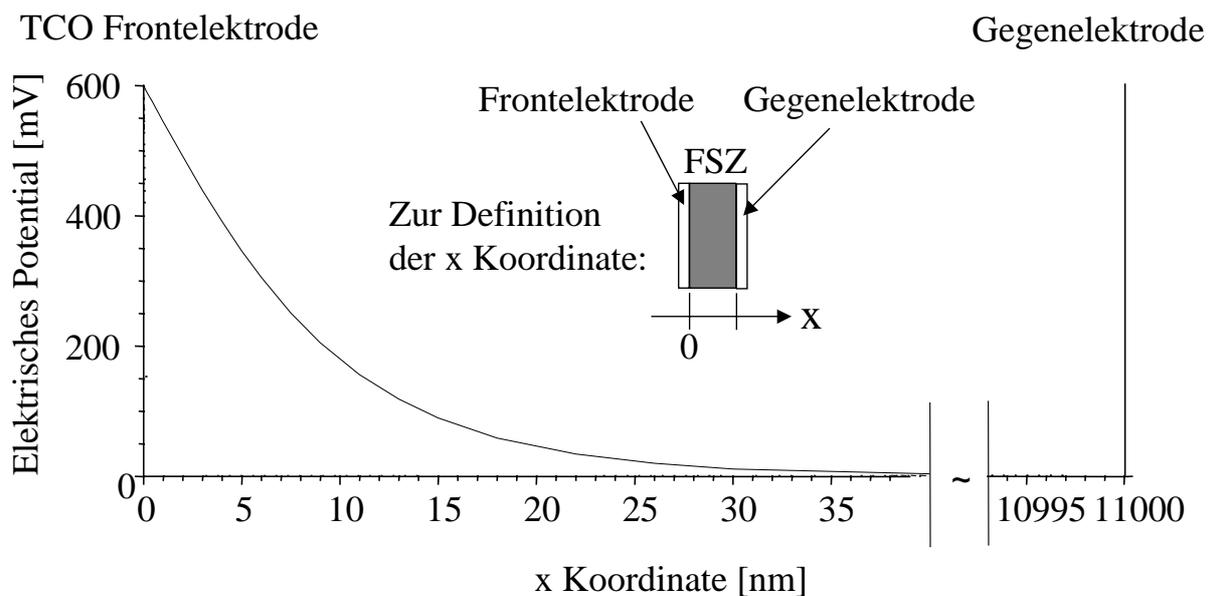


Abbildung 2.8 Berechnete Verteilung des elektrischen Potentials in einer  $11\ \mu\text{m}$  dicken FSZ [Ferber99]

Die Farbstoffsolarzelle kann somit in ihrem Inneren als frei von elektrischen Feldern angesehen werden. Bewirkt wird die innere Feldfreiheit durch die große Zahl gegensätzliche geladener, gut beweglicher Ladungsträger (Kationen und Anionen des Redoxelektrolyten), die die Felder abschirmen.

Elektrische Felder im Zellinneren können also nicht für die Ladungstrennung verantwortlich sein.

### 2.2.3.2 Ladungstrennung in Farbstoffsolarzellen

Der Mechanismus der Ladungstrennung in der FSZ beruht auf den unterschiedlichen Zeitkonstanten, mit denen die beteiligten Reaktionen ablaufen. Durch den asymmetrischen Aufbau der FSZ bestehen Vorzugsrichtungen für die jeweiligen Ladungsträger. So besitzt die gesinterte TiO<sub>2</sub> Elektrode einen guten inneren elektrischen Kontakt, sowie einen guten Kontakt zur frontseitigen transparenten Leitschicht TCO, während der Übergang der Elektronen vom Leitungsband des TiO<sub>2</sub> in den Elektrolyten gehemmt ist. Genauso ist die Reduktion des Elektrolyten an der frontseitigen TCO Elektrode stark gehemmt, während sie an der mit Platin als Elektrokatalysator versehenen Gegenelektrode leicht stattfindet. Diese Asymmetrie im Aufbau gibt die Stromrichtung einer FSZ vor. Bei Beleuchtung steigt die Zahl von Elektronen im TiO<sub>2</sub> stark an und damit die Lage des Quasi-Fermi-Niveaus [Green82]:

$$(2.8) \quad E_F^n = E_C + kT \ln \frac{n_e}{N_C}$$

$E_C$ : Lage des Leitungsbandes

$N_C$ : effektive Zustandsdichte im Leitungsband

Begrenzt wird die Elektronenkonzentration in der TiO<sub>2</sub> Elektrode durch die unten näher spezifizierten Verlustreaktionen der TiO<sub>2</sub> Leitungsbandelektronen.

Dadurch ergibt sich eine in Kapitel 3 berechnete maximale Elektronenkonzentration im TiO<sub>2</sub> von etwa  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , wodurch die Lage des Quasi-Fermi Niveaus bestimmt ist.

Aus der Differenz der energetischen Lage von Quasi-Fermi Niveau im TiO<sub>2</sub> und Redoxniveau des Elektrolyten ergibt sich eine maximale Zellspannung von etwa 800mV.

Abbildung 2.9 zeigt die Lage der Energieniveaus in der FSZ bei Beleuchtung und die am Stromfluß beteiligten produktiven Prozesse und Verlustprozesse.

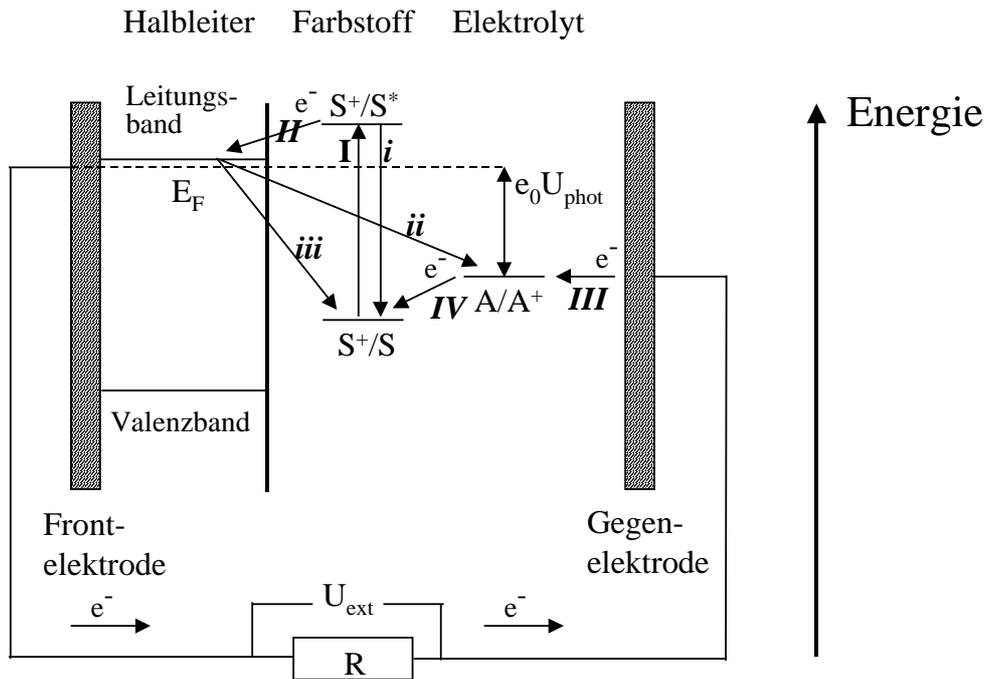


Abbildung 2.9 Lage der Energieniveaus in der FSZ bei Beleuchtung und am Stromfluß beteiligte produktive Prozesse (I-IV) und Verlustprozesse (i-iii)

- (I) Anregung des Farbstoffs aus dem Grundzustand S in den angeregten Zustand S\*
- (II) Elektroneninjektion vom angeregten Zustand S\* ins TiO<sub>2</sub>, Oxidation des Farbstoffs S+
- (III) Reduktion der oxidierten Redoxspezies an der Gegenelektrode
- (IV) Reduktion des oxidierten Farbstoffs S+ durch die reduzierte Redoxspezies
- (i) strahlende Rekombination des angeregten Farbstoffs S\* in den Grundzustand S
- (ii) Reduktion des oxidierten Elektrolytspezies durch Elektronen aus dem TiO<sub>2</sub>
- (iii) Reduktion des oxidierten Farbstoffs S+ durch Elektronen aus dem TiO<sub>2</sub>

Dabei konkurrieren jeweils produktive und Verlustprozesse miteinander

In Tabelle 2-1 sind die jeweils konkurrierenden produktiven und Verlustprozesse gegenüber dargestellt:

Produktive Prozesse	Verlustprozesse
(I) $S + h\nu \rightarrow S^*$	(i) $S^* \rightarrow S + h\nu$
(II) $S^* \rightarrow S^+ + e^-(HL)$	(ii) $e^-(HL) + El.(ox) \rightarrow El.(red)$
(III) $e^-(Gegenelekt.) + El.(ox) \rightarrow El.(red)$	(iii) $e^-(HL) + S^+ \rightarrow S$
(IV) $S^+ + El.(red) \rightarrow S + El.(ox)$	

Tabelle 2-1 Unterteilung der in einer FSZ im Betrieb stattfindenden Prozesse in miteinander konkurrierende produktive Prozesse und Verlustprozesse

Bei Bestrahlung der FSZ mit der Standardintensität (siehe auch Kapitel 4) von 1000 W/m<sup>2</sup> laufen die produktiven Prozesse um mehr als zwei Größenordnungen schneller ab, als die

jeweils konkurrierenden Verlustprozesse, wie durch Vergleich der jeweiligen Ratenkonstanten gezeigt wurde [Hag95].

Getrieben werden die Elektronen im  $\text{TiO}_2$  hauptsächlich durch Diffusion. Die elektrische Potentialdifferenz über die gesamte Zellbreite von 10 - 20  $\mu\text{m}$  beträgt nur etwa 1 - 2 mV (Abbildung 2.8) und ist daher zu vernachlässigen. Einen nennenswerten Beitrag zum Stromfluß hat das elektrische Feld aber an der TCO/ $\text{TiO}_2$  Grenzfläche, wo es zu Feldern bis zu 50mV/nm kommt [Ferber99] und wo der elektrische Spannungsabfall vorliegt.

Für die weitere Behandlung der FSZ ist vor allem die Verlustreaktion (ii), die Reduktion des Elektrolyten durch ein Elektron aus dem Leitungsband des  $\text{TiO}_2$  von Bedeutung. Dies läßt sich durch folgende Überlegung zeigen:

Die einfallenden Photonen werden vom Farbstoff absorbiert. Dabei geht dieser vom Grundzustand S in den angeregten Zustand  $S^*$  über. Die produktive Reaktion (II), die Elektroneninjektion vom Farbstoff in das Halbleiter-Leitungsband konkurriert hierbei mit der strahlenden Rekombination des angeregten Farbstoffmoleküls (i). Die Quantenausbeute des Injektionsprozesses  $\Psi_{\text{inj}}$ , ergibt sich zu [Naz93]

$$(2.9) \quad \Psi_{\text{inj}} = rk_{\text{II}} / (rk_{\text{II}} + rk_{\text{i}})$$

Für die Ratenkonstante der Elektroneninjektion vom Farbstoff ins  $\text{TiO}_2$  finden sich Werte von  $rk_{\text{II}} > 10^{11} \text{ s}^{-1}$  [Naz93]. Willig erhält als Ratenkonstante der strahlenden Rekombination einen Wert von  $rk_{\text{i}} = 1,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  [Willig90]. Mit Gleichung (2.9) erhält man damit eine Quantenausbeute des Injektionsprozesses von  $\Psi_{\text{inj}} > 99.9\%$ . Damit ist die Verlustreaktion (i), die strahlende Rekombination des angeregten Farbstoffs vernachlässigbar.

Die ins Leitungsband des Halbleiters injizierten Elektronen unterliegen drei konkurrierenden Prozessen:

- dem produktiven Erreichen der Frontelektrode
- dem Verlustprozeß (iii), der Reduktion des oxidierten Farbstoffs
- dem Verlustprozeß (ii), der Reduktion der oxidierten Elektrolytspezies

Die Verlustreaktion (iii), die Reduktion des Farbstoffs durch ein Elektron aus dem  $\text{TiO}_2$  konkurriert dabei mit der Reduktion des Farbstoffs durch den Elektrolyten (IV).

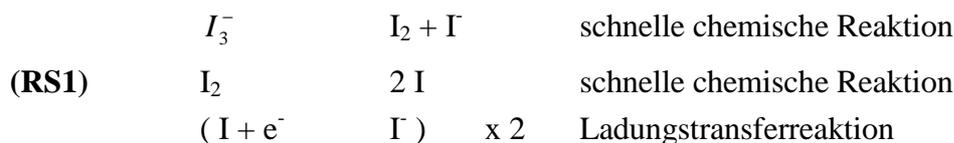
Die Ratenkonstante der Reduktion des Farbstoffs durch den Elektrolyten, Prozeß IV gibt Hagfeld mit  $rk_{\text{IV}} = 10^8 \text{ s}^{-1}$  an [Hag95]. Für den Verlustprozeß iii, die Reduktion des Elektrolyten durch Elektronen aus dem  $\text{TiO}_2$  gibt die selbe Quelle  $rk_{\text{ii}} = 10^6 \text{ s}^{-1}$  an [Hag95]. Aus  $rk_{\text{IV}}/rk_{\text{iii}} = 100$  folgt, daß auch die Verlustreaktion (iii) vernachlässigbar ist.

Für die in Kapitel 3 folgende Berechnung der erreichbaren Zellspannung wird daher nur die Reduktion des Elektrolyten durch Leitungsbandelektronen des  $\text{TiO}_2$  berücksichtigt. Diese Verlustreaktion wird im folgenden als Dunkelstrom bezeichnet.

### 2.2.3.3 Kinetik der Dunkelstromreaktion

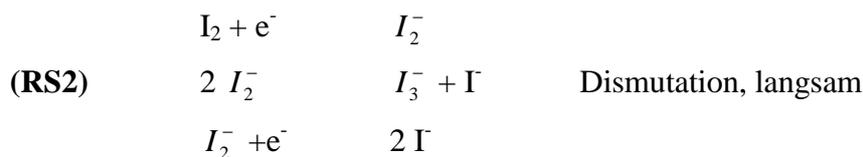
Die Kinetik der oben beschriebenen Dunkelstromreaktion, der Reduktion des Elektrolyten durch Elektronen aus dem  $\text{TiO}_2$  Leitungsband ist noch nicht abschließend geklärt, jedoch existieren in der Literatur mehrere Vorstellungen, die hier kurz skizziert werden sollen. Die Hauptunterschiede in der Beschreibung liegen im genauen Reaktionsmechanismus des Redoxelektrolyten. In Gleichung (2.7) wurde die Bruttoreaktion des Elektrolyten beschrieben. Sie lautet  $\text{I}_3^- + 2 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{I}^-$  und ist bei genauerer Betrachtung aus mehreren Einzelreaktionen zusammengesetzt. Aus der Reaktionskinetik dieser Einzelreaktionen bestimmt sich die Kinetik der Dunkelstromreaktion.

Das erste Reaktionsschema wurde von Vetter [Vetter61] aufgestellt und stellt sich folgendermaßen dar:



Der langsamste Schritt ist hier die Ladungstransferreaktion [Vetter61]

Ausgehend von Arbeiten von Fitzmaurice [Fitz93] erstellt Huang [Huang97] ein davon abweichendes Reaktionsschema:



Diese beiden Reaktionsschemata stellt Fisher [Fisher00] gegeneinander und erhält für Reaktionsschema (1) eine lineare Abhängigkeit der Dunkelstromreaktion von der Elektronenkonzentration im  $\text{TiO}_2$ , für Reaktionsschema (2) eine quadratische Abhängigkeit.

Bleibt man im Bild der Bruttoreaktion des Elektrolyten ist Triiodid  $\text{I}_3^-$  die oxidierte Elektrolytkomponente und die Rekombinationsraten schreiben sich dann für die beiden Reaktionsschemata:

$$(2.10) \quad R(t) = k_{b,RS1} (n_e(t) - \bar{n}_e) n_{\text{I}_3^-} \quad k_{b,RS1}: \text{Ratenkonstante für RS1}$$

$$(2.11) \quad R(t) = k_{b,RS2} (n_e^2(t) - \bar{n}_e^2) n_{\text{I}_3^-} \quad k_{b,RS2}: \text{Ratenkonstante für RS2}$$

## 2.3 Elektrochrome Elemente

### 2.3.1 Einleitung

Stoffe, die durch Anlegen einer elektrischen Spannung bzw. durch Stromfluß ihre Transmissionseigenschaften ändern, werden elektrochrom genannt. Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ) als ein typischer Vertreter wird seit rund 30 Jahren im Hinblick auf die Entwicklung von Displays und optisch schaltenden Spiegeln und Fenstern untersucht. Aufgebaut sind elektrochrome Systeme aus zwei mit transparenten leitfähigen Oxiden TCO (Transparent Conducting Oxide) beschichteten Gläsern, zwischen denen sich das elektrochrome Material, hier  $\text{WO}_3$ , ein Ionenspeicher und ein Ionenleiter befindet. Ionenspeicher- und leiter lassen sich durch Benutzung eines geeigneten Elektrolyten vereinen. Im vorliegenden Fall dient Lithiumiodid ( $\text{LiI}$ ) gelöst in einem entsprechenden Lösungsmittel, hier z.B. Propylencarbonat oder Propionitril als ein solcher Elektrolyt. Der Schichtaufbau eines elektrochromen Systems ist dann wie in Abbildung 2.10 gezeigt:

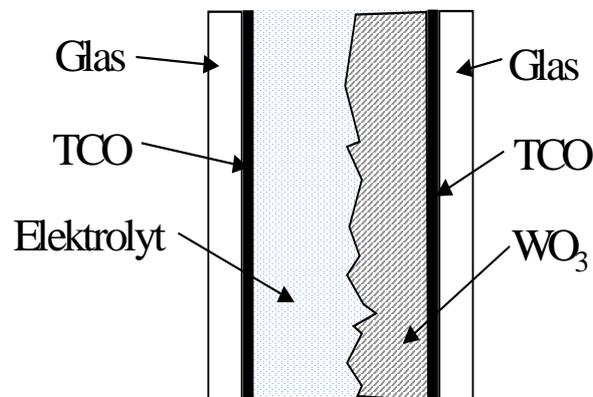


Abbildung 2.10 Schichtaufbau eines elektrochromen Systems

Der elektrochrome Effekt zeigt sich durch die typische Blaufärbung des  $\text{WO}_3$  nach Anlegen einer Einfärbespannung.

Ein typisches Transmissionsspektrum eines elektrochromen Systems in ge- und entfärbtem Zustand ist in Abbildung 2.11 dargestellt:

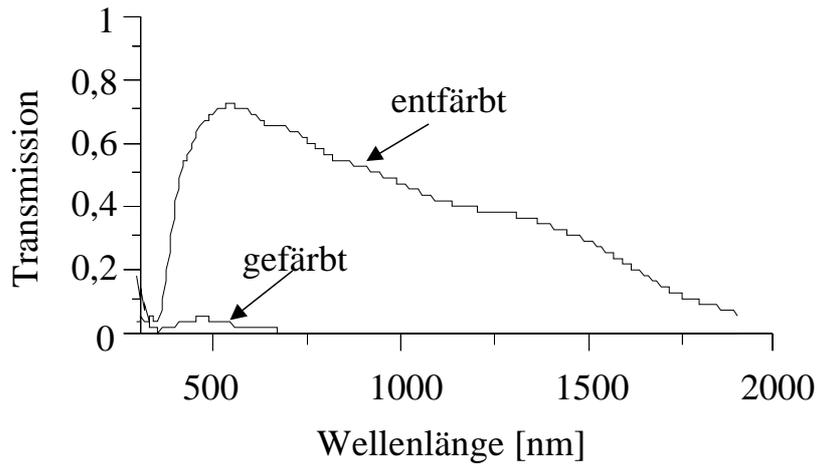


Abbildung 2.11 Typisches Transmissionsspektrum eines elektrochromen Systems in ge- und entfärbtem Zustand [Weis97]

Die Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich liegt zwischen 60 und 80 Prozent im ungefärbten Zustand und sinkt bei Einfärbung stark ab. Dieser hohe Kontrast macht den Einsatz elektrochrome Systeme auch in Displaysystemen interessant.

### 2.3.2 Stöchiometrische Eigenschaften der $WO_3$ Elektrode

Anders als bei der  $TiO_2$  Elektrode spielen bei der  $WO_3$  Elektrode die stöchiometrischen Eigenschaften eine wichtige Rolle, weswegen hier kurz auf die wichtigsten Eigenschaften eingegangen wird. Die Darstellung folgt im Wesentlichen einem Übersichtsartikel von C. Granquist [Gran94].

$WO_3$  ist ein Halbleiter mit einem Bandabstand von 2,6 eV bis 3,5 eV, wobei der Bandabstand mit zunehmender Kristallinität der Schichten abnimmt [Deb73]. Der Einkristall ist aus  $WO_6$  Oktaedern aufgebaut, wie in Abbildung 2.12 dargestellt ist.

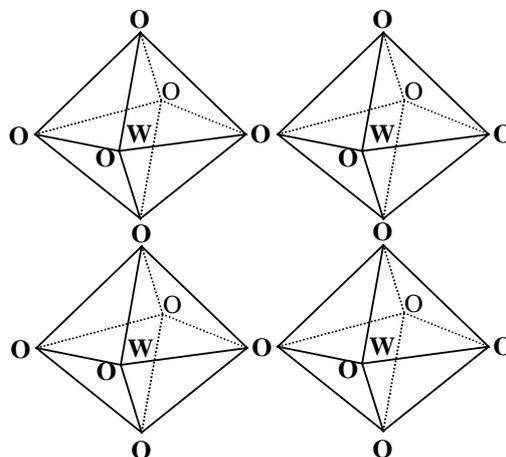


Abbildung 2.12 Aufbau eines  $WO_3$  Kristalls aus  $WO_6$  Oktaedern

Die in dieser Arbeit verwendeten  $\text{WO}_3$  Schichten wurden mit PVD (Physical Vapour Deposition) Verfahren hergestellt, in der Hauptsache durch reaktives Sputtern. Die Optimierung und Charakterisierung dieser Schichten wurde von A. Georg [Georg99] durchgeführt und stimmt im Wesentlichen mit den Angaben in [Gran94] überein. Danach bilden sich beim Sputtern an den Kanten verbundene substöchiometrische Strukturen  $\text{WO}_{3-x}$ , wie sie in Abbildung 2.13 dargestellt sind.

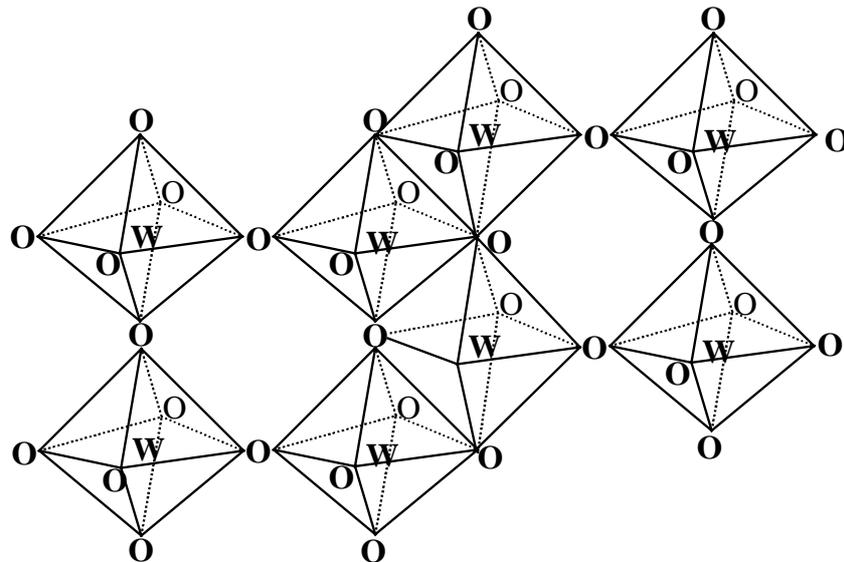


Abbildung 2.13 Durch PVD Verfahren hergestellte substöchiometrische Kanten verbundene  $\text{WO}_3$  Struktur

Diese substöchiometrischen Strukturen scheinen für das Auftreten des elektrochromen Effekts von entscheidender Bedeutung zu sein. [Gran94]

Beim Herstellen der  $\text{WO}_3$  Elektroden durch Sputtern bilden sich einzelne Kristallite mit Größen von 1 bis 10 nm [Hashi91] aus, die von einer röntgenamorphen Phase umgeben sind [Georg98]. Man kann also, wie bei den  $\text{TiO}_2$  Elektroden von nanokristallinen Schichten ausgehen. Die gesputterten  $\text{WO}_3$  Schichten bilden Säulenstrukturen aus [Giri84], so daß der in den elektrochromen Zellen enthaltene Elektrolyt die komplette  $\text{WO}_3$  Elektrode durchdringen kann.

### 2.3.3 Färbemechanismus von $\text{WO}_3$

Die Einfärbung von  $\text{WO}_3$  Elektroden kann durch drei Arten geschehen:

1. die elektrochrome Einfärbung, bei der die optischen Eigenschaften der  $\text{WO}_3$  Elektrode durch eine äußere Spannung kontrolliert wird [Cran76]
2. die gasochrome Einfärbung, bei der die optische Eigenschaften mittels reaktiver Gase gesteuert wird [Kob30], [Georg99]

3. die photochrome Einfärbung, bei der die optischen Eigenschaften durch Bestrahlung mit UV-Licht verändert werden [Bech94]

Für Anwendungen im Gebäudebereich ist die photochrome Einfärbung nicht von Bedeutung, weswegen hier nicht näher auf diesen Mechanismus eingegangen werden soll.

In der folgenden Modellierung der PECEC wird hauptsächlich auf das von Crandall und Faughnan [Faug80] vorgeschlagene Modell der elektrochromen Einfärbung eingegangen, einige irreversible Randeffekte lassen sich jedoch gut erklären, nimmt man die Modellvorstellung der gasochromen Einfärbung zu Hilfe.

### 2.3.3.1 Elektrochrome Einfärbung

Durch Anlegen einer Spannung an einem elektrochromen System färbt sich dieses ein. Für die elektrochrome Einfärbung von  $\text{WO}_3$  Schichten wird in der Literatur meist das Doppelinjektionsmodell [Faug75], [Cran76] vorgeschlagen, das von der gleichzeitigen Einlagerung von Elektronen und Kationen in die  $\text{WO}_3$  Schicht ausgeht. Dabei dienen die Kationen alleine der Aufrechterhaltung der Ladungsneutralität der  $\text{WO}_3$  Schicht, während die Elektronen für die Bildung der, die Einfärbung bewirkenden Farbzentren verantwortlich sind. Die injizierten Elektronen reduzieren die  $\text{W}^{6+}$  Zustände der Wolfram Gitteratome zu  $\text{W}^{5+}$  Zuständen [Otter90], an denen die Elektronen lokalisiert sind. Diese Zustände können als Polaronen interpretiert werden [Schirmer77], die durch Lichtabsorption zu einem benachbarten Wolframatom übergehen („polaron hopping“). Zum Entfärben wird die angelegte Spannung umgepolt.

### 2.3.3.2 Gasochrome Einfärbung

Eine gasochrome Zelle benötigt keine leitfähigen Gläser, statt des Elektrolyten wird ein reaktives Gas, meist Wasserstoff eingeleitet.  $\text{WO}_3$  färbt sich in Kontak mit Wasserstoff ein. Dieser an sich langsame Prozeß kann durch eine auf der  $\text{WO}_3$  Oberfläche befindliche Katalysatorschicht, meist Platin, stark beschleunigt werden. Dabei dissoziieren  $\text{H}_2$  Moleküle am Platin in zwei H Atome, die an der  $\text{WO}_3$  Oberfläche ionisiert werden und dabei ein Elektron ins  $\text{WO}_3$  injizieren. Elektronen,  $\text{H}^+$  Ionen und Sauerstoff aus der  $\text{WO}_3$  Schicht reagieren zu  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Farbzentren werden in diesem Bild durch Sauerstoff Fehlstellen gebildet [Georg99].

Zum Entfärben wird Sauerstoff über die  $\text{WO}_3$  Schicht geleitet, wodurch die Sauerstoff Fehlstellen wieder besetzt werden.

Abbildung 2.14 zeigt den prinzipiellen Einfärbemechanismus bei einer elektrochromen und einer gasochromen Zelle:

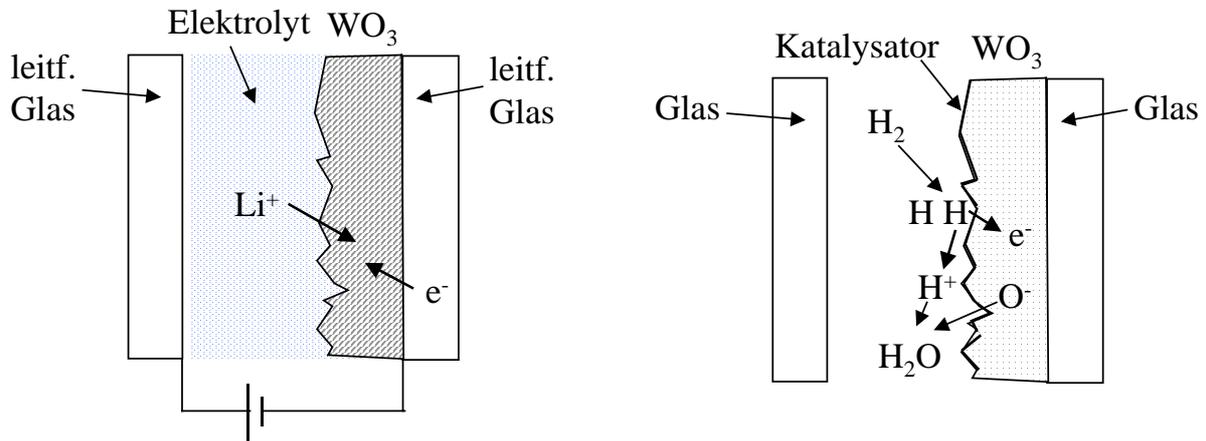


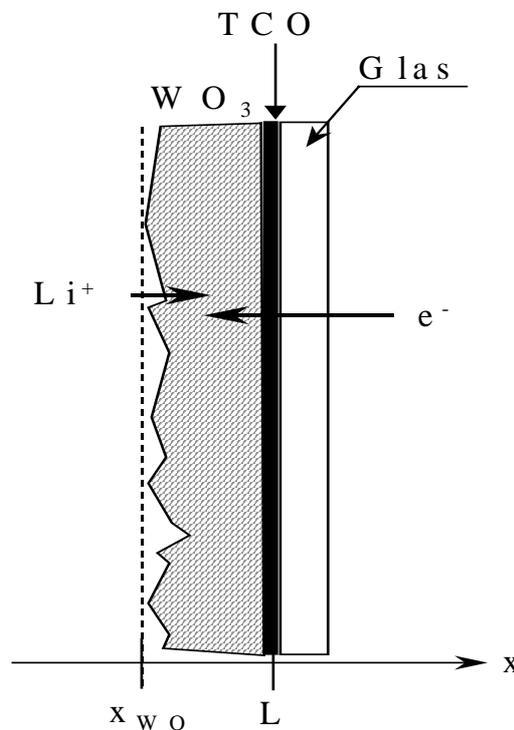
Abbildung 2.14 Einfärbemechanismus bei einer elektrochromen (links) und einer gasochromen (rechts) Zelle

### 2.3.4 Färbedynamik von elektrochromen Zellen

Der allgemein akzeptierte Ansatz von Faughnan und Crandall für die Einfärbung [Cran76] und Entfärbung [Faug75] soll hier kurz dargestellt werden. Mit diesem Ansatz konnte die Dynamik elektrochromer Systeme, im Folgenden auch elektrochrome Zellen genannt, gut modelliert werden. Da die in den PECECs eingesetzten elektrochromen Elemente im Wesentlichen den in der Literatur beschriebenen gleichen, wurde dieses Erklärungsmodell auch als erster Ansatz für die Berechnung der Färbedynamik der PECECs benutzt (Kapitel 3).

### 2.3.4.1 Einfärben von elektrochromen Zellen

Beim Einfärben einer elektrochromen Zelle werden durch Anlegen einer Spannung Elektronen von der TCO Schicht in die  $\text{WO}_3$  Elektrode injiziert. Gleichzeitig werden zur Aufrechterhaltung der Ladungsneutralität Kationen vom Elektrolyten ins  $\text{WO}_3$  eingelagert. In der Modellvorstellung wird die vom Elektrolyten durchdrungene, poröse  $\text{WO}_3$  Elektrode als effektives Medium betrachtet. Die Ortsauflösung innerhalb der  $1\mu\text{m}$  dicken  $\text{WO}_3$  Schicht wird vernachlässigt. In diesem Bild geschieht die Interkalation der Kationen an der Grenzfläche von Elektrolyt und dem effektiven Medium der porösen  $\text{WO}_3$  Elektrode an der Stelle  $x = x_{\text{WO}}$ .



**Abbildung 2.15** Elektrochromer Teil einer PECEC – dargestellt ist die Einfärbereaktion der  $\text{WO}_3$  Elektrode durch Farbzentrenbildung der injizierten Elektronen. Einlagerung von  $\text{Li}^+$  Ionen zur Aufrechterhaltung der Ladungsneutralität

Diese Modellvorstellung ist durch die nachfolgende Betrachtungen begründet.

Die Einfärbereaktion des elektrochromen Bereichs kann durch mehrere Faktoren zeitlich begrenzt werden:

1. den Ladungstransport von Kationen bzw. Elektronen im  $\text{WO}_3$
2. eine Diffusionsbegrenzung des Einfärbestroms durch den Elektrolyten
3. eine Barriere für den Elektronenübertritt am  $\text{WO}_3$  – TCO Kontakt ( $x = L$ )
4. eine Barriere für die Kationen am Elektrolyt -  $\text{WO}_3$  Kontakt ( $x = x_{\text{WO}}$ )

- zu 1.: Messungen von Crandall [Cran75] ergaben als Diffusionskonstante der Elektronen im  $\text{WO}_3$  einen Wert von  $D_{e^-}^{\text{WO}_3} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Dieser ist um etwa 3 bis 4 Größenordnungen größer als der Wert der Diffusionskonstante von Ionen im  $\text{WO}_3$ , die Georg zu etwa  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  bestimmt [Georg99]. Damit würden sich Einfärbezeiten solcher Schichten im Bereich von einigen Sekunden ergeben. Dies steht im Gegensatz zu den hier gemessenen Einfärbezeiten von einigen Minuten (Kapitel 5). Damit scheiden Ladungstransportprozesse im  $\text{WO}_3$  als geschwindigkeitsbestimmende Prozesse aus.
- zu 2.: Nach den in Kapitel 3 folgenden Abschätzungen können mit dem, in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyten Stromdichten bis zu  $26 \text{ mA}/\text{cm}^2$  erreicht werden. Das ist eine um etwa 2 Größenordnungen größere Stromdichte, als die in Kapitel 5 an den in dieser Arbeit behandelten Systemen gemessene Stromdichte. Daher kann die Diffusionsbegrenzung des Einfärbestroms durch den Elektrolyten vernachlässigt werden.
- zu 3.: Da das TCO mit dem  $\text{WO}_3$  einen ohmschen Kontakt bildet [Cran75], scheidet auch eine mögliche Barriere für den Elektronendurchtritt bei  $x = L$  als geschwindigkeitsbestimmend aus.
- zu 4.: Die Interkalation der Kationen ( $\text{Li}^+$ ) an der Elektrolyt -  $\text{WO}_3$  Grenzfläche ( $x = x_{\text{WO}}$ ) bestimmt also offensichtlich die Einfärbedynamik des elektrochromen Systems. Zur theoretischen Beschreibung dieser Einfärbedynamik wird vorausgesetzt, daß die  $\text{WO}_3$  Elektrode zu jeder Zeit elektrisch neutral ist, daß also gilt:

$$(2.12) \quad N_{K^+}^{\text{WO}_3}(t) = N_{e^-}^{\text{WO}_3}(t) \quad \forall t \quad \begin{array}{l} N_{K^+}^{\text{WO}_3}(t): \text{Kationendichte im } \text{WO}_3 \\ N_{e^-}^{\text{WO}_3}(t): \text{Elektronendichte im } \text{WO}_3 \end{array}$$

Da weder Elektronen vom Elektrolyten ins  $\text{WO}_3$  noch Kationen von der TCO Elektrode ins  $\text{WO}_3$  gelangen können setzt dies voraus, daß die Kationenstromdichte an der Stelle  $x_{\text{WO}}$  gleich der Elektronenstromdichte an der Stelle  $L$  ist:

$$(2.13) \quad j_{K^+}(x_{\text{WO}}, t) = j_{e^-}(L, t) \quad \forall t$$

Um die Einfärbedynamik einer elektrochromen Zelle zu beschreiben, reicht also eine Betrachtung des durchtrittsgehemmten Übergangs der Kationen vom Elektrolyten in die als effektives Medium betrachtete  $\text{WO}_3$  Elektrode.

Durchtrittsgehemmte Ladungsübergänge können durch die Butler-Volmer Gleichung beschrieben werden (s.o.). Damit läßt sich die Kationenstromdichte an der Elektrolyt -  $\text{WO}_3$  Grenzfläche beschreiben als:

$$(2.14) \quad x = x_{\text{WO}} : \quad j_{K^+} = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\beta e_0 \eta}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\beta) e_0 \eta}{kT}\right) \right]$$

$j_0$ : Austauschstromdichte  
 $\beta$ : Symmetriefaktor  
 $\eta$ : Überspannung

Die treibende Kraft dieses Stroms ist die durch die angelegte Spannung  $U_a$  erzeugte Überspannung  $\eta$ . Mit zunehmender Kationen- bzw. Elektronenkonzentration im  $WO_3$  steigt das elektrochemische Potential beider Ladungsträgerarten an, bis die Spannung  $U_a$  gleich Null ist. Dann kommt der Einfärbestrom zum Erliegen und die Einfärbung ist maximal. Dies verdeutlicht Abbildung 2.16:

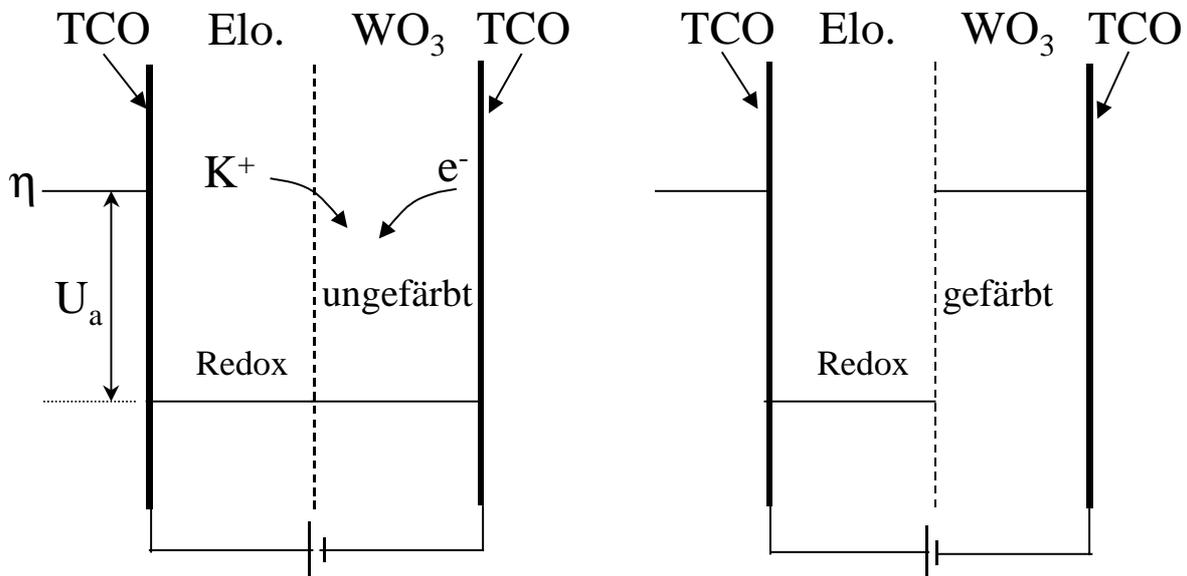


Abbildung 2.16 Prinzip des Einfärbeprozesses einer elektrochromen Zelle.

Durch die zunehmende Zahl interkalierter Kationen in der  $WO_3$  Elektrode ändert sich deren chemisches Potential  $\Delta\mu_{K^+}$ . Die Überspannung  $\eta$  hängt wie folgt von diesem chemischen Potential ab:

$$(2.15) \quad \eta = U_a - \Delta\mu_{K^+}(y)/e_0 \quad \text{mit: } y : \text{Kationenstöchiometrie } K_yWO_3 \\ U_a : \text{angelegte Spannung}$$

Die Änderung des chemischen Potential in Abhängigkeit der Anzahl interkalierter Ionen  $\Delta\mu_{K^+}(y)$  ist nach Crandall gegeben durch [Cran76]:

$$(2.16) \quad \Delta\mu_{K^+}(y)/e_0 = 2kT/e_0 \ln\left(\frac{(1-y_0)y}{(1-y)y_0}\right) + (y - y_0) a_{\text{Gitter}}$$

mit  $y_0$  : Kationenstöchiometrie im  $K_yWO_3$  vor Anlegen von  $U_a$   
 $a_{\text{Gitter}}$ : Proportionalitätskonstante

Der erste Term,  $2kT/e_0 \ln(\dots)$  beschreibt dabei die Mischungs-Entropie, wenn Kationen und Elektronen in der  $WO_3$  Elektrode zusammen gebracht werden.

Der zweite Term beschreibt die Änderung der Gitterenergie des  $WO_3$  durch die Kationenaufnahme, wobei  $a_{\text{Gitter}}$  eine Proportionalitätskonstante ist.

Die Kationenstöchiometrie  $y_0$  vor Anlegen der Spannung  $U_a$  ist eine experimentell zugängliche Größe.

