

Elektrochemische Abscheidung von porösen Titandioxid-Filmen und deren photoelektrochemische Anwendungen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Katrin Wessels
geboren am 17.01.1981 in Heide

2008

Referent: Prof. Dr. Jürgen Caro
Korreferent: Prof. Dr. Michael Wark
Tag der Promotion: 18.12.2008

Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation „**Elektrochemische Abscheidung von porösen Titandioxid-Filmen und deren photoelektrochemische Anwendungen**“ als Mitarbeiterin des Institutes für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover selbständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, 30.10.2008

Dipl.-Chem. Katrin Wessels

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen ganz herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Prof. Jürgen Caro und für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren, für die Bereitstellung des Themas und die Beurteilung dieser Arbeit. Auch Prof. Michael Wark, der mich stets konstruktiv bei meiner Arbeit unterstützt hat, danke ich für die Begutachtung dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt auch Dr. Torsten Oekermann für die praktische und wissenschaftliche Betreuung meiner Doktorarbeit. Die Übermittlung seines Fachwissens hat entscheidend zu der vorliegenden Arbeit beigetragen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Tsukasa Yoshida bedanken, der mir die Möglichkeit gab, in einem Forschungsaufenthalt an der Universität Gifu in Japan nicht nur seine Forschung und Arbeitsgruppe, sondern auch die japanische Kultur kennen zu lernen. Dr. Jiri Rathousky, der mir einen zweiwöchigen Aufenthalt am Heyrovsky Institut in Prag ermöglichte, danke ich zusätzlich für die Krypton-Adsorptions-Messungen.

Bei Frank Steinbach und Armin Feldhoff bedanke ich mich für die Präparation und Messung von TEM-Proben sowie für ihre allgemeine Hilfsbereitschaft. Falk Heinroth danke ich für die TG- und DTA-Messungen und Dr. Mirko Arnold sowie Konstantin Efimov danke ich für die Rietveld-Verfeinerungen der XRD-Messungen.

Großer Dank gilt natürlich auch allen weiteren Mitgliedern des AK Caro für die gute Zusammenarbeit und die großartige Arbeitsatmosphäre. Danke an Inga Bannat und Julia Martynczuk, die über drei Jahre mit mir das Schnucki-Büro geteilt haben. Danke an Yvonne Selk und Dr. Cathrin Boeckler für elektrochemische Diskussionen und nette gemeinsame Dienstreisen. Danke an Melanie Minnermann, die mit den Ergebnissen aus ihrem Schwerpunktpraktikum zu dieser Arbeit beigetragen hat. Danke an Roland Marschall, nicht nur für die Hilfe bei den Gasadsorptionsmessungen. Danke an Yvonne Gabbey-Uebe und Kerstin Janze für Hilfsbereitschaft und Engagement in der gesamten Arbeitsgruppe.

Ein riesengroßes Dankeschön verdient mein Freund Oliver Czuprat, der mich stets zum Durchhalten motiviert hat und einfach immer für mich da ist. Danke natürlich auch fürs Korrekturlesen.

Zuletzt danke ich den wichtigsten Menschen in meinem Leben: meiner Familie; ganz besonders meinen Eltern Elsa und Karsten Wessels sowie meiner Großmutter Alma Wessels (†22.09.2008).

Elektrochemische Abscheidung - Titandioxid-Filme - Photoelektrochemie

Kurzzusammenfassung

Die elektrochemische Abscheidung ist eine bisher wenig angewendete Methode zur Herstellung von TiO₂-Filmen. In der vorliegenden Arbeit wurden nanostrukturierte TiO₂-Filme unter Zugabe von strukturdirigierenden Additiven elektrochemisch aus Titanalkoxid- und TiCl₃-Lösung abgeschieden und ihr Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen, als Photokatalysator sowie in der Elektrochromie und Elektrolumineszenz untersucht. Die Filmeigenschaften wurden dabei durch Variation der Abscheidungsbedingungen und durch Nachbehandlungsmethoden gezielt im Hinblick auf diese Anwendungen beeinflusst.