Durch die Zunahme der Kationendichte im  $WO_3$ , d.h bei steigendem  $y$  in  $K_yWO_3$ , steigt das chemische Potential der Lithiumionen an, bis gilt:

$$(2.17) \quad \eta = U_a - \Delta\mu_{K^+}(y_m)/e_0 = 0$$

Dann ist Färbung maximal. Der stöchiometrische Faktor  $y$  der maximalen Einfärbung wird im folgenden mit  $y_m$  bezeichnet. Er ist direkt bestimmbar, indem der Elektronenstrom während des Einfärbeprozesses gemessen und anschließend integriert wird. Dies geschieht in Kapitel 5 mit Lithium als Kation. Aus diesen Messungen erhält man als (Elektronen)-Ladungsdichte pro Fläche und Dicke  $q \approx 7,6 \frac{\mu C}{cm^2 nm}$ , woraus sich für  $1\mu m$  dicke  $WO_3$  Elektroden eine

maximale Kationen-stöchiometrie von  $y_m \approx 0,4$  ergibt.

Die Änderung der Kationenkonzentration im  $WO_3$  ist gleich dem Kationenfluß durch den  $WO_3$ /Elektrolyt Kontakt an der Stelle  $x_{WO}$ . Damit schreibt sich die Kontinuitätsgleichung der Lithium-Ionen im  $WO_3$ :

$$(2.18) \quad \frac{dy}{dt} = \frac{j_{K^+}}{\rho e_0 l} \quad \begin{array}{l} \rho : \text{Teilchendichte W im } WO_3 \\ l : \text{Dicke } WO_3 \end{array}$$

Die Dichte der gesputterten  $WO_3$  Schichten beträgt etwa  $5 \text{ g/cm}^3$  [Georg99].  $WO_3$  besitzt ein Molgewicht von  $232 \text{ g/Mol}$ , damit ergibt sich für die Teilchendichte  $W$  in der  $WO_3$  Elektrode:

$$\rho = \frac{5 \text{ g/cm}^3}{232 \text{ g/Mol}} N_A \approx 1,3 \cdot 10^{22} \text{ 1/cm}^3$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (2.14,15,16) in Gleichung (2.18) erhält man eine Differentialgleichung für den Stöchiometriefaktor  $y$  in Abhängigkeit von der Zeit. Die Herleitung dieser Gleichung vereinfacht sich wesentlich, wenn man als Durchtrittsfaktor  $\beta = 0,5$  ansetzt.

Im allgemeinen findet man symmetrische Barrieren, die durch einen Durchtrittsfaktor  $\beta = 0,5$  beschrieben werden [Schmick96]. Dies wird auch durch Messungen in Kapitel 6 für die hier vorliegenden Meßobjekte bestätigt.

Mit dieser Annahme einer symmetrischen Barriere erhält man:

$$(2.19) \quad \frac{\partial y}{\partial t} = j_0 \text{ konst1} \frac{(1-y)y_0}{(1-y_0)y} \exp\left\{-\frac{a_{\text{Gitter}}}{2kT}(y-y_0)\right\}$$

mit:  $j_0$ : Austauschstromdichte  
 $\text{konst1}$ :  $\frac{2}{\rho e_0 l} \exp\left(\frac{U_a}{2U_T}\right)$   
 $U_T$ :  $kT/e_0$  thermische Spannung

Mit der Lösung dieser Differentialgleichung erhält man aus Gleichung (2.18) die zeitabhängige Kationstromdichte  $j_{K^+}(t)$  und daraus mit Gleichung (2.13)  $j_{K^+}(x_{WO_3}, t) = j_e(L, t)$  den Einfärbestrom einer elektrochromen Zelle.

Gleichung (2.19) läßt sich numerisch lösen. Faughnan und Crandall [Faug80] erhielten mit

diesem Ansatz als Näherung für große Zeiten ( $y \rightarrow y_m$ ) eine  $\sqrt{\frac{1}{t}}$  Abhängigkeit des

Einfärbestroms, für kleine Zeiten eine  $\exp(U_a/U_T) \cdot t^{-\frac{1}{4}}$  Abhängigkeit.

In Kapitel 3 wird dieser Ansatz verwendet, um die gemessenen Einfärbestrome zu modellieren.

### 2.3.4.2 Entfärben von elektrochromen Zellen

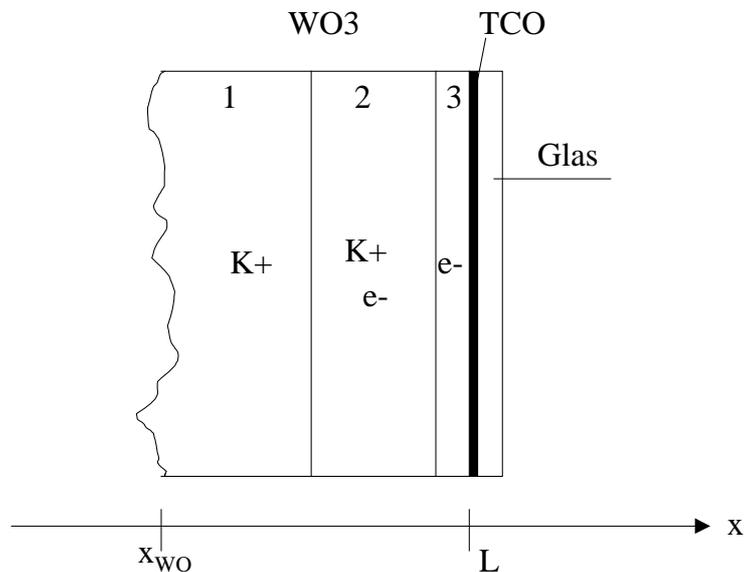
Die klassische Modellvorstellung des Entfärbemechanismus für elektrochrome Zellen [Faug75] geht davon aus, daß der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt die Trennung der Doppelladung Elektron - Kation im  $WO_3$  ist.

Die angelegte Entfärbespannung  $U_{\text{entf}}$  hat das umgekehrte Vorzeichen der Einfärbespannung. Sie ist für die Ladungstrennung und damit die Entfärbung des elektrochromen Bereichs verantwortlich.

Zur Berechnung der Entfärbung unterteilen Faughnan und Crandall die  $WO_3$  Elektrode in drei Bereiche, wobei Diffusion in der  $WO_3$  Elektrode vernachlässigt wird:

- Bereich 1, in dem der Entladestrom durch die Kationen getragen wird
- einen neutralen Bereich 2, in dem Kationen und Elektronen noch nicht getrennt sind
- Bereich 3, in dem der Entladestrom durch Elektronen getragen wird.

Diese Unterteilung wird in Abbildung 2.17 schematisch dargestellt:



**Abbildung 2.17** Unterteilung der  $WO_3$  Elektrode nach Ladungsträgersorten (1: Kationen, 2: neutraler Bereich, 3: Elektronen). An der Stelle  $x = x_{WO}$  befindet sich der gedanklich scharfe Übergang von der porösen  $WO_3$  Elektrode zum reinen Elektrolytbereich.

Durch die anliegende Spannung  $U_{entf}$  bewegen sich aus dem neutralen Bereich 2 Kationen Richtung Elektrolyt und Elektronen Richtung Rückelektrode. Als Folge dehnen sich die Bereiche 1 und 3 aus, während Bereich 2 schrumpft. Die Leitfähigkeit im Bereich 2 ist größer als  $100 (\Omega cm)^{-1}$  [Faug75], daher ist der dortige Spannungsabfall zu vernachlässigen.

Die Beweglichkeit der Elektronen im Bereich 3 beträgt etwa  $\kappa_{e^-} \approx 0,1 \text{ cm}^2/Vs$  [Cran75] und ist viel größer als die Beweglichkeit der Kationen in Bereich 1 [Faug75]. Daher fällt fast die gesamte Spannung am Bereich 1 ab.

Im Folgenden wird die Ausdehnung  $X_1(t)$  des Bereichs 1 betrachtet. Als obere Abschätzung für die Dauer  $t_f$  des Entfärbvorgang kann man die Zeit ansetzen, nach der sich Bereich 1 über die gesamte  $WO_3$  Elektrode ausdehnt, also  $X_1(t_f) = L - X_{WO} = \text{Dicke der } WO_3 \text{ Elektrode}$  gilt. Die Entladestromdichte in Bereich 1 ist raumladungsbegrenzt. Die raumladungsbegrenzte Stromdichte der Kationen in Bereich 1 lässt sich ausdrücken durch [Sze81] :

$$(2.20) \quad j_{K^+}(t) = \varepsilon \varepsilon_0 \kappa_{K^+} U_{entf}^2 / X_1^3(t)$$

mit  $\varepsilon$ : relative Dielektrizitätskonstante von  $WO_3$   $\varepsilon = 50$  [Faug80]  
 $X_1$  : Ausdehnung des Bereichs 1  
 $\kappa_{K^+}$ : Kationenbeweglichkeit

Die Quelle der Kationen ist Bereich 2. Damit erhält man eine integrale Form der Kontinuitätsgleichung

$$(2.21) \quad j_{K^+}(t) dt = \rho_{K^+} dX_1 \quad \begin{array}{l} \rho_{K^+} : \text{Kationen-Ladungsdichte [C/cm}^3\text{]} \\ dX_1 : \text{Änderung der Dicke von Bereich 1 [cm]} \end{array}$$

Unter der Annahme, daß die Ladungsdichte im Bereich 2 während des gesamten Entfärbeprozesses konstant ist, ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 2.20 und 2.21 folgende Differentialgleichung:

$$(2.22) \quad X_1^3(t) dX_1 = \frac{1}{\rho_{K^+}} \varepsilon \varepsilon_0 \kappa_{K^+} U_{entf}^2 dt$$

und man erhält als Lösung:

$$(2.23) \quad X_1^4(t) = X_1^4(t_0) + 4 \varepsilon \varepsilon_0 \kappa_{K^+} U_{entf}^2 \frac{t-t_0}{\rho_{K^+}}$$

$t_0$  beschreibt in diesem Modell die Zeit, ab der diese einfache Vorstellung gilt. Zu früheren Zeiten  $t < t_0$  bestimmen der Gesamtwiderstand der elektrochromen Zelle, die Kapazität der  $WO_3$  Elektrode und transiente Eigenschaften des  $WO_3$ /Elektrolyt Übergangs das zeitliche Verhalten des Entladestroms. Für  $t_0$  werden Werte  $< 0,1$  s [Faug75] angegeben, die sehr viel kleiner als typische Entfärbeprozesse (mehrere Minuten) sind. Der Zeitnullpunkt wird daher auf  $t_0$  gesetzt.

Dann ist der zweite Term in (2.23) viel größer als  $X_1^4(t_0)$  und  $X_1^4(t_0)$  kann vernachlässigt werden. Die so vereinfachte Form von (2.23) in (2.21) eingesetzt ergibt für die Kationenstromdichte, die nach obigen Betrachtungen gleich der Elektronenstromdichte ist:

$$(2.24) \quad j_{K^+}(t) = \frac{1}{4} (\rho^3 \varepsilon \varepsilon_0 \kappa_{K^+})^{1/4} U_{entf}^{1/2} t^{-3/4} = j(t)$$

Mit diesem einfachen Modell konnten Faughnan und Crandall Entfärbeprozesse elektrochromer Schichten hinreichend gut beschreiben.

Abbildung 2.18 zeigt gemessene (-o-) und berechnete (durchgezogene Linie) Entfärbeströme an einer  $0,3 \mu\text{m}$  dicken  $WO_3$  Elektrode [Faug75]:

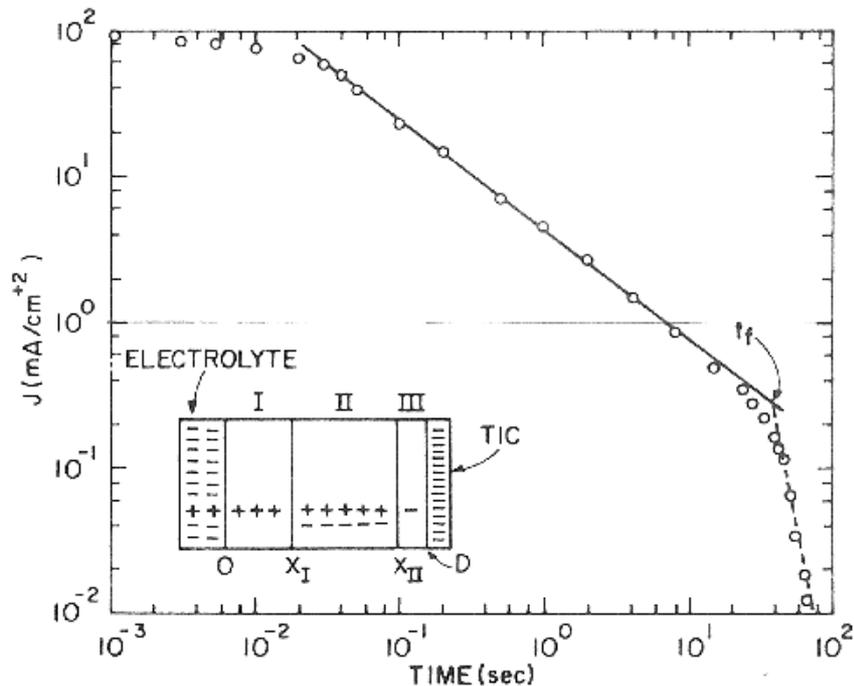


Abbildung 2.18 gemessene (-o-) und berechnete (durchgezogene Linie) Entfärbestrome einer elektrochromen WO<sub>3</sub> Schicht nach [Faug75]

Das hier dargestellte Modell der Entfärbung beschreibt elektrochrome Elemente sehr gut und wird daher in Kapitel 3 als Modellierungsansatz für den Entfärbvorgang von PECECs gewählt.

## 2.4 PECECs

### 2.4.1 Aufbau der PECECs

Betrachtet man die hier vorgestellten Elemente, farbstoffsensibilisierte Solarzelle (FSZ) und elektrochrome Zelle (EC) (Abbildung 2.19), so erscheint eine Kombination der beiden nahe liegend. Ein Stromerzeuger (FSZ) wird mit einem Stromverbraucher (EC) gekoppelt. Die in der elektrochromen Zelle benötigten Kationen sind im Redoxelektrolyten der FSZ vorhanden, ohne dort an einer Reaktion teilzunehmen.

Ein für die FSZ gebräuchlicher Elektrolyt ist das Iodid/Triiodid Redoxpaar mit Lithium als Kation [Sme94a]. Lithium ist ebenfalls ein gebräuchliches Kation für elektrochrome Zellen [Faug80], weswegen dieser Elektrolyt auch in den PECECs zum Einsatz kommt.

In Abbildung 2.19 ist die Kombination der beiden Einzelsysteme zu einer PECEC intuitiv dargestellt. Der Name PECEC leitet sich als Kombination aus der, für FSZ eher

ungebräuchlichen Bezeichnung **Photo Elektro Chemische (PEC) Solarzelle** und **ElectroChromes (EC) Element** her.

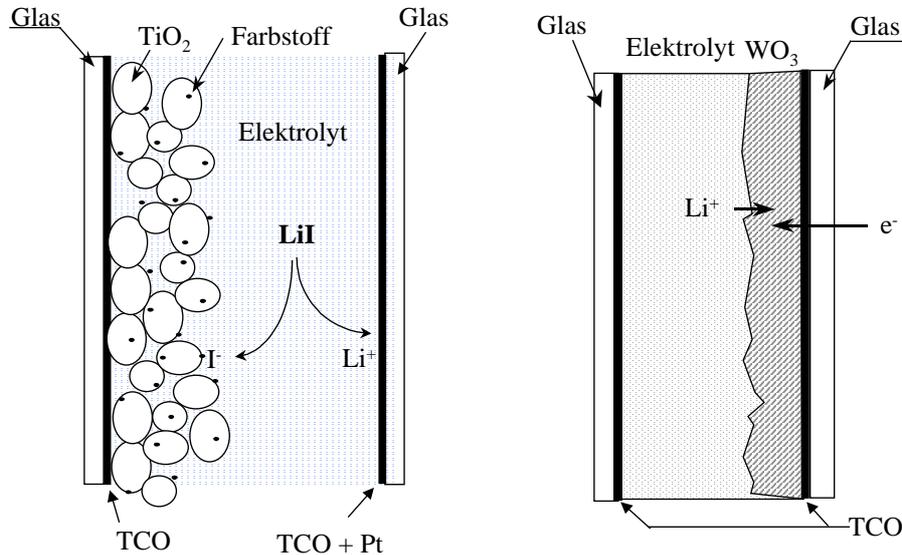


Abbildung 2.19 Schematischer Aufbau einer Photo-Elektro-Chemischen Solarzelle und einer elektrochromen Zelle

Abbildung 2.20 zeigt die Kombination der beiden Elemente zur PECEC wie sie von Bechinger [Bech96] vorgeschlagen wurde:

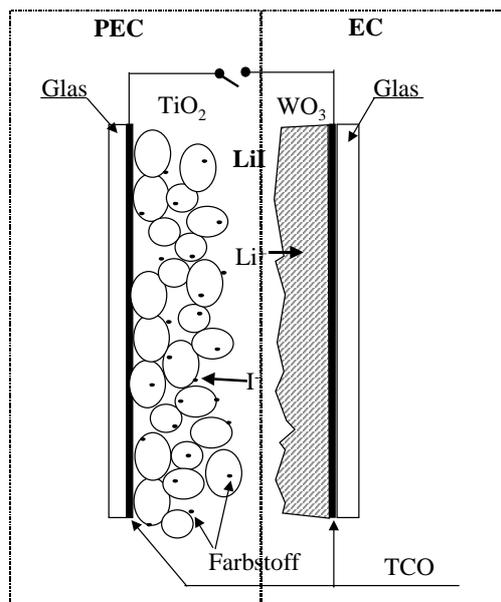


Abbildung 2.20 Kombination einer FSZ und einer elektrochromen Zelle zur PECEC

Fällt Licht auf die Solarzellenseite, so liefert diese eine Spannung, die bei geschlossenem Schalter zur Einfärbung der WO<sub>3</sub> Elektrode führt. Bei geöffnetem Schalter behält die WO<sub>3</sub>

Elektrode ihren Färbezustand bei. Bei geschlossenem Schalter im Dunkeln entfärbt sich die  $\text{WO}_3$  Elektrode. Trotz des, auf den ersten Blick sehr ähnlichen Aufbaus der PECEC mit den beiden Teilsystemen, bestehen einige wichtige Unterschiede, auf die in Kapitel 3 noch näher eingegangen wird:

- der Redoxelektrolyt wird bei beleuchteter FSZ bei Stromfluß nicht reduziert, da die katalysierende Platin Schicht fehlt.
- Beim Entfärbvorgang liefert keine von außen angelegte Spannungsquelle eine konstante Entfärbespannung  $U_{\text{entf}}$ . In der PECEC wird die Entfärbespannung von der als Elektronenspeicher fungierenden  $\text{WO}_3$  Elektrode geliefert. Mit zunehmender Entfärbung der  $\text{WO}_3$  Elektrode, also mit abnehmender Ladung, sinkt das elektrochemische Potential der Elektronen im  $\text{WO}_3$  und damit auch die Entfärbespannung  $U_{\text{entf}}$ .

Im Folgenden soll die prinzipielle Funktionsweise der PECECs kurz skizziert werden, ehe in Kapitel 3 eine detaillierte Betrachtung erfolgt.

### 2.4.2 Funktionsweise der PECECs

Bei Beleuchtung werden, wie oben beschrieben, Elektronen in die  $\text{TiO}_2$  Elektrode injiziert. Dadurch steigt die Quasi-Fermi Energie  $E_F^n$  der Elektronen im  $\text{TiO}_2$  Leitungsband. Die Elektronen in der  $\text{WO}_3$  Elektrode befinden sich im Gleichgewicht mit dem Redoxniveau des Elektrolyten. Wird nun der Stromkreis geschlossen, fließen auf Grund des Gradienten des elektrochemischen Potentials Elektronen vom  $\text{TiO}_2$  ins  $\text{WO}_3$ . Dieser Vorgang kommt zum Erliegen, sobald der Gradient Null ist, also die Quasi-Fermi Niveaus, bei denen es sich nach obigen Betrachtungen ja um elektrochemische Potentiale handelt, gleich sind. Die energetische Situation der PECEC vor und nach dem Einfärben unter Beleuchtung ist in Abbildung 2.21 dargestellt. Dabei wird der Leerlaufoc (open circuit) angenommen, bei dem kein Strom fließt:

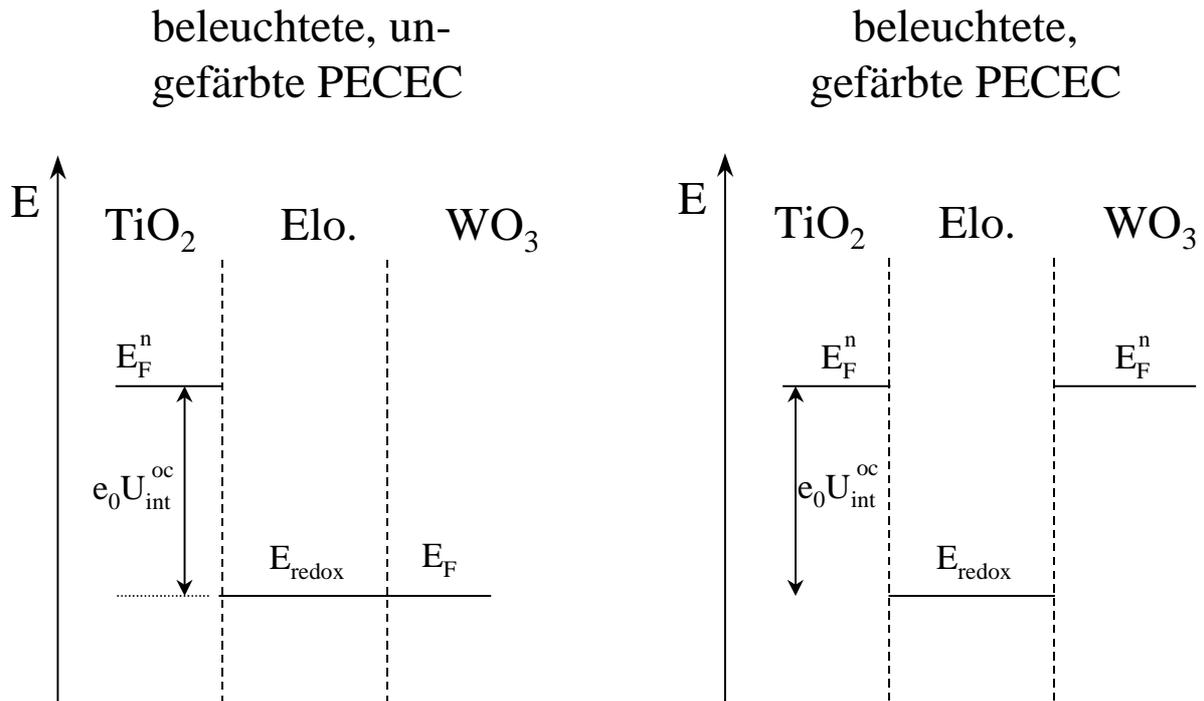


Abbildung 2.21 Lage der elektrochemischen Energien bei einer PECEC vor und nach dem Einfärben unter Beleuchtung

Beim Abschalten der Beleuchtung rekombinieren die Elektronen der TiO<sub>2</sub> Elektrode mit dem Elektrolyten, weswegen die Elektronenkonzentration im TiO<sub>2</sub> und damit das Quasi-Fermi Niveau der Elektronen sinkt. Ist der Stromkreis geschlossen, fließen auf Grund des Gradienten des elektrochemischen Potentials Elektronen aus dem WO<sub>3</sub> ins TiO<sub>2</sub>, bis sich sämtliche Potentiale im Gleichgewicht, d.h. gleich dem Redoxpotential des Elektrolyten befinden.

Bei geöffnetem Schalter stellt sich nur zwischen der TiO<sub>2</sub> Elektrode und dem Elektrolyten ein Gleichgewichtszustand ein, der Färbezustand des WO<sub>3</sub> bleibt davon unberührt.

Abbildung 2.22 zeigt die energetischen Verhältnisse einer PECEC im Dunkeln vor und nach dem Entfärben:



### 3 Modellierung der PECEC

#### 3.1 Konzept der Modellierung

Nach den Betrachtungen aus Kapitel 2 wird die PECEC zur Modellierung in drei Bereiche unterteilt:

1. Solarzellenbereich I
2. Elektrolytbereich II
3. elektrochromen Bereich III

Im Unterschied zur isolierten Betrachtung der Einzelsystemen in Kapitel 1 gehen in die Modellierung des Gesamtsystems die jeweils anderen Komponenten der PECEC als Randbedingung ein.

Folgende Annahmen werden für die Modellierung der PECEC gemacht:

- Im Inneren der PECEC herrschen keine makroskopischen elektrischen Felder, da diese durch die große Zahl geladener Teilchen ( $\Gamma$ ,  $I_3^-$  und Elektronen als negative Ladungsträger,  $Li^+$  als positive Ladungsträger) abgeschirmt werden (siehe auch Kapitel 2). Ladungstransport kommt also nur durch Diffusion zustande. Die Transportgleichung für diffusionsgetriebenen Strom lautet  $\frac{1}{e_0} j = D \frac{dn}{dx}$ .
- Das Ionenreservoir des Elektrolyten ist ausreichend groß. D.h. daß weder die Menge von  $Li^+$  durch Interkalation ins  $WO_3$  noch die Menge  $\Gamma$  bei der Reduktion des oxidierten Farbstoffs so weit sinkt, daß die verbleibenden Konzentrationen dieser Stoffe einen der ablaufenden Prozesse limitieren.

Die Annahme des Elektrolyten als ausreichend großes Ionenreservoir kann durch folgende Abschätzung gerechtfertigt werden, bei der zuerst die Anzahl der Iodidionen bis zum Erreichen der maximalen Zellspannung im Leerlauf, d.h. bei unterbrochenem Stromkreis abgeschätzt wird und anschließend die maximale geflossene Ladungsmenge zum Einfärben der  $WO_3$  Elektrode. Bei diesem Einfärbeprozess werden nach obigen Betrachtungen  $Li^+$  und  $\Gamma$  Ionen aus dem Elektrolyten verbraucht.

(1) Abschätzung der, für die Reduktion der oxidierten Farbstoffmoleküle bis zum Erreichen der Leerlaufspannung benötigten Iodidmenge im Elektrolyten:

eigene Berechnungen, die im Anschluß folgen und Literaturwerte [Ferber99] ergeben Elektronenkonzentrationen der beleuchteten  $TiO_2$  Elektrode von maximal  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ . Für die

Elektronenkonzentration in der unbeleuchteten TiO<sub>2</sub> Elektrode  $\bar{n}_e$  erhält man aus der Differenz der Lage des Redoxniveaus des Elektrolyten und des Fermi-Niveaus der TiO<sub>2</sub> Elektrode ohne Kontakt zum Elektrolyten im Dunkeln Werte von maximal  $\bar{n}_e = 10^6 \text{cm}^{-3}$  [Ferber99], [Sme94], [Mat96]. Beim Beleuchten werden also etwa  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  Elektronen ins TiO<sub>2</sub> injiziert, was bei TiO<sub>2</sub> Schichtdicken von etwa 200nm  $2 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$  Elektronen entspricht. Nach der Bruttoreaktion des Elektrolyten (s.o.) werden dafür 3/2 mal so viele Iodidionen, also  $3 \cdot 10^{14}$  Ionen/cm<sup>2</sup> benötigt. Ein Standardelektrolyt hat eine Konzentration von 0,1Mol/l LiI was bei einer Dicke der Elektrolytschicht von etwa 10µm  $1,35 \cdot 10^{18}$  Iodidionen/cm<sup>2</sup> entspricht und damit über 3 Größenordnungen über der geforderten Anzahl liegt.

(2) Abschätzung der zum Einfärben der WO<sub>3</sub> Elektrode benötigten Menge Iodid bzw. Lithium im Elektrolyten:

Nach [Georg94] können die hier standardmäßig verwendeten 1µm dicken WO<sub>3</sub> Schichten bei einer angelegten Spannung von 1V mit maximal 20mC/cm<sup>2</sup>, entsprechend  $1,2 \cdot 10^{17}$  Elektronen/cm<sup>2</sup> eingefärbt werden.

Dafür werden  $1,8 \cdot 10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup> benötigt. Der Elektrolyt enthält also über eine Größenordnung mehr Iodidionen als gefordert.

Die Einfärbespannungen bei den hier untersuchten PECECs lagen nur bei etwa 0,6V weswegen die erreichten Einfärbungen deutlich unter 20mC/cm<sup>2</sup>, nämlich bei etwa 7mC/cm<sup>2</sup> lagen. Damit liegt man mit der Iodidkonzentration des Elektrolyten noch einmal einen Faktor 3 höher als gefordert.

Zur Aufrechterhaltung einer schnellen Diffusion sollte man möglichst noch größere LiI Konzentrationen im Elektrolyten verwenden. Allerdings färben, wie später gezeigt werden wird, PECECs mit höheren Elektrolytkonzentrationen ein, ohne daß diese beleuchtet werden müssen.

In Abbildung 3.1 ist der Aufbau einer PECEC mit der oben beschriebenen Unterteilung in die 3 Bereiche (I) Solarzellenseite  $0 \leq x \leq x_{\text{TiO}}$ , (II) Elektrolytbereich  $x_{\text{TiO}} < x < x_{\text{WO}}$  und (III) elektrochromer Bereich  $x_{\text{WO}} \leq x \leq L$  gezeigt:

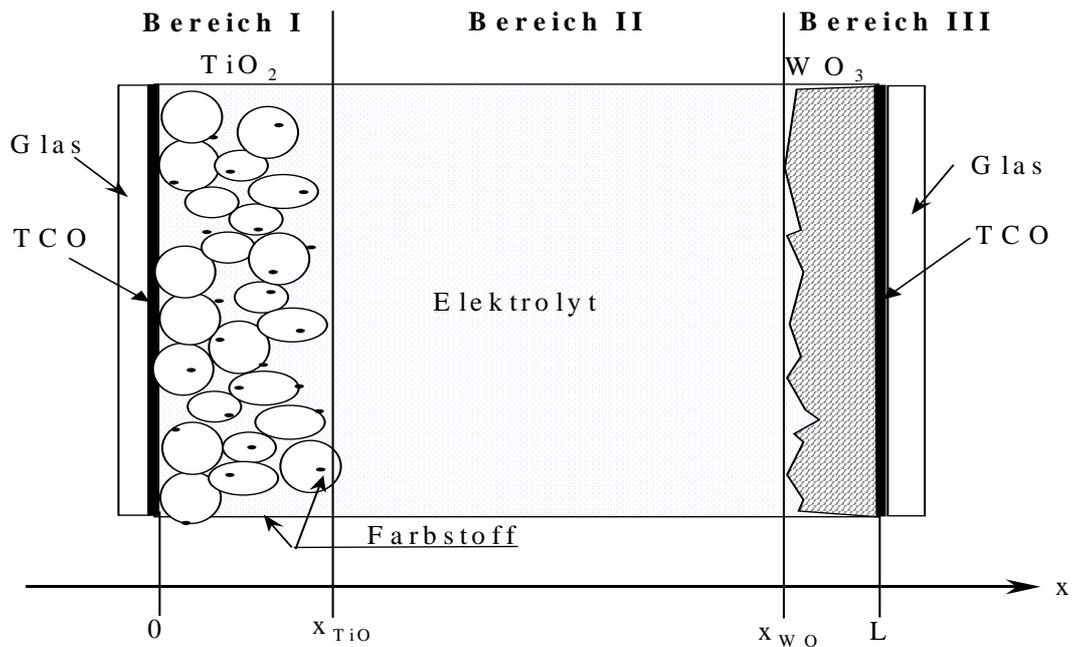


Abbildung 3.1 Modellhafter Aufbau einer PECEC – Unterteilung in die Bereiche I Solarzelle ( $0 \leq x \leq x_{\text{TiO}}$ ), Bereich II Elektrolyt ( $x_{\text{TiO}} < x < x_{\text{WO}}$ ) und Bereich III elektrochrome Schicht ( $x_{\text{WO}} \leq x \leq L$ )

## 3.2 Bereich I - Solarzelle

### 3.2.1 Einleitung

Die Solarzellenseite wird als Energieversorgungseinheit betrachtet. Hierbei steht die Erzeugung von Elektronen und die damit verbundene Umwandlung von Iodid in Triiodid, sowie die Verschiebung des elektrochemischen Potentials der Elektronen im  $\text{TiO}_2$  bei Beleuchtung im Vordergrund.

Das vom Elektrolyt durchdrungene  $\text{TiO}_2$  wird als quasi-homogenes effektives Medium betrachtet [Söd94], [Ferber99], so daß es eindimensional modelliert werden kann.

Der Solarzellen-Bereich erstreckt sich von der TCO-Frontelektrode  $x = 0$  bis an die gedachte Grenzschicht zwischen effektivem Medium und Elektrolyt an der Stelle  $x = x_{\text{TiO}}$ , wo der „reine“ Elektrolytbereich beginnt.

Da, anders als in der FSZ, in der PECEC durch das Fehlen des Platins als Elektrokatalysators keine Reduktion des Elektrolyten an der Gegenelektrode stattfindet, wird auf die Zugabe von  $\text{I}_2$  (das in Lösung Triiodid bildet) zum Elektrolyten verzichtet. In der folgenden Modellierung wird daher angenommen, daß die Triiodidkonzentration im Elektrolyten vor Beleuchtung gleich Null ist. Bei Beleuchtung werden vom Farbstoff Elektronen ins  $\text{TiO}_2$  injiziert, der oxidierte Farbstoff wird vom Elektrolyten reduziert und Triiodid entsteht.

Mit zunehmender Triiodidkonzentration steigt die Dunkelstromreaktion (Elektronen vom  $\text{TiO}_2$  in den Elektrolyten) an und begrenzt damit die, durch die Injektion vom Farbstoff ansteigende Elektronendichte im  $\text{TiO}_2$ . Dadurch wird auch die maximal erreichbare innere Spannung  $U_{\text{int}}$  begrenzt, die sich nach den Betrachtungen in Kapitel 1 aus der Differenz zwischen Quasi-Fermi Niveau des Elektrolyten und Redoxniveau ergibt:

In Abbildung 3.2 ist die Verschiebung des Quasi-Fermi Niveaus der Elektronen im  $\text{TiO}_2$  bei Beleuchtung der PECEC, sowie die Dunkelstromreaktion dargestellt:

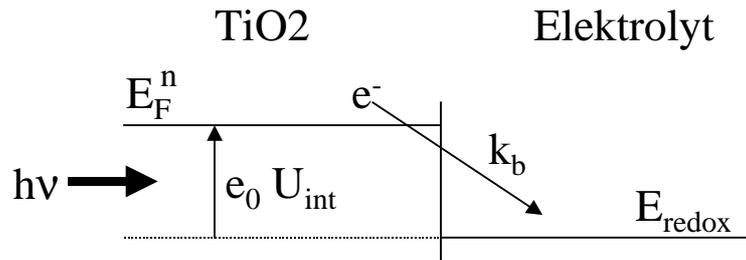


Abbildung 3.2 Verschiebung der Quasi-Fermi Energie der Elektronen im  $\text{TiO}_2$  bei Beleuchtung mit skizzierten Dunkelstrom ( $k_b$ : Ratenkonstante des Dunkelstroms)

In Abbildung 3.3 ist die Reduktion des Farbstoffs durch den Elektrolyten skizziert:

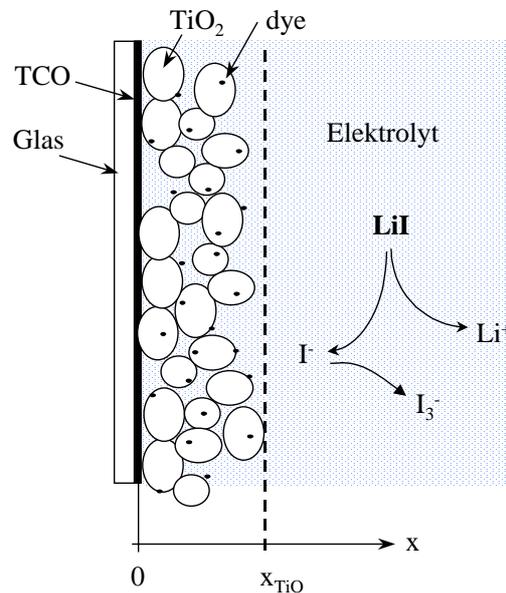
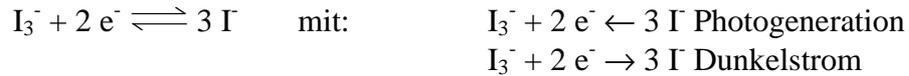


Abbildung 3.3 Schematische Ansicht der Solarzellenseite mit stattfindender Elektrolytreaktion und vereinfachtem Energieschema bei Beleuchtung

Die Bruttoreaktion des Elektrolyten lautet:



Zur Bestimmung der inneren Spannung  $U_{int}$

$$(3.1) \quad U_{int} = \frac{1}{e_0} [E_F^n - E_{redox}]$$

ist die Lage des Quasi-Fermi Niveaus  $E_F^n$  der Elektronen im  $TiO_2$  vonnöten. Diese bestimmt sich aus der Elektronendicht zu :

$$(3.2) \quad E_F^n = E_C + kT \ln \frac{n_e}{N_C}$$

$E_C$ : Leitungsband des  $TiO_2$   
 $n_e$ : Elektronendicht im  $TiO_2$   
 $N_C$ : effektive Zustandsdichte im Leitungsband  

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$
 $m_e^*$  : effektive Masse =  $5,6m_e$  [Fitz94]

Im Folgenden wird daher die Elektronendichte  $n_e$  in der  $TiO_2$  Elektrode unter Beleuchtung im Leerlauf bestimmt. Dazu wird die Kontinuitätsgleichung der Elektronen im  $TiO_2$  betrachtet und daraus die, von der Zeit abhängige Elektronenkonzentration berechnet.

### 3.2.2 Bestimmung der inneren Spannung $U_{int}$

#### 3.2.2.1 Kontinuitätsgleichungen der Elektronen im Bereich I:

Die allgemeine Form der Kontinuitätsgleichung lautet :

$$(3.3) \quad \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = G(x,t) - Rk(x,t) - \pm \frac{\partial j(x,t)}{e_0 \partial x} \quad \text{G: Generation, Rk: Rekombination}$$

, dabei gilt das negative Vorzeichen für einfach negativ geladene Teilchen, und das positive Vorzeichen für einfach positiv geladene Teilchen.

Der Generationsterm bestimmt sich aus der Absorption der Farbstoffmoleküle. Dabei wird davon ausgegangen, daß jedes angeregte Farbstoffmolekül ein Elektron ins Leitungsband des TiO<sub>2</sub> injiziert. Die Abnahme der eingestrahlenen Lichtintensität  $\Phi$  durch Absorption wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$(3.4) \quad \Phi(x,\lambda) = \Phi_0(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda) x] \quad \begin{array}{l} \alpha: \text{Absorptionskoeffizient:} \\ x: \text{Wegstrecke} \\ \lambda: \text{Wellenlänge} \end{array}$$

Sinnvoller Weise wird hier die Bestrahlungsstärke  $\Phi$  nicht in der üblichen Einheit  $\frac{W}{nm \text{ cm}^2}$

angegeben, sondern als Photonenflußdichte mit der Einheit  $(\text{cm}^3\text{s})^{-1}$ . Dies trägt der Tatsache Rechnung, daß pro absorbiertem Photon nur ein Elektron injiziert werden kann.

Bei zeitunabhängiger Bestrahlung  $\frac{\partial}{\partial t} \Phi(\lambda, t) = 0$  wird auch die Generation der Elektronen durch Photonenabsorption zeitunabhängig. Zur Bestimmung der Generation wird über den gesamten optisch aktiven Bereich des Farbstoffs (etwa 300nm bis 800nm) integriert. Damit ergibt sich als Generationsterm zu:

$$(3.5) \quad G_e(x, t) = G_e(x) = \int_{300nm}^{800nm} \alpha(\lambda) \Phi(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda$$

Als Verlustmechanismus wird nur die Rekombination der Leitungsbandelektronen mit Triiodid betrachtet. Diese ist von der Triiodidkonzentration und damit von der Zeit abhängig. Für den Verlustmechanismus kommen nach den Betrachtungen in Kapitel 1 ein lineares oder ein quadratisches Verhalten in Abhängigkeit der Elektronendichte in Frage:

$$(3.6) \quad Rk_e(x, t) = k_{b,lin} (n_e(x, t) - \bar{n}_e) n_{I_3}(x, t)$$

$$(3.7) \quad Rk_e(x, t) = k_{b,quad} (n_e^2(x, t) - \bar{n}_e^2) n_{I_3}(x, t)$$

Um eine obere Abschätzung der maximalen Elektronendichte zu erhalten wird im folgenden nur der lineare Rekombinationsansatz betrachtet.

Da die Schichtdicke  $a$  der hier vorliegenden TiO<sub>2</sub> Elektroden nur etwa 200 nm beträgt (siehe Kapitel 4), wird vereinfachend die Ortsauflösung der Elektronen und Ionen im Bereich I vernachlässigt. Dann muß nur der über die Begrenzung fließende Strom berücksichtigt werden.

Elektronen können aus dem Solarzellenbereich I nur über den frontseitigen TCO-Kontakt, an der Stelle  $x = 0$ ) abfließen. Damit erhält man für den Stromanteil der Kontinuitätsgleichung (3.3) :

$$(3.8) \quad \frac{\partial n_e(t)}{\partial t} = \frac{1}{e_0} \frac{j_e(0,t)}{d_I} \quad d_I: \text{Dicke des Solarzellenbereichs I}$$

Elektronen, welche im Bereich I erzeugt werden und zur Frontelektrode gelangen können bei kurzgeschlossener PECEC über den äußeren Stromkreis den elektrochromen Bereich III erreichen. Dort fungieren sie als Farbzentren und werden zur Erhaltung der Ladungsneutralität durch interkalierte  $\text{Li}^+$ -Ionen kompensiert. Diese Randbedingung koppelt den Solarzellenbereich I und elektrochromen Bereich III:

$$(3.9) \quad j_e(x = 0, t) = j_{\text{Li}}(x = x_{\text{WO}}, t)$$

Eine weitere Konsequenz aus der Vernachlässigung der Ortsauflösung innerhalb des Solarzellenbereichs I ist, daß der Generationsterm der Kontinuitätsgleichung (3.3) durch eine räumlich konstante Generationsdichte beschrieben werden kann. Dazu wird der ortsabhängige Generationsterm (3.5) über die gesamte Schichtdicke des Bereichs I integriert und man erhält:

$$(3.10) \quad G_e(x) \rightarrow G_e = \frac{\int_0^a G_e(x) dx}{d_I}$$

Zur Berechnung der internen Spannung  $U_{\text{int}}$  wird der Leerlauf betrachtet, bei dem der Stromkreis geöffnet ist, also  $j_e(x = 0, t) = 0$  gilt.

Mit den gemachten Annahmen unter Vernachlässigung der Ortsauflösung vereinfacht sich die Kontinuitätsgleichung (3.3) zu:

$$(3.11) \quad \frac{\partial n_e(t)}{\partial t} = G_e - k_b (n_e(t) - \bar{n}_e) n_{\text{I}_3^-}(t)$$

Die zeitliche Entwicklung der Elektronendichte wird begrenzt durch das Ansteigen der Triiodididichte und dem damit verbundenen Ansteigen der Rekombination. Die Triiodididichte läßt sich analog der Elektronendichte mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung beschreiben.

$$(3.12) \quad \frac{\partial n_{\text{I}_3^-}(x,t)}{\partial t} - D_e \frac{\partial^2 n_{\text{I}_3^-}(x,t)}{\partial x^2} = G_{\text{I}_3^-} - Rk_{\text{I}_3^-}$$

Als Anfangsbedingung gilt, da der bei den PECECs verwendete Elektrolyt zu Beginn nur Iodid enthält:  $n_{\text{I}_3^-}(t = 0) = 0$ .

Die Generation zweier Elektronen ist gekoppelt mit der Vernichtung von drei Iodid und der Erzeugung eines Triiodids gemäß der Bruttoreaktion  $\text{I}_3^- + 2 e^- \rightleftharpoons 3 \text{I}^-$

Die Generations- und Rekombinationsraten der beteiligten Ladungsträger lassen sich danach in folgender Form ausdrücken:

für  $I_3^-$  :      (3.13)  $G_{I_3^-} = \frac{1}{2} G_e$       (3.14)  $Rk_{I_3^-} = \frac{1}{2} Rk_e$

für  $\Gamma$  :      (3.15)  $G_{\Gamma^-} = \frac{3}{2} Rk_e$       (3.16)  $Rk_{\Gamma^-} = \frac{3}{2} G_e$  ,

(3.13) und (3.14) eingesetzt in (3.12) ergibt als Kontinuitätsgleichung der Triiodid-Ionen:

$$(3.17) \quad \frac{\partial n_{I_3}(x,t)}{\partial t} - D_e \frac{\partial^2 n_{I_3}(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{2} G_e(x) - \frac{1}{2} Rk_e(x,t)$$

die sich bei Vernachlässigung der Ortsauflösung in der  $TiO_2$  Elektrode vereinfacht zu:

$$(3.18) \quad \frac{\partial n_{I_3}(t)}{\partial t} = \frac{1}{2} G_e - \frac{1}{2} k_b (n_e(t) - \bar{n}_e) n_{I_3}(t)$$

$$[\text{mit (3.11)}] = \frac{1}{2} \frac{\partial n_e(t)}{\partial t}$$

(3.18) nach der Zeit integriert, mit der Anfangsbedingung  $n_{I_3}(t=0) = 0$  ergibt :

$$(3.19) \quad n_{I_3}(t) = \frac{1}{2} (n_e(t) - \bar{n}_e)$$

(3.19) eingesetzt in (3.11) ergibt für die Elektronendichte folgende Riccatische DGL:

$$(3.20) \quad \frac{\partial n_e(t)}{\partial t} + \frac{1}{2} k_b n_e^2(t) - n_e(t) k_b \bar{n}_e = G_e - \frac{1}{2} k_b (\bar{n}_e)^2$$

Diese Gleichung kann analytisch gelöst werden (Anhang A). Mit

$$A := \frac{1}{2} k_b \quad , \quad B := -k_b \bar{n}_e \quad , \quad C := G_e - \frac{1}{2} k_b (\bar{n}_e)^2 \quad , \quad D := A + 2Bn_1$$

$$n_1 = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4AC}}{2A}$$

ergibt sich als allgemeine Lösung:

$$(3.21) \quad n_e(t) = n_1 - D \frac{1}{C_1 e^{-Dt} + B}$$

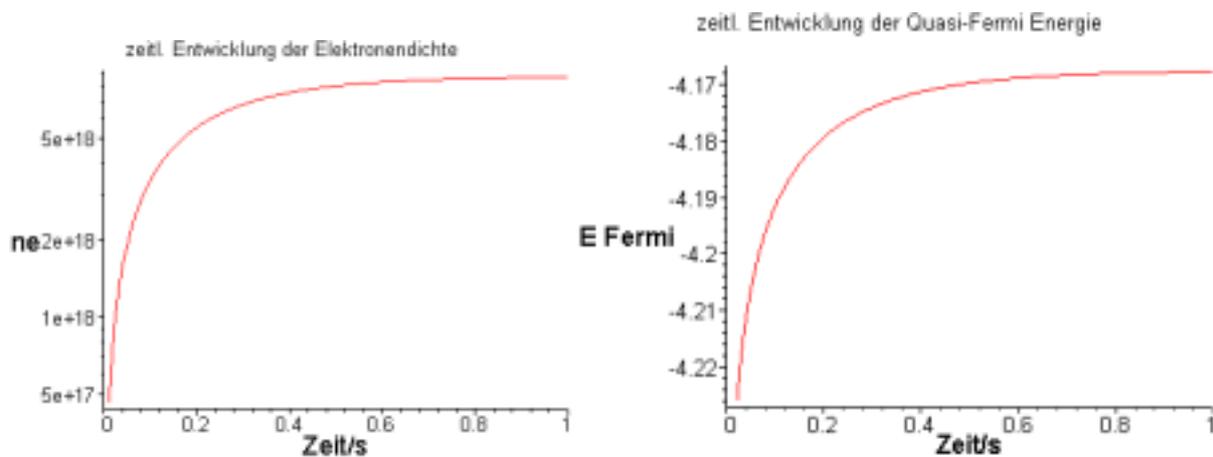
Die Integrationskonstante  $C_1$  lässt sich aus der Anfangsbedingung  $n_e(0) = \bar{n}_e$  bestimmen:

$$C_1 = -\sqrt{2} \frac{k_b \left( -\frac{1}{4}k_b + k_b(\bar{n}_e)^2 + \sqrt{\frac{1}{2}\bar{n}_e\sqrt{k_b G_e}} \right)}{\sqrt{k_b G_e}}$$

### 3.2.2.2 Berechnung der Leerlaufspannung:

Mit Gleichung (3.21) lässt sich nun die Leerlauf-Elektronenkonzentration im  $\text{TiO}_2$  berechnen und daraus folgend mit Gleichung (3.2)  $E_F^n = E_C + kT \ln \frac{n_e}{N_C}$  die Lage der Quasi-Fermi Energie.

Mit  $k_b = 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ ,  $\bar{n}_e \approx 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_C(\text{TiO}_2) = -4,4\text{eV}$  und  $G_e = 0.81 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3\text{s}$  ergibt sich folgender Verlauf von Elektronenkonzentration und Quasi-Fermi Energie im Bereich I:



**Abbildung 3.4** Zeitliche Entwicklung der Elektronenkonzentration  $n_e$  und der Quasi-Fermi Energie in der  $\text{TiO}_2$  Elektrode nach den idealisierten Modellvorstellungen

Die so erhaltenen Werte für die Elektronendichte in der  $\text{TiO}_2$  Elektrode stellen eine obere Abschätzung dar. Speziell ist weder der genaue Reaktionsmechanismus der Dunkelstromreaktion geklärt (siehe Kapitel 2), noch deren genaue Geschwindigkeit.

Aus der Lage der Quasi-Fermi Energie kann die maximal erreichbare innere Spannung der PECECs berechnet werden. Sie ergibt sich aus der Differenz von dem als konstant angesehenen Redoxpotential des Elektrolyten ( $E_{\text{redox}}$ ) und Quasi-Fermi Energie des  $\text{TiO}_2$  ( $E_F^n$ ).

$$(3.22) \quad U_{int} = \frac{1}{e_0} [E_F^n - E_{redox}]$$

Die Werte für das Redoxpotential des Elektrolyten mit Acetonitril als Lösungsmittel wird von Kay [Kay94] ein Wert zwischen  $-4,9\text{eV}$  und  $-5,1\text{eV}$  angegeben. Da die interne Spannung, wie später gezeigt werden wird, die Färbedynamik der PECECs nicht hauptsächlich bestimmt, soll hier auf eine eingehendere Betrachtung des Redoxpotentials des Elektrolyten verzichtet werden. Mit einem Wert des Redoxniveaus von  $-5,0\text{eV}$  ergibt sich folgender Verlauf der inneren Spannung:

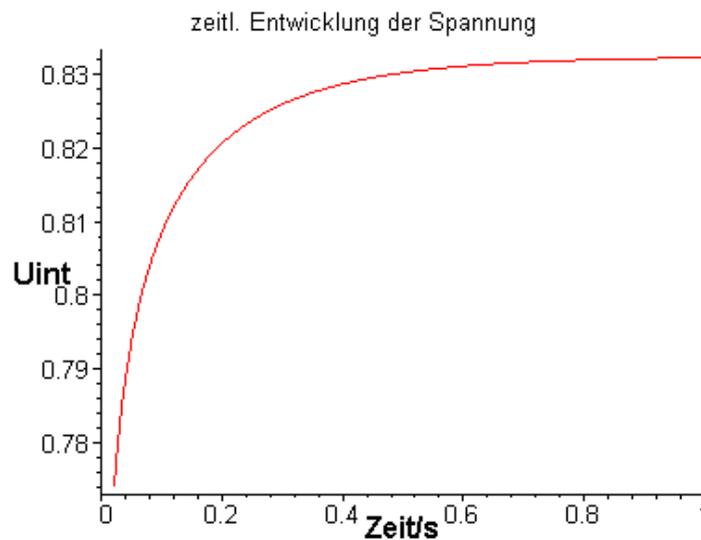
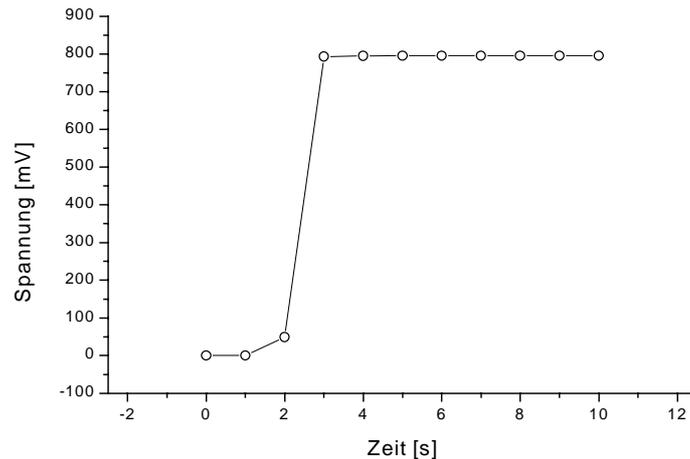


Abbildung 3.5 Zeitliche Entwicklung der internen Spannung mit dem vorgestellten Modell

Diese Ergebnisse müssen nun mit tatsächlich gemessenen Leerlaufspannungs-Verläufen verglichen werden. Abbildung 3.6 zeigt den Verlauf der Leerlaufspannung einer Farbstoff sensibilisierten Solarzelle mit einer 200nm dicken, gedampften  $\text{TiO}_2$  Elektrode beim Einschalten der Beleuchtung.



**Abbildung 3.6** gemessene Leerlaufspannungen einer FSZ mit gedampfter, 200nm dicken TiO<sub>2</sub> Elektrode. Die Zeitauflösung von einer Sekunde entspricht dem Standardwert des Meßaufbaus, der auf die Messung langer Vorgänge (bis zu mehreren Tagen) ausgelegt war – siehe auch Kapitel 5

Man erkennt den sprunghaften Anstieg der Leerlaufspannung beim Einschalten des Lichts. Der berechnete Wert von ungefähr 830mV wird mit einem Wert von 795mV bei der vermessenen Zelle nicht ganz erreicht. Detailliertere Untersuchungen hierzu erfolgen in Kapitel 5.

Die zeitliche Auflösung der Messung beträgt eine Sekunde, was sich im Hinblick auf die später vorgestellten Ein- und Entfärbezeiten der PECECs von mehreren Minuten als ausreichend erweist. Wegen der großen zeitlichen Differenz zwischen dem Erreichen der Leerlaufspannung des Solarzellenbereichs der PECEC und der Dynamik von Ein- und Entfärbeprozess, wird im folgenden die zeitliche Entwicklung der internen Spannung vernachlässigt.

Im Bild der PECEC als Kombination von Energieversorgungseinheit (TiO<sub>2</sub> Elektrode) und elektrochromen Bereich (WO<sub>3</sub> Elektrode) läßt sich festhalten, daß die „eingebaute“ Leerlaufspannung  $U_{\text{int}}$  der Energieversorgungseinheit von etwa 800mV sofort nach Einschalten zur Verfügung steht.

### 3.3 Bereich II Elektrolyt

Die im vorangegangenen Abschnitt gemachten Überlegungen gehen von ausreichend vorhandenem Iodid für die Reduktion des Farbstoffs aus. Nicht berücksichtigt ist dabei eine mögliche Diffusionsbegrenzung der Farbstoffreduktion, also die Zeit, die Iodidionen benötigen, um aus dem Elektrolyten zur TiO<sub>2</sub> Elektrode zu diffundieren.

Im Elektrolyten herrscht durch die große Zahl vorhandener Ladungsträger (Iodid und Triiodid als Anionen, Lithium als Kation) annähernd lokale Ladungsneutralität. Die an den, in der

PECEC stattfindenden Prozessen beteiligten Ladungsträger bewegen sich daher rein durch Diffusion.

Im stationären Zellzustand (PECEC mit offenen Klemmen) stellt sich eine konstante Ladungsträgerkonzentration über den gesamten Zellbereich ein. Ein- und Entfärbeprozesse sind mit Generation und Rekombination der beteiligten Ladungsträger an den jeweiligen Elektroden verbunden:

- Beim Einfärben ist die Triiodidkonzentration zur Zeit  $t = 0$  an allen Orten gleich Null,  $n_{I_3^-}(0, x) = 0$ . An der  $TiO_2$  Elektrode wird Iodid zur Reduktion des Farbstoffs verbraucht, entsprechend wird Triiodid erzeugt. Für die Kontinuitätsgleichung der Iodidionen entspricht dies einem Teilchenstrom kleiner Null an der Grenzfläche zum Solarzellenbereich I,  $j_{I^-}(t, x_{TiO}) < 0$ , umgekehrt verhält es sich für die Triiodidionen,  $j_{I_3^-}(t, x_{TiO}) > 0$ . Gleichzeitig interkalieren beim Einfärben Lithiumionen zur Aufrechterhaltung der Ladungsneutralität in die  $WO_3$  Elektrode, was einem Teilchenstrom  $j_{WO_3}(t, x_{WO}) > 0$  entspricht.
- Beim Entfärben drehen sich diese Prozesse um, so daß sich für die entsprechenden Teilchenstromdichten  $j_{I^-}(t, x_{TiO}) > 0$ ,  $j_{I_3^-}(t, x_{TiO}) < 0$  und  $j_{WO_3}(t, x_{WO}) > 0$  ergibt.

Abbildung 3.7 zeigt den qualitativen Verlauf der Konzentrationsprofile im Elektrolyten beim Ein- und Entfärbvorgang, sowie die Richtung der Teilchenströme über die jeweiligen Grenzflächen. Die gestrichelten Linien geben qualitativ die jeweiligen Ausgangskonzentrationen vor Prozeßbeginn im stationären Zustand an:

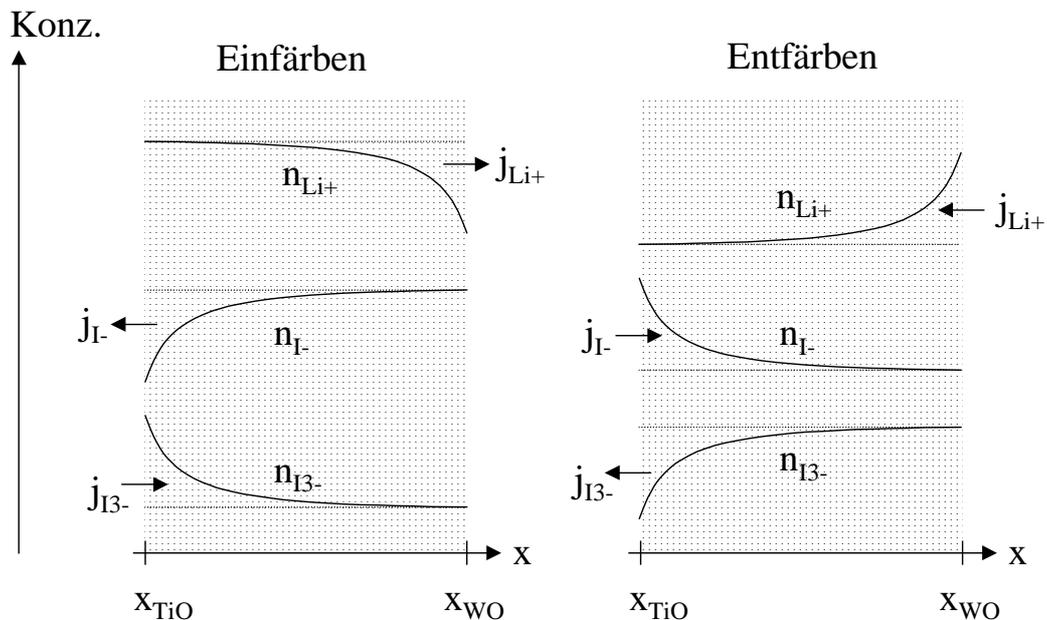


Abbildung 3.7 Qualitativer Verlauf der Konzentrationsprofile und Teilchenströme beim Ein- und Entfärbeprozess

Die Funktion des Elektrolyten beschränkt sich auf die Bereitstellung der jeweiligen Ionen beim Ein- bzw. Entfärbeprozess. Die Konzentration muß so gewählt sein, daß die Diffusion der Ionen im Lösungsmittel nicht zeitlich limitierend wirkt.

Um einen Einfluß des Elektrolyten auf die Ein- bzw. Entfärbedynamik ausschließen zu können, wird für beide Prozesse die maximale, vom Elektrolyten zu tragende Stromdichte abgeschätzt und mit gemessenen Werten verglichen.

Die Diffusionskonstante der Ionen hängt vom Lösungsmittel ab. Messungen von Papageorgiou [Papa96] ergaben für Triiodid in Acetonitril einen Wert von  $D_{I_3^-} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Eigene Messungen in unserer Gruppe ergaben einen Wert von  $D_{I_3^-} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [Hauch98]. Für Propylencarbonat als Lösungsmittel und Tetrabutylammonium (TBA) als Kation wurde ebenfalls von Hauch ein Wert von  $D_{I_3^-} = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  bestimmt. Da die Diffusionskonstante von Triiodid mit zunehmender Größe des Kations abnimmt, kann der Wert von  $D_{I_3^-} = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  als untere Abschätzung der Diffusionskonstante benutzt werden.

Die maximale, durch Diffusion getragene Stromdichte nennt man Diffusionsgrenzstromdichte  $j_{\text{lim}}$ . Beim Fließen der Diffusionsgrenzstromdichte wird jedes, an einer Elektrode ankommende Ionen sofort verbraucht, die Konzentration des Ions an dieser Elektrode ist gleich Null. Nach Schmickler [Schmick96] ergibt sich die Diffusionsgrenzstromdichte, zu:

$$(3.23) \quad j_{\text{lim}} = \frac{2 z e_0 D c N_A}{l}$$

z: Anzahl der übertragenen Elektronen  
l: Dicke der Elektrolytschicht  
c: Konzentration       $N_A$ : Avogadro Konstante

Die Dicke der Elektrolytschicht richtet sich nach der Dicke des verwendeten Versiegelungsmaterials. Die dicksten Versiegelungsfolien wiesen Dicken von etwa 50µm auf.

Beim Einfärbeprozess könnten die Iodid- bzw. Lithiumkonzentration limitierend wirken. Bei Standardkonzentrationen von 0,1Mol/l ergibt sich nach (3.23) als untere Abschätzung des Diffusionsgrenzstroms ein Wert von  $j_{\text{lim}} \approx 15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Gemessen wurden maximale Einfärbeströme von kleiner 1mA/cm<sup>2</sup> (Kapitel 4). Die Einfärbedynamik wird also nicht vom Elektrolyten begrenzt.

Beim Entfärbeprozess kann Triiodid limitierend wirken. Entgegen der oben vorgestellten Modellannahme, daß sich im Elektrolyten nach dem Befüllen kein Triiodid befindet (keine Zugabe von I<sub>2</sub>), finden in der Realität chemische Nebenreaktionen mit Sauerstoff statt, so daß von einer Triiodidkonzentration von 0,001Mol/l ausgegangen werden kann [Baum01]. Alleine die damit erreichbare Diffusionsgrenzstromdichte von  $j_{\text{lim}} \approx 0,15 \text{ mA}/\text{cm}^2$  ist um mehr als eine Größenordnung größer als die maximal gemessenen Entfärbeströme, die kleiner 0,01mA/cm<sup>2</sup> waren (Kapitel 4). Tatsächlich liegt die Triiodidkonzentration durch den während der Einfärbung stattfindenden Generationsprozess noch höher als die hier angenommenen 0,001Mol/l, so daß man schließen kann, daß der auch der Entfärbeprozess nicht vom Elektrolyten begrenzt wird.

Damit bestätigt sich die Annahme einer vernachlässigbaren Diffusion im Elektrolyten. Die Elektrolyteigenschaften sind für das dynamische Verhalten der PECECs irrelevant, der Elektrolyt kann im elektrischen Ersatzschaltbild als Serienwiderstand beschrieben werden.

### 3.4 Bereich III : Elektrochromes System

Die für die PECEC wichtigsten Parameter sind die Ein- bzw. Entfärbezeiten, sowie der Transmissionshub, der die Transmissionsdifferenz von ein- und entfärbtem Zustand bei einer Wellenlänge beschreibt.

Nach den Betrachtungen aus Kapitel 1 finden die geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse im elektrochromen Bereich III statt. Als Parameter wirkt die angelegte Ein- bzw. Entfärbespannung. Nach den obigen Berechnungen ist die Einfärbespannung nach oben durch die interne Spannung  $U_{\text{int}}$  von etwa 830mV begrenzt. Da die maximale Einfärbespannungen gleichzeitig auch eine obere Grenze der Entfärbespannung darstellt, kann dieser Parameter als obere Abschätzung in die Modellierung der Ein- und Entfärbdynamik eingehen.

Die Dynamik von Ein- und Entfärbung der PECEC werden im Folgenden durch die jeweils fließenden Stromdichten  $j_{\text{einf}}(t)$  und  $j_{\text{entf}}(t)$  charakterisiert. Dies trägt der Tatsache Rechnung, daß jedes in die  $\text{WO}_3$  Schicht injizierte Elektron ein Farbzentrum bildet, somit der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  proportional der Elektronenkonzentration in der  $\text{WO}_3$  Schicht ist.

#### 3.4.1 Einfärbereaktion:

Die Modellierung der Einfärbereaktion folgt den Betrachtung aus Kapitel 2 und dem dort vorgestellten Modell von Faughnan und Crandall. Danach ist der Einfärbestrom  $j_{\text{einf}}(t)$  proportional zu  $t^{-1/2}$ . Dieses Verhalten spiegelt die Durchtrittshemmung des Einfärbestroms wieder. Bei kleinen Zeiten, d.h. hohen Einfärbespannungen ist der Durchtrittswiderstand, der sich differentiell aus der Steigung der Strom-Spannungskurve bestimmt klein. Der Einfärbestrom wird dann durch den ohmschen Widerstand  $R_s$  der PECEC begrenzt, der sich als Serienschaltung der ohmschen Widerstände der Einzelkomponenten ergibt. Der Serienwiderstand wird von den Materialparametern der Einzelkomponenten der PECEC bestimmt. Zu den bekannten Serienwiderständen der TCO Elektroden von jeweils etwa  $10 \Omega / Y$  kommt hier vor allem der Serienwiderstand der  $\text{TiO}_2$  Elektrode. Diese wird, wie oben ausgeführt, bei den hier untersuchten PECECs, im Unterschied zu konventionellen Farbstoffsolarzellen, nicht gesintert, was zu signifikanten Unterschieden im elektrischen Verhalten führen kann. Detaillierte Untersuchungen der Ladungstransportprozesse in nicht gesinterten  $\text{TiO}_2$  Elektroden würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen. In Kapitel 4 wird durch die Auswertung von Impedanzspektren eine Abschätzung der makroskopischen

Eigenschaften sowohl von kompletten PECECs, als auch der Einzelkomponenten vorgenommen. Dabei ergaben sich für die beleuchtete PECEC Serienwiderstände, die in der Größenordnung von etwa 100  $\Omega$  bis 1000  $\Omega$  lagen.

Da die Herstellung der PECEC sehr viele manuelle Schritte beinhaltet und diese nur recht ungenau reproduzierbar sind, wird als Fitparameter die charakteristische Größe  $\tau$  für den Verlauf des Einfärbestrom eingeführt.

Der Einfärbstrom läßt sich demnach schreiben als:

$$(3.24) \quad j_{\text{einf}}(t) = j_{\text{einf}}(0) \sqrt{\frac{\tau}{t}}$$

Der zum Zeitpunkt  $t = 0\text{s}$  fließende Strom  $j_{\text{einf}}(0)$  wird getrieben von der Einfärbespannung  $U_{\text{einf}}(0)$ , die sich aus der Differenz der elektrochemischen Potentiale von Elektronen im  $\text{TiO}_2$  und im  $\text{WO}_3$  ergibt und ist begrenzt durch den Serienwiderstand  $R_S$ .

Messungen der Einfärbespannung  $U_{\text{einf}}(t)$  in Kapitel 5 zeigen, daß  $U_{\text{einf}}(0)$  nicht wie erwartet gleich der internen Spannung  $U_{\text{int}} \approx 800 \text{ mV}$  ist, sondern bei maximal 600 mV liegt. Die Ursache hiervon sind, wie ebenfalls in Kapitel 5 gezeigt werden wird, irreversible chemische Reaktionen, die zu einer Erhöhung der Elektronenkonzentration in der  $\text{WO}_3$  Elektrode führen. Dadurch steigt das elektrochemische Potential der Elektronen in der  $\text{WO}_3$  Elektrode, entsprechend sinkt die Spannung um einen, durch die chemische Reaktion bestimmten Betrag  $U_{\text{chem}}$  :

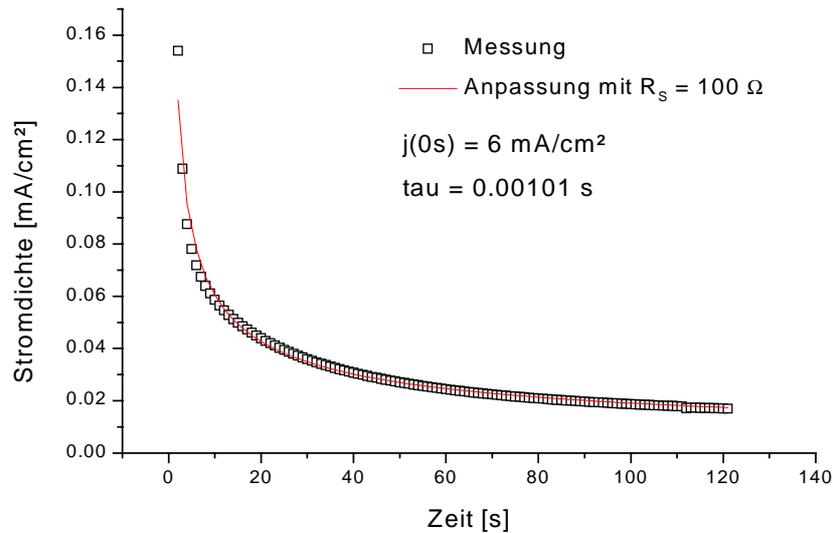
$$(3.25) \quad U_{\text{einf}}(0) = U_{\text{int}} - U_{\text{chem}}$$

Somit erhält man für den Einfärbestrom:

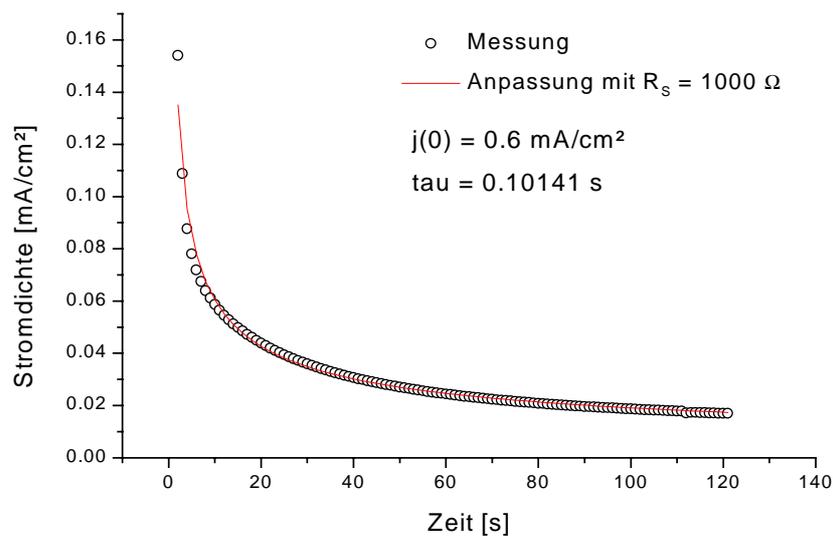
$$(3.26) \quad j_{\text{einf}}(t) = \frac{U_{\text{einf}}(0)}{R_S A} \sqrt{\frac{\tau}{t}} \quad \text{A: Zellfläche [cm}^2\text{]}$$

Um Werte für  $\tau$  zu erhalten wurden die Ströme einer PECEC während des Einfärbeprozesses gemessen und mit Gleichung (3.26) angepaßt.

Abbildung 3.8 und Abbildung 3.9 zeigt die Messung an einer 16cm<sup>2</sup> großen PECEC mit gedampfter, 200 nm dicker  $\text{TiO}_2$  Elektrode, 1 $\mu\text{m}$  dicker  $\text{WO}_3$  Elektrode und einem 0,1m LiI Elektrolyten mit Propylencarbonat als Lösungsmittel und die Anpassung der Messung mit Gleichung (2.26). Dabei wurde  $U_{\text{einf}}(0)$  gleich 600 mV verwendet, als Serienwiderstand wurde in Abbildung 3.8 100  $\Omega$  verwendet, in Abbildung 3.9 1000 $\Omega$ .



**Abbildung 3.8** Gemessener Einfärbestrom einer PECEC und mit (II.26) angepasster Stromfluß. Parameter der PECEC:  $A=16 \text{ cm}^2$ ,  $200\text{nm TiO}_2$ ,  $1\mu\text{m WO}_3$ ,  $0,1\text{m LiI}$  Elektrolyt in Propylencarbonat, Serienwiderstand =  $100 \Omega$ ,  $U_{\text{einf}}(0)=600\text{mV}$  Aus der Anpassung ergibt sich  $\tau = 0,001\text{s}$



**Abbildung 3.9** Gemessener Einfärbestrom einer PECEC und mit (II.26) angepasster Stromfluß. Parameter der PECEC:  $A=16 \text{ cm}^2$ ,  $200\text{nm TiO}_2$ ,  $1\mu\text{m WO}_3$ ,  $0,1\text{m LiI}$  Elektrolyt in Propylencarbonat, Serienwiderstand =  $1000 \Omega$ ,  $U_{\text{einf}}(0)=600\text{mV}$  Aus der Anpassung ergibt sich  $\tau = 0.1\text{s}$

Die Anpassungen zeigen, daß der Stromverlauf während der Einfärbung sehr gut dem erwarteten  $t^{-1/2}$  Verlauf nach Gleichung (3.26) entspricht. Eine Anpassung mit  $j_{\text{einf}}(0)$  als freiem Parametern erweist sich als wenig aussagekräftig, stattdessen muß die gemessene Anfangsstromdichten  $j_{\text{einf}}(0)$  verwendet werden. Damit erhält man aus der Anpassung ein Maß für den Serienwiderstand der PECEC. Der angenommene Serienwiderstand von  $100 \Omega$ , der in die Anpassung in Abbildung 3.8 eingeht, erweist sich als zu niedrig, was sich durch die

zu hohe Anfangsstromdichte  $j_{\text{einf}}(0) = 6 \text{ mA/cm}^2$  und die zu geringe charakteristische Zeit von  $\tau = 0,001 \text{ s}$  zeigt.

Durch Vergleich der, mit den beiden unabhängigen Verfahren

- Auswertung von Impedanzmessungen (Kapitel 6)
- Anpassung des Einfärbestroms mit Gleichung (3.26)

erhaltenen Serienwiderstände  $R_S$ , ist eine Angabe desselben unabhängig von einzelnen Fitparametern möglich.

### 3.4.1.1 Einfluß von Einzelparametern auf das Einfärbeverhalten

Experimentell läßt sich der Verlauf der Einfärbestromdichte nach Gleichung (3.26),  $j_{\text{einf}}(t) \sim U_{\text{einf}}(0)/R_S t^{-0,5}$  durch Änderung von Entfärbespannung  $U_{\text{entf}}(0)$  und Serienwiderstand  $R_S$  beeinflussen.

Aus dem Verlauf der Einfärbestromdichte erhält man durch Integration den Verlauf der, in die  $\text{WO}_3$  Elektrode eingebrachten Ladungsdichte  $q(t)$ :

$$(3.27) \quad q(t) = \int_0^t dt j_{\text{einf}}(t) = 2 \frac{U_{\text{einf}}(0)}{R_S A} \sqrt{\tau t}$$

Da jedes Elektron im  $\text{WO}_3$  ein Farbzentrum erzeugt, ist der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  proportional zur Ladungsdichte  $q$  und es gilt:

$$(3.28) \quad \alpha = P_\alpha q \quad P_\alpha: \text{Proportionalitätsfaktor}$$

Die Lichtintensität  $I$  nach Durchdringung der  $\text{WO}_3$  Elektrode mit der Dicke  $d_{\text{WO}_3}$  ergibt sich aus dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$(3.29) \quad I = I_0 \exp(-\alpha d_{\text{WO}_3}) \quad I_0: \text{eingestrahelte Intensität, } d_{\text{WO}_3} \text{ Dicke } \text{WO}_3$$

Für den Verlauf der Transmission während der Einfärbung mit  $T = I/I_0$  ergibt sich durch Einsetzen von Gleichungen (3.27) und (3.28) in Gleichung (3.29):

$$(3.30) \quad T(t) = \exp \left( -2 P_\alpha d_{\text{WO}_3} \frac{U_{\text{einf}}(0)}{R_S A} \sqrt{\tau t} \right)$$

Im Folgenden wird der Einfluß von Serienwiderstand  $R_S$  und Einfärbespannung  $E_{\text{einf}}(0)$  auf das Einfärbeverhalten nach Gleichung (2.30) untersucht.

3.4.1.1.1 Einfluß des Serienwiderstands

Den größten Anteil am Serienwiderstand hat die nicht gesinterte TiO<sub>2</sub> Elektrode, deren Widerstand in Kapitel 6 zu größer als 100 Ω bestimmt wird.

Den Serienwiderstand des Elektrolyten kann man durch Verwendung niedrig viskoser Lösungsmittel wie z.B. Acetonitril senken, allerdings handelt man sich durch deren hohe Flüchtigkeit Stabilitätsprobleme ein. Da der Serienwiderstand des Elektrolyten klein ist,  $R_S(\text{Elektrolyt}) \leq 1 \Omega$  [Plant96] und durch die Verwendung verschieden viskoser Elektrolyte maximal um eine Größenordnung variiert werden kann [Hauch98] wird dieser vernachlässigt.

Der Einfluß der Widerstände der TCO Elektroden von jeweils etwa 10 Ω/Y ist nicht vernachlässigbar, aber klein gegen den Widerstand der TiO<sub>2</sub> Elektrode.

In Abbildung 3.10 ist der Einfluß verschiedener Serienwiderstände auf das Einfärbverhalten der PECECs dargestellt. Als Parameter gehen ein:  $U_{\text{einf}}(0) = 600 \text{ mV}$ ,  $A = 16 \text{ cm}^2$ ,  $d_{\text{WO}_3} = 1 \mu\text{m}$ ,  $P_\alpha = 5000 \text{ cm}^2/\text{mC}$ .

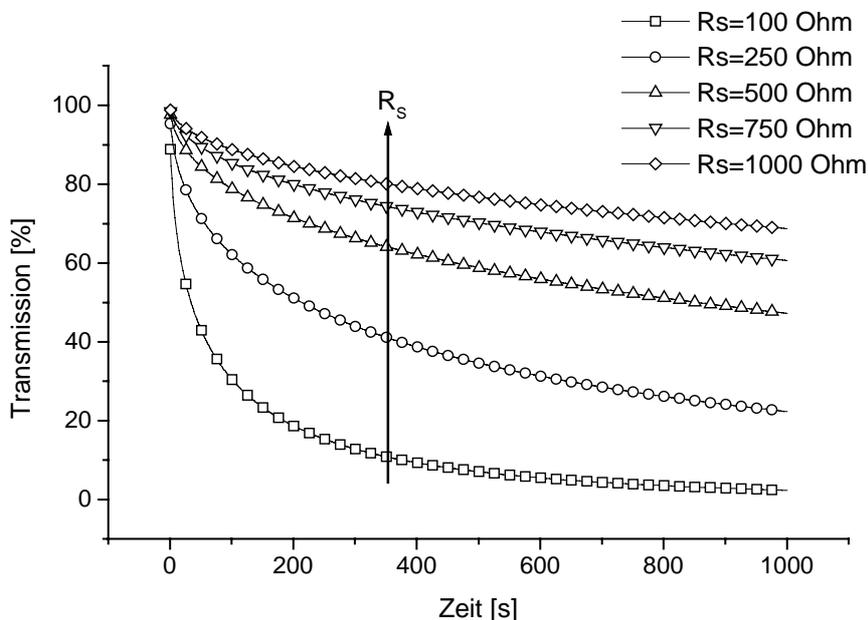


Abbildung 3.10 Berechnete Einfärbekurven einer PECEC in Abhängigkeit des Serienwiderstandes  $R_s$ ,  $1000\Omega \geq R_s \geq 100\Omega$  Parameter der PECEC:  $U_{\text{einf}}(0)=600\text{mV}$ ,  $A=16\text{cm}^2$ ,  $d_{\text{WO}_3}=1\mu\text{m}$ ,  $P_\alpha=5000 \text{ cm}^2/\text{mC}$

3.4.1.1.2 Einfluß der Einfärbespannung

Nach Gleichung (3.25) ist die Einfärbespannung  $U_{\text{einf}}(0) = U_{\text{int}} - U_{\text{chem}}$ . Um einen möglichst hohen Wert für  $U_{\text{einf}}(0)$  zu erhalten, benötigt man eine möglichst große interne Spannung  $U_{\text{int}}$ . Nach den vorangegangenen Betrachtungen läßt sich ein höherer Wert für  $U_{\text{int}}$  erreichen, indem man die Rekombination der Elektronen in der  $\text{TiO}_2$  Elektrode mit dem Elektrolyten verringert. Die Spannung verschieden hergestellter PECECs wird in Kapitel 4 verglichen. Um eine Abschätzung des Einflusses von  $U_{\text{einf}}(0)$  auf das Einfärbeverhalten zu erhalten, wurden Transmissionsverläufe bei verschiedenen Spannung mit Gleichung (3.30) berechnet.

Abbildung 3.11 zeigt den Einfluß verschiedener Einfärbespannungen  $U_{\text{einf}}(0)$  auf das Einfärbeverhalten der PECECs. Als Parameter gehen ein:  $R_S = 100 \Omega$ ,  $A = 16\text{cm}^2$ ,  $d_{\text{WO}_3} = 1 \mu\text{m}$ ,  $P_\alpha = 5000 \text{ cm}^2/\text{mC}$ .

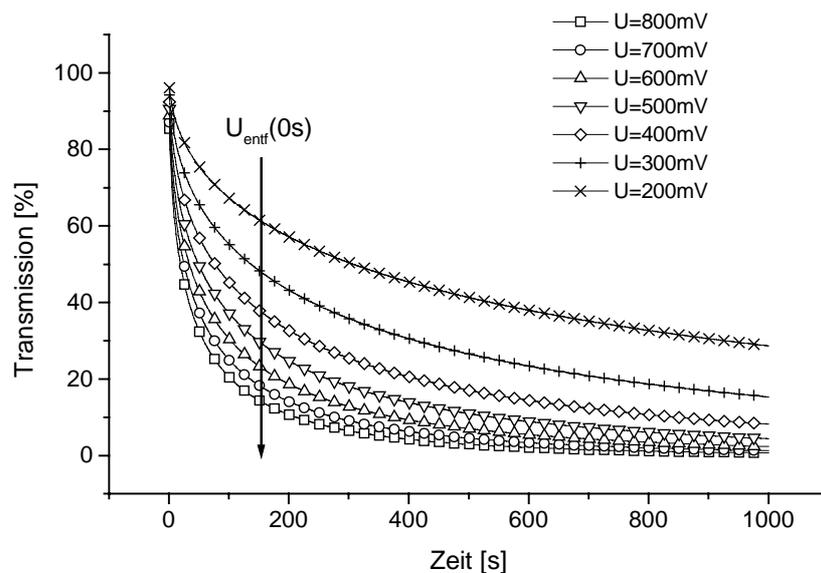


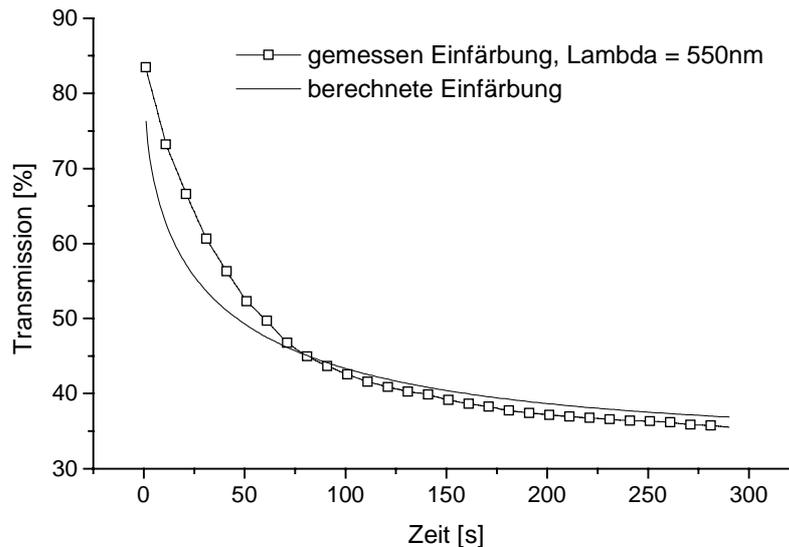
Abbildung 3.11 Berechnete Einfärbekurven einer PECEC in Abhängigkeit des Einfärbespannung  $U_{\text{einf}}(0)$ ,  $800\text{mV} \geq U_{\text{einf}}(0) \geq 200\text{mV}$ . Parameter der PECEC:  $R_S=100\Omega$ ,  $A=16\text{cm}^2$ ,  $d_{\text{WO}_3}=1\mu\text{m}$ ,  $P_\alpha=5000 \text{ cm}^2/\text{mC}$

Es zeigt sich, wie auch schon aus Gleichung (3.30) zu erkennen, daß Einfärbespannung und Serienwiderstand gleich gewichtet den Verlauf der Einfärbung bestimmen. Bei den berechneten Transmissionsverläufen ist zu beachten, daß die Transmission der ungefärbten PECEC gleich 100% gesetzt wird, für große Zeiten gilt  $T(t \rightarrow \infty) = 0$ . Dies steht im Widerspruch zu realen PECECs, deren Transmission im ungefärbten Zustand kleiner 100% und im gefärbten Zustand größer 0% ist. Bei den in dieser Arbeit untersuchten PECECs findet man Transmissionen von maximal etwa 80% in ungefärbtem Zustand bis zu minimal etwa 10% in gefärbtem. Diese Werte beziehen sich jeweils auf eine Wellenlänge.