Bei der anodischen Abscheidung aus Titanalkoxid-Lösung konnte erstmals die Porosität der Filme nach der Calcination nachgewiesen und durch Variation von Edukten und Additiven sowie Abscheidungs- und Calcinationstemperatur modifiziert werden. Die Calcinationstemperatur beeinflusst zusätzlich die Kristallinität der Filme, die neben der Porosität maßgeblich die Effektivität der Filme in farbstoffsensibilisierten Solarzellen bestimmt. Durch die Entwicklung eines Mehrschichtabscheidungsprozesses zur Erhöhung der Schichtdicke konnte die Effektivität der Filme von 0,3 % auf 1,1 % gesteigert werden. Des Weiteren ist es gelungen, diese Filme zur Erzeugung von Elektrolumineszenz über einen Brückenliganden mit Eu³⁺ zu dotieren.

Eine Weiterentwicklung der TiO₂-Abscheidung aus Titanalkoxid-Lösung stellt auch der erstmalige direkte Einbau von Farbstoffmolekülen in die Filme dar. Die abgeschiedenen Hybridfilme aus TiO₂ und tetrasulfoiertem Nickelphthalocyanin zeigten einerseits elektrochrome Eigenschaften, andererseits lieferten sie aufgrund einer im Film verbleibenden Nickel-Spezies nach ihrer Calcination eine fünf Mal höhere photokatalytische Aktivität als ein vergleichbarer Sol-Gel TiO₂-Film.

Die in eigenen Vorarbeiten entwickelte Methode der direkten Abscheidung kristalliner TiO₂-Filme aus TiCl₃-Lösung wurde in der vorliegenden Arbeit im Hinblick auf die Anwendung in flexiblen Solarzellen weiter modifiziert. Hierzu wurden Methoden zur Steigerung der Effektivität ohne Verwendung von hohen Temperaturen (>150 °C) erarbeitet.

Mit der Zugabe von TiO₂-Nanopartikeln zur Abscheidungslösung wurde eine neuartige Kombination von elektrochemischer und elektrophoretischer Abscheidung entwickelt. Dadurch wurden Filme aus TiO₂-Nanopartikeln, die durch elektrochemisch abgeschiedenes TiO₂ zusammengehalten werden, hergestellt. Mit diesen Filmen konnte im Vergleich zu rein elektrochemisch aus TiCl₃-Lösung abgeschiedenen Filmen eine fünfmal höhere Effektivität in farbstoffsensibilisierten Solarzellen erreicht werden.

Neben der Modifikation des Abscheidungsprozesses wurden auch Nachbehandlungsmethoden für aus TiCl₃-Lösung abgeschiedene Filme entwickelt. Durch Wasserdampfbehandlung im Autoklaven bei 150 °C konnte der gleiche Effekt wie durch Calcination bei 450 °C erzielt werden. Hierbei wurde durch Erhöhung der Kristallinität und Porengröße eine zehnfache Effektivitätssteigerung bei der Verwendung in Solarzellen erreicht.

electrochemical deposition - titania films - photo electrochemistry

Abstract

Electrodeposition is a convenient but little utilized method for the preparation of TiO₂ films. In the present work, nanostructured TiO₂ films were electrodeposited in the presence of structure-directing additives from Ti(IV)-alkoxide or TiCl₃ solution, and their performance in dye-sensitized solar cells and photocatalysis as well as their electrochromic and electroluminescent behavior was investigated. The film properties were systematically influenced in view of these applications by variation of the deposition conditions and by post treatment methods.

The porosity of films anodically electrodeposited from Ti(IV)-alkoxide solution was demonstrated for the first time in this study and modified by the use of different alkoxides and additives as well as the deposition and calcination temperature. The latter also influences the crystallinity of the films, which, in addition to the porosity, mainly determines the efficiency of the films in a solar cell. With the development of a layer-by-layer deposition process to increase the film thickness the efficiency could be enhanced from 0.3 % to 1.1 %. Additionally, these films could be successfully doped with Eu³⁺ for the generation of electroluminescence.