Als Test für das modellierte Einfärbverhalten wurden während des Einfärbeprozesses mit dem in Kapitel 5 beschriebenen Messaufbau Transmissionsspektren gemessen. Der zeitliche Verlauf der Transmission bei 550nm wurde aus den so gewonnenen Spektren aufgetragen und mit dem nach Gleichung (3.30) berechneten Verlauf angepaßt.

Abbildung 3.12 zeigt die gemessenen Transmissionswerte bei 550 nm und die Anpassung nach Gleichung (3.30). Zellparameter waren:  $A = 16\text{cm}^2$ ,  $200\text{nm TiO}_2$ ,  $1\mu\text{m WO}_3$ ,

$P_\alpha = 5000\text{ cm}^2/\text{mC}$ , für die Anpassung wurde  $U_{\text{einf}}(0) = 600\text{ mV}$  und  $R_S = 100\ \Omega$  verwendet.



**Abbildung 3.12 Berechneter Verlauf der Transmission während der Einfärbung, Zellparameter:  $A = 16\text{cm}^2$ ,  $200\text{nm TiO}_2$ ,  $1\mu\text{m WO}_3$ ,  $P_\alpha = 5000\text{ cm}^2/\text{mC}$ , für die Anpassung wurde  $U_{\text{einf}}(0) = 600\text{ mV}$  und  $R_S = 100\ \Omega$  verwendet.**

Es zeigt sich, daß der Verlauf der Einfärbung recht gut mit Gleichung (3.30) wiedergegeben werden kann.

Die Modellierung der Einfärbung als durchtrittsgehemmter Prozeß gibt die tatsächlichen Verhältnisse in der PECEC während der Einfärbung gut wieder.

Im Folgenden wird nun der Entfärbeprozess der PECEC untersucht.

### 3.4.2 Entfärbereaktion

Nach dem in Kapitel 2 vorgestellten Modell der Entfärbung eines elektrochromen Elements, ist das zeitliche Verhalten der Entfärbung durch die Trennung der positiven (Lithium) und negativen Ladungsträger (Elektronen) im  $\text{WO}_3$  bestimmt.

Für den Verlauf der Entfärbestromdichte  $j_{\text{entf}}(t)$  erhielten Faughnan und Crandall [Faug75]

$$(3.31) \quad j_{\text{entf}}(t) = \frac{1}{4} ( \rho_{\text{Li}}^3 \varepsilon \varepsilon_0 \kappa_{\text{Li}} )^{1/4} U_{\text{entf}}^{1/2} t^{-3/4}$$

mit:  $\rho_{\text{Li}}$ : Lithiumdichte im  $\text{WO}_3 \approx 7,5 \frac{\text{mC}}{\text{cm}^2 \mu\text{m}}$  (Kapitel 4)

$\varepsilon$ : relative Dielektrizitätskonstante des  $\text{WO}_3 \approx 50$  [Faug80]

$\varepsilon_0$ : Vakuum Dielektrizitätskonstante

$\kappa_{\text{Li}}$ : Lithium Beweglichkeit im  $\text{WO}_3 \approx 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  [Faug75]

Als Parameter geht in dieses Modell lediglich die Entfärbespannung  $U_{\text{entf}}$  ein, die das umgekehrte Vorzeichen der Einfärbespannung besitzt.

Entsprechend dem Vorgehen bei der Bestimmung des Transmissionsverlaufs bei der Einfärbung, läßt sich der zeitliche Verlauf der Transmission darstellen durch

$$(3.32) \quad T = \exp(-P_\alpha q d_{\text{WO}_3})$$

wobei  $q$  die noch in der  $\text{WO}_3$  Schicht befindliche Ladung ist. Diese ist gleich der Ladung vor Beginn der Entfärbung  $q_0$ , verringert um die, durch den äußeren Stromkreis geflossene

Ladung  $q_{\text{entf}}(t) = \int_0^t dt j_{\text{entf}}(t).$

$$(3.33) \quad q(t) = q_0 - ( \rho_{\text{Li}}^3 \varepsilon \varepsilon_0 \kappa_{\text{Li}} )^{1/4} U_{\text{entf}}^{1/2} t^{1/4}$$

Damit erhält man für den Verlauf der Transmission:

$$(3.34) \quad T(t) = \exp\{ - P_\alpha d_{\text{WO}_3} q(t) \} = \exp\{ - P_\alpha d_{\text{WO}_3} (q_0 - ( \rho_{\text{Li}}^3 \varepsilon \varepsilon_0 \kappa_{\text{Li}} )^{1/4} U_{\text{entf}}^{1/2} t^{1/4}) \}$$

In Abbildung 3.13 ist der Verlauf der Transmission beim Entfärben nach Gleichung (3.34) bei verschiedenen Entfärbespannungen  $U_{\text{entf}}$  dargestellt. Als Parameter gehen ein: Zellfläche  $A = 16\text{cm}^2$ , Dicke  $\text{WO}_3$   $d_{\text{WO}_3} = 1 \mu\text{m}$ ,  $\rho_{\text{Li}} = 7,55 \text{mC}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ ,  $\varepsilon = 50$ ,  $\kappa_{\text{Li}} = 10^{-7}\text{cm}^2/\text{Vs}$ ,  $P_\alpha = 5000 \text{cm}^2/\text{mC}$ ,  $q_0 = 7,55 \text{mC}/\text{cm}^2$

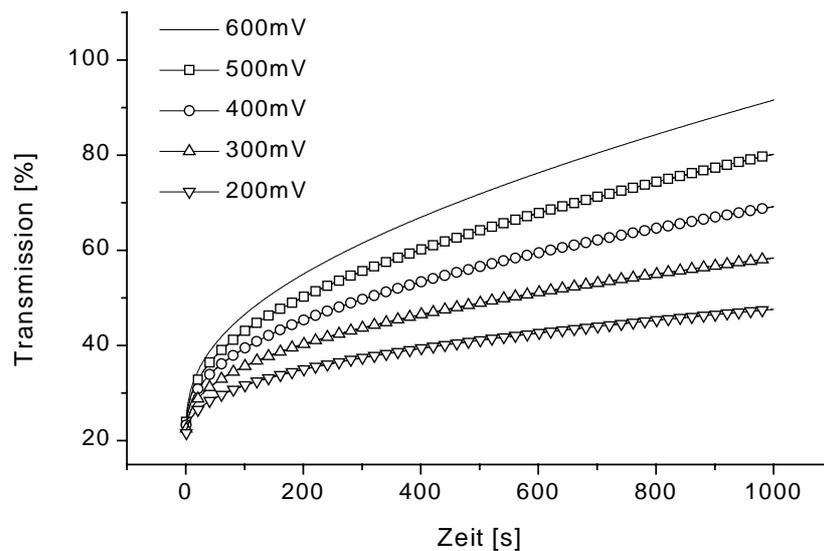


Abbildung 3.13 Nach Gleichung (3.34) berechneter Transmissionsverlauf während der Entfärbung bei verschiedenen Entfärbespannungen  $600\text{mV} \geq U_{\text{entf}} \geq 200\text{mV}$

Zellfläche  $A = 16\text{cm}^2$ , Dicke  $\text{WO}_3$   $d_{\text{WO}_3} = 1\ \mu\text{m}$ ,  $\rho_{\text{Li}} = 7,55\ \text{mC}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ ,  $q_0 = 7,55\ \text{mC}/\text{cm}^2\epsilon = 50$ ,  $\kappa_{\text{Li}} = 10^7\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ ,  $P_{\alpha} = 5000\ \text{cm}^2/\text{mC}$ ,

Man erkennt, daß die Entfärbung nach der oben dargestellten Modellvorstellung selbst bei sehr geringen Entfärbespannungen von 200 mV nach etwa 15 Minuten abgeschlossen sein sollte.

Vergleicht man dieses einfache Modell für elektrochrome Schichten mit gemessenen Entfärbezeiten bei PECECs (Kapitel 5) stellt man fest, daß der Entfärbevorgang einer PECEC mehrere Stunden, statt wie bei elektrochromen Systemen mehrere Minuten benötigt.

Als Erklärung für diese ungefähr 2 Größenordnungen langsamere Entfärbung der PECECs müssen die Unterschiede der beiden Systeme genauer betrachtet werden. Zwischen konventioneller elektrochromer Zelle und PECEC bestehen zwei wesentliche Unterschiede:

- Zum einen ist die Annahme einer konstanten Entladespannung bei den hier vorliegenden PECECs nicht gegeben. Wie oben gezeigt, ist die Ursache der Entladespannung die Differenz der Quasi-Fermi-Niveaus in  $\text{WO}_3$  und  $\text{TiO}_2$ , bzw. während des Entfärbeprozesses die Differenz zwischen Quasi-Fermi Niveau des  $\text{TiO}_2$  und dem Redoxniveau des Elektrolyten. Durch den Entladevorgang sinkt die Elektronenkonzentration, wodurch das Quasi-Fermi-Niveau und damit die Entfärbespannung sinkt.
- Zum anderen ist der Entfärbestrom, bei dem Elektronen aus der  $\text{WO}_3$  Elektrode über den äußeren Stromkreis und die Frontelektrode fließen und mit dem Redoxelektrolyten rekombinieren gehemmt, was ja gerade ein Grund für das Funktionieren der Farbstoffsolarzelle darstellt.

Diese beiden fundamentalen Unterschiede zwischen PECEC und konventioneller elektrochromer Zelle müssen für die langsame Entfärbung der PECECs verantwortlich sein. Im Folgenden werden beide auf ihre mögliche, die Entfärbung hemmende Wirkung untersucht.

#### **3.4.2.1 Verlauf der Entfärbung bei nichtkonstanter Entfärbespannung und gehemmter Rückreaktion**

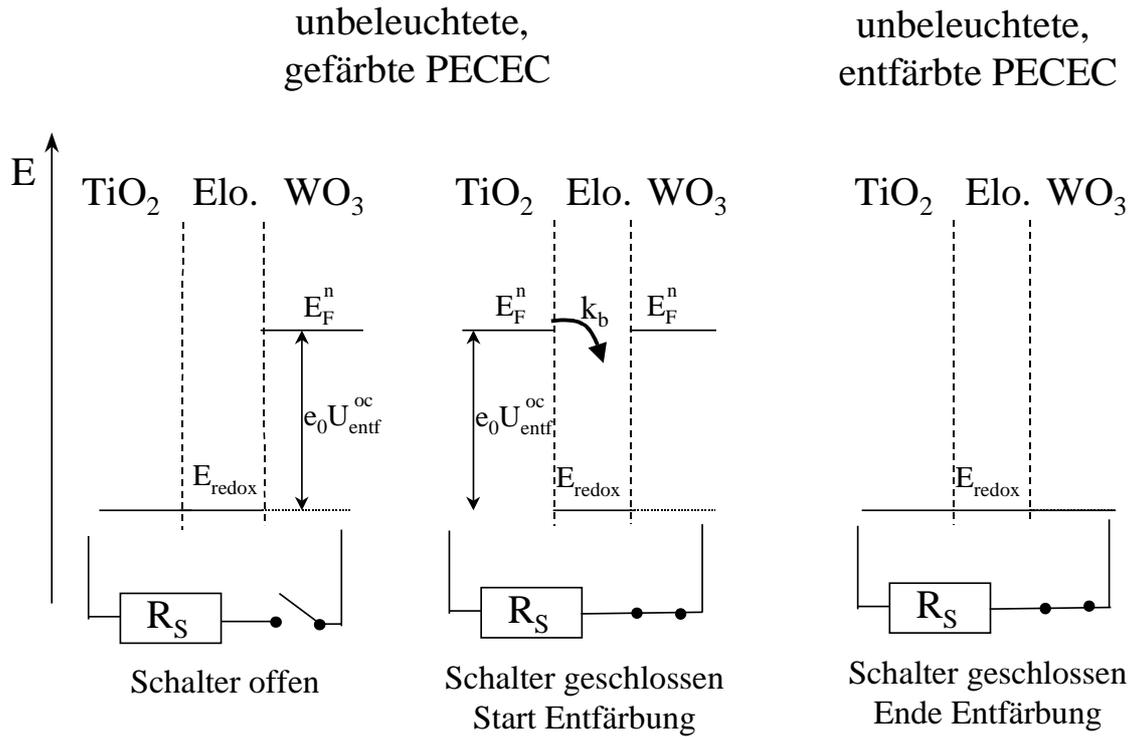
Die Entfärbereaktion der PECEC findet im Dunkeln statt. Die Elektronenkonzentration in der  $\text{TiO}_2$  Elektrode ist dann auf etwa  $\bar{n}_e \approx 10^6 - 10^8 \text{cm}^{-3}$  abgesunken, so daß die elektrochemischen Potentiale der Elektronen in der  $\text{TiO}_2$  Elektrode und im Elektrolyten gleich sind.

Zum Entfärben wird die PECEC kurzgeschlossen. Elektronen fließen von der  $\text{WO}_3$  Elektrode über den äußeren Stromkreis in das  $\text{TiO}_2$ , bis das Quasi-Fermi Niveau in beiden gleich ist. Vom  $\text{TiO}_2$  rekombinieren die Elektronen mit dem Elektrolyten, indem sie das vorhandene Triiodid reduzieren. Mit zunehmender Zeit sinkt die Elektronenkonzentration in der  $\text{WO}_3$  Elektrode. Damit sinkt auch die, die Entfärbung treibende Kraft, welche aus der Differenz der elektrochemischen Potentiale der Elektronen in  $\text{WO}_3$  bzw.  $\text{TiO}_2$  Elektrode und Elektrolyt resultiert.

Setzt man für den Elektronenübergang vom TCO ins  $\text{TiO}_2$  einen ohmschen Kontakt an, so wird die Entfärbestromdichte durch zwei Faktoren begrenzt:

- die Dunkelstromrate  $k_b$ , die die Rekombination von Elektronen aus der  $\text{TiO}_2$  Elektrode in den Elektrolyten beschreibt
- den ohmschen Serienwiderstand  $R_s$  der PECEC

In Abbildung 3.14 ist die Entfärbereaktion nach dem Modell des ohmschen TCO -  $\text{TiO}_2$  Kontakts dargestellt.



**Abbildung 3.14** Lage der Energieniveaus der Elektronen beim Entfärbvorgang. Die Stromdichte der Entfärbung ist durch die Ratenkonstante der Rekombination  $k_b$  und den Serienwiderstand  $R_S$  begrenzt

Zur Berechnung der Entfärbcharakteristik unter Annahme eines ohmschen TCO - TiO<sub>2</sub> Kontaktes betrachtet man die zeitabhängige Elektronenkonzentration  $n_{TiO}(t)$  in der TiO<sub>2</sub> Elektrode.

Die Änderung der Elektronenkonzentration in der TiO<sub>2</sub> Elektrode wird bestimmt durch den Elektronenstrom von der WO<sub>3</sub> Elektrode und die Rekombination mit dem Elektrolyten. Damit erhält man die folgende Kontinuitätsgleichung für die Elektronenkonzentration im TiO<sub>2</sub> :

$$(3.35) \quad \frac{\partial n_{TiO}}{\partial t} = -k_b (n_{TiO} - \bar{n}_{TiO}) n_{I3-} + \frac{1}{e_0 d_{TiO}} j_{entf} \quad , \text{ mit } d_{TiO} = \text{Dicke TiO}_2 = 200\text{nm}$$

Für die Änderung der Elektronenkonzentration in der WO<sub>3</sub> Elektrode ergibt sich:

$$(3.36) \quad \frac{\partial n_{WO3}}{\partial t} = -\frac{1}{e_0 d_{WO3}} j_{entf} \quad , \text{ mit } d_{WO3} = \text{Dicke WO}_3 = 1000\text{nm}$$

In erster Näherung wird davon ausgegangen, daß der ohmsche Widerstand  $R_S$  nicht der für die Entfärbung begrenzende Faktor ist. Dies ist gerechtfertigt, betrachtet man die Entfärbeströme, die im Bereich  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  lagen. Bei Entfärbespannungen, die in Kapitel 5 gemessen wurden und im Bereich von etwa 500 mV lagen und Zellflächen von etwa 16 cm<sup>2</sup> entspräche dies Widerständen von mindestens 25 k $\Omega$ . Impedanzmessungen an gefärbten unbeleuchteten PECECs ergaben Serienwiderstände, die mindestens eine Größenordnung kleiner waren (siehe Kapitel 6).

Bei vernachlässigtem Serienwiderstand  $R_S$  sind die Quasi-Fermi Niveaus in  $WO_3$  und  $TiO_2$  bei kurzgeschlossener PECEC zu allen Zeiten gleich. Da die Gleichgewichtspotentiale beider Elektroden gleich dem Redoxniveau des Elektrolyten sind, ist die jeweilige Differenz  $\Delta E$  zwischen Quasi-Fermi Niveau und Redoxniveau für beider Elektroden gleich und es gilt für alle Zeiten:

$$(3.37) \quad \Delta E_{TiO} = E_F^n(TiO) - E_{redox} = kT \ln \frac{n_{TiO}}{\bar{n}_{TiO}} = \Delta E_{WO3} = E_F^n(WO3) - E_{redox} = \frac{n_{WO3}}{\bar{n}_{WO3}}$$

mit  $n$ : momentane Elektronenkonzentration in der Elektrode  
 $\bar{n}$ : Elektronenkonzentration der Elektrode im Gleichgewicht mit dem Elektrolyten

Aus Gleichung (3.37) folgt:

$$(3.38) \quad \frac{n_{WO3}}{\bar{n}_{WO3}} = \frac{n_{TiO}}{\bar{n}_{TiO}} \quad \forall t$$

Durch Einsetzen von (3.36) und (3.38) in (3.35) erhält man folgende Differentialgleichung für die Elektronenkonzentration in der  $TiO_2$  Elektrode:

$$(3.39) \quad \frac{\partial n_{TiO}}{\partial t} (1+P) + k_b n_{TiO} - Q = 0$$

$$\text{mit } P := \frac{\bar{n}_{WO3} d_{WO3}}{\bar{n}_{TiO} d_{TiO}} \quad Q := \frac{k_b n_{I3-}}{1+P}$$

$$d_{WO3} = 1\mu\text{m}, \quad d_{TiO} = 200\text{nm}, \quad \bar{n}_{TiO} = 1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \quad k_b = 1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$$

Die Größenordnung von  $\bar{n}_{WO3}$  kann man mit dem oben gemessenen Wert der Leerlaufspannung zu Beginn der Entfärbung abschätzen, für die gilt:

$$(3.40) \quad U_{oc,entf} = \frac{kT}{e_0} \ln \frac{n_{WO3}}{\bar{n}_{WO3}}$$

Mit der in Kapitel 5 gemessenen, beim Einfärben geflossenen Ladung von  $q \approx 7\text{mC}/\text{cm}^2$  lässt sich  $n_{WO3}$  schreiben als Summe der Gleichgewichtskonzentration  $\bar{n}_{WO3}$  und der beim Einfärben geflossenen Ladung, bezogen auf das  $WO_3$  Volumen :

$$(3.41) \quad n_{WO3} = \bar{n}_{WO3} + \frac{q_{einf}}{e_0 d_{WO3}}$$

Bei einer maximalen Entfärbespannung  $U_{\text{entf}}$  von etwa 500mV erhält man aus (3.40) und (3.41) einen Wert von  $\bar{n}_{\text{WO}_3} \approx 10^{11} \text{cm}^{-3}$ .

Die Triiodidkonzentration wird der Einfachheit halber als konstant angenommen. Sie ergibt sich aus der oben beschriebenen Triiodidkonzentration des Elektrolyten von 0,001 Mol/l, was einer Teilchendichte  $n_{\text{I}_3^-} = 6 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$  entspricht. Nicht berücksichtigt ist hierbei das beim Einfärben entstandene Triiodid. Da also die tatsächliche Triiodiddichte größer oder gleich der hier angenommenen ist, ist der tatsächliche Rekombinationsstrom von Elektronen im  $\text{TiO}_2$  mit dem Elektrolyten ebenfalls größer oder gleich dem hier berechneten. Die hier berechnete Entfärbedauer mit den Annahmen :

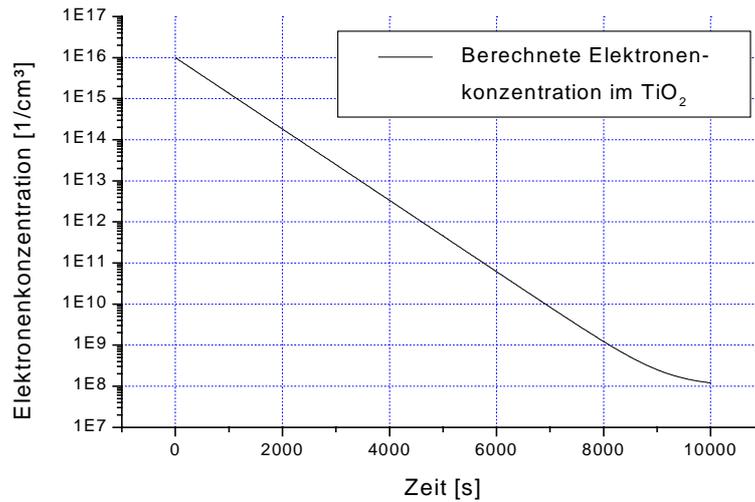
- ohmscher TCO -  $\text{TiO}_2$  Kontakt
- konstante Triiodidkonzentration im Elektrolyten

ist also eine untere Abschätzung

Damit sind alle Konstanten in (3.39) gegeben. Als Randbedingung zur Lösung benötigt man noch die Elektronenkonzentration im  $\text{TiO}_2$  zu Beginn des Entfärbens. Dieser Wert kann über die Lage des Quasi-Fermi Niveaus des  $\text{TiO}_2$  zu Beginn der Entfärbung und der, aus der Differenz zum Redoxpotential des Elektrolyten resultierenden Spannung bestimmt werden. Man erhält für  $n_{\text{TiO}}(t=0\text{s}) \approx 1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ . Damit läßt sich (3.39) lösen (Anhang B) und man erhält für den Verlauf der Elektronenkonzentration in der  $\text{TiO}_2$  Elektrode:

$$(3.42) \quad n_{\text{TiO}}(t) = e^{-Q't} (n_{\text{TiO}}(t=0\text{s}) - \bar{n}_{\text{TiO}}) + \bar{n}_{\text{TiO}}$$

Abbildung 3.15 zeigt den berechneten Verlauf von  $n_{\text{TiO}}(t)$  . :



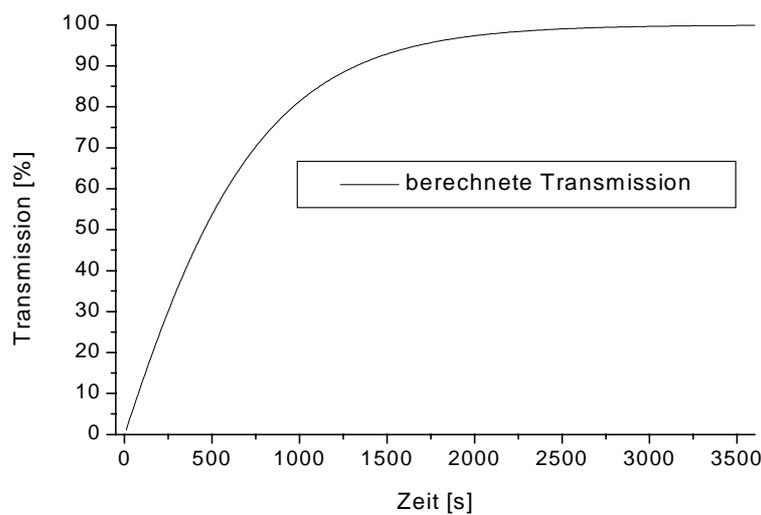
**Abbildung 3.15** Berechnete Elektronenkonzentration in der TiO<sub>2</sub> Elektrode nach dem Modell des ohmschen TCO-TiO<sub>2</sub> Kontakts, Gleichung (3.42)

Im selben Maß der Abnahme der Elektronenkonzentration in der TiO<sub>2</sub> Elektrode nimmt auch die Elektronenkonzentration in der WO<sub>3</sub> Elektrode ab. Dadurch sinkt die Zahl der Farbzentren und die Transmission der PECEC steigt.

Die oben eingeführten Proportionalitätskonstante  $P_\alpha$  für den Zusammenhang zwischen Ladungsdichte  $q$  der WO<sub>3</sub> Elektrode und deren Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ ,

$P_\alpha = 5000 \text{ cm}^2/\text{mC}$  läßt sich bezogen auf die Elektronenkonzentration schreiben als  $P'_\alpha = P_\alpha e_0 = 8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2$ , mit  $e_0$ : Elementarladung.

Damit erhält man für den Transmissionsverlauf während der Entfärbung:



**Abbildung 3.16** Berechneter Transmissionsverlauf während der Entfärbung nach dem Modell des ohmschen TCO-TiO<sub>2</sub> Kontakts

Man sieht, daß die Transmission nach weniger als einer Stunde den Wert von 100% erreicht, wobei die hier gemachten Transmissionsangaben nur relativ zu verstehen sind, d.h. die maximale Transmission der PECEC wird gleich 100% gesetzt, die minimale gleich 0%.

Im Vergleich mit den Entfärbezeiten eines konventionellen elektrochromen Elements steigt die Entfärbezeit einer PECEC durch Berücksichtigung der nicht konstanten Entfärbespannung und der gehemmten Rückreaktion von wenigen Minuten auf etwa eine Stunde.

Die hier gemachten Berechnungen, die von einer durch die Ratenkonstante der Dunkelstromreaktion  $k_b$  und den Serienwiderstand  $R_S$  begrenzten Entfärbung ausgehen, wobei ein ohmscher TCO -  $TiO_2$  Kontakt angenommen wurde reichen nicht aus, die in Kapitel 5 gemessenen Entfärbezeiten im Bereich von etwa 20 Stunden zu erklären.

Im Folgenden wird die Entfärbereaktion der PECEC im Hinblick auf weitere mögliche, die Rückreaktion hemmende Faktoren untersucht.

### 3.4.2.2 Rückreaktionswege beim Entfärben der PECEC

Zwei mögliche Rückreaktionswege stehen den Elektronen beim Entfärben zur Verfügung, direkt von der frontseitigen TCO Schicht in den Elektrolyten (R1), oder von der frontseitigen TCO Schicht ins Leitungsband der  $TiO_2$  Elektrode und von dort in den Elektrolyten (R2).

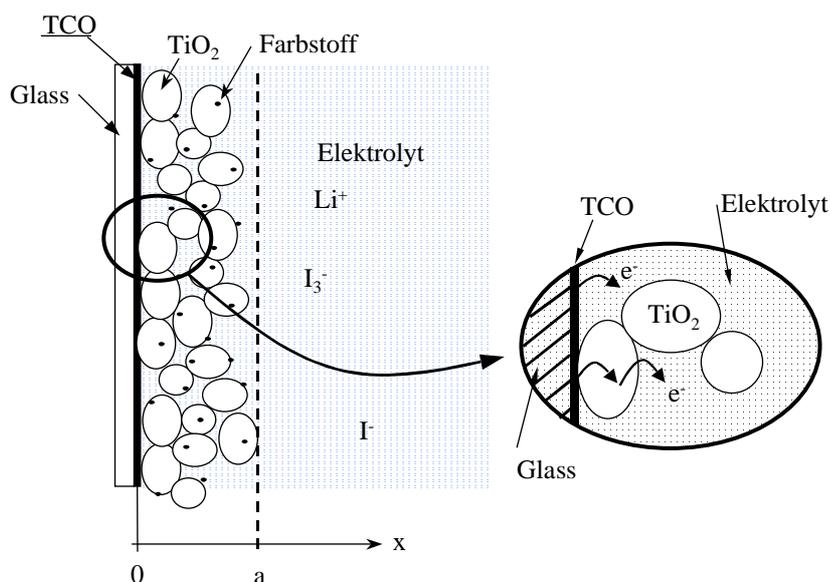


Abbildung 3.17 Mögliche Rückreaktionen der Elektronen beim Entfärbevorgang

#### 3.4.2.2.1 Rückreaktionsweg 1: TCO → Elektrolyt

Der direkte Übergang von der TCO Elektrode in den Elektrolyten wurde von A.Hauch mittels potentiostatischen Strom/Spannungskennlinien und Impedanzspektroskopie untersucht [Hauch98].

Im Bereich einiger 100 mV Spannung, entsprechend den Verhältnissen in den PECECs, wurde die Austauschstromdichte zwischen TCO und Elektrolyt bestimmt. Dabei ergaben sich mit Acetonitril als Lösungsmittel Austauschstromdichten von  $j_{TCO,Elo}^{CT} = 20 \text{ nA/cm}^2$ ,

entsprechend einem Durchtrittswiderstand von  $R_{TCO,Elo}^{CT} = \frac{kT}{ze_0} j_{TCO,Elo}^{CT} = 650 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ .

Mit einer Überschlagsrechnung läßt sich die Größenordnung der Entfärbedauer abschätzen, falls Rückreaktion 1 der Geschwindigkeits bestimmende Schritt ist:

Typische Einfärbeladungen der hier verwendeten PECECs betragen etwa  $7 \text{ mC/cm}^2$  (Kapitel 5), mit  $t_{\text{entf,R1}} = Q / j_{TCO,Elo}^{TC}$  ergibt sich  $t_{\text{entf,R1}}$  zu  $3,5 \cdot 10^5 \text{ s}$ , was in etwa 100 Stunden entspricht und um etwa einen Faktor 5 mehr ist, als die in Kapitel 5 gemessenen Entfärbezeiten.

Impedanzspektroskopische Messungen ergaben Durchtrittswiderstände, um  $25 \text{ M}\Omega$  [Hauch98], wodurch sich Entfärbezeiten von etwa 3800 Stunden oder 158 Tagen ergäben. Der direkte Durchtritt der Elektronen von der TCO-Elektrode in den Elektrolyten kommt also, betrachtet man die daraus resultierenden Entfärbezeiten, nicht als Zeit bestimmende Parameter für die Entfärbung in Frage.

#### 3.4.2.2.2 Rückreaktionsweg 2: TCO → TiO<sub>2</sub> → Elektrolyt

Messungen von C.Bechinger, der PECECs mit gerakelten, gesinterten,  $4 \mu\text{m}$  dicken TiO<sub>2</sub> Elektroden untersuchte, ergaben Entfärbezeiten von etwa 250 s [Bech96].

Die TiO<sub>2</sub> Schichtdicke, und damit die für die Rückreaktion zur Verfügung stehende Fläche war bei Bechinger mit  $4 \mu\text{m}$  um den Faktor 20 größer, als bei den in dieser Arbeit standardmäßig verwendeten gedampften  $200 \text{ nm}$  dicken Schichten. Überträgt man die Ergebnisse von Bechinger auf die hier untersuchten PECECs, sollte man Entfärbezeiten erhalten die in der Größenordnung  $20 \text{ mal } 250 \text{ s} = 5000 \text{ s}$  liegen.

Die hier gemessenen Zeiten lagen aber um mehr als eine Größenordnung darüber. Dies ist nur erklärbar, falls die Modifikation der TiO<sub>2</sub> – Elektrode (gerakelt und gesintert bei Bechinger, gedampft und nicht gesintert hier) für die Entfärbezeiten eine entscheidende Rolle spielt.

Die veränderte Modifikation der TiO<sub>2</sub> Elektrode kann sich an zwei Stellen bemerkbar machen:

- zum einen kann der Elektronenübergang vom frontseitigen TCO ins  $\text{TiO}_2$  verändert sein
- zum anderen könnte die Rekombination der Elektronen im  $\text{TiO}_2$  mit dem Elektrolyten langsamer sein.

Der zweite Punkt, die verlangsamte Rekombination würde sich in der Ratenkonstante der Dunkelstromreaktion  $k_b$  bemerkbar machen. Nach den obigen Betrachtungen zur maximalen Spannung der PECECs unter Beleuchtung müßte mit einem kleineren  $k_b$  eine größere Spannung erreicht werden. Da dies hier nicht der Fall war, wird im Folgenden der Elektronenübergang vom frontseitigen TCO in die  $\text{TiO}_2$  Elektrode betrachtet.

#### 3.4.2.3 Der TCO/ $\text{TiO}_2$ Kontakt

Wegen ihrer hohen Leitfähigkeit wird die TCO Elektrode als Metallelektrode angesehen. Der TCO/ $\text{TiO}_2$  Kontakt ist dann ein Metall/Halbleiter Kontakt. Die genauen Eigenschaften dieses Kontakts sind bislang nicht vollständig geklärt, sie reichen von ohmschem Verhalten [Wahi92] über die Ausbildung eines Tunnelkontaktes [Pichot00] bis hin zu Schottky Verhalten [Kneb98].

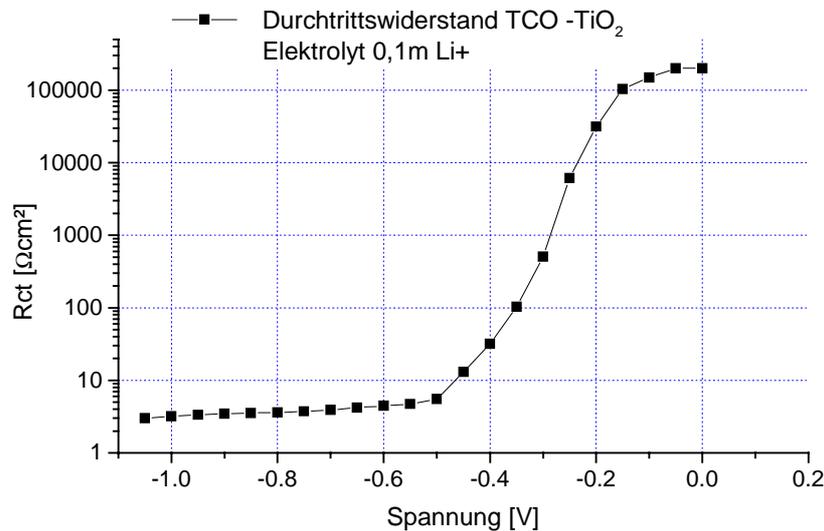
In der Standardliteratur für Farbstoffsolarzellen wird vor allem der Elektronenübergang vom  $\text{TiO}_2$  ins TCO untersucht. Für diesen Fall der kathodischen Aufladung des  $\text{TiO}_2$ , entsprechend dem Einfärbvorgang der PECECs, wurden keine Übergangswiderstände gemessen, weswegen hier allgemein von einem ohmschen Kontakt ausgegangen wird z.B. [Hag95].

Der für den Entfärbvorgang relevante Elektronenübergang vom TCO ins  $\text{TiO}_2$ , also die kathodische Aufladung der TCO Elektrode wurde von Knebel et al. [Kneb98] untersucht. Dabei wurden Impedanzmessungen an Zellen des Aufbaus TCO /  $\text{TiO}_2$  / Elektrolyt / TCO durchgeführt und der Durchtrittswiderstand der Elektronen vom TCO ins  $\text{TiO}_2$  -  $R_{\text{TCO,TiO}}^{\text{CT}}$  gemessen.

Das  $\text{TiO}_2$  war nicht gefärbt, der Elektrolyt enthielt nur Iodid, kein Triiodid um einen zusätzlichen Ladungstransfer durch die  $\text{TiO}_2$  – Elektrolyt Grenzschicht zu vermeiden. Für den Durchtrittswiderstand  $R_{\text{TCO,TiO}}^{\text{CT}}$  wurde eine starke Abhängigkeit vom angelegten Potential, sowie der verwendeten Lithium Kationenkonzentration im Elektrolyten gemessen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Lithium Standardkonzentration des Elektrolyten von 0,1 mol/l ergab sich ab einer angelegten Spannungen von etwa 200 mV eine starke Abnahme von  $R_{\text{TCO,TiO}}^{\text{CT}}$ . Bei angelegten Spannungen kleiner als 200 mV erhielt Knebel Durchtrittswiderstände von etwa 200  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ , die bei höheren Spannungen eine exponentielle

Abnahme zeigten und bei angelegten Spannungen von etwa 400 mV eine Sättigung bei einem Wert von etwa  $3 \Omega\text{cm}^2$  erreichten.

Abbildung 3.18 zeigt den von O.Knebel gemessenen Verlauf des Durchtrittswiderstands der Elektronen von der kathodischen TCO Elektrode ins  $\text{TiO}_2$ .



**Abbildung 3.18** Verlauf des Durchtrittswiderstands  $R_{ct}$  der Elektronen vom frontseitigen kathodischen TCO ins  $\text{TiO}_2$  bei verschiedenen angelegten Spannungen nach [Kneb98].

An dieser Stelle sei noch einmal kurz auf die Vorzeichenkonvention eingegangen. Bislang wurden sowohl Ein- als auch Entfärbespannungen stets als positive Spannungen betrachtet. Da, wie oben beschrieben die beiden Spannungen aber ein unterschiedliches Vorzeichen besitzen, müssen die bisherigen Angaben strenggenommen als Beträge abgesehen werden. Diese betragsmäßige Notation wird auch im Folgenden beibehalten. Treten negative Spannungen auf, so meinen diese immer Entfärbespannungen.

Zu Beginn des Entfärbeprozesses wurden Spannungen bis zu 500 mV gemessen. Der Durchtrittswiderstand ist also zu Beginn der Entfärbung klein, steigt aber mit der Zeit, mit abnehmender Entfärbespannung  $U_{\text{entf}}$  an.

Der oben berechnete Wert für die Entfärbedauer bei einem ohmschen TCO /  $\text{TiO}_2$  Kontakt betrug etwa eine Stunde. Berücksichtigt man nun weiter die Zunahme des

Durchtrittswiderstands  $R_{\text{TCO},\text{TiO}}^{\text{CT}}$  auf Werte von bis zu  $200 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , wie sie von Knebel gemessen wurde, so erhält man ein Modell, welches qualitativ in der Lage ist, die hier gemessenen langsamen Entfärbezeiten von etwa 20 Stunden zu erklären.

Als Modell für die Entfärbung wird eine Dreiteilung der Geschwindigkeits begrenzenden Prozesse angenommen. Die Art des begrenzenden Prozesses ist wie folgt von der Entfärbespannung abhängig:

- $U_{entf} > 400mV$ : der Durchtrittswiderstand  $R_{TCO,TiO}^{CT}$  ist klein, vom  $TiO_2$  können die Elektronen in den Elektrolyten gelangen, der Stromfluß ist begrenzt durch die Ratenkonstante  $k_b$  dieser Rückreaktion
- $200mV < U_{entf} < 400mV$ : Anstieg von  $R_{TCO,TiO}^{CT}$ , und daraus resultierende Strombegrenzung
- $U_{entf} < 200mV$ : Sättigung von  $R_{TCO,TiO}^{CT}$ .

In den folgenden Kapiteln werden die Messungen vorgestellt, die zu den in diesem Kapitel benötigten Parameter führten.

## 4 Herstellung der TiO<sub>2</sub> Elektrode

Nach den vorangegangenen Betrachtungen, die das theoretische Verständnis der Prozesse in den PECECs vermitteln sollten, werden in diesem Kapitel die experimentellen Entwicklungsschritte zur Herstellung der TiO<sub>2</sub> Elektrode dargestellt.

Im Hinblick auf spätere kommerzielle Anwendungen wurden zwei Vorgaben gemacht, die für das PECEC System Neuland darstellten: Weglassen von Hochtemperaturschritten und Aufbringung auf flexible Substrate mit dem Ziel, das PECEC System in Folienform produzieren zu können. Für den elektrochromen Teil der PECECs, die WO<sub>3</sub> Elektrode, steht mit Sputtern eine Technologie standardmäßig zur Verfügung, die diese Anforderungen erfüllt. Für den photovoltaischen Teil, die TiO<sub>2</sub> Elektrode musste eine für dieses System neue Beschichtungstechnologien gefunden und erprobt werden.

In diesem Kapitel werden zuerst gängige TiO<sub>2</sub> Beschichtungstechnologien auf ihre prinzipielle Tauglichkeit laut obigen Anforderungen geprüft, anschließend erfolgt eine Parametervariation des gewählten Verfahrens Elektronenstrahlverdampfen (Electron Vacuum Deposition EVD). Die Beschichtungsparameter für die WO<sub>3</sub> Elektrode wurden in vorangegangenen Arbeiten [Georg94], [Georg99] optimiert und so übernommen. Lediglich die Schichtdicke wurde in dieser Arbeit variiert, um einen optimalen Färbehub und optimale Färbezeiten zu erhalten.

### 4.1 Mögliche TiO<sub>2</sub> Beschichtungsverfahren:

Drei generelle Gruppen von Beschichtungsverfahren können unterschieden werden:

- zum einen physikalische Dampf Aufbringverfahren PVD (physical vapour deposition) wie Elektronenstrahlverdampfen oder Sputtern
- zum zweiten disperse Beschichtungsverfahren, bei denen disperse TiO<sub>2</sub> Lösungen auf das Substrat aufgebracht werden, wie screen printing (Siebdruck), dip- und spin coating
- zum dritten chemische Dampf Aufbringverfahren CVD (chemical vapour deposition), zumeist pyrolytische Verfahren.

CVD Verfahren scheiden wegen der benötigten hohen Substrattemperatur bei der Pyrolyse aus, genauso die bei farbstoffsensibilisierten Solarzellen standardmäßig verwendeten dispersen Verfahren, bei denen zwar der Beschichtungsvorgang selbst bei Raumtemperatur erfolgt, die Schichten aber anschließend bei etwa 400° C – 500° C gesintert werden müssen, um elektrischen Kontakt innerhalb der TiO<sub>2</sub> Elektrode zu erhalten [Grätz93].

Es wurde sich also auf PVD Verfahren beschränkt, speziell auf EVD, da hier die Aufdampftrate mit 1 nm/s um mehr als eine Größenordnung größer war als die effektive Abscheiderate der zur Verfügung stehenden Sputteranlage.

## 4.2 Elektronenstrahlverdampfen EVD

Beim EVD Verfahren wird das aufzubringende Material, im vorliegenden Fall TiO<sub>2</sub>, im Hochvakuum durch einen Elektronenstrahl aufgeschmolzen. Das verdampfte Material erhält durch Rückstreuung eine bevorzugte Ausbreitungsrichtung, in der sich das zu beschichtende Substrat befindet. Auf dem Substrat kondensiert der Dampf und bildet sehr homogene Schichten, deren Eigenschaften sich durch folgende Parameter verändern lassen:

- Depositionsrate – diese kann durch Stromerhöhung des Elektronenstrahls variiert werden. Bei der in dieser Arbeit verwendeten EVD Anlage ließ sich die Depositionsrate nicht über 1,5 nm/s steigern, da die lokalen Temperaturgradienten im aufgeschmolzenen TiO<sub>2</sub> dann so groß wurden, daß das TiO<sub>2</sub> aus dem Schmelztiegel herausspritzte
- Substrattemperatur – diese konnte durch eine, über dem Substrat angebrachte Strahlungsheizung variiert werden. Da im Hochvakuum gearbeitet wird, ist darauf zu achten, bei Temperaturvariationen von niedrigen Temperaturen zu höheren zu gehen.
- Partialdruck reaktiver Gase – dieser konnte durch einen konstanten Zufluß dieser Gase in die Vakuumkammer variiert werden. Da während des gesamten Dampfprozesses die Vakuumpumpen in Betrieb sind, handelt es sich also nicht um einen statischen Druck, sondern um den Druck aufgrund variiert Gasflüsse
- Verwendetes TiO Material ( TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> ) – hier wurden die Titandioxid Standardtargets der Firma Balzers verwendet. Sie enthalten die entsprechenden Oxide mit einem Reinheitsgrad von 99,5% .

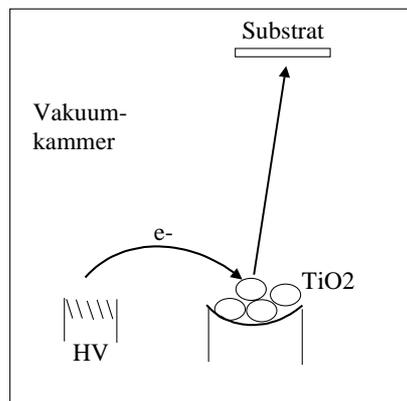


Abbildung 4.1 Prinzipieller Aufbau einer Elektronverdampfungs Anlage

Vor Beginn der systematischen Untersuchung der Aufdampfparameter wurden einige Schichten hergestellt, um die prinzipielle Funktionstüchtigkeit gedampfter TiO<sub>2</sub> Schichten zu zeigen. Mit den hergestellten Schichten wurden farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit Platin, statt WO<sub>3</sub> Gegenelektroden gebaut und diese hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften vermessen. Erste Messungen ergaben Spannungen von etwa 500 mV. Dies ist für den Betrieb elektrochromer Bauteile ausreichend, die Spannungen ab etwa 400 mV benötigen [Faug80].

Generelle Anforderungen an die TiO<sub>2</sub> Elektroden sind:

- eine ausreichend hohe Porosität, um die innere Oberfläche zur Anbindung des Farbstoffs zu erhöhen [Grätz93]
- als TiO<sub>2</sub> die Modifikation Anatas, um direkte Band-Band Anregungen im TiO<sub>2</sub> zu vermeiden gute Transmissionseigenschaften.

Um einen ersten Eindruck der Porosität der TiO<sub>2</sub> Schichten zu erhalten, wurden die Schichten mittels Atomic Force Microscopy (AFM) untersucht. Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 zeigen eine AFM Aufnahme einer gedampften TiO<sub>2</sub> Schicht. Es lassen sich Partikel von etwa 10nm bis 140nm erkennen. Aus dem Höhenprofil ergibt sich eine Abweichung vom Mittelwert um etwa  $\pm 11$ nm, die gedampften TiO<sub>2</sub> Schichten sind also sehr plan. Die Partikelgröße entspricht recht gut den Standardgrößen bei farbstoffsensibilisierten Solarzellen (20nm Partikel mit größeren Streupartikeln) [Ferber99]. Aus den Oberflächen abbildenden AFM Messungen lassen sich allerdings keine direkten Rückschlüsse auf die innere Porosität der gedampften TiO<sub>2</sub> Schichten ziehen. Diese Fragestellung wird anhand von Messungen, bei denen die Dicke der TiO<sub>2</sub> Schicht variiert wurde, in Kapitel 4 genauer untersucht.

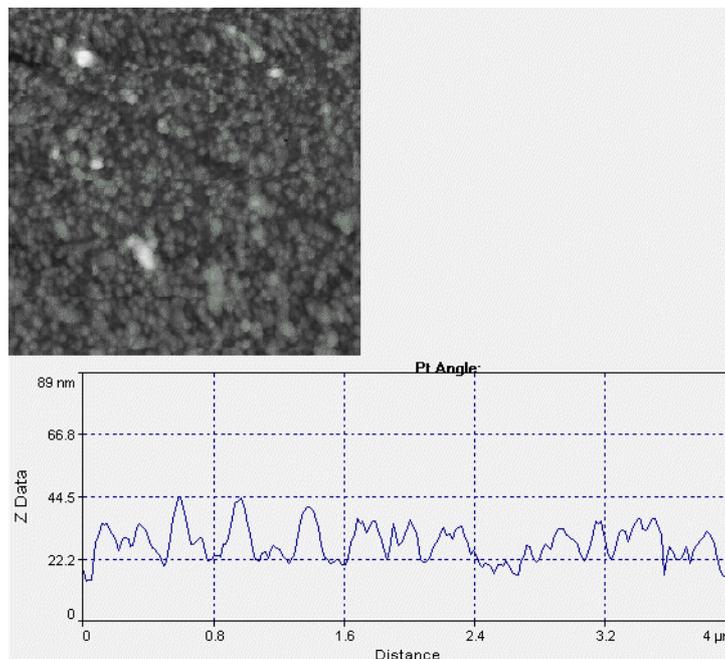


Abbildung 4.2 AFM Bild einer gedampften TiO<sub>2</sub> Schicht mit eindimensionalem Oberflächenprofil

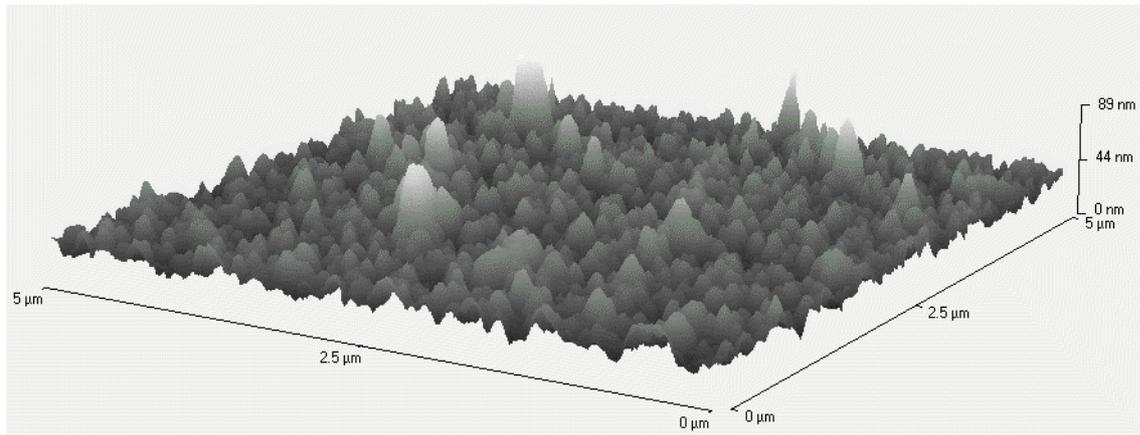


Abbildung 4.3 gleiche Aufnahme wie oben, gekippt

Zur Bestimmung der vorliegenden TiO<sub>2</sub> Modifikation wurden Messungen mit einem Röntgendiffraktometer (Siemens D 5000) durchgeführt. Dabei wurden erst Schichten aus kommerziell erhältlichem Degussa P25 TiO<sub>2</sub> Pulver mit einem Anatasanteil von etwa 70% [Deg95] hergestellt. Abbildung 4.4 zeigt die Röntgendiffraktometer Aufnahme einer solchen Schicht. Die Anatas- und Rutilpeaks, die mittels einer, in die Auswertesoftware integrierten Datenbank bestimmt wurden, sind dabei sehr gut erkenntlich.

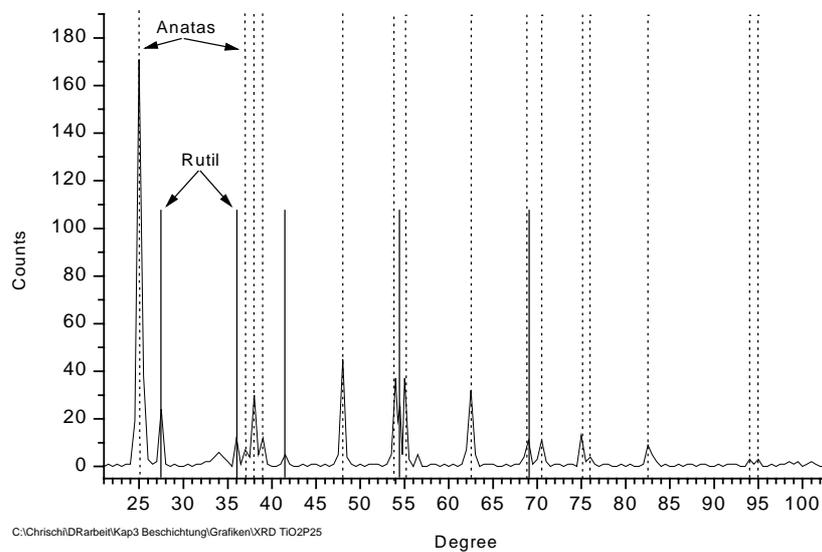
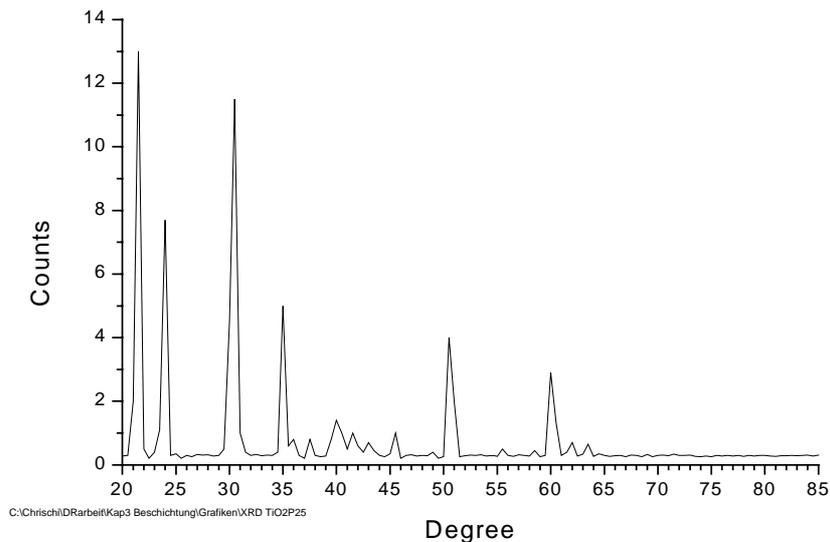


Abbildung 4.4 XRD Aufnahme einer TiO<sub>2</sub> Elektrode, gerakelte Schicht bei 450°C gesintert, Paste Degussa P25 Suspension, Schichtdicke 10 μm

Die vergleichende Aufnahme mit einer 400 nm dicken, gedampften TiO<sub>2</sub> Elektrode auf unbeschichtetem Glas erbrachte eine komplett verrauschte Messung, in der keine Peaks erkennbar waren.

Bei der Messung einer 400nm dicken, gedampften Schicht auf TCO Glas waren lediglich die TCO Peaks erkennbar (Abbildung 4.5).



**Abbildung 4.5 XRD Aufnahme einer 400nm dicken gedampften  $\text{TiO}_2$  Elektrode auf TCO Glass. Lediglich die TCO Peaks sind zu erkennen**

Die gedampften  $\text{TiO}_2$  Elektroden enthalten also scheinbar stark amorphes Material. Damit ergibt sich für die Ankopplung des Farbstoffs an das  $\text{TiO}_2$  eine andere Situation als in konventionellen farbstoffsensibilisierte Solarzellen. Bei letzteren koppeln die Carboxylat Sauerstoffatome, deren Abstand etwa 0,6 nm beträgt, kovalent mit zwei  $\text{Ti}^{4+}$  Zentren der (001) Fläche des Anatas [Kay96]. Bei stark amorphem Material ist zu erwarten, daß viele Farbstoffmoleküle nur mit einem Sauerstoffatom eine kovalente Bindung mit dem amorphen  $\text{TiO}_2$  eingehen. Dies könnte einen neuen Dunkelstromkanal (Elektronen im  $\text{TiO}_2$  rekombinieren mit dem Elektrolyten) eröffnen, was zum Absinken der maximal erreichbaren Leerlaufspannung führen würde. Diese Vermutung wird von den nachfolgenden Experimenten bestätigt, bei denen die Optimierung der Aufdampfparameter im Vordergrund stand.

### 4.3 Optimierung der $\text{TiO}_2$ Aufdampfparameter

Sämtliche Messungen zur Aufdampfparameter Optimierung wurden an photovoltaischen Farbstoffsolarzellen (FSZ) [Grätz91], [Peter97] durchgeführt. Im Unterschied zum PECEC System wird hier die  $\text{WO}_3$  Gegenelektrode durch eine Platin Elektrode ausgetauscht. Die  $\text{TiO}_2$  Elektrode dient als Energieversorgung des PECEC Systems, dessen Dynamik wesentlich durch die Leistung dieses Solarzellenteils bestimmt wird. Je besser die FSZ, d.h. je höher die erzielten Spannungen und Ströme, desto besser die Ein- und Entfärbedynamik des Gesamtsystems. Die isolierte Betrachtung des Solarzellenteils bringt zwei wesentliche Vorteile: zum einen bestimmen eventuell auftretende Aufladung / Einfärbung der  $\text{WO}_3$  Schicht die gemessenen Spannungen und Ströme der PECEC, wie in Kapitel 4 noch genauer

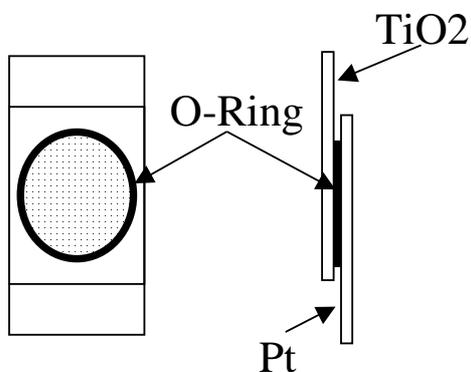


Abbildung 4.6 Aufbau einer O-Ring FSZ

gezeigt werden wird. Diese Aufladungen können bei Messungen an FSZ nicht auftreten und somit sind die Meßbedingungen für alle  $\text{TiO}_2$  Schichten gleich. Zum anderen lassen sich Platin Elektroden leichter herstellen (platinieren aus Pt-Lösung) als  $\text{WO}_3$  Elektroden (sputtern). Aufgrund der großen Zahl an Messobjekten wurden die Zellen nach der sogenannten O-Ring Methode hergestellt, bei der die  $\text{TiO}_2$  Frontelektrode und die Pt Gegenelektrode mittels eines O-Ringes gegeneinander gepresst werden und der Elektrolyt mit einer Spritze durch den O-Ring eingefüllt wird. Dies

beschleunigt, im Gegensatz zu mit Surlyn versiegelten Zellen, das Herstellungsverfahren ganz wesentlich, hat aber den Nachteil deutlich geringerer Langzeitstabilität, die bei O-Ring Zellen bei einigen Tagen liegt.

#### 4.3.1 Messmethodik

Nach den Betrachtungen aus Kapitel 3 sind die wesentlichen Merkmale der Solarzellenseite die erreichbare Spannung im Leerlauf und der Strom im Kurzschluß. Da diese Werte abhängig von der eingestrahlten Lichtintensität sind, wurde hier die Bestimmung nach den normierten Bedingungen der Solarzellenmeßtechnik vorgenommen. Diese sollen hier kurz dargestellt werden.

### 4.3.1.1 Standardbedingungen

Um Meßergebnisse mit verschiedenen Meßaufbauten miteinander vergleichen zu können, wurden Standardbezugsbedingungen definiert, unter denen die Kenngrößen gemessen werden. [Goetz94].

Als Standardbezugsbedingungen SRC (Standard Reporting Conditions) wurden die in Tabelle 4.1 wiedergegebenen Werte definiert [Heid91]:

Kriterium	Wert
Bestrahlungsstärke	1000 W/m <sup>2</sup>
Beleuchtungsspektrum	AM 1,5 global nach IEC 904-3
Temperatur	25°C

Tabelle 4.1 Standardbezugsbedingungen (SRC) nach IEC 904

Dabei bedeutet Sonnenspektrum AM 1,5 global folgendes:

AM (Air Mass) ist eine idealisierte Erdatmosphäre mit festem Radius. 1,5 gibt das Verhältnis des Lichtwegs gegen den senkrechten Durchtritt (AM 1) an, global schließt, im Gegensatz zu direkt, diffus gestreutes Sonnenlicht mit ein. Diese Bezeichnungsweise wird in Abbildung 4.7 verdeutlicht. Abbildung 4.8 zeigt das AM 1,5 Spektrum im, für die FSZ interessanten Bereich.

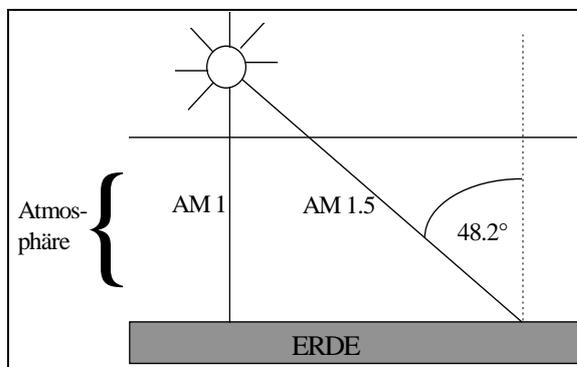


Abbildung 4.7 Zur Definition des AM-Wertes

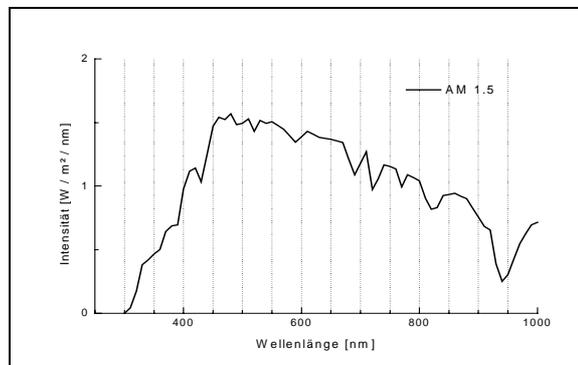


Abbildung 4.8 AM 1,5 global Spektrum

Für das AM 1,5 Spektrum gilt:

$$(4.1) \quad \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \phi(\lambda) d\lambda = 1000 \text{ W/m}^2 \quad , \phi: \text{einfallende Lichtintensität } [\phi] = \text{W}/(\text{m}^2\text{nm})$$

Bei Beleuchtung mit 1000W/m<sup>2</sup> spricht man auch von Beleuchtung mit einer Sonne.

### 4.3.1.2 Spektrale Anpassung

Zur Vermessung der FSZ benutzt man einen geeigneten Sonnensimulator, dessen Spektrum im besten Fall mit dem AM 1.5 Spektrum übereinstimmt. Zur Intensitätsmessung nutzt man die Linearität des Kurzschlußstroms mit der Einstrahlungsintensität von Solarzellen aus. Zum Einsatz kommen sogenannte Referenzzellen, deren spektrale Empfindlichkeit bekannt ist und die außerdem möglichst gut mit der der Testzellen übereinstimmen sollte.

Die spektrale Empfindlichkeit SR (Spectral Response) ist dabei definiert als:

$$(4.2) \quad SR(\lambda) = \frac{\text{Photostromdichte}}{\text{spektrale Bestrahlungsstärke}} = \frac{j_{\text{phot}}(\lambda)}{\phi(\lambda)}$$

Als Sonnensimulator diente bei allen Messungen eine Halogenlampe, deren Spektrum in Abbildung 4.9 dargestellt ist:

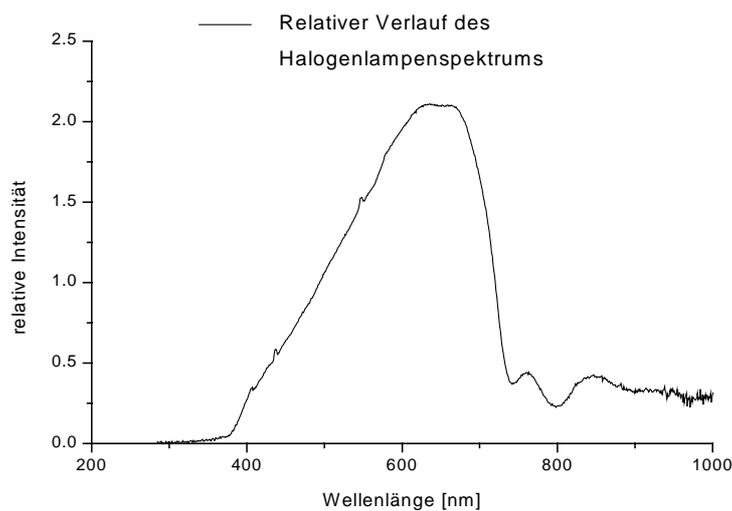


Abbildung 4.9 Relative Intensität der als Sonnensimulator verwendeten Halogenlampe

Da in der Realität das Spektrum des Sonnensimulators, in diesem Fall der Halogenlampe nie genau dem AM 1,5 Spektrum entspricht und auch die spektralen Empfindlichkeiten von Referenzzelle und zu vermessender Zelle voneinander abweichen, bedient man sich der Methode der Spektralkorrektur mit dem Mismatch Faktor (MM).

Dieser Faktor ist definiert als:

$$(4.3) \quad MM := \frac{\int \phi_{AM1.5}(\lambda) SR_{ref}(\lambda) d\lambda}{\int \phi_{sim}(\lambda) SR_{ref}(\lambda) d\lambda} \frac{\int \phi_{sim}(\lambda) SR_{test}(\lambda) d\lambda}{\int \phi_{AM1.5}(\lambda) SR_{test}(\lambda) d\lambda}$$

wobei  $\phi_{AM1.5}(\lambda)$  und  $\phi_{sim}(\lambda)$  die spektralen Bestrahlungsstärken des Standardspektrums AM1.5, bzw. des Sonnensimulators sind und  $SR_{test}(\lambda)$  und  $SR_{ref}(\lambda)$  die spektralen Empfindlichkeiten von Test- bzw. Referenzzelle.

MM ist exakt 1, wenn entweder die spektralen Empfindlichkeiten von Test- und Referenzzelle gleich sind, oder falls das Simulatorspektrum exakt AM1.5 entspricht.

Ein wesentlicher Vorteil der Spektralanpassung mit dem Mismatch Faktor liegt darin, daß nur relative spektrale Empfindlichkeiten und relative Bestrahlungsstärken Verwendung finden. Da Absolutmessungen meßtechnisch recht aufwendig sind, vereinfacht der Gebrauch relativer Größen das Meßverfahren erheblich.

Zur Bestimmung der Kenngrößen einer Solarzelle mit einem Meßaufbau, bei dem der MM-Faktor ungleich 1 ist, berechnet man aus

$$(4.4) \quad I_{sc,ref}^{sim} = \frac{I_{sc,ref}^{AM1,5}}{MM} \quad I_{sc,ref}: \text{Kurzschlußstrom der Referenzzelle}$$

den Kurzschlußstrom der Referenzzelle bei Beleuchtung mit dem Sonnensimulator. Unter den gleichen Bestrahlungsbedingungen wird dann die Testzelle gemessen. Die ermittelten Kenngrößen entsprechen dann denen bei Beleuchtung mit AM 1,5 global.

Versuche, die spektrale Empfindlichkeit der hier verwendeten FSZ mit gedampften TiO<sub>2</sub> Elektroden zu vermessen, scheiterten aufgrund der sehr geringen Signalgrößen. Da die spektrale Empfindlichkeit der FSZ im Wesentlichen dem Absorptionsspektrum des verwendeten Farbstoffs entspricht und dieser gleich dem, in konventionellen FSZ verwendeten ist, wurde als spektrale Empfindlichkeit der gleiche Verlauf angenommen, wie er an konventionellen FSZ gemessen wurde [Peter97] und in Abbildung 4.10 dargestellt ist.

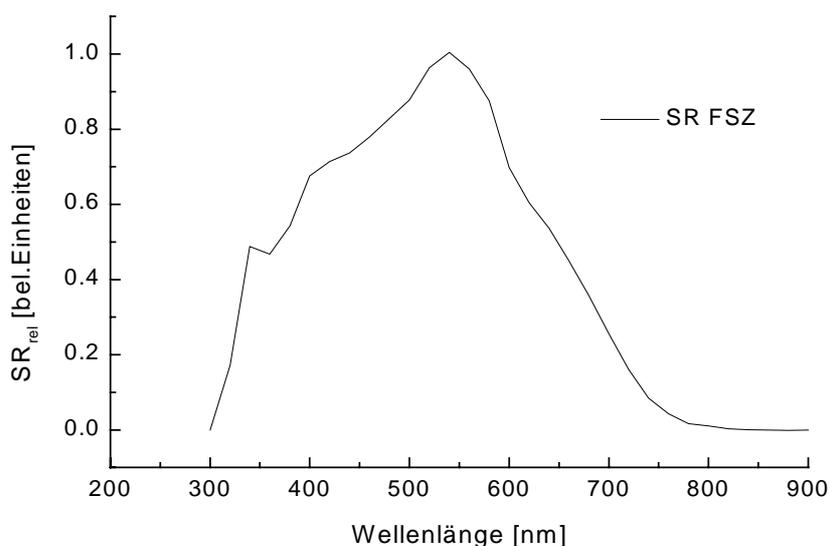


Abbildung 4.10 Spektrale Empfindlichkeit einer konventionellen FSZ

Damit erhielt man für die verwendete Silizium Referenzzelle einen Mismatch Faktor von 0,92. Mittels dieses Wertes wurde die Halogenlampe auf eine Intensität eingestellt, die dem Standardwert von  $1000 \text{ W/m}^2$  entsprach.

Sämtliche weiteren Messungen, bei denen die Meßobjekte unter Beleuchtung vermessen wurden sind, falls nicht explizit anders dargestellt, unter diesen Bedingungen entstanden.

Als Spannungs- bzw. Strommeßgerät wurde ein Digitalmultimeter Keithley DMM 2000 verwendet.

#### 4.3.2 Variation von Aufdampftrate und Ausgangsmaterial

Nach Pulker [Pulk76] sollte man, je nach verwendetem Ausgangsmaterial,  $TiO_2$  Filme mit unterschiedlichen Anteilen der Modifikationen Anatas und Rutil erhalten. Als geeignetstes Material für die Modifikation Anatas erscheint danach  $Ti_3O_5$ . Es wurden daher Schichten mit  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$  und  $Ti_3O_5$  Tabletten (Balzers) als Ausgangsmaterial gedampft. In der gleichen Versuchsreihe wurde auch die Aufdampftrate variiert. Es zeigten sich dabei keine signifikanten Unterschiede der elektrischen Eigenschaften der hergestellten Solarzellen, was folgende Abbildungen verdeutlichen. Die Messwerte sind dabei die Mittelwerte jeweils zweier baugleicher Zellen, der Fehlerbalken die Abweichung vom Mittelwert. Die Beleuchtungsstärke betrug  $1000 \text{ W/m}^2$ .

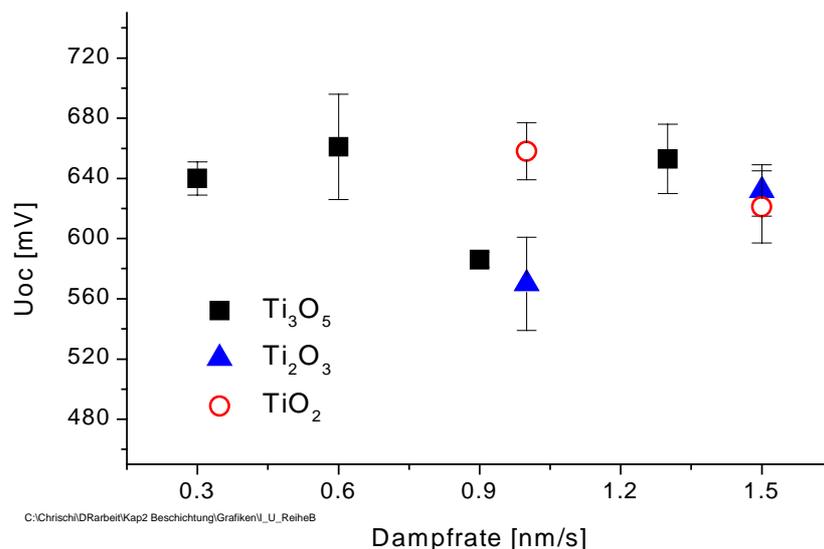
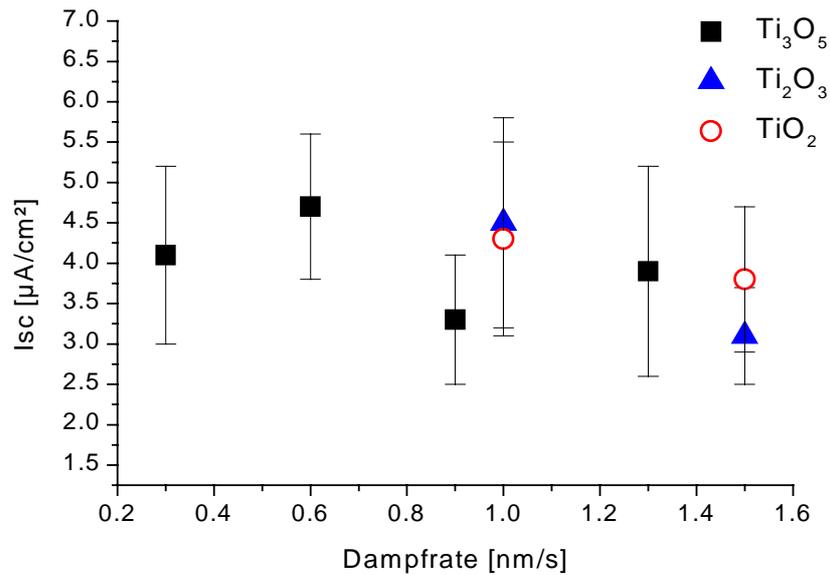


Abbildung 4.11 Spannung von FSZ mit 200nm dicken gedampften  $TiO_2$  Elektroden bei variiertem Dampftrate und unterschiedlichen  $TiO$  Targets



**Abbildung 4.12 Strom von FSZ mit 200nm dicken gedampften  $\text{TiO}_2$  Elektroden bei variiertem Dampftrate und unterschiedlichen  $\text{TiO}$  Targets**

Da keine Unterschiede der elektrischen Eigenschaften durch die Targetwahl feststellbar waren, wurde im folgenden  $\text{TiO}_2$  als Standardtarget gewählt, da mit  $\text{TiO}_2$  die höchsten Aufdampfraten erzielt wurden.

#### 4.3.3 Variation der $\text{TiO}_2$ Schichtdicke

Für die Schichtdickenvariation wurden je zwei FSZ mit 200, 300, 400 und 500 nm dickem  $\text{TiO}_2$  gebaut und mit einer Bestrahlungsstärke von  $1000 \text{ W}/\text{m}^2$  elektrisch vermessen.

Abbildung 4.13 zeigt die gemessenen Leerlaufspannungen (-■-) und Kurzschlußströme (-▲-) in Abhängigkeit der Dicke der gedampften  $\text{TiO}_2$  Elektrode:

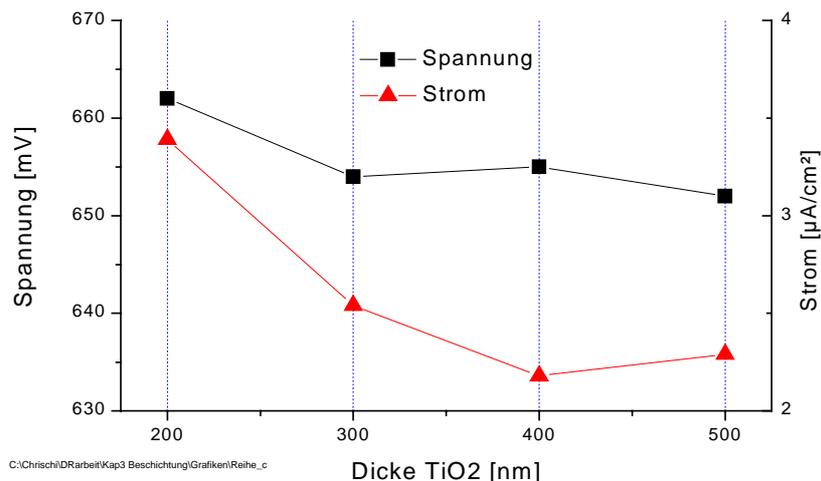


Abbildung 4.13 Abhängigkeit von Uoc und Isc bei FSZ von der TiO<sub>2</sub> Schichtdicke

Berücksichtigt man die auftretenden Unterschiede der elektrischen Kenngrößen bei baugleichen Zellen, kann die Spannung als konstant angesehen werden. Auch eine leichte Abnahme der Spannung wäre, wie in Kapitel 4 näher betrachtet, durch eine abnehmende Elektronenkonzentration bei zunehmender Schichtdicke zu erklären.

Bei steigender Schichtdicke verringert sich die Lichtintensität innerhalb der Schicht nach dem Lambert Beerschen Gesetz

$$(4.5) \quad \phi(x) = \phi(0) \exp(-\lambda x), \quad \begin{array}{l} \lambda: \text{Absorptionskoeffizient} \\ x: \text{Eindringtiefe in die Schicht} \end{array}$$

Damit werden bei zunehmender Schichtdicke weniger Elektronen in das Leitungsband des TiO<sub>2</sub> injiziert. Die Leerlaufspannung ist direkt proportional der Quasi Fermi Energie im TiO<sub>2</sub>, die wiederum logarithmisch von der Elektronenkonzentration abhängt. Damit läßt sich eine abnehmende Leerlaufspannung bei zunehmender Schichtdicke erklären.

Problematisch stellt sich der mit zunehmender Schichtdicke abnehmende Kurzschlußstrom dar. Unter der Annahme einer ausreichend porösen TiO<sub>2</sub> Elektrode würde man eine lineare Zunahme des Stroms mit der Schichtdicke erwarten, da die Anzahl injizierender Farbstoffmoleküle mit der Schichtdicke linear wächst. Der abnehmende Strom ist nur erklärbar, wenn die Porosität der TiO<sub>2</sub> Elektrode zu gering ist, um entweder das Eindringen von Farbstoffmolekülen während des Einfärbeprozesses in die Schicht oder die Diffusion des Elektrolyten während dem Betrieb zu verhindern. Zur Klärung dieser Frage wurden TiO<sub>2</sub> Schichten mit Dicken von 100 – 500 nm hergestellt und eingefärbt. Anschließend wurde der Farbstoff mit einer definierten Menge NaOH Lösung (pH 11) aus der Schicht gelöst und die Transmission der gefärbten NaOH gemessen. Durch diese Messungen erhält man die Farbstoffkonzentration der Lösung und kann den Rauigkeitsfaktor der TiO<sub>2</sub> Elektrode bestimmen. Der Rauigkeitsfaktor einer Zelle sei definiert als:

$$(4.6) \quad RF = \frac{\text{optisch aktive Fläche}}{\text{geometrische Fläche}}$$

und gibt an, wieviele Monolagen Farbstoff in der TiO<sub>2</sub> Elektrode enthalten sind. Abbildung 4.14 zeigt den erhaltenen Rauigkeitsfaktor in Abhängigkeit der TiO<sub>2</sub> Dicke.

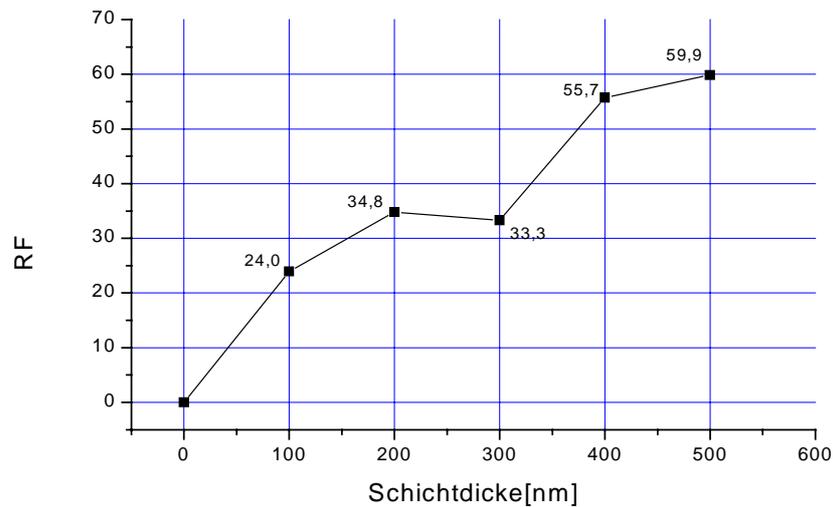


Abbildung 4.14 Rauigkeitsfaktor der TiO<sub>2</sub> Schichten in Abhängigkeit der TiO<sub>2</sub> Schichtdicke

Der Anstieg des Rauigkeitsfaktors zeigt, daß dickere TiO<sub>2</sub> Elektroden beim Einfärben mehr Farbstoff aufnehmen als dünnere. Der abnehmende Kurzschlußstrom kann mehrere mögliche Gründe haben:

- eine Diffusionsbegrenzung des Elektrolyten in der TiO<sub>2</sub> Elektrode
- eine im Vergleich mit gesinterten TiO<sub>2</sub> Elektroden schlechtere innere Leitfähigkeit der gedampften TiO<sub>2</sub> Elektroden
- eine Verstopfung der Poren der gedampften TiO<sub>2</sub> Elektrode durch Farbstoffmoleküle

Da eine Vergrößerung der Schichtdicke der TiO<sub>2</sub> Elektrode keine positiven Auswirkungen auf die elektrischen Parameter hatte, gleichzeitig aber die Transmission mit zunehmender Schichtdicke sinkt, wurde als Standardschichtdicke der TiO<sub>2</sub> Elektrode 200 nm gewählt.

#### 4.4 Variation des O<sub>2</sub> Partialdrucks

Durch Erhöhung des O<sub>2</sub> Partialdrucks sollte man porösere Schichten erhalten (Verlust kinetischer Energie beim Stoß von TiO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> Molekülen), einhergehend mit schlechterer elektrischer Leitfähigkeit. Abbildung 4.15 zeigt die Leerlaufspannung  $U_{oc}$ , Abbildung 3.16 Abbildung 4.16 den Kurzschlußstrom  $I_{sc}$  der FSZ bei variiertem O<sub>2</sub> Partialdruck. Die Dicke der Schichten betrug 200nm.

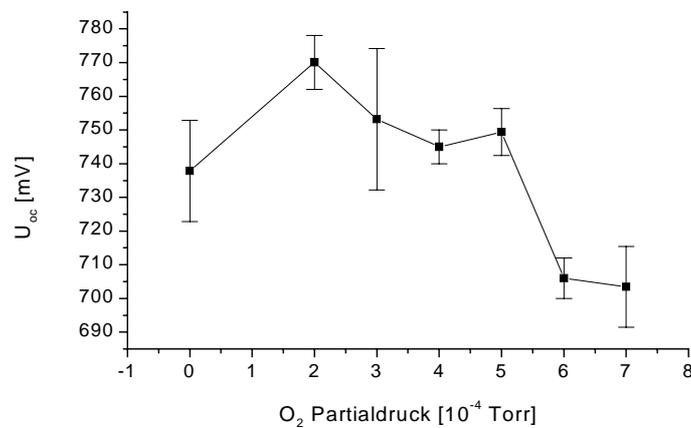


Abbildung 4.15 Verlauf der Leerlaufspannung in Abhängigkeit des O<sub>2</sub> Partialdrucks

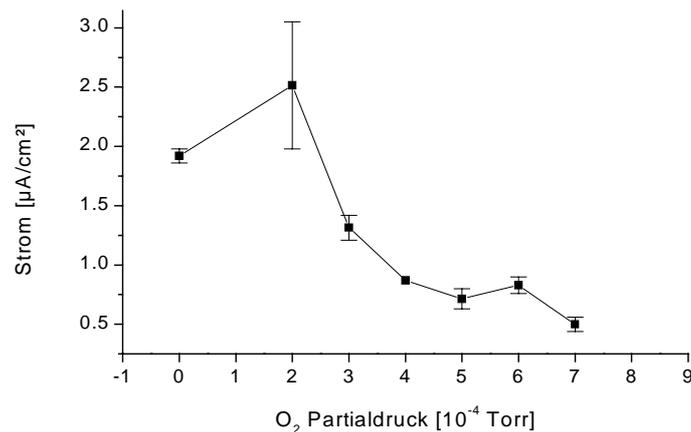


Abbildung 4.16 Verlauf des Kurzschlußstroms in Abhängigkeit des O<sub>2</sub> Partialdrucks

Die Meßpunkte sind die Mittelwerte von je zwei baugleichen Zellen, die Fehlerbalken zeigen die Abweichung vom Mittelwert. Für die Leerlaufspannung ergibt sich im Rahmen dieser Meßgenauigkeit keine signifikante Abhängigkeit vom O<sub>2</sub> Partialdruck. Der Kurzschlußstrom sinkt, was auf die verminderte Leitfähigkeit der Schichten zurück zu führen

ist. Standardmäßig wurden die TiO<sub>2</sub> Elektroden im folgenden daher ohne zusätzliche O<sub>2</sub> Zufuhr aufgedampft.