Another advancement in the electrodeposition of TiO₂ achieved in this study was the direct incorporation of dye molecules into TiO₂ films deposited from Ti(IV)-alkoxide solution. Electrodeposited hybrid films of TiO₂ and tetrasulphonated nickelphthalocyanine showed electrochromic behavior and delivered a five times higher photocatalytic activity than a comparable sol-gel TiO₂ film due to a nickel species remaining in the film after its calcination.

The method of the direct electrodeposition of crystalline TiO₂ films from TiCl₃ solution, which was developed in own preliminary studies, was further modified in view of the application of the films in flexible dye-sensitized solar cells in the present work. The development of methods to increase the efficiency without using high temperatures (>150 °C) was necessary for this purpose.

With the addition of TiO₂ nanoparticles to the deposition bath, a new combination of electrochemical and electrophoretical deposition was developed. Films of TiO₂ nanoparticles, which are glued together by electrodeposited TiO₂, were fabricated. With these films a five times higher efficiency in dye-sensitized solar cells compared to purely electrodeposited films could be achieved.

Besides the modification of the deposition process, post treatment methods for films deposited from TiCl₃ solution were developed. Water vapor treatment in an autoclave at 150 °C had the same effect as calcination at 450 °C. In both cases the crystallinity and pore size strongly increased and caused an enhancement of the efficiency for the use in dye-sensitized solar cell by a factor of ten.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	3
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	6
2.1	TiO ₂ : Modifikationen und Eigenschaften	6
2.2	Die elektrochemische Abscheidung	9
2.2.1	Elektrochemische Abscheidung von TiO ₂ aus Titanalkoxid-Lösungen.....	15
2.2.2	Elektrochemische Abscheidung von TiO ₂ aus TiCl ₃ -Lösung	17
2.3	Die farbstoffsensibilisierte Solarzelle (DSSC)	23
2.4	Grundlagen der Photokatalyse.....	29
2.5	Elektrolumineszenz und Elektrochromie.....	31
3	EXPERIMENTELLER TEIL.....	36
3.1	Elektrochemische Abscheidung	36
3.1.1	Elektrochemische Abscheidung von TiO ₂ aus TiCl ₃ -Lösung.....	37
3.1.2	Elektrochemische Abscheidung von TiO ₂ aus Titanalkoxid-Lösung	38
3.2	Charakterisierung der TiO ₂ -Filme	40
3.2.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	40
3.2.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)	42
3.2.3	Transmissionsmikroskopie (TEM).....	43
3.2.4	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	44
3.2.5	Gasadsorptionsmessungen	46
3.2.6	Thermogravimetrie (TG) und Differentialthermoanalyse (DTA).....	49
3.2.7	Bestimmung der Schichtdicke durch Profilometrie	50
3.3	Charakterisierung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen	51
3.3.1	<i>U/I</i> -Kennlinien.....	52
3.3.2	Untersuchung des Elektronentransports durch IMPS- und IMVS-Messungen.....	53
3.3.3	Messung des IPCE.....	56
3.4	Messung der photokatalytischen Aktivität durch Abbau von Methylenblau.....	56
3.4.1	UV-VIS-Spektroskopie.....	58
3.5	Untersuchung der Elektrolumineszenz.....	60
3.5.1	Fluoreszenzspektroskopie.....	61
3.6	Messung der Elektrochromie.....	62
4	ERGEBNISSE UND DEREN DISKUSSION	63
4.1	Elektrochemische Abscheidung von TiO ₂ -Filmen aus Titanalkoxid-Lösungen.....	63
4.1.1	Variation von Titanalkoxid, Reduktionsmittel und Reaktionstemperatur [27].....	63