#### 4.4.1 Variation der Substrattemperatur

Eine Variation der Substrattemperatur, wird im allgemeinen für zwei Effekte benutzt: bei höheren Temperaturen (>150°C) kann das Aufwachsen der Schicht beeinflusst werden. So lassen sich beim Aufdampfen von TiO<sub>2</sub> z.B. Refraktionsindex und Kristallinität durch geeignete Wahl der Substrattemperatur steuern [Pulk76].

Schon bei Temperaturen, die wenig über Raumtemperatur liegen, kann sich jedoch die Haftung des aufgedampften Materials auf dem Substrat deutlich verändern. Durch den höheren relativen Impuls und, speziell bei polymeren Substraten, die „weichere“ Oberfläche, wird die Haftung verbessert und gleichzeitig der Widerstand gesenkt.

Aufgrund der Verwendung polymerer Substrate konnte die Substrattemperatur nur bis maximal 80°C gesteigert werden. Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18 zeigen die Abhängigkeit von Spannung und Strom von der Substrattemperatur.

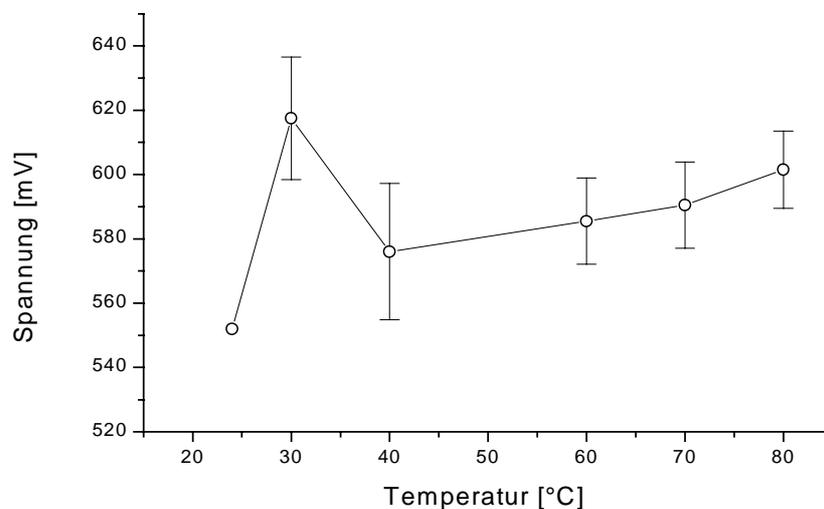


Abbildung 4.17 Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Substrattemperatur

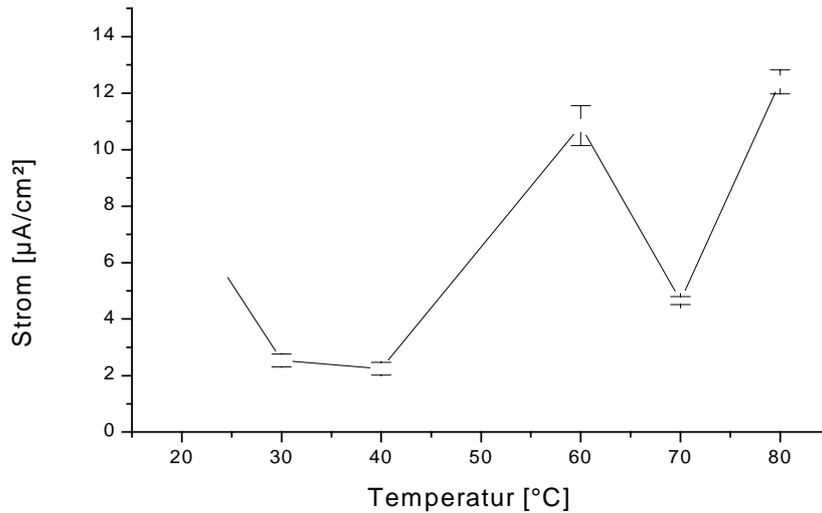


Abbildung 4.18 Abhängigkeit des Kurzschlußstroms von der Substrattemperatur

Wie erwartet bleibt die Spannung annähernd konstant. Der Strom zeigt eine steigende Tendenz. Standardmäßig wurde daher eine Substrattemperatur von 60°C gewählt. Im Hinblick auf die Langzeitstabilität der Zellen sollte die Temperaturbelastung polymerer Substrate so gering wie möglich gehalten werden.

#### 4.5 Standardparameter der TiO<sub>2</sub> Elektrode

Aus den Ergebnissen der oben vorgestellten Parametervariationen wurde ein Standardparametersatz für die Herstellung der gedampften TiO<sub>2</sub> Elektroden festgelegt. Dieser ist in Tabelle 4.2 dargestellt:

Aufdampftrate	Targetmaterial	TiO <sub>2</sub> Dicke	O <sub>2</sub> Partialdruck	Substrattemperatur
≥ 1 nm/s	TiO <sub>2</sub>	200 nm	-	60°C

Tabelle4.2: Standardparametersatz beim Elektronenstrahldampfen der TiO<sub>2</sub> Elektrode

Dieser Parametersatz wurde im Folgenden für alle TiO<sub>2</sub> Elektroden verwendet, falls nicht explizit andere Angaben gemacht werden.

Die somit hergestellten Schichten zeigten folgendes Transmissionsverhalten, wobei zu beachten ist, daß die verwendeten TCO-Gläser selbst am meisten zur Absorption beitragen. In Abbildung 4.19 ist daher der Einfluß der eingefärbten TiO<sub>2</sub> Elektrode auf die Transmission extra dargestellt, indem die Transmission des mit einer TCO Elektrode versehenen K-Glas als 100% Transmission verwendet wurde.

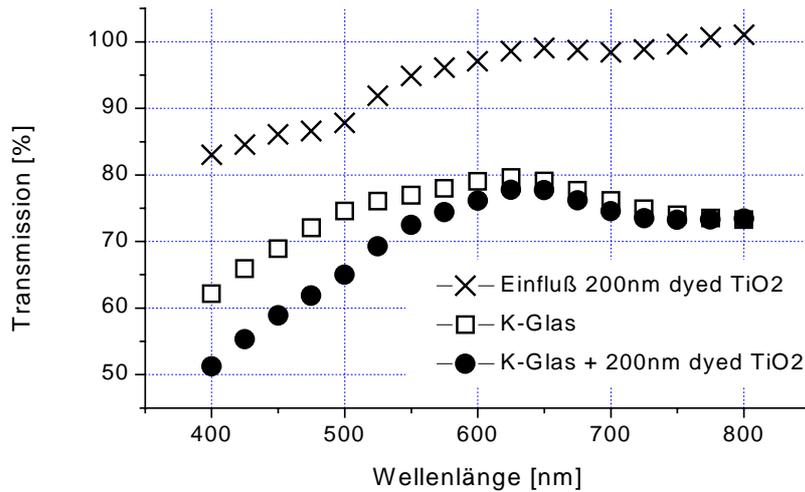


Abbildung 4.19 Transmission von TCO Glas, TCO Glas mit 200nm eingefärbtem TiO<sub>2</sub> und isoliert der Einfluß der gefärbten TiO<sub>2</sub> Schicht

#### 4.6 WO<sub>3</sub> Elektrode

Die elektrochromen WO<sub>3</sub> Elektroden wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht optimiert. Die Elektroden wurden sämtlich von der Abteilung TOS im Sputterverfahren hergestellt. Es handelte sich um, für gasochrome Anwendungen optimierte Schichten [Georg99], mit einer Schichtdicke von etwa 1 µm. Diese Schichten zeigen auch in elektrochromen Anwendungen, bezüglich Färbehub- und geschwindigkeit ein hinreichend gutes Verhalten.

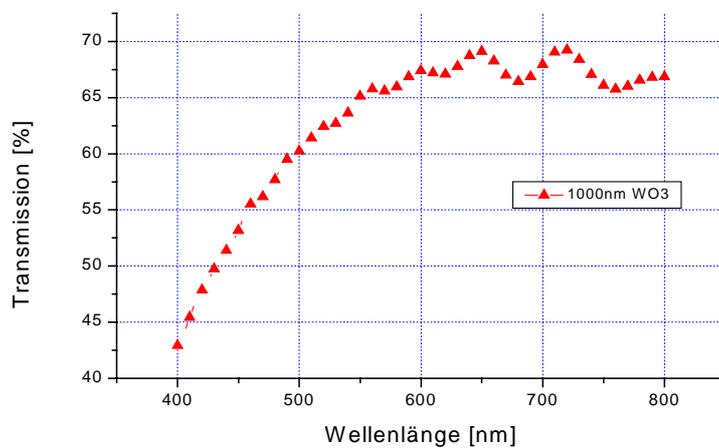
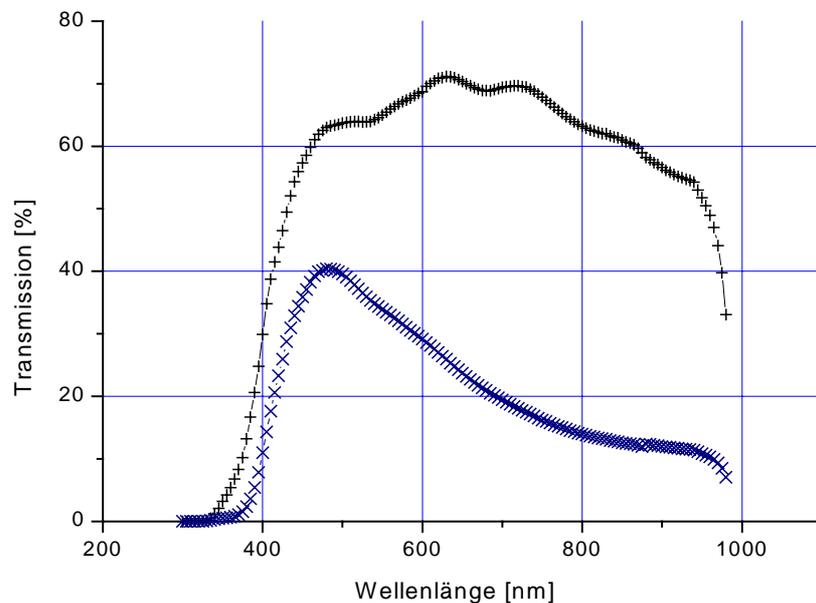


Abbildung 4.20 Transmission einer 1000nm dicken WO<sub>3</sub> Schicht auf TCO Glas

Mit den hier beschriebenen  $TiO_2$  und  $WO_3$  Elektroden wurden dann erstmals komplette PECECs mit gedampften, dünnen  $TiO_2$  Elektroden hergestellt.

Diese zeigten das erwartete Einfärbeverhalten. Im Gegensatz zu konventionellen PECECs [Bech96], die  $TiO_2$  Schichtdicken von 5 bis 20  $\mu m$  aufweisen, konnten weniger tiefe Einfärbungen erzielt werden. Allerdings ist, auf Grund der geringen Schichtdicke, die Transmission im ungefärbten Zustand besser als mit bislang beschriebenen konventionellen Systemen.

Abbildung 4.21 zeigt den Transmissionsverlauf einer PECEC mit gedampfter, 200 nm dicken  $TiO_2$  Elektrode in ge- und entfärbtem Zustand.



**Abbildung 4.21** Transmission einer PECEC mit gedampfter  $TiO_2$  Elektrode in ge- und entfärbtem Zustand

Nachdem in diesem Kapitel nun ein Standardverfahren für die Herstellung der  $TiO_2$  Elektrode entwickelt wurde, und ebenfalls ein Standard für die  $WO_3$  Elektrode festgelegt wurde, folgt im folgenden Kapitel die Bestimmung der in der Modellierung schon vorweg verwendeten Parameter.

Desweiteren folgen Messungen an kompletten PECECs, die dem Zweck der Verbesserung des optischen Schaltverhaltens dienen.

## 5 Optimierung der PECECs

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln ein Modell für das theoretische Verständnis der PECECs entwickelt wurde und die  $\text{TiO}_2$  Elektrode hinsichtlich eines Standardverfahren zur Herstellung optimiert wurde, erfolgt in diesem Abschnitt die experimentelle Untersuchung des Gesamtsystems PECEC.

Zu diesem Zweck wurde eine Parametervariation der drei Hauptkomponenten  $\text{TiO}_2$ , Elektrolyt und  $\text{WO}_3$  durchgeführt und die Ergebnisse mit den Modellannahmen interpretiert. Im Anschluß folgt eine impedanzspektroskopische Untersuchung der PECECs und ihrer Einzelsysteme.

### 5.1 Verwendete Meßaufbauten

Zur Vermessung der PECECs wurde ein gekoppelter elektrisch – optischer Meßaufbau errichtet, ein bestehender Meßplatz zur Erfassung von Impedanzspektren (Zahner IM6) wurde mit einem optischen Meßkanal erweitert.

#### 5.1.1 Elektrisch – optischer Meßaufbau

Dieser diente zur Aufnahme der Leerlaufspannung gegen die Zeit  $U_{oc}(t)$ , bzw. des Kurzschlußstroms gegen die Zeit  $I_{sc}(t)$ . Als Lichtquelle diente die oben beschriebene Halogenlampe mit einer Beleuchtungsstärke von  $1000 \text{ W/m}^2$ . Das Spektrum des transmittierten Lichts wurde mit einem Spektralradiometer Zeiss MMS aufgezeichnet. Während des Einfärbevorgangs erhielt man damit von der Zeit abhängige Transmissionsspektren. Für schnellere Messungen und Messungen im Dunkeln wurde als zweite Lichtquelle eine rote Leuchtdiode mit  $660\text{nm}$  Wellenlänge integriert, die gepulst betrieben werden konnte. Als Detektor diente hier eine Photodiode, deren Meßwerte von einem Operationsverstärker verstärkt und über einen Analog-Digitalwandler dem Computer zugeführt wurden. Als Maß der Transmission dient bei dieser Anordnung die Spannung der Photodiode, die proportional der Lichtintensität ist.

Da eine gleichzeitige Messung von Leerlaufspannung und Kurzschlußstrom nicht möglich ist, wurde eine Rechner gesteuerte Umschaltbox zwischen PECEC und Digitalmultimeter (Keithley DMM 2000) geschaltet, die eine automatisierte abwechselnde Messung beider Werte ermöglichte.

Abbildung 5.1 zeigt den schematischen Aufbau des elektrisch – optischen Meßaufbaus:

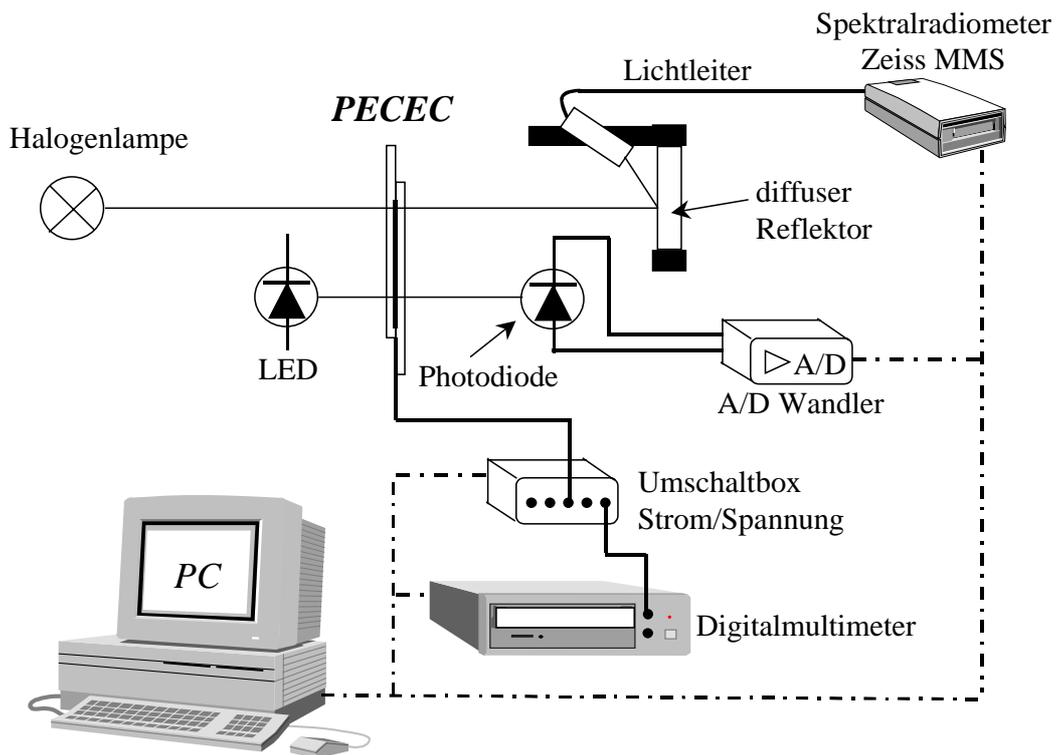


Abbildung 5.1 Schematischer Aufbau des elektrisch – optischen Meßaufbaus

### 5.1.2 Impedanz – optischer Meßaufbau

Ein bestehender Impedanzmeßplatz (Zahner IM6) wurde um einen optischen Meßkanal erweitert. Dabei wurde auch hier die oben beschriebene Anordnung mit einer roten Leuchtdiode und einer Photodiode als Detektor verwendet. Dadurch lassen sich die jeweiligen Ergebnisse direkt miteinander vergleichen.

## 5.2 Zeitaufgelöste Transmissionsspektren

Mit dem oben beschriebenen Aufbau mit Halogenlampe und Zeiss Radialspektrometer wurden Transmissionsspektren während des Einfärbevorgangs aufgenommen.

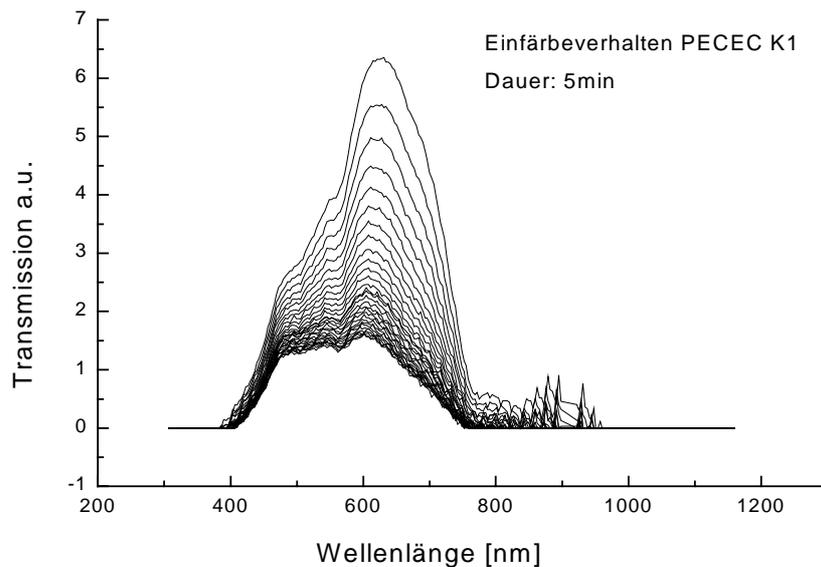


Abbildung 5.2 Zeitaufgelöste Transmissionsspektren während des Einfärbevorgangs – Dauer: 5 min

Es zeigt sich, daß das Verhältnis der Transmissionen bei unterschiedlichen Wellenlängen zu einem Zeitpunkt konstant ist, daß also gilt:

$$(5.1) \quad \frac{Trs(\lambda_1, t_1)}{Trs(\lambda_2, t_1)} = \frac{Trs(\lambda_1, t_2)}{Trs(\lambda_2, t_2)}$$

Dies bedeutet, daß die gebildeten Farbzentren alle die gleichen Absorptionseigenschaften aufweisen. Zur Charakterisierung der Einfärbung ist es daher nicht notwendig, das gesamte Transmissionsspektrum über die Zeit aufzuzeichnen, sondern es reicht aus, dies bei einer beliebigen Wellenlänge zu tun. Dann erhält man das in Kapitel 3 berechnete exponentielle Verhalten der Transmission gegen die Zeit:

$$(5.2) \quad Trs(t) \sim \exp(-t \tau) \quad \tau: \text{ charakteristische Einfärbezeit}$$

Als weiteres Qualitätskriterium wurde der Transmissinshub  $\Delta Trs := Trs(\text{Start}) - Trs(\text{Ende})$  als Differenz der Transmissionswerte in ungefärbtem und gefärbtem Zustand definiert.

Im Folgenden wurden die Schichtdicken von  $TiO_2$  und  $WO_3$  Elektrode hinsichtlich der Einfärbezeit  $\tau$  und dem Transmissionshub  $\Delta Trs$  variiert

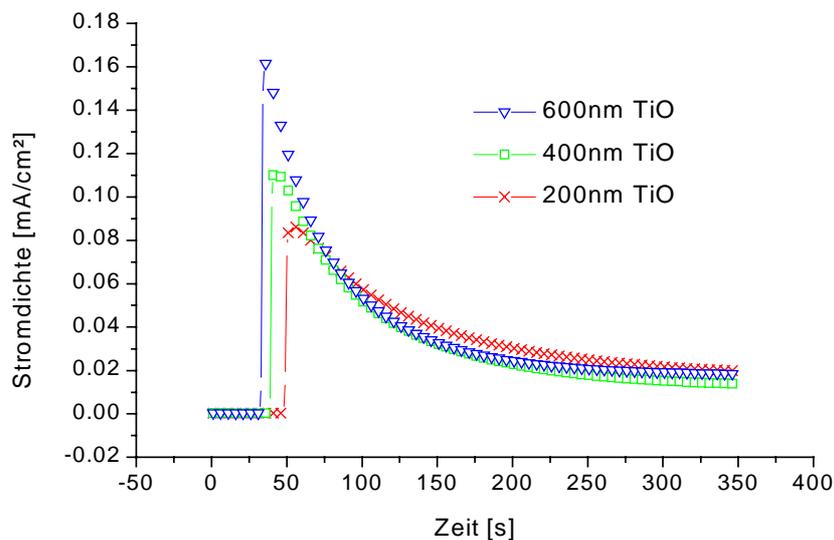
### 5.3 Variation der Einzelkomponenten

#### 5.3.1 Variation der TiO<sub>2</sub> Schichtdicke

In Kapitel 4 wurde die TiO<sub>2</sub> Elektrode hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften optimiert. Dadurch erhielt man eine Standarddicke von 200 nm. In einer erneuten Versuchsreihe wurden komplette PECECs gebaut, in denen gedampfte TiO<sub>2</sub> Elektroden mit Dicken von 200, 400 und 600 nm verwendet wurden.

Nach den Überlegungen aus Kapitel 3 sollte die Dicke der TiO<sub>2</sub> Elektrode keine Rolle für die Einfärbezeit oder den Transmissionshub spielen. Die erwartete Zunahme des Einfärbestroms bei einer dickeren Elektrode sollte demnach in der PECEC nicht oder nur sehr wenig in Erscheinung treten, da der Stromfluß vom Durchtritt der Lithiumionen in die WO<sub>3</sub> Elektrode begrenzt ist.

Die Messungen der Einfärbestromdichte in Abbildung 5.3 bestätigen diese Annahme:



**Abbildung 5.3** Beim Einfärben gemessene Stromdichte bei PECECs mit verschieden dicken, gedampften TiO<sub>2</sub> Elektroden. Schichtdicke: 200, 400, 600 nm

Nur zu Beginn der Einfärbung, wenn der aus der Butler-Volmer Gleichung (Kapitel 1) folgende differentielle Widerstand  $R_{\text{diff}} = dU/dI$  klein ist, macht sich die größere Schichtdicke in einer höheren Einfärbestromdichte bemerkbar.

Der Einfluß auf das Transmissionsverhalten ist vernachlässigbar, wie Abbildung 5.4 zeigt:

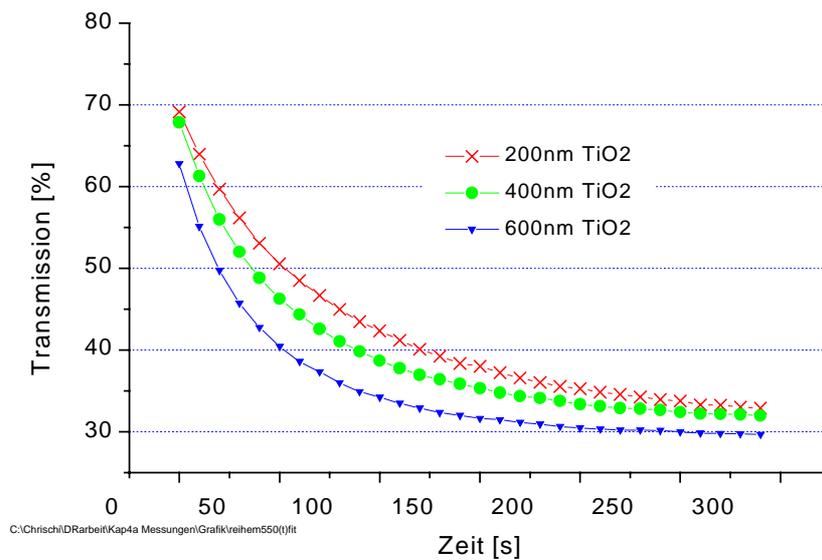


Abbildung 5.4 Transmissionsverlauf von PECECs mit variiertes TiO<sub>2</sub> Schichtdicke bei 550 nm. Schichtdicke: 200, 400, 600 nm

In Tabelle 5.1 sind die Parameter der Einfärbung bei variiertes TiO<sub>2</sub> Elektrode zusammengefasst:

TiO <sub>2</sub> [nm]	Einfärbezeit [s]	Transmissionshub [%]
200	62,7	36,2
400	56,2	35,9
600	54	33,1

Tabelle 5.1 Einfärbeparameter bei variiertes TiO<sub>2</sub> Dicke

Dabei stehen einer leicht schnelleren Einfärbung bei erhöhter Schichtdicke ein etwas verringerter Transmissionshub gegenüber. Dies resultiert aus der, mit zunehmender Schichtdicke abnehmenden Transmission in ungefärbtem Zustand.

Im Hinblick auf die Anwendung der PECECs als Gebäudeverglasung, bei der der optische Eindruck wesentlich wichtiger ist, als unwesentliche Verbesserungen der Schaltzeit bestätigt sich die in Kapitel 4 gewählte TiO<sub>2</sub> Standarddicke von 200 nm.

### 5.3.2 Variation der WO<sub>3</sub> Schichtdicke

Die WO<sub>3</sub> Elektrode ist nach den Betrachtungen aus Kapitel 3 entscheidend für die Dynamik der Einfärbung der PECEC. Eine dickere WO<sub>3</sub> Schicht entspricht einer größeren Ladungskapazität. Dies bedeutet, daß das Quasi-Fermi Niveau der Elektronen in einer dickeren WO<sub>3</sub> Elektrode bei gleicher geflossener Ladung weniger stark ansteigt, als bei einer

dünnen. Da die die Einfärbung treibende Kraft die Differenz der elektrochemischen Potentiale in  $\text{WO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  Elektrode ist, ist die Einfärbestromdichte bei einer dickeren  $\text{WO}_3$  Elektrode bei gleicher geflossener Ladung größer als bei einer dünneren  $\text{WO}_3$  Elektrode.

Es ist also zu erwarten, daß PECECs mit dickeren  $\text{WO}_3$  Elektroden schneller und tiefer einfärben, als solche mit dünneren  $\text{WO}_3$  Elektroden. Dies bestätigen die Messungen in Abbildung 5.5, in der der Transmissionsverlauf von PECECs mit variiertes  $\text{WO}_3$  Dicke während des Einfärbens dargestellt ist:

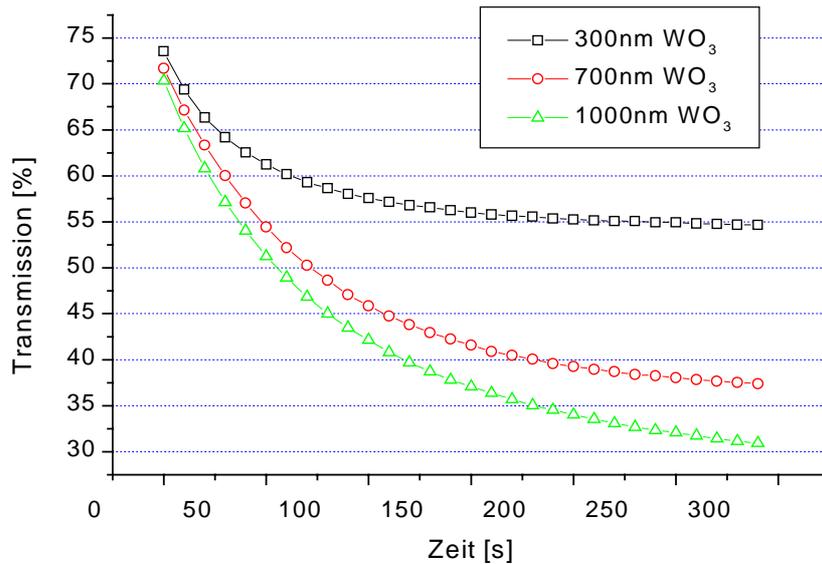


Abbildung 5.5 Transmissionsverlauf von PECECs mit variiertes  $\text{WO}_3$  Schichtdicke bei 550 nm. Schichtdicke: 300, 700, 1000 nm

Hier zeigt sich eine Schwäche der oben eingeführten Einfärbezeit  $\tau$ , die für die verschiedenen dicken  $\text{WO}_3$  Schichten folgende Werte annimmt:  $\tau(300 \text{ nm}) = 49 \text{ s}$ ,  $\tau(700 \text{ nm}) = 74 \text{ s}$  und  $\tau(1000 \text{ nm}) = 83 \text{ s}$ . Obwohl die dickeren  $\text{WO}_3$  Schichten schneller einfärben suggeriert die Einfärbezeit  $\tau$  ein langsames Einfärben.  $\tau$  ist also nur geeignet Schichten mit ähnlichem Transmissionshub, miteinander zu vergleichen.

### 5.3.2.1 Bestimmung der maximalen Lithiumstöchiometrie $y_m$

Bei der Berechnung der Einfärbedynamik in Kapitel 2 und 3 ging als Parameter die maximale Lithiumstöchiometrie  $y_m$  der gefärbten  $\text{Li}_y\text{WO}_3$  Elektrode ein.

Diese wurde in Abhängigkeit der verwendeten  $\text{WO}_3$  Schichtdicke gemessen, indem PECECs mit verschiedenen Dicken  $\text{WO}_3$  Elektroden (300, 700, 1000nm) hergestellt wurden und die Einfärbestromdichten  $j_{\text{einf}}(t)$  gemessen und anschließend über die Zeit integriert wurden.

$$(5.3) \quad q_{\text{einf}}(t) = \int_0^t j_{\text{einf}}(t) dt$$

In ist die geflossene Flächenladung in Abhängigkeit der  $\text{WO}_3$  Schichtdicke dargestellt. Die Unsicherheit der Schichtdickenbestimmung ist auf das Herstellungsverfahren der  $\text{WO}_3$  Elektroden zurückzuführen [Graf99].

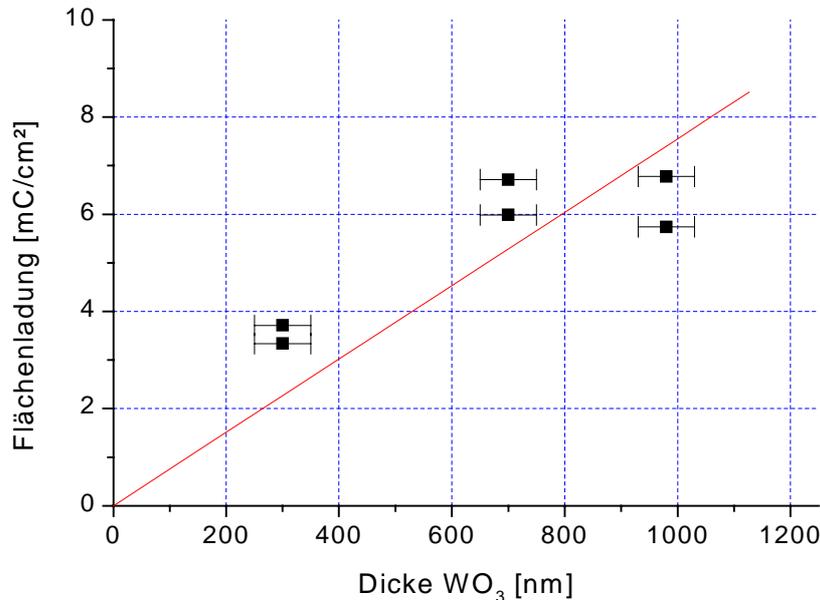


Abbildung 5.6 Während des Einfärbeprozesses geflossene Flächenladung bei PECECs mit  $\text{WO}_3$  Schichtdicken von 300, 700 und 1000 nm. Dicke der  $\text{TiO}_2$  Elektrode: 200 nm.

Durch lineare Regression ergab sich ein Koeffizient für die, bei der Einfärbung geflossene Ladung pro Schichtdicke. Dieser wurde bestimmt zu:  $7,55 \pm 0,76 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2\text{nm}}$ .

Daraus ergab sich für die maximale Lithium Stöchiometrie ein Wert von  $y_m = 0,39 \pm 0,04$ .

### 5.3.3 Variation des Elektrolyten

Nach den Betrachtungen in Kapitel 3 sollte die Wahl des Elektrolytlösungsmittels nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Das Lösungsmittel bestimmt mit seiner Viskosität die Ionenbeweglichkeit innerhalb des Elektrolyten und damit den maximal möglichen Stromfluß. Da die Einfärbeströme wie gezeigt um mehr als zwei Größenordnungen kleiner waren, als die maximalen, vom Elektrolyten zu tragenden, ist durch die Verwendung verschiedener flüssiger Lösungsmittel keine Änderung der Färbedynamik der PECECs zu erwarten. Dies bestätigten

Messungen mit verschiedenen flüssigen Elektrolyten, wie z.B. Acetonitril, Propionitril und Propylencarbonat.

Einen starken Einfluß auf die Dynamik der PECECs ist dagegen von der verwendeten Lithiumiodidkonzentration des Elektrolyten zu erwarten. Dazu muß sich die energetische Situation in der PECEC vor dem Befüllen mit dem Elektrolyten vergegenwärtigt werden:

Das Gleichgewichtspotential von einfach positiv geladenen Teilchen im  $\text{WO}_3$  liegt, auf das Vakuum bezogen, energetisch tiefer als das Redoxpotential des Elektrolyten. Wird die PECEC mit Elektrolyt befüllt, so fließen aufgrund der unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale Lithiumkationen vom Elektrolyten ins  $\text{WO}_3$ . Dieser Prozeß endet sobald das Gleichgewichtspotential, das gleich dem Redoxniveau des Elektrolyten ist, erreicht ist. Diese Einlagerung von Kationen beim Befüllen der PECECs ist irreversibel und führt zu einer irreversiblen Einfärbung der PECEC [Moha78a].

Der Grad dieser Einfärbung läßt sich abschätzen, wenn man den Verlauf des elektrochemischen Potentials in Abhängigkeit der eingelagerten Lithiummenge kennt. Solche Messungen wurden von D. Weisbrod [Weis97] für die elektrochrome Einlagerung von Protonen in  $\text{WO}_3$  durchgeführt. Für das ebenfalls einfach positive geladene Lithium sollten die Werte nur wenig von denen der Protonen abweichen.

Der in dieser Arbeit verwendete Standardelektrolyt mit einer Konzentration von 0,1m LiI hat ein Redoxniveau von etwa  $-4,9$  eV [Kay94] gegen Vakuum, was etwa 300 mV gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (NHE) entspricht. Beim Einfüllen des Elektrolyten in die PECEC werden also so viele Lithiumionen in die  $\text{WO}_3$  Elektrode eingelagert, bis deren Potential 300 mV vs NHS entspricht. In Abbildung 5.7 ist die Messung des elektrochemischen Potentials gegen NHE bei Einlagerung von Protonen in  $\text{WO}_3$  dargestellt.

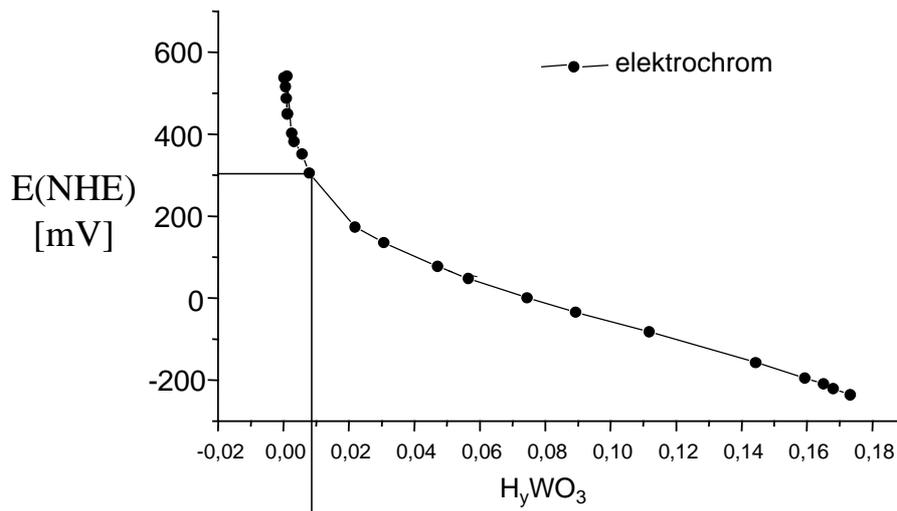


Abbildung 5.7 Verlauf des elektrochemischen Potentials von Protonen bei zunehmender Einlagerung in die  $\text{WO}_3$  Elektrode. Bezugs­elektrode: Normalwasserstoff (NHE) y:stöchiometrischer Faktor [Weis97]

Dem Wert von 300 mV vs NHE entspricht ein stöchiometrischer Faktor von etwa  $y \approx 0,01$ . Mit einer Wolframteilchendichte von  $\rho_W \approx 1,3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  (Kapitel 1) erhält man die pro Fläche eingelagerter Lithiumionenzahl  $L_i(\text{WO}_3)$  zu:

$$(5.4) \quad n_{\text{Li}}(\text{WO}_3) = \rho_{\text{W}} d_{\text{WO}_3} y \approx 1,3 \cdot 10^{16} \text{ 1/cm}^2 \quad d_{\text{WO}_3}: \text{Dicke } \text{WO}_3 = 1 \mu\text{m}$$

Die Dicke der Elektrolytschicht in den PECECs betrug etwa 20  $\mu\text{m}$ . In einem einmolaren Elektrolyten der Dicke  $d_{\text{Elo}} = 20 \mu\text{m}$  hat man eine Lithium Flächendichte von

$$(5.5) \quad n_{\text{Li}}(\text{Elo}) = N_{\text{A}} d_{\text{Elo}} = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^2 \quad N_{\text{A}}: \text{Avogadro Konstante}$$

Aus (5.4) und (5.5) sieht man, daß  $n_{\text{Li}}(\text{WO}_3) / n_{\text{Li}}(\text{Elo}) \approx 0,01$  Mol Lithiumionen beim Befüllen der PECEC mit Elektrolyt irreversibel in die  $\text{WO}_3$  Elektrode eingelagert werden.