Charakterisierung der TiO ₂ -Hybridfilme.....	64
Anwendung in DSSC	71
Photokatalytische Eigenschaften	74
Elektrochromie eines TiO ₂ /TSPcNi-Hybridfilms	77
4.1.2 Einfluss der Calcinationstemperatur [28].....	81
Einfluss der Calcinationstemperatur auf Kristallinität und Porosität.....	81
Einfluss der Calcinationstemperatur auf die Effektivität in DSSC	85
Photokatalytische Aktivität.....	89
4.1.3 Mehrschichtabscheidung.....	91
4.1.4 Dotierung mit Eu ³⁺	99
4.1.5 Zusammenfassung.....	104
4.2 Elektrochemische Abscheidung kristalliner TiO ₂ -Filme aus TiCl ₃ -Lösung	106
4.2.1 Zugabe von P25-Partikeln zur Abscheidungslösung.....	106
Variation der Reaktionstemperatur.....	107
Vorbehandlung der P25-Suspension.....	108
Einfluss der Rührgeschwindigkeit.....	110
Variation der P25-Konzentration.....	113
Erhöhung der Schichtdicke.....	117
4.2.2 Wasserdampfbehandlung von TiO ₂ /SDS-Hybridfilmen	124
Charakterisierung der TiO ₂ -Filme	125
Anwendung in DSSC	130
4.2.3 Zusammenfassung.....	135
5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	137
6 LITERATURVERZEICHNIS	143
7 ANHANG	152
7.1 Ergänzendes Material.....	152
7.1.1 Berechnung des Elektrodenpotentials bei der elektrochemischen Abscheidung von TiO ₂ aus TiCl ₃ -Lösung.....	152
7.1.2 Ergänzende Abbildungen	154
7.2 Verzeichnisse	161
7.2.1 Formelzeichen und Einheiten.....	161
7.2.2 Abkürzungsverzeichnis	163
7.2.3 Chemikalien	166
7.3 Sonstiges	168
7.3.1 Publikationen.....	168
7.3.2 Vorträge	169
7.3.3 Poster.....	170
7.3.4 Lebenslauf.....	172

1 Einleitung

TiO₂-Filme eignen sich für vielfältige Anwendungen. Sie können beispielsweise in farbstoffsensibilisierten Solarzellen [1] oder als Photokatalysatoren [2,3] eingesetzt werden. Neben weit verbreiteter Verfahren wie Sol-Gel-Prozessen [4,5,6], dem Siebdruckverfahren [7,8] oder der Gasphasenabscheidung [9,10] ist die elektrochemische Abscheidung eine nützliche, aber bisher wenig angewendete Methode zur Herstellung von TiO₂-Filmen auf leitfähigen Substraten.

Motivation für die Herstellung von TiO₂-Filmen war in der vorliegenden Arbeit zunächst ihre Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen. Diese ist aus umwelttechnischen Gründen von hohem Interesse. Die Nachfrage nach regenerativen und umweltfreundlichen Energien hat in den letzten Jahren, bedingt durch sinkende Erdölvorkommen und dadurch stark steigende Energiepreise, sehr zugenommen. Auch die Diskussionen um Feinstaub und CO₂-bedingten Klimawandel verstärken die Nachfrage nach Energieträgern, die unabhängig von fossilen Brennstoffen sind. Der größte und zugleich unbegrenzte Energielieferant der Erde ist die Sonne. Mit einer durchschnittlichen Leistung von 1 kW/m² liefert sie der gesamten Erde eine Energie von rund $1,2 \cdot 10^{17}$ J in einer Sekunde [11]. Umwandeln in elektrische Energie lässt sich diese Lichtenergie durch Solarzellen. Schon eine Bedeckung von weniger als 0,1 % der Erdoberfläche mit Solarzellen, die die eingestrahlte Lichtenergie mit 10 %iger Effizienz in elektrische Energie umwandeln, würde ausreichen, um den Jahresenergiebedarf der Erde von ca. $3,2 \cdot 10^{20}$ J [12] zu decken. Neben der weit verbreiteten Silizium-Solarzelle wird zunehmend an farbstoffsensibilisierten Solarzellen geforscht. Sie zeichnen sich einerseits durch kostengünstige Materialien und eine kurze Amortisationszeit aus, andererseits bieten sie aufgrund ihrer Transparenz und Farbigkeit neue Anwendungsmöglichkeiten, z.B. integriert in Häuserfassaden oder Kleidungsstücken. Hauptbestandteil dieser Solarzellen sind poröse Halbleiteroxid-Filme, am häufigsten wird TiO₂ eingesetzt.