Dies läßt bei einer Variation der LiI Konzentration des Elektrolyten zweierlei erwarten:

- PECECs mit einer Elektrolytkonzentration von 0,01 m LiI sollten keine Einfärbung bei Beleuchtung zeigen, da die Lithiumionen irreversibel verbraucht sind
- bei einer starken Erhöhung der Elektrolytkonzentration ist eine stärkere irreversible Einfärbung zu erwarten. Durch eine Erhöhung der Konzentration  $c$  steigt das Redoxniveau des Elektrolyten nach der Nernstschen Gleichung

$$(5.6) \quad E_{\text{redox}}(c) = E_0 - \frac{kT}{e_0} \ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$$

wodurch nach den vorherigen Überlegungen und der Messung des elektrochemischen Potentials aus der stöchiometrische Faktor weiter steigt

Die Messung der Transmission an frisch befüllten PECECs mit variiertes Elektrolytkonzentration in Abbildung 5.8 bestätigt die Vermutung der irreversiblen Einfärbung

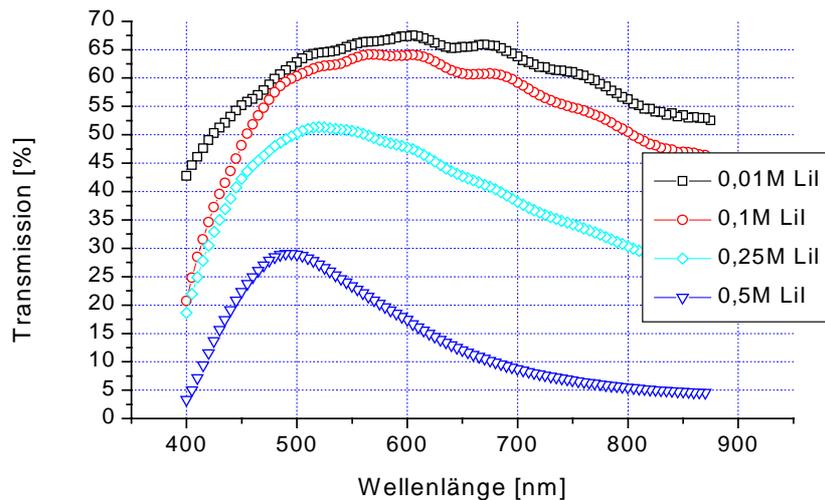
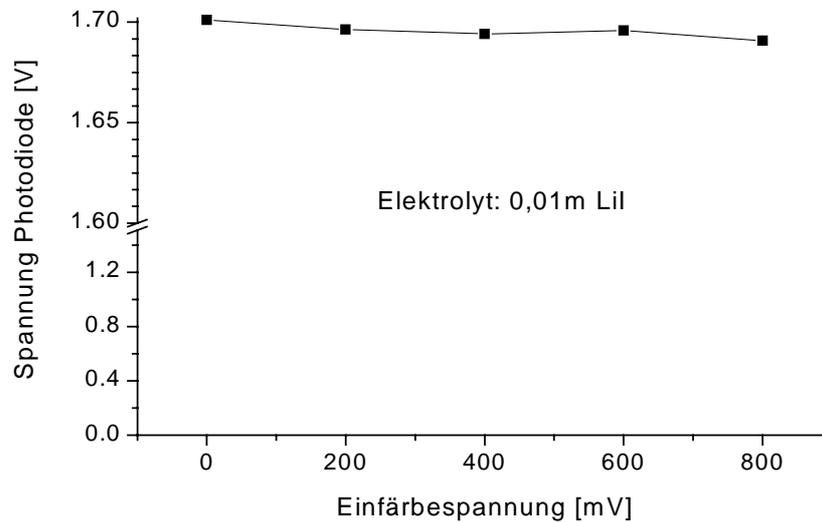


Abbildung 5.8 Transmissionsspektren frisch mit Elektrolyt befüllter PECECs mit verschiedenen LiI Konzentrationen. Einfärbung ohne Lichteinwirkung

Es zeigte sich, daß mit zunehmender LiI Konzentration des Elektrolyten eine Einfärbung der  $\text{WO}_3$  Elektrode einhergeht, die ohne Lichteinwirkung zustande kommt und die irreversibel ist. Messungen der Transmission einer PECEC mit einer Elektrolytkonzentration von 0,01m LiI zeigten, daß selbst mit externen Spannungen von 0,8 Volt keine Einfärbung zu erreichen war.



**Abbildung 5.9 Transmission einer PECEC mit 0,01m LiI Elektrolyt bei variiertem externer Einfärbespannung. Die Transmission ist proportional dem Spannungsabfall der Photodiode**

Die hier vorgestellten Messungen machen deutlich, warum im Standardelektrolyten eine Konzentration von 0,1m LiI gewählt wurde. Bei geringeren Konzentrationen stellt der Elektrolyt kein ausreichend großes Ionenreservoir für die Einfärbung dar, bei höheren Konzentrationen nimmt die Transmission der PECEC im ungefärbten Zustand durch die stattfindende irreversible Einfärbung ab.

#### 5.4 Leerlaufspannung von gedampften $\text{TiO}_2$ Elektroden

Beim Messen der Einfärbedynamik der verschiedenen PECECs viel auf, daß die gemessenen Leerlaufspannungen unter Beleuchtung mit  $1000 \text{ W/m}^2$  vor Beginn des Einfärbeprozesses  $U_{\text{einf}}(t=0\text{s})$  nie den in Kapitel 3 berechneten Wert von etwa 800 mV erreichten, sondern meist um einen Wert von 500 mV schwankten.

Auch die in Kapitel 4 an Farbstoffsolarzellen vorgestellten Messungen der Leerlaufspannung lagen mit etwa 650 – 700 mV noch deutlich unter den erwarteten 800 mV, obschon sie um etwa 150 mV höher als die Spannungen der PECECs lagen.

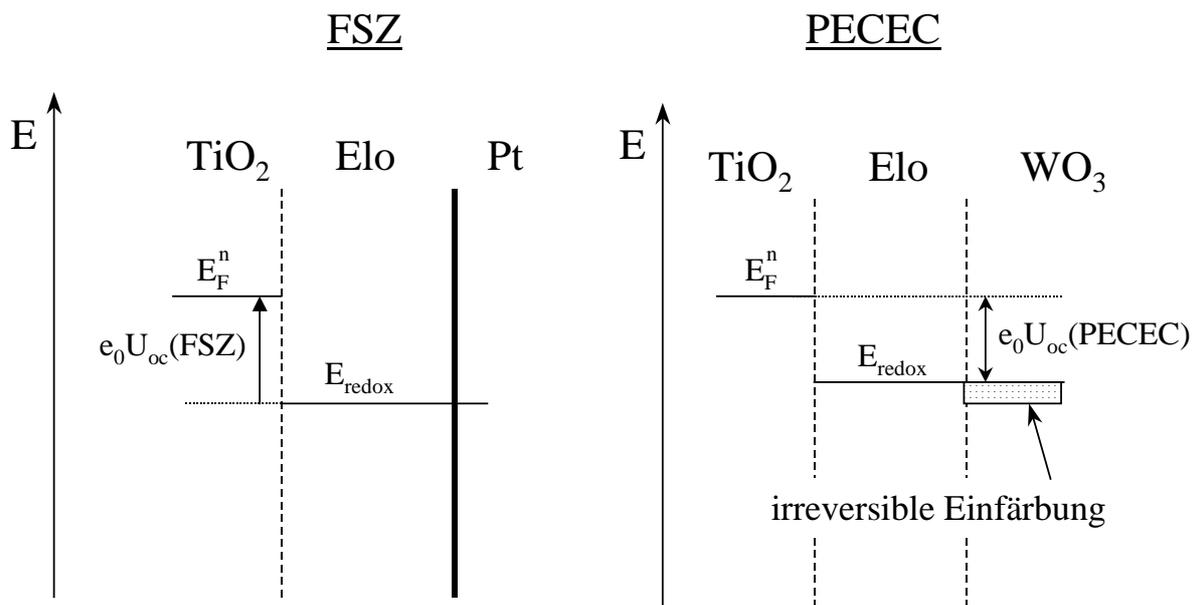
Im Folgenden wurden die Gründe für diesen Spannungsverlust untersucht. Dabei trat auch ein rein technologisches Problem auf, der nicht unendlich hohe Parallelwiderstand der Zellen. Bei der in Anhang C beschriebenen Herstellung der PECECs traten Kurzschlüsse auf, die auf das

Verkippen der beiden Glussubstrate gegeneinander zurückgeführt wurde. Durch die Verwendung von Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser von etwa  $11\ \mu\text{m}$  als Abstandhalter konnte dieses Problem weitgehend eliminiert werden. Im Folgenden sollen nur die systemimmanenten Mechanismen des Spannungsverlusts untersucht werden

#### 5.4.1 Unterschied FSZ – PECEC

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte irreversible Einfärbung der PECEC erklärt qualitativ die gefundene Spannungsdifferenz zwischen FSZ und PECEC. Durch die Einlagerung von Lithiumkationen und der damit verbundenen Einlagerung von Elektronen steigt die Elektronendichte im  $\text{WO}_3$ . Damit verbunden ist eine Anhebung des Quasi-Fermi Niveaus der Elektronen im  $\text{WO}_3$  und damit eine Absenkung der Spannung, die sich aus der Differenz der Quasi-Fermi Niveaus in  $\text{TiO}_2$  und  $\text{WO}_3$  ergibt.

In Abbildung 5.10 ist der prinzipielle Unterschied in der Leerlaufspannung zwischen FSZ und PECEC schematisch dargestellt:



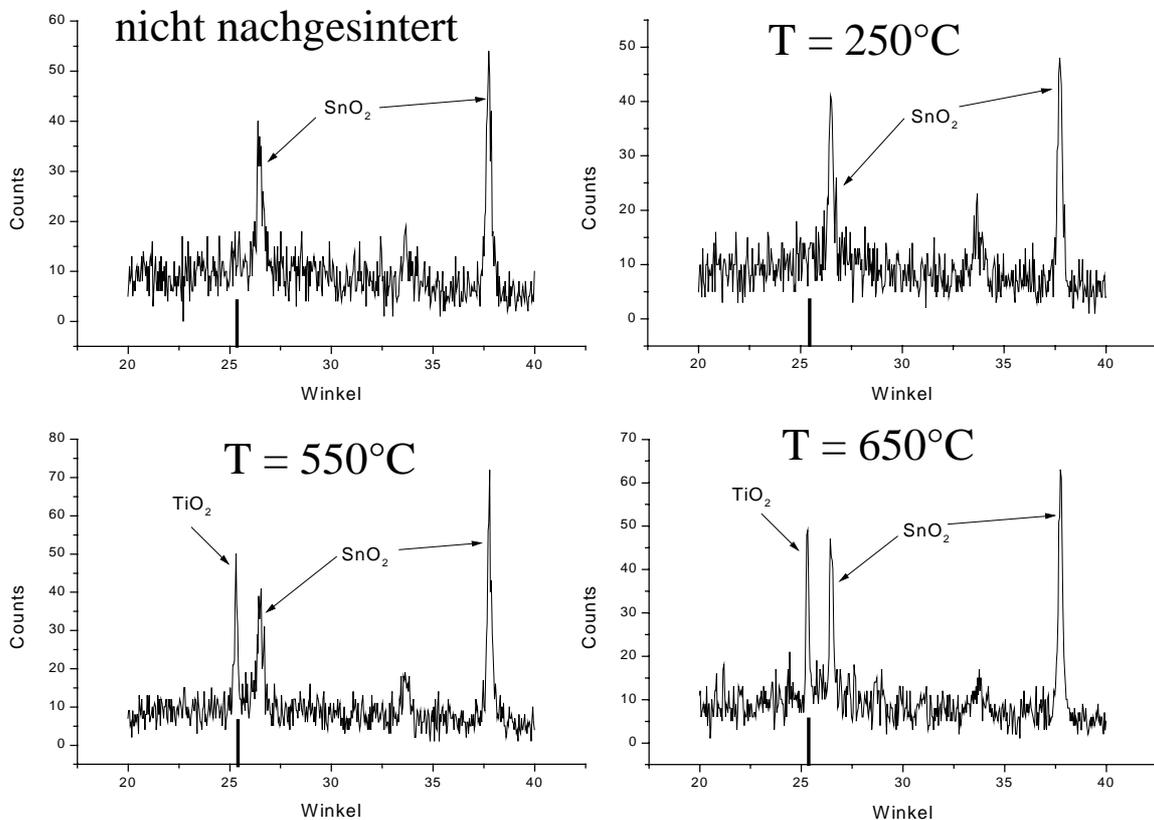
**Abbildung 5.10** Schematische Darstellung des Unterschieds in der Leerlaufspannung zwischen FSZ und PECEC. Das Quasi-Fermi Niveau der Elektronen im  $\text{WO}_3$  steigt durch die irreversible Einfärbung, dadurch sinkt die erreichbare Spannung

Außer dem Effekt der irreversiblen Einfärbung muß aber noch ein anderer signifikanter Unterschied zu konventionellen FSZ bestehen. Da der einzige Unterschied im Herstellungsverfahren der  $\text{TiO}_2$  Elektrode bestand, wurde diese im Folgenden näher untersucht.

5.4.2 Einfluß von Temperaturnachbehandlung auf die TiO<sub>2</sub> Elektrode

Die in Kapitel 4 vorgestellte röntgenspektroskopische Aufnahme einer gedampften TiO<sub>2</sub> Elektrode zeigte eine röntgenamorphe Struktur. In einer Testreihe wurden identische TiO<sub>2</sub> Elektroden gedampft und die einzelnen Proben auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt. Die nicht erhitzten Proben zeigten weiterhin ein röntgenamorphes Verhalten, lediglich die SnO<sub>2</sub>-Peaks der TCO Schicht war erkennbar. Bei einer Temperaturbehandlung von 250°C wurde keine Veränderung festgestellt. Beim Übergang zu noch höheren Temperaturen konnte die TiO<sub>2</sub> Modifikation Anatas nachgewiesen werden.

In Abbildung 5.11 sind die röntgenspektroskopischen Aufnahmen der mit verschiedenen Temperaturen gesinterten TiO<sub>2</sub> Elektroden dargestellt:



**Abbildung 5.11** Röntgenspektroskopische Aufnahmen gedampfter 1 µm dicker TiO<sub>2</sub> Schichten die mit verschiedenen Temperaturen nachgesintert wurden. Bei den mit 550°C bzw. 650°C nachgesinterten Schichten ist der TiO<sub>2</sub> Anatas Peak bei 25,32° (schwarzer Balken) zu erkennen.

Die Zunahme an Anataspartikeln in der TiO<sub>2</sub> Elektrode durch das Nachsintern macht sich auch in den optischen Eigenschaften bemerkbar. Die entstehenden Kristallite bilden Streupartikel, wodurch die Transmission der TiO<sub>2</sub> Elektrode sinkt. In Abbildung 5.12 sind die Transmissionsspektren dreier 200 nm dicker, gedampfter TiO<sub>2</sub> Elektroden auf TCO Glas vor und nach der Temperaturbehandlung mit 550°C dargestellt:

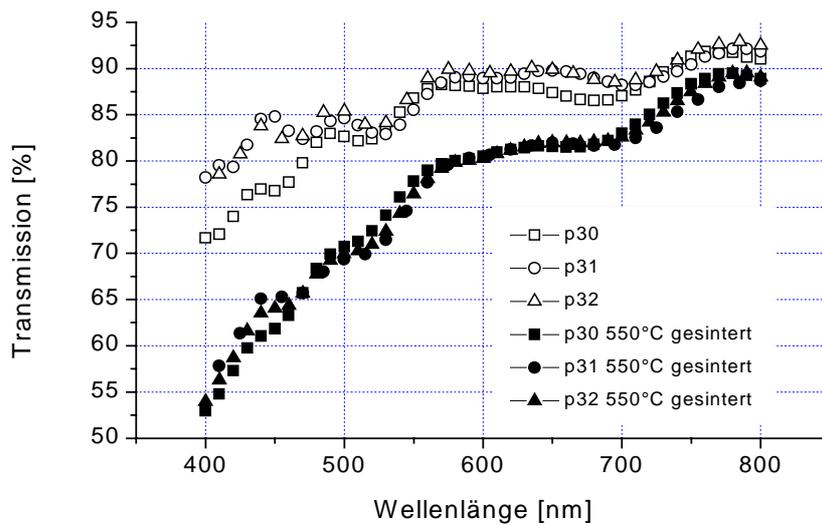


Abbildung 5.12 Transmissionsspektren dreier gedampfter, 200 nm dicker TiO<sub>2</sub> Elektroden vor und nach der Temperaturbehandlung mit 550°C

### 5.4.3 Einfluß der Temperaturnachbehandlung auf Strom und Spannung

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Farbstoffsolarzellen mit 200 nm dicken, gedampften TiO<sub>2</sub> Elektroden hergestellt. Die eine Hälfte wurde nachgesintert, bei der anderen auf eine Temperaturnachbehandlung verzichtet. Gleichzeitig wurde das Elektrolytlösungsmittel variiert. Bei Beleuchtung mit 1000 W/m<sup>2</sup> zeigten sich eklatante Unterschiede sowohl im Kurzschlußstrom als auch in der Leerlaufspannung.

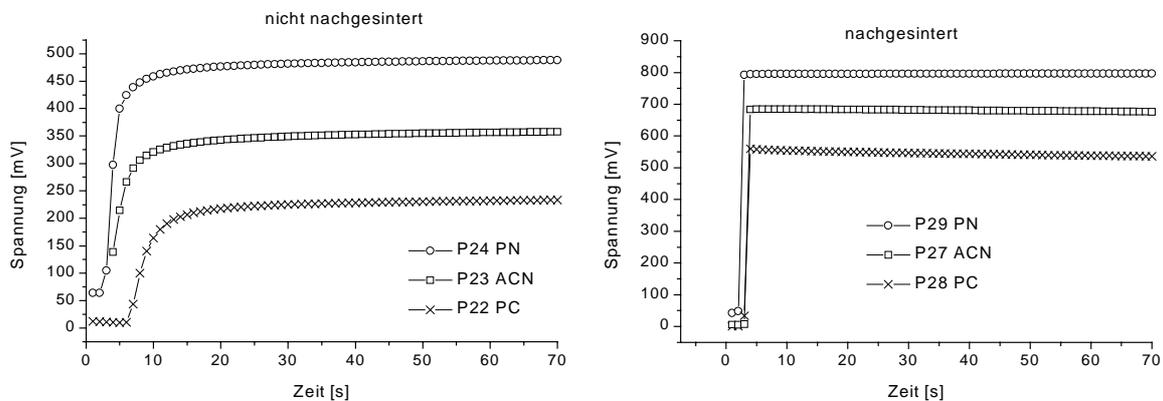
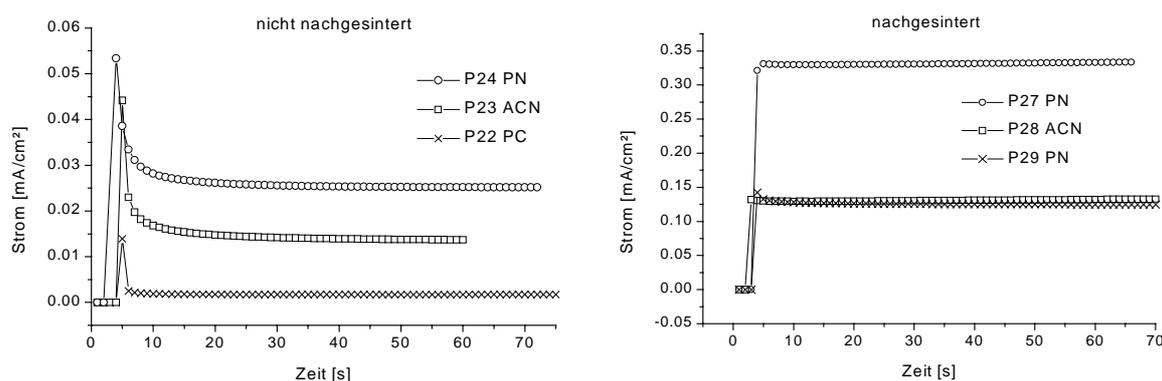


Abbildung 5.13 Verlauf der Leerlaufspannung bei FSZ mit gedampften, 200 nm dicken TiO<sub>2</sub> Elektroden links ohne, rechts mit Temperaturnachbehandlung bei 550°C. Variierte Elektrolytlösungsmittel

Man erkennt, daß die Spannungen der FSZ mit nachgesinterten  $\text{TiO}_2$  Elektroden etwa um einen Faktor 2 größer sind, als die Spannungen der entsprechenden nicht nachgesinterten FSZ. Der Einfluß des Lösungsmittels ist nicht geklärt, speziell der Unterschied zwischen Acetonitril (ACN) und Propionitril (PN) streute bei anderen Messungen so stark, daß hier keine Aussage möglich ist. Die schlechte Performance von Propylencarbonat (PC) ist wahrscheinlich auf die chemische Zersetzung von PC am  $\text{TiO}_2$  [Hinsch01] zurückzuführen. Einen noch deutlicheren Effekt hatte das Nachsintern auf den Verlauf des Kurzschlußstroms, wie Abbildung 5.14 zeigt:



**Abbildung 5.14** Verlauf des Kurzschlußstroms bei FSZ mit gedampften, 200 nm dicken  $\text{TiO}_2$  Elektroden links ohne, rechts mit Temperaturnachbehandlung bei  $550^\circ\text{C}$ . Variierte Elektrolytlösungsmittel

Im Unterschied zu den FSZ mit nachgesinterten  $\text{TiO}_2$  Elektroden, zeigen die ungesinterten FSZ eine Stromspitze nach Beginn der Beleuchtung. Erst nach etwa 10 bis 20 Sekunden wird ein konstanter Kurzschlußstrom erreicht, der um etwa eine Größenordnung kleiner ist, als bei den FSZ mit nachgesinterten  $\text{TiO}_2$  Elektroden.

Diese Beobachtungen lassen sich qualitativ folgendermaßen erklären:

Die elektrische Leitfähigkeit der  $\text{TiO}_2$  Elektrode ist von der Leitfähigkeit zwischen den einzelnen  $\text{TiO}_2$  Partikeln abhängig. Diese interpartikuläre Leitfähigkeit ist stark von der Temperaturbehandlung der  $\text{TiO}_2$  Elektrode abhängig. Durch das Nachsintern mit  $550^\circ\text{C}$  wird der Kontakt zwischen den Partikeln verbessert, somit steigt die interpartikuläre Leitfähigkeit und damit einhergehend auch die elektrische Leitfähigkeit der gesamten  $\text{TiO}_2$  Elektrode.

Durch die verminderte Leitfähigkeit der nicht gesinterten  $\text{TiO}_2$  Schichten steigt die Zeit, die die Elektronen benötigen um durch die  $\text{TiO}_2$  Elektrode zum TCO zu diffundieren. Dies hat eine höhere Rekombination der Elektronen mit dem Elektrolyten zur Folge, was sich nach den Betrachtungen aus Kapitel 3 direkt auf Strom und Spannung auswirkt.

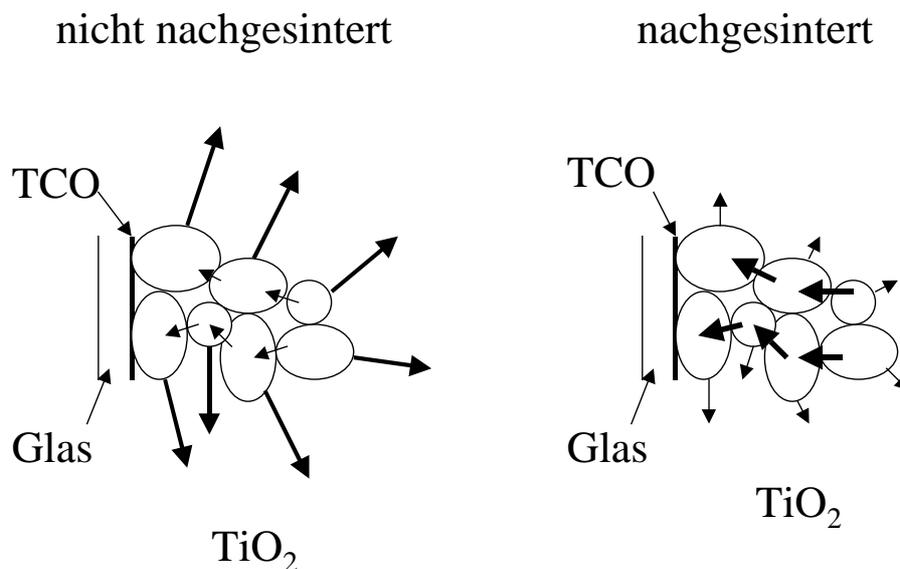
Ein weiterer Punkt für die niedrigeren Spannungen und Ströme ist außerdem eine vermutlich größere Rekombinationsrate der Elektronen mit dem Elektrolyten in den nicht nachgesinterten Schichten. In Kapitel 2 wurde die Ankopplung des Farbstoffs an die  $\text{TiO}_2$  Partikel über zwei Carboxylatgruppen beschrieben. Diese Ankopplung ist für die  $\text{TiO}_2$  Modifikation Anatase optimiert. In den nicht gesinterten amorphen Schichten ist eine sehr viel schlechtere

Ankopplung zu erwarten. Die nicht vom Farbstoff bedeckte Oberfläche der  $\text{TiO}_2$  Partikel bildet Reaktionskanäle für die Rekombination der Elektronen mit dem Elektrolyten.

Im Gegensatz zu den gesinterten  $\text{TiO}_2$  Schichten haben die ungesinterten demnach zwei Nachteile:

- eine geringere elektrische Leitfähigkeit innerhalb der  $\text{TiO}_2$  Elektrode
- eine erhöhte Rekombinationsrate mit dem Elektrolyten

In Abbildung 5.15 ist dieser Unterschied schematisch dargestellt:



**Abbildung 5.15** Schematische Darstellung der Elektronenflüsse in einer beleuchteten  $\text{TiO}_2$  Elektrode in gesintertem und ungesintertem Zustand. Durch das Sintern erhöht sich interpartikuläre Leitfähigkeit, die Rekombination der Elektronen mit dem Elektrolyten sinkt

Trotz dieser schlechten elektrischen Eigenschaften wurden wie oben gezeigt mit PECECs mit ungesinterten, gedampften  $\text{TiO}_2$  Elektroden Einfärbezeiten von etwa 5 Minuten erreicht, was für mögliche kommerzielle Anwendungen als Gebäudeverglasung ausreichend ist.

### 5.5 Untersuchung des Entfärbevorgangs

In Kapitel 3 wurde schon auf die sehr langen Entfärbezeiten von über einem Tag hingewiesen. zeigt den Entfärbevorgang einer PECEC. Die Messungen wurden mit dem oben beschriebenen Aufbau mit LED und Photodiode in einer schwarzen Box durchgeführt. Um eine Einfärbung durch das Licht der LED auszuschließen, wurde diese gepulst betrieben.

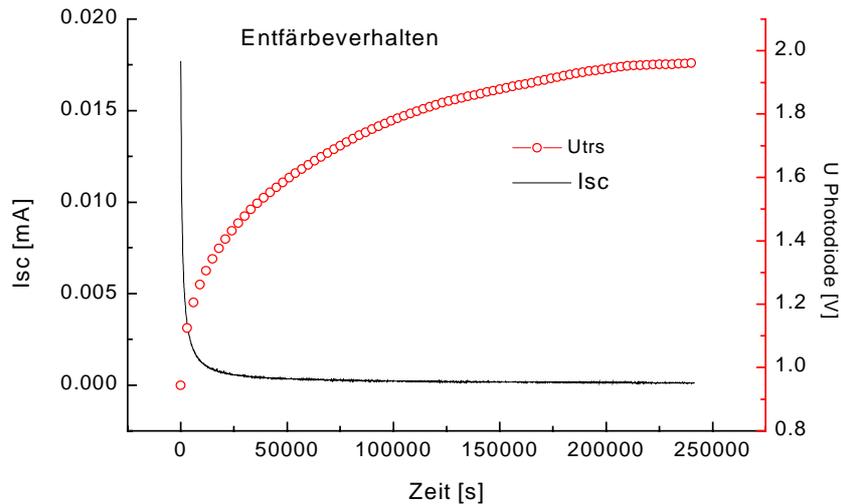


Abbildung 5.16 Stromverlauf und Transmissionsverlauf beim Entfärbevorgang einer PECEC

Aufgrund der sehr langen Zeiten wurde die Entfärbung der PECECs nicht standardmäßig gemessen. Die gemessenen Entfärbezeiten an verschiedenen Zellen zeigten Schwankungen von einigen Stunden, die Größenordnung lag immer im Tagesbereich.

Eine Erklärung für diese sehr langen Entfärbezeiten ergibt sich aus der schlechten interpartikulären Leitfähigkeit, wie sie oben postuliert wurde. Für den Entfärbevorgang stehen demnach nur die ersten nm der  $\text{TiO}_2$  Elektrode zur Verfügung. In Kapitel 3 wurde die Entfärbezeit einer PECEC mit idealer interpartikulärer Leitfähigkeit und ohmschen TCO- $\text{TiO}_2$  Kontakt zu etwa einer halben Stunde berechnet. Die Problematik des nicht ohmschen Verhaltens dieses Kontakts wurde schon angesprochen. Zusammen mit dem hier vorgestellten Effekt der schlechten interpartikulären Leitfähigkeit lassen sich die gemessenen langsamen Entfärbezeiten erklären.

## 6 Impedanzspektroskopie

### 6.1 Motivation

In den vorausgegangenen Kapiteln 3 und 5 wurde ein Modell für den Entfärbeprozess der PECECs vorgestellt. Dabei wurden zwei Hypothesen formuliert, die die langsame Entfärbung erklären:

- die schlechte interpartikuläre Leitfähigkeit der ungesinterten  $\text{TiO}_2$  Elektroden
- das nicht ohmsche Verhalten des TCO- $\text{TiO}_2$  Kontaktes

Im folgenden Abschnitt wird versucht, diese beiden Hypothesen mit Messungen zu verifizieren.

### 6.2 Einführung

Bei quasistationären Messungen ( $I_{\text{Trs}}(t)$ ,  $I_{\text{Sc}}(t)$ ,  $U_{\text{oc}}(t)$ ) an PECECs erhält man Aussagen über das Gesamtsystem, wobei sich die gemessenen Kurven als Summe über alle Einzelmechanismen ergeben. Rückschlüsse auf einzelne Zellkomponenten können durch vergleichende Messungen an PECECs mittels Variation einzelner Zellparameter, wie z.B. Zelldicke, Herstellungsverfahren der Elektroden, Lösungsmittel des Elektrolyten gewonnen werden.

Demgegenüber bietet die Impedanzspektroskopie den Vorteil, daß aus einer Messung Rückschlüsse auf Einzelkomponenten gezogen werden können, da diese einen unterschiedlichen Betrag zur Phasenverschiebung der Stromantwort auf ein vorgegebenes Wechselnungssignal liefern. Der Gesamtstrom durch die PECEC wird getragen durch eine Vielzahl mikroskopischer Prozesse, deren unterschiedliche Zeitkonstanten sich im Impedanzspektrum in unterschiedlichen Frequenzbereichen widerspiegeln.

Zur Auswertung von Impedanzspektren lassen sich zwei Wege beschreiten, deren Ergebnisse jeweils die gleichen sein sollten und die man auf diese Weise gegeneinander prüfen und ergänzen kann.

Zum einen, im analytischen Ansatz, kann man versuchen, das Gesamtsystem der PECEC analytisch durch ortsaufgelöste Ladungsträgerdichte-Gleichungen zu beschreiben. Hierzu benötigt man einen gekoppelten Satz von Differentialgleichungen für Ladungstransport, Generation und Rekombination, welche den Gesamtstromfluß durch die Zelle ergeben. Dieser wird dann nach der angelegten Spannung abgeleitet, wodurch man das Impedanzsignal theoretisch beschreiben kann. Ein solcher Ansatz wurde z.B. von Kern [Kern98] oder Stangl

[Stangl99] für die farbstoffsensibilisierte Solarzelle verfolgt. Problematisch stellt sich bei diesem Vorgehen die Beschreibung von Kapazitäten dar, wie sie an allen Grenzflächen vorkommen. Die in der Literatur beschriebenen Lösungen für FSZ z.B. [Ferber99], [Söd94] zeigen, daß die mikroskopischen elektrischen Felder im Inneren der Zellen für den makroskopischen Stromfluß vernachlässigt werden können, wie dies auch in dieser Arbeit in Kapitel 3 angenommen wird. Dies bedeutet implizit, daß kapazitiven Effekte im Inneren der Zelle vernachlässigt werden können.

Dies ist auch physikalisch plausibel, folgt man der Beschreibung von Grenzflächen durch elektrische Ersatzschaltbilder als parallel geschaltete Widerstände und Impedanzen, wie sie in der elektrochemischen Standardliteratur, z.B. [Atk90], [Plet91], gegeben ist. Im stationären Gleichstromfall tragen die Kapazitäten nicht zum Stromfluß bei, im Wechselstromfall zeigen sie sich in einer Phasenverschiebung der Stromantwort zur angelegten Wechselspannung.

Zur analytischen Beschreibung der kapazitiven Effekte im Zellinneren müßte zusätzlich zur Kontinuitätsgleichung in Kapitel 3, die Poissongleichung orts aufgelöst berechnet werden. Dieses Problem ist nur numerisch lösbar und würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, weswegen hier ein zweiter Weg besprochen wird.

Das Gesamtsystem der PECEC wird dabei experimentell in Teilsysteme aufgebaut, an denen jeweils Impedanzspektren gemessen werden. Durch Vergleich der Messungen an Teilsystemen und am Gesamtsystem lassen sich die gemessenen Impedanzspektren interpretieren. Abbildung 6.1 zeigt das Gesamtsystem PECEC und die Unterteilung in die verschiedenen vermessenen Teilsysteme.

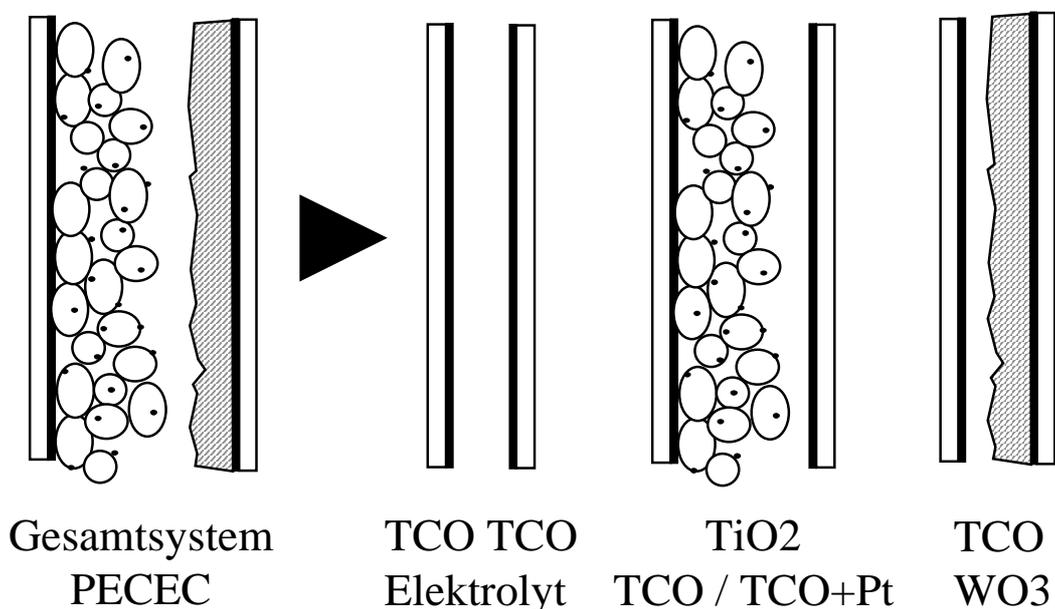


Abbildung 6.1 Experimentelle Unterteilung des Gesamtsystems PECEC in mehrere Teilsysteme zur Interpretation von Impedanzmessungen

Als Ergebnis dieser Messungen kann man die beteiligten Prozesse unterscheiden in diejenigen, die bei der Interpretation der Impedanzmessung relevant sind und diejenigen, die

vernachlässigbar sind. Für die relevanten Prozesse wird dann ein theoretisches Modell vorgeschlagen, mit welchem die internen Zellparameter bestimmt werden können.

### 6.3 Grundlagen der Impedanzspektroskopie

Bei der Impedanzspektroskopie wird der komplexe Wechselstromwiderstand eines Systems in Abhängigkeit der Frequenz des angelegten Wechselspannungssignals gemessen. Das System befindet sich dabei in einem quasistationären Zustand, d.h. das angelegte Wechselspannungssignal ist kleiner als die thermische Spannung  $U_T \approx 26 \text{ mV}$ .

Das Wechselspannungssignal kann dabei einer angelegten Gleichspannung, die viel größer als  $U_T$  sein kann, überlagert werden. Auf diese Weise ist es möglich, Impedanzmessungen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen der Meßobjekte durchzuführen.

Abbildung 6.2 verdeutlicht die Meßmethode der Impedanzspektroskopie.

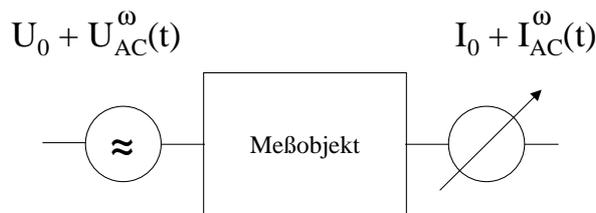


Abbildung 6.2 Prinzip einer Impedanzmessung

Bei den in dieser Arbeit vorgenommenen Messungen betrug die Amplitude der Wechselspannung 5 mV. In diesem Fall sind Spannung und Strom in guter Näherung linear zu einander und es kann die Impedanz  $Z(\omega)$  als Verhältnis der beiden definiert werden:

$$(6.1) \quad Z(\omega) := \frac{U_{AC}^{\omega}(t)}{I_{AC}^{\omega}(t)} \quad \text{mit:} \quad \omega = 2 \pi f \quad \text{Kreisfrequenz}$$

$f$  = Frequenz der Wechselspannung

Bei Verwendung komplexer Schreibweise für  $U$  und  $I$  ist  $Z(\omega)$  eine komplexe Größe. Strom und Spannung sind gegeneinander Phasen verschoben. Zur Darstellung von Impedanzmessungen gibt es zwei gebräuchliche Darstellungsarten, die sog. Bode- und die Nyquistdarstellung. In der Bodedarstellung werden der Realteil der Impedanz und die Phasenverschiebung gegen die Frequenz aufgetragen. In der Nyquistdarstellung wird der negative Imaginärteil der Impedanz über dem Realteil der Impedanz aufgetragen. Eine besondere Rolle bei der Auswertung von Impedanzspektren spielen RC Glieder, d.h. parallel geschaltete ohmsche Widerstände und Kapazitäten. Wie oben bereits gesagt werden solche RC Glieder benutzt um das kapazitive Verhalten von Grenzflächen zu beschreiben.

Abbildung 6.3 zeigt das Ersatzschaltbild eines solchen RC Gliedes mit vorgeschaltetem Serienwiderstand.

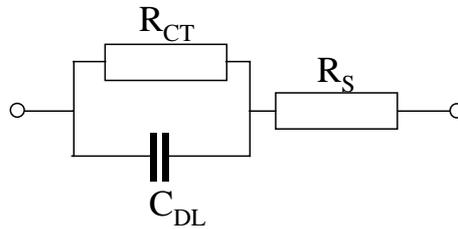


Abbildung 6.3 Ersatzschaltbild eines RC Gliedes mit Serienwiderstand

Die Impedanz  $Z_{RC,S}$  dieses Ersatzschaltbildes berechnet sich wie folgt:

$$(6.2) \quad Z_{RC,S} = \left( \frac{1}{R_{CT}} + \frac{1}{Z_C} \right)^{-1} + R_S \quad \text{mit } Z_C = \frac{1}{i\omega C_{DL}}$$

$$= R_S + \frac{R_{CT}}{1 + i\omega C_{DL} R_{CT}} = R_S + \frac{R_{CT}}{1 + \omega^2 C_{DL}^2 R_{CT}^2} - i \frac{\omega C_{DL} R_{CT}^2}{1 + \omega^2 C_{DL}^2 R_{CT}^2}$$

Abbildung 6.4 zeigt berechnete Impedanzspektren eines RC Gliedes mit einem Serienwiderstand von 10 Ohm, einer Kapazität von 1  $\mu$ F und variiertem  $R_{CT}$ .

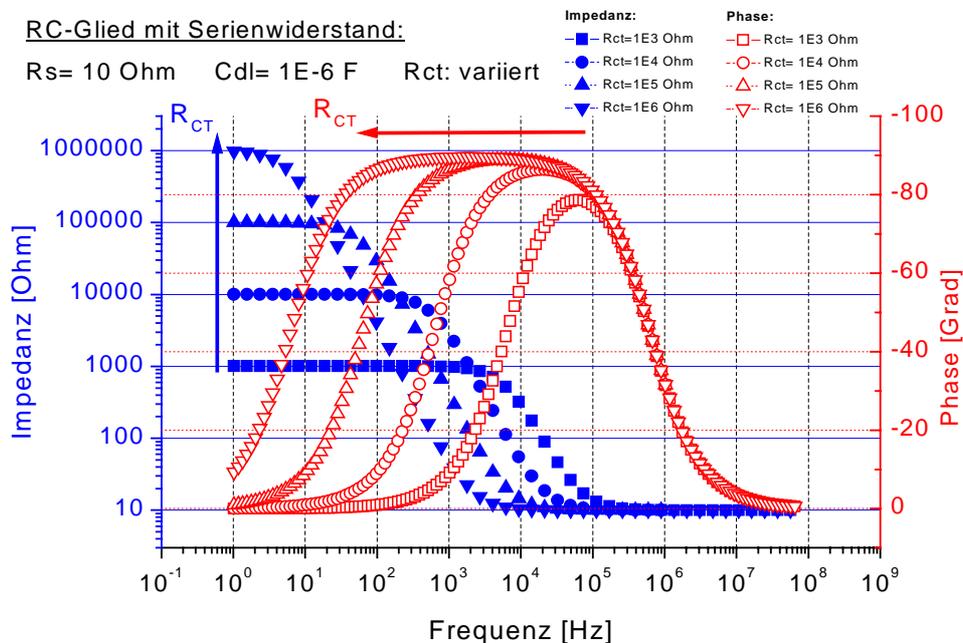


Abbildung 6.4 Berechnete Impedanzspektren eines RC-Gliedes mit  $R_S=10 \text{ Ohm}$ ,  $C_{DL}=1\mu\text{F}$  und variiertem  $R_{CT}=1,10,100,1000 \text{ kOhm}$ . Phase offene Symbole, Impedanz ausgefüllte Symbole

Abbildung 6.5 zeigt berechnete Impedanzspektren mit einem Serienwiderstand von 10 Ohm, einem  $R_{CT}$  von 10 k $\Omega$  und variierter Kapazität  $C_{DL}$ .

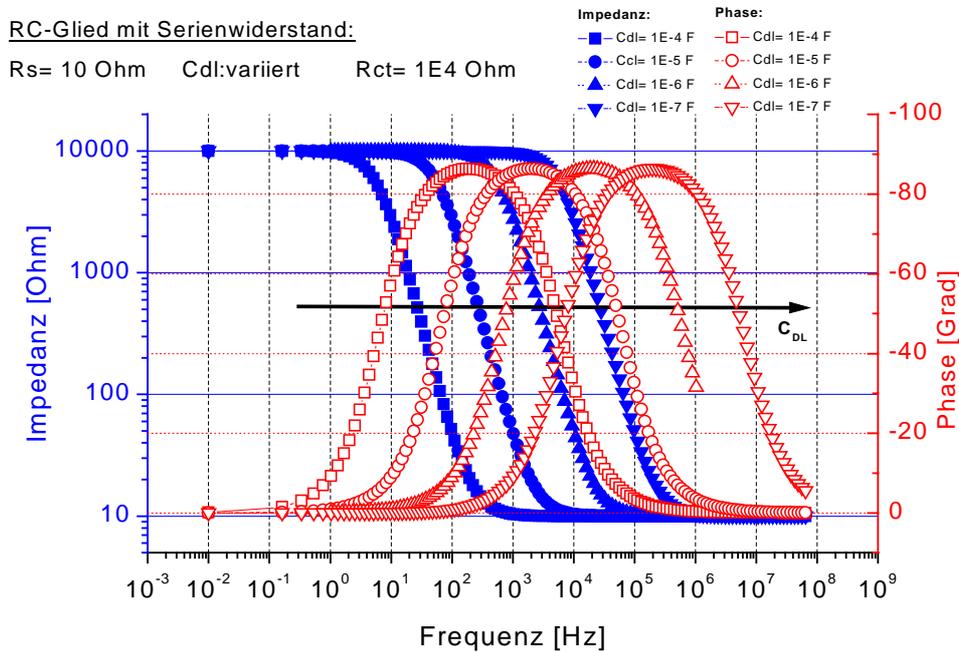


Abbildung 6.5 Berechnete Impedanzspektren eines RC-Gliedes mit  $R_s=10 \text{ Ohm}$ ,  $R_{ct}=10 \text{ kOhm}$  und variiertem  $C_{DL}=100, 10, 1$  und  $0.1 \mu\text{F}$

#### 6.4 Auswertung von Impedanzmessungen durch Anpassen der Meßkurven an berechnete Kurven

Im Folgenden werden die gemessenen Impedanzspektren durch Anpassen der Meßkurven  $Z_{\text{mess}}$  an berechnete Kurven  $Z_{\text{theo}}$  von Ersatzschaltbildern ausgewertet. Die verwendete Anpassroutine [Zahner95] soll hier kurz vorgestellt, und die im weiteren Verlauf verwendeten Begriffe der Signifikanz  $S$  und des prozentualen Fehlers  $dF$  erläutert werden.

Die theoretische Impedanz  $Z_{\text{theo}}$  wird berechnet als komplexe Funktion der verwendeten Elemente des Ersatzschaltbildes. Die Parameter  $P_i$  von  $Z_{\text{theo}}$  werden durch die Anpassroutine bestimmt unter Verwendung der Methode des kleinsten Fehlerquadrats, wobei das Fehlerquadrat  $\xi$  definiert ist als:

$$(6.3) \quad \xi = \sum_{n=0}^N \log \left( Z_{\text{exp}}(\omega_n) - Z_{\text{theo}}(\omega_n) \right)^2$$

Die Anpassroutine minimiert  $\xi$  für Impedanz und Phase gleichzeitig.

Als Maß für die Güte der Anpassung dient die Signifikanz  $S$  eines Parameters  $P_i$ . Diese gibt an, wie stark die angepasste Funktion  $Z_{theo}$  von dem entsprechenden Parameter abhängt. Sie berechnet sich zu:

$$(6.4) \quad S_i = \max \left( \frac{\partial Z_n}{\partial P_i} \right)$$

Aus dem relativen Fehler  $\Delta P_i$  eines Parameters

$$(6.5) \quad \Delta P_i = \frac{Z_{theo}(\omega_n) - Z_{exp}(\omega_n)}{Z_{exp}(\omega_n)}$$

ergibt sich, nimmt man einen systematischen Fehler von 0,1% an, der folgende prozentuale Fehler eines Parameters:

$$(6.6) \quad dF = \frac{100 \cdot \Delta P_i + 0.1}{S_i}$$

## 6.5 Elektrolytzellen

In einem ersten Schritt wurden, Abbildung 1 folgend Elektrolytzellen hergestellt. Der Schichtaufbau war hier: TCO – Elektrolyt – TCO. Als Elektrolytkonzentration wurde die Standardkonzentration von 0,1m LiI gewählt, als Lösungsmittel Acetonitril

Der Ladungstransport in einer solchen Elektrolytzelle ist bestimmt durch folgende Prozesse:

- Leitung in den TCO Kontakten und äußeren Verbindungen (Kupferkabel)
- Transport der Ladungsträger durch den Elektrolyten
- Helmholtz Kapazität der Doppelschichten am TCO – Elektrolyt - Kontakt
- Kapazität der Elektrolytzelle als Plattenkondensator betrachtet
- Ladungsdurchtritt vom TCO in den Elektrolyten

Der Widerstand des Elektrolyten ist in Bereichen, in denen der Stromfluß  $j$  viel kleiner als der Diffusionsgrenzstrom  $j_{lim} \approx 26 \text{mA/cm}^2$  ist ebenso zu vernachlässigen, wie die Widerstände der Kupferkabel und der TCO Schicht. Diese Widerstände werden daher zu einem einzelnen Serienwiderstand zusammengefasst. Die Kapazität der Elektrolytzelle als Plattenkondensator kann gegenüber der Helmholtz Doppelschicht Kapazität vernachlässigt werden, wie die folgende Abschätzung zeigt:

Die Kapazität des Plattenkondensators ist

$$(6.7) \quad C_{PK} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{elo} A}{d}$$

mit  $\epsilon_{elo} = 36$  [Ferber99],  $A = 16\text{cm}^2$  und  $d = 10\mu\text{m}$  ergibt sie sich zu  $51\text{ nF}$ . Sie ist damit um etwa 3 Größenordnungen kleiner als die zu erwartenden Doppelschichtkapazitäten, die in der Größenordnung  $10 - 100\ \mu\text{F}$  liegen, z.B. [Vetter61], [Peter97], [Stangl99]. Die Plattenkondensator Kapazität ( $C_{PK}$ ) ist den Doppelschicht Kapazitäten ( $C_{DS}$ ) parallel geschaltet, die Gesamtkapazität der Elektrolytzelle ( $C_{Elo}$ ) ergibt sich also zu:

$$(6.8) \quad C_{Elo} = C_{DL} + C_{PK} \approx C_{DL}$$

Der Ladungsdurchtritt vom TCO in den Elektrolyten läßt sich mit der Butler-Vollmer Gleichung beschreiben. Dieses Verhalten entspricht dem eines Potential abhängigen Durchtrittswiderstandes  $R_{ct}$ .

Aus obigen Überlegungen ist für Impedanzmessungen an Elektrolytzellen also ein Verhalten zu erwarten, das dem eines RC Gliedes mit Serienwiderstand entspricht.

An Elektrolytzellen des Schichtaufbaus TCO-Elektrolyt-TCO wurden Impedanzmessungen mit unterschiedlichen Biasspannungen durchgeführt. Alle Impedanzmessungen wurden mit einem Gerät der Firma Zahner, Modell IM6 durchgeführt.

Abbildung 6.6 zeigt den Verlauf der Impedanzen bei Messungen an einer  $0,1\text{m LiI}$ , Lösungsmittel ACN Elektrolytzelle, sowie den entsprechenden Verlauf der Phasen.

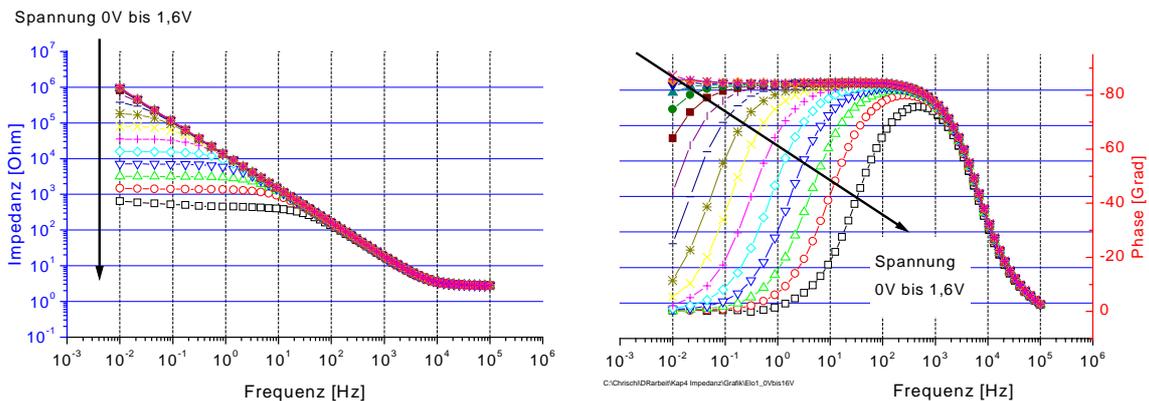
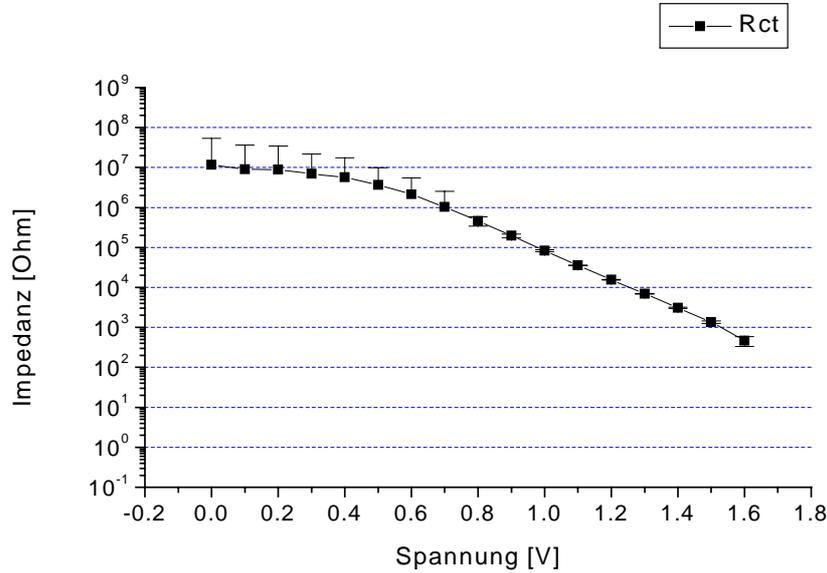


Abbildung 6.6 Verlauf von Phase und Impedanz bei Variation der angelegten Biasspannung von 0V bis 1,6V

Die Impedanzspektren zeigen wie erwartet das gleiche Verhalten, wie die berechneten Spektren für ein RC Glied mit Serienwiderstand bei Variation des Durchtrittswiderstands  $R_{ct}$  (vgl. Abbildung 6.4).

Die gemessenen Impedanzspektren wurden im nächsten Schritt mit der, für das RC Glied berechneten Funktion (Gleichung 6.2) angepaßt. Daraus wurde der Durchtrittswiderstand als Funktion der angelegten Biasspannung ermittelt:



**Abbildung 6.7 Verlauf des Durchtrittswiderstandes einer 0,1m LiI (ACN) Elektrolytzelle in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Positive Spannung bedeutet kathodische Aufladung der frontseitigen ( TiO<sub>2</sub> Seite) TCO Elektrode**

Der so gewonnene Verlauf wurde im nächsten Schritt mit dem theoretisch erwarteten Verlauf verglichen.

Wie in Kapitel 2 ausgeführt wurde, gehorcht der Ladungstransfer am TCO-Elektrolyt Kontakt der Butler-Volmer Gleichung. Es tritt reine Durchtrittsüberspannung auf, Konzentrations- oder Diffusionsüberspannungen, wie sie in farbstoffsensibilisierten Solarzellen auftreten [Ferber99] kann aufgrund der hier auftretenden sehr geringen Ströme ( $\sim 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) vernachlässigt werden. Die Butler-Volmer Gleichung hat dann die Form [Vetter61], [Bard80]

$$(6.9) \quad j = j_0 \left\{ \exp\left(\beta \frac{e_0}{kT} \eta_{ct}\right) - \exp\left(- (1 - \beta) \frac{e_0}{kT} \eta_{ct}\right) \right\}$$

Hierbei ist die Durchtrittsüberspannung  $\eta_{ct}$  durch die von außen angelegte Spannung gegeben.

Für große Überspannungen  $\eta_{ct} \gg \frac{kT}{e_0}$  dominiert an Vorder- bzw Rückseite eine der beiden

Teilstromdichten. Damit ergibt sich für die Stromdichte in der Elektrolytzelle:

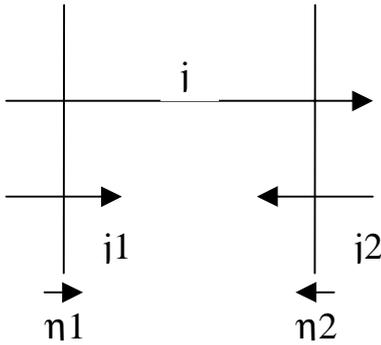


Abbildung 6.8 Richtung der Stromdichten und Überspannungen in der Elektrolytzelle nach der elektrochemischen Standardliteratur z.B [Vetter61]

Die Teilströme an Vorder- und Rückelektrode lassen sich dann ausdrücken durch:

$$(6.10) \quad j_1 = j_0 \exp\left(\frac{\beta e_0}{kT} \eta_1\right) \Rightarrow \eta_1 = \frac{kT}{\beta e_0} \ln\left(\frac{j_1}{j_0}\right)$$

$$(6.11) \quad j_1 = j_2 = j_0 \exp\left(-\frac{(1-\beta) e_0}{kT} \eta_2\right) \Rightarrow \eta_2 = -\frac{kT}{(1-\beta) e_0} \ln\left(\frac{j_1}{j_0}\right)$$

Die angelegte Spannung ergibt sich als Summe der Überspannungen an den jeweiligen Kontakten:

$$(6.12) \quad U = \eta_1 - \eta_2 = \left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{1-\beta}\right) \frac{kT}{e_0} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) = \frac{1}{\beta(1-\beta)} \frac{kT}{e_0} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right)$$

und damit erhält man für die Stromdichte durch die Elektrolytzelle:

$$(6.13) \quad \Rightarrow j = j_0 \exp\left\{\beta(1-\beta) \frac{e_0}{kT} U\right\}$$

Der daraus bestimmte Widerstand  $R = U/j$  entspricht nach obigen Überlegungen dem Durchtrittswiderstand  $R_{ct}$ , da alle anderen Widerstände demgegenüber vernachlässigbar sind. Er ergibt sich zu:

$$(6.14) \quad R = U/j = R_{ct} = \frac{U}{j_0} \exp\left\{-\beta(1-\beta) \frac{e_0}{kT} U\right\}$$

Mit Gleichung (6.14) wurden Anpassungen der Messung des Verlaufs des Durchtrittswiderstandes  $R_{ct}$  in Abhängigkeit der angelegten Spannung Abbildung 6.7 durchgeführt.

Das Ergebnis ist in Abbildung 6.9 für eine Elektrolytzelle mit einem 0,1m LiI Elektrolyten in ACN dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß bei Spannungen kleiner 0,8V, aufgrund der dort fließenden sehr niedrigen Ströme, die prozentualen Fehler von 149,41% bei 0,7V bis 359,51% bei =0V lagen. Aus diesem Grund und wegen der Bedingung  $\eta_{ct} \gg \frac{kT}{e_0}$  wurde die Anpassung nur bis zu einer angelegten Spannung von 0,2 V vorgenommen.

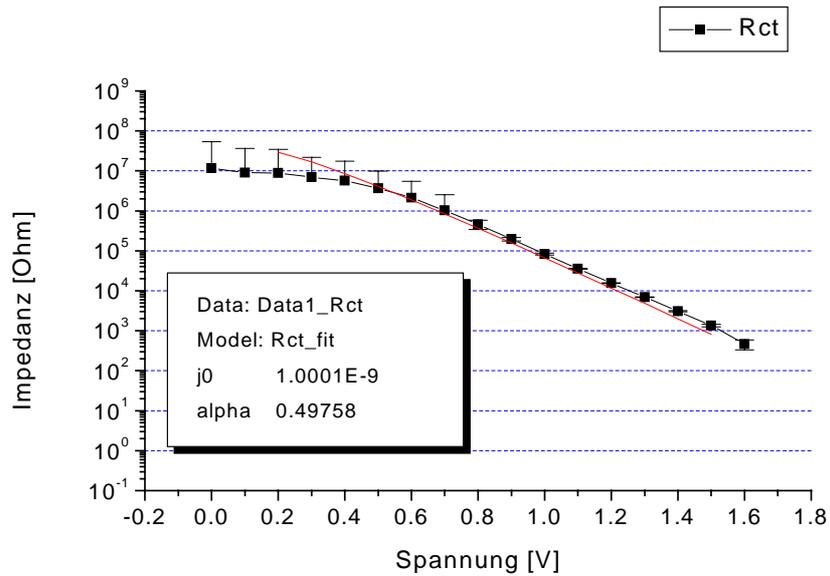


Abbildung 6.9 Anpassung des Verlaufs des Durchtrittswiderstandes in Abhängigkeit der angelegten Spannung

## **Zusammenfassung und Ausblick**

Ziel dieser Arbeit war, eine neuartige Technologie selbstständig optisch schaltender Fenstersysteme (PECEC) im Hinblick auf ihre Realisierbarkeit zu untersuchen.

Die PECEC besteht aus einer transparenten Solarzelle, der zu Beginn der 90er Jahre entwickelten Farbstoffsolarzelle (FSZ) und einem optisch schaltbaren System, den auf Wolframoxid basierenden elektrochromen Zellen.

Die hier vorgestellte Arbeit stellt dabei die erste systematische Untersuchung dieses kombinierten komplexen Systems dar.

Im Hinblick auf kommerzielle Anwendungen wurde auch der Einsatz polymerer Substrate als Trägermaterial des Gesamtsystems geprüft. Dies machte die Entwicklung einer neuartigen Methode zu Herstellung der in den Farbstoffsolarzellen verwendeten  $\text{TiO}_2$  Elektroden nötig.

Konventionelle  $\text{TiO}_2$  Elektroden werden in Form von Dispersionen auf Substrate aus mineralischen Gläsern aufgebracht und anschließend bei  $450^\circ\text{C}$  gesintert. Für die polymeren Substrate besteht eine Temperaturobergrenze von etwa  $80^\circ\text{C}$ .

Verschiedene Verfahren zur Herstellung der  $\text{TiO}_2$  Elektrode wurden getestet. Als erfolgreich stellte sich die Beschichtung mittels Elektronenstrahlverdampfen (EVD) heraus. Solcherart hergestellte FSZ zeigten annähernd gleich hohe Spannungen, wie sie von konventionellen FSZ her bekannt sind.

Die Verwendung von gedampften  $\text{TiO}_2$  Schichten in Farbstoffsolarzellen stellt dabei eine Neuentwicklung dar. Zur Optimierung dieses Beschichtungsverfahrens wurde der gesamte Parameterraum des EVD-Prozesses untersucht und Standardparameter für die Herstellung gefunden.

Ebenfalls Neuland stellte die physikalische Modellierung des Gesamtsystems der PECEC dar. Es konnten dabei Modellvorstellungen für den Einfärbeprozess von elektrochromen Systemen auf die PECEC übertragen werden. Es gelang somit, den Einfärbeprozess der PECEC komplett zu berechnen.

Problematisch stellte sich die Berechnung des Entfärbeprozesses dar. Der Transfer bestehender Modelle für die Entfärbung elektrochromer Systeme auf die PECEC konnte diese nicht beschreiben.

Der Entfärbeprozess ist viel langsamer, als es Berechnungen mit bestehenden Modellen erwarten lassen würden. Eine Kommerzialisierung der PECEC in der vorliegenden Form ist ohne Lösung dieses Problems unmöglich.

Als Ursache wurde die fehlende Temperaturbehandlung der  $\text{TiO}_2$  Elektrode ausgemacht. Es konnte gezeigt werden, daß dieser Temperaturschritt notwendig ist, um den elektrischen Kontakt zwischen den  $\text{TiO}_2$  Partikeln zu erzeugen. Weiter vorteilhaft ist die vermehrte Ausbildung der  $\text{TiO}_2$  Modifikation Anatas durch den Sinterprozess.

Dies zeigt aber gleichzeitig ein Entwicklungspotential der PECEC auf. Durch den Verzicht auf polymere Substrate sollten Entfärbezeiten in tolerierbarem Umfang erreicht werden können.

Nur qualitativ beschrieben wurde ein weiterer, die Entfärbung begrenzender Mechanismus, die Potentialabhängigkeit der Durchtrittswiderstände von Elektronen. Hier zeigten eigene Messungen, daß diese Potentialabhängigkeit für den Durchtritt von Elektronen von der frontseitigen TCO Elektrode in den Elektrolyten besteht. Knebel et al. [Kneb98] zeigten dies für den Elektronendurchtritt von der frontseitigen TCO Elektrode ins  $\text{TiO}_2$ .

Diese Potentialabhängigkeit müßte in ein weitergehendes Modell der PECEC aufgenommen werden.

## Literatur

- [Alb84] **W.J.Albery, P.N.Bartlett**; J.Electrochem.Soc. , (1984), 131, pp.315
- [Atk90] **P.W.Atkins**, „*Physikalische Chemie*“, (1990) VCH Verlag, Weinheim
- [Bard80] **A.J.Bard. L.R.Faulkner**, „*Electrochemical Methods*“, (1980), J.Wiley & Sons
- [Baum98] **S.Baumgärtner**, *Persönliche Mitteilung*
- [Baum01] **S.Baumgärtner**, *Persönliche Mitteilung*
- [Bech94] **C.Bechinger et al.**, „*Photoinduced doping of thin amorphous WO<sub>3</sub> films*“, Thin Solid Films 239, (1994), 156-160
- [Bech96] **C.Bechinger, S.Ferrere, A.Zaban, J.Sprague and B.A.Gregg**, „*Photoelectrochemic windows and displays*“, (1996), Nature, Vol.383, pp.608
- [Bech96a] **C.Bechinger, B.A.Gregg**, „*Photoelectrochemical-Electrochromic Device*“, Patent Application, Docket No.: 96-11
- [Christ82] **H.R.Christen**, „*Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*“, (1982), Salle und Sauerländer Verlag
- [Cran75] **R.S.Crandall, B.W.Faughnan**, „*Measurement of the diffusioncoefficient of electrons in WO<sub>3</sub> films*“, Appl.Phys.Let.,(1975) Vol26, No.3, pp120
- [Cran76] **R.S.Crandall, B.W.Faughnan**, „*Dynamics of Coloration of amorphous electrochromic films of WO<sub>3</sub> at low voltages*“, Appl.Phys.Let. (1976), Vol.28, No.2, pp95
- [Crank56] **J.Crank**, „*Mathematics of Diffusion*“, (1956), Oxford Press
- [Deb73] **S.K.Deb**, „*Optical and Photoelectrical Properties and Color Centres in Thin Films of Tungsten Oxide*“, Phil.Mag. 27, (1973), 801-822
- [Deg95] Degussa Produktinformation, Schriftenreihe Pigmente Nr.56, pp.14
- [Faug75] **B.W.Faughnan, R.S.Crandall and M.A.Lampert**, „*Model for the bleaching of WO<sub>3</sub> electrochromic films by an electric field*“, Appl.Phys.Let., (1975) Vol.27, No.5, pp.275
- [Faug80] **B.W. Faughnan R.S. Crandall**, „*Electrochromic Displays Based on WO<sub>3</sub>*“ Display Devices, J.I.Pankove (Editor),Springer 1980
- [Ferber99] **J.Ferber**, „*Elektrische und optische Modellierung von Farbstoffsolarzellen*“, (1999) Dissertation Uni Freiburg

- [Fisher00] **A.Fisher, L.Peter, A.Ponomarev, A.Walker, K.Wijyantha**, „*Intensity Dependence of the Back Reaction and Transport of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells*“, J.Phys.Chem.B, (2000), 104, 949-958
- [Fitz93] **D.Fitzmaurice, M.Eschle, H.Frei**, „*Time-Resolved Rise of I<sub>2</sub><sup>-</sup> upon Oxidation of Iodide at Aqueous TiO<sub>2</sub> Colloid*“, J.Phys.Chem. 97, (1993), 3806 – 3812
- [Fitz94] **D.Fitzmaurice**, „*Using spectroscopy to probe the band energetics of transparent nanocrystalline semiconductor films*“, Solar Energy Materials and Solar Cells 32, (1994), 289-305
- [Fitz96] **G.Boschloo, D.Fitzmaurice**, „*Spectroscopic Determination of Electron and Hole Effective Masses in a Noncrystalline Semiconductor Film*“, J.Phys.Chem. ,100, (1996), pp.1027-1035
- [Georg94] **A.Georg**, „*Optische und elektrische Eigenschaften substöchiometrischer und elektrochemisch eingefärbter Wolframoxidschichten*“, (1994) Diplomarbeit FHG-ISE
- [Georg98] **A.Georg, W.Graf, V.Wittwer**, „*Comparison of electrical conductivity and optical properties of substoichiometrically and electrochemically coloured WO<sub>x</sub> films of different crystallinity*“, Solar Energy Materials and Solar Cells 51, (1998), 353-370
- [Georg99] **A.Georg**, „*Zum optischen Schalten von Wolframoxidschichten mittels reduzierender und oxidierender Gase*“, (1999), Dissertation FHG-ISE
- [Ger76] **H.Gerischer, F.Willig**; „*Reactions of excited dye molecules at electrodes*“, Topics in Current Chemistry 61, Berlin 1976, pp.31
- [Ger79] **H.Gerischer, M.T.Spitler, F.Willig**; „*Electrode reactions of excited molecules*“, Proc. 3rd Symp. Electr. Proc. (Boston 1979), S.Bruckenstein. ed. Princeton 1980
- [Giri84] **A.Giri, R.Messier**, „*Mater.Res.Soc.Symp.Proc.24*, (1984), 221-227
- [Gmelin51] **Gmelin**, „*Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*“, Verlag Chemie Weinheim, (1951)
- [Goetz94] **A.Goetzberger, B.Voß, J.Knobloch**; „*Sonnenenergie: Photovoltaik*“, Teubner Verlag, (1994), pp.88
- [Grätz91] **B.O'Regan, M.Grätzel**, „*A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*“, (1991), Nature 353, 737-739
- [Grätz93] **M.Grätzel**, „*Nanocrystalline Thin-Film PV Cells*“, MRS Bulletin, October 1993, pp. 61
- [Graf99] **W.Graf**, persönliche Mitteilung
- [Green82] **M.Green**, „*Solar Cells*“, University of New South Wales (1982)

- [Hag95] **A.Hagfeldt, M.Grätzel** , „*Light induced redox reactions in nanocrystalline systems*“, Chem.Rev., (1995),95, 49-68
- [Hashi91] **S.Hashimoto, H.Matsuoka**, J.Appl.Phys.69, (1991), 933-937
- [Hauch98] **A.Hauch**, „*Diffusion und Grenzflächenreaktionen an der Platinelektrode in farbstoffsensibilisierten Solarzellen*“, (1998), Diplomarbeit FHG-ISE
- [Hauch00] **A.Hauch**, persönliche Mitteilung
- [Heid91] **K.Heidler**; "*Photovoltaische Meßtechnik*" Sommerschule Breitenbrunn 1991
- [Hinsch01] **A.Hinsch**, persönliche Mitteilung
- [Holze98] **R.Holze**, „*Leitfaden der Elektrochemie*“, (1998), Teubner Studienbücher
- [Huang97] **S.Huang, G.Schlichthörl, A.Nozik, M.Grätzel, A.Frank**, „*Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells*“, J.Phys.Chem.B 101, (1997), 2576-2582
- [Kay94] **A.Kay**; "*Solar cells based on dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes*", Dissertation, EPFL Lausanne, (1994)
- [Kay96] **A.Kay, M.Grätzel**, „*Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder*“, Solar Energy Materials and Solar Cells 44, (1996), pp99
- [Kern98] **R.Kern** „*Elektrische Charakterisierung von nanokristallinen TiO<sub>2</sub>-Elektroden mittels Impedanzspektroskopie*“, (1998), Diplomarbeit Uni-Freiburg
- [Kern01] **R.Kern**, persönliche Mitteilung
- [Kneb98] **O.Knebel, I.Lauermann, J.P.Pohl, I.Uhlendorf**, „*Investigation of the TCO/nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrode of dye sensitized solar cells*“, conference paper, IPS12, 08'98, Berlin, Germany
- [Knöd93] **R.Knödler, J.Sopka, F.Harbach, H.Grünling**, „*Photoelectrochemical Cells based on Dye Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Layers*“, Solar Energy Materials and Solar Cells 30, (1993), 277-281
- [Kob30] **N.Kobosew, N.Nekrassow**, „*Bildung freier Wasserstoffatome bei Kathodenpolarisation der Metalle*“, Zeitschrift der Elektrochemie 36, (1930), 529-544
- [Lew95] **H.J.Lewerenz, H.Jungblut** „*Photovoltaik*“, Springer Verlag, (1995)
- [Moha78a] **S.K.Mohapatra**, „*Electrochromism in Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>*“, J.Electrochem.Soc.,125, (1978), 284-288

- [Naz93] **M.K.Nazeeruddin et al.;** "Conversion of Light to Electricity by cis-X<sub>2</sub>Bis ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes", J.Am. Chem. Soc. ,(1993), 115, pp.6382
- [Otter90] **C.Ottermann, A.Temmink, K.Bange,** Thin Solid Film 193/194, (1990), 409-417
- [O'Regan90] **B.O'Regan, J.Moser, M.Anderson, M.Grätzel,** „Vectorial Electron Injection into Transparent Semiconductor Membranes and Electric Field Effects on the Dynamics of Light-Induced Charge Separation“, J.Phys.Chem. (1990), 94, pp.8720
- [Papa96] **N.Papageorgiou, Y.Athanassov, M.Armand, P.Bonhote, H.Petterson, A.Azam, M.Grätzel,** „The Performance and Stability of Ambient Temperature Molten Salts for Solar Cell Applications“, J.Electrochem.Soc. 143, (1996), 3099-3108
- [Peter97] **C.Peter,** „Physikalische Charakterisierung von nanokristallinen, farbstoffsensibilisierten Solarzellen (FSZ)“, (1997), Diplomarbeit Uni Köln
- [Pichot00] **F.Pichot, B.A.Gregg;** „The Potovoltage-Determining Mechanism in Dye-Sensitized Solar Cells“, J.Phys.Chem. B, (2000), 104, 6-10
- [Plant96] **C.v.Planta,** „Die photoelektrische Charakterisierung der mit Farbstoff sensibilisierten nanokristallinen Solarzelle“, Dissertation EPFL Lausanne, (1996), pp.35
- [Plet91] **D.Pletcher,** „A first course in electrode processes“, (1991), The Electrochemical Consultancy
- [Reik72] **H.Reik,** „The small polaron concept and its use for the interpretation of D.C. and optical properties of semiconducting transition metal oxides“, Polarons in Ionic Crystals and Polar Semiconductors, Editor J.Devreese, North-Holland Publishing Company, (1972)
- [Roth92] **G.Rothenberger, D.Fitzmaurice, M.Grätzel,** „Spectroscopy of Conduction Band Electrons in Transparent Metal Oxide Semiconductor Films“ J.Phys.Chem, (1992), 96, pp.5983
- [Schirmer77] **O.Schirmer, V.Wittwer, G.Baur, G.Brandt,** „Dependence of WO<sub>3</sub> Electrochromic Absorption on Crystallinity“, J.Elchem.Soc. 124, (1977), 749-753
- [Schmick96] **W.Schmickler,** „Grundlagen der Elektrochemie“, (1996), Vieweg Verlagsgesellschaft
- [Söd94] **S.Södergren, A.Hagfeldt, J.Olsson, S.E.Lindquist,** „Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporoussemiconducting films in photoelectrochemical cells“, J.Phys.Chem. (1994), 98, 5552 - 5556

- [Sme94] **Greg Smestad** „*Testing of Dye Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells II: Theoretical Voltage Output and Photoluminescence Efficiencies*“, Solar Energy Materials and Solar Cells 32 (1994), 273 – 288
- [Sme94a] **Greg Smestad** „*Testing of Dye Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells I: Experimental Photocurrent Output and Conversion Efficiencies*“, Solar Energy Materials and Solar Cells 32 (1994), 259 - 272
- [Stangl99] **R.Stangl**, „*Elektrische Modellierung und Vermessung von farbstoff-sensibilisierten Solarzellen*“, (1999), Dissertation Uni-Freiburg
- [Sze81] **S.M.Sze**, „*Physics of Semiconductor Devices*“, Wiley-Interscience, 2<sup>nd</sup> edition, 1981
- [Tsu76] **H.Tsubomura, M.Matsumura, Y.Nomura, T.Amamiya**; „*Dye sensitized zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell*“, Nature 261, (1976), pp.402
- [Vetter61] **J.Vetter**, „*Elektrochemische Kinetik*“, (1961), Springer Verlag
- [Vla87] **N.Vlachopoulos, P.Liska, A.J.McEvoy, M.Grätzel**; „*Efficient spectral sensitization of polycrystalline titanium dioxide photoelectrodes*“, Surf. Sci., 189/190, (1987), pp.823
- [Wahi 92] **A.Wahi, R.Engelhardt, P.Hoyer, R.Köenckamp**, „*Interface Characterization of amorphous Silicon on Titaniumdioxide*“, 11<sup>th</sup> E.C. PV Solar Energy Conference, (1992), pp.714
- [Weis97] **D.Weisbrod**, „*Chemisches Potential und Diffusionseigenschaften von Protonen in optisch schaltenden Wolframoxidschichten*“, Diplomarbeit Uni Freiburg, (1997)
- [Willig90] **F.Willig et al.** ; J. Am. Chem. Soc. , (1990), 112, pp.2702
- [Würfel95] **P.Würfel**, „*Physik der Solarzellen*“, Spektrum Akademischer Verlag, (1995)
- [Zaban97] **A.Zaban, A.Meier, B.A.Gregg**, „*Electric Potential Distribution and Short Range Screening in Nanoporous TiO<sub>2</sub> Electrodes*“, J.Phys.Chem.B, (1997), 101, pp.7985
- [Zahner95] **Zahner Meßtechnik, Hrsg.** „*Impedance Spectrum Analyzer – Universal Electrochemical Interface Owner’s Manual*“

## Anhang

### Analytische Lösung der (Riccati'schen) Differentialgleichung zur Bestimmung der Elektronendichte im $\text{TiO}_2$ bei Beleuchtung

zu lösen: 
$$\frac{\partial n_e(t)}{\partial t} + \frac{1}{2} k_b n_e^2(t) - n_e(t) k_b n_e^0 = G_e - \frac{1}{2} k_b (n_e^0)^2$$

$$A := \frac{1}{2} k_b \quad B := -k_b n_e^0 \quad C := G_e - \frac{1}{2} k_b (n_e^0)^2$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial n_e(t)}{\partial t} + A n_e^2(t) + B n_e(t) = C$$

eine spezielle Lösung ist: 
$$n_1 = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4AC}}{2A}$$

Substitution  $n := n_1 + 1/y$   $D := A + 2Bn_1$

$$\Leftrightarrow -\frac{\partial}{\partial t} y = Dy + B \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} y + Dy = -B$$

Allgemeine Lösung: 
$$y = -\frac{1}{D} (C_1 e^{-Dt} + B)$$

Substitution rückgängig: 
$$\Leftrightarrow n_e(t) = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4AC}}{2A} - D \frac{1}{C_1 e^{-Dt} + B}$$

Anfangsbedingung: 
$$n_e(0) = n_e^0 = n_1 - \frac{D}{C_1 + B} \Leftrightarrow C_1 = \frac{D}{n_1 - n_e^0} - B$$

$$\Leftrightarrow C_1 = -\sqrt{2} \frac{k_b \left( -\frac{1}{4} k_b + k_b (n_e^0)^2 + \sqrt{\frac{1}{2} n_e^0 \sqrt{k_b G_e}} \right)}{\sqrt{k_b G_e}}$$

**Lösung der Differentialgleichung zur Bestimmung der zeitabhängigen Elektronenkonzentration in der TiO<sub>2</sub> Elektrode beim Entfärben unter der idealisierten Annahme eines ohmschen TCO - TiO<sub>2</sub> Kontaktes.**

Die zu lösende Differentialgleichung für die Elektronenkonzentration in der TiO<sub>2</sub> Elektrode lautet:

$$(B.1) \quad \frac{\partial n_{TiO}}{\partial t} (1 + P) + k_b n_{I3-} n_{TiO} - k_b n_{I3-} \bar{n}_{TiO} = 0$$

$$\text{mit } P := \frac{\bar{n}_{WO3} d_{WO3}}{\bar{n}_{TiO} d_{TiO}} \quad Q := \frac{k_b n_{I3-}}{1+P}$$

läßt sich die DGL (B.1) schreiben als:

$$(B.2) \quad \frac{\partial n_{TiO}}{\partial t} + Q n_{TiO} - Q \bar{n}_{TiO} = 0$$

Durch Variablentrennung erhält man

$$(B.3) \quad \frac{\partial n}{Q \bar{n}_{TiO} - Q n_{TiO}} = \partial t$$

$$(B.4) \Rightarrow -\frac{1}{Q} \frac{1}{n_{TiO} - \bar{n}_{TiO}} = \partial t$$

Durch Integration von Gleichung (B.4) :

$$(B.5) \quad -\frac{1}{Q} \int_{n_0}^n \frac{1}{n_{TiO} - \bar{n}_{TiO}} \partial n = \int_0^t \partial t$$

erhält man weiter:

$$(B.6) \quad -\frac{1}{Q} \ln(n_{TiO} - \bar{n}_{TiO}) \Big|_{n_0}^n = t$$

Da die Elektronenkonzentration  $n_{TiO}$  in der TiO<sub>2</sub> Elektrode nicht unter den Wert im Gleichgewicht mit dem Elektrolyten  $\bar{n}_{TiO}$  sinken kann, gilt zu allen Zeiten:  $n_{TiO} \geq \bar{n}_{TiO}$

Durch Auflösen von (B.6) nach der Elektronenkonzentration erhält man als Lösung der Differentialgleichung (B.1):

$$(B.7) \quad n_{TiO}(t) = e^{-Qt} (n_{TiO}(t=0s) - \bar{n}_{TiO}) + \bar{n}_{TiO}$$

### **Herstellung der PECECs**

Die Herstellung der PECECs folgte in mehreren Schritten:

1. Leitfähig beschichtete Gläser wurden auf die gewünschte Größe geschnitten.
2. In die später als WO<sub>3</sub> Elektrode fungierenden Gläser wurden mittels Sandstrahlens zwei kleine Löcher gebohrt
3. Zuerst wurden die WO<sub>3</sub> Elektroden auf leitfähig beschichtete Gläser gesputtert.
4. Anschließend wurden die TiO<sub>2</sub> Elektroden auf leitfähig beschichtete Gläser aufgedampft.
5. Die TiO<sub>2</sub> Elektroden wurden auf etwa 80°C geheizt und in Farbstofflösungen getaucht, wo sie etwa eine Stunde, teils in geheizter Farbstofflösung lagen.
6. Die gefärbten TiO<sub>2</sub> Elektroden wurden aus der Farbstofflösung genommen und mit dem gleichen Lösungsmittel der Farbstofflösung gereinigt.
7. Aus Polymerfolien (DuPont Surlyn) wurden Masken geschnitten, die später als Abstandhalter und Siegelmaterial zwischen den Elektroden dienten.
8. 11µm große Polystyrolkugeln wurden als zusätzliche Abstandhalter aufgesprüht.
9. Zwischen die TiO<sub>2</sub> und die WO<sub>3</sub> Elektrode wurde die Polymermaske gelegt und das so entstehende Sandwich bei 80°C – 110°C zusammengepresst.
10. Durch die Löcher in der WO<sub>3</sub> Elektrode wurde der Elektrolyt mittels Spritzen eingefüllt, anschließend wurden die Löcher mit der Polymerfolie und einem Glasplättchen versiegelt.
11. Aus die überstehenden leitfähigen Gläser wurde eine Kupferband mit leitfähigem Klebstoff aufgeklebt (3M). Zusätzlich wurde ein Kontakt zwischen Kupferband und leitfähigem Glas durch das Aufbringen von Leitsilber hergestellt.
12. Auf die Kupferbänder wurde je ein Kabel gelötet

Die folgende Grafik zeigt den Schnitt durch eine PECEC:

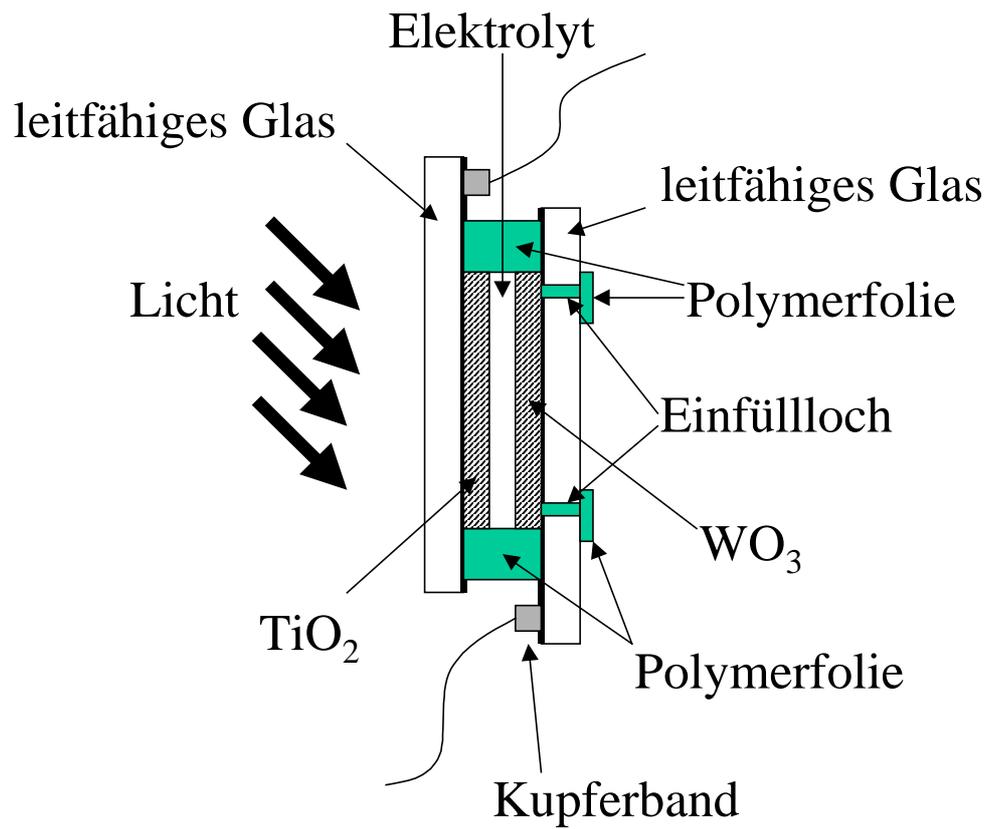


Abbildung1: technische Skizze einer PECEC