Ein Material mit ähnlichen Halbleitereigenschaften wie TiO_2 ist das ZnO . Am ZnO wurde in den vergangenen Jahren bereits eindrucksvoll gezeigt, dass die elektrochemische Abscheidung eine Synthesemöglichkeit für Halbleiteroxid-Filme bei niedrigen Temperaturen darstellt [13,14,15,16]. Unter Einsatz strukturdirigierender Additive wie Farbstoffe [17,18] oder amphiphile Moleküle [19,20] ermöglicht sie das Aufwachsen poröser Einkristalle, mit denen, durch besonders schnellen Elektronentransport, bereits Effektivitäten von 5,6 % in farbstoffsensibilisierten Solarzellen erreicht wurden [15]. Begrenzende Faktoren für eine weitere Steigerung der Effektivität sind jedoch die Hydrolyseempfindlichkeit von ZnO und die unzureichende Adsorption hocheffizienter Sensibilisatorfarbstoffe. Beide Probleme bestehen bei TiO_2 nicht, weshalb sich die vorliegende Arbeit mit seiner elektrochemischen Abscheidung beschäftigt.

In der Literatur sind nur wenige Methoden zur elektrochemischen Abscheidung von TiO_2 bekannt. Eine kathodische Route, die die elektrochemische Generation von OH^- -Ionen in einer TiO^{2+} -Lösung nutzt, wurde von ZHITOMIRSKY et al. [21] entwickelt. KAVAN et al. [22,23] präsentierten die anodische Abscheidung von TiO_2 aus TiCl_3 -Lösung. In eigenen Vorarbeiten zur vorliegenden Arbeit [24,25] ist es dann gelungen, durch Erhöhen der Abscheidungstemperatur und durch Zusatz von strukturdirigierenden Agenzien mit dieser Methode erstmals direkt kristalline und zugleich poröse TiO_2 -Filme elektrochemisch abzuscheiden. Durch die niedrige Reaktionstemperatur von 80 °C besteht die Möglichkeit diese Filme auf Polymersubstraten abzuscheiden, die üblicherweise nur Temperaturen bis 150 °C Stand halten. Das ermöglicht die Verwendung der Filme in flexiblen Solarzellen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Kristallinität und die Textureigenschaften der Filme hinsichtlich dieser Anwendung entscheidend verbessert, indem einerseits kristalline TiO_2 -Nanopartikel zur Abscheidungslösung zugegeben wurden und die Filme andererseits hydrothermal nachbehandelt wurden.

Eine weitere Abscheidungsmethode, die die elektrochemische Formation von Protonen durch Oxidation von Hydrochinon zur Abscheidung von TiO_2 aus Titanalkoxid-Lösung nutzt, wurde von SAWATANI et al. [26] entwickelt. Das entstehende Hybridmaterial kann durch anschließende Calcination in reines, kristallines TiO_2 überführt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals eine Porosität der calcinierten Filme nachgewiesen und gezeigt, dass sich diese

durch den eingesetzten Protonenlieferanten, das Titanalkoxid und die Abscheidungstemperatur variieren lässt [27]. Des Weiteren wurde der Calcinationsprozess intensiv studiert [28] und ein Mehrschichtabscheidungsprozess zur Steigerung der Schichtdicke entwickelt.

Aufgrund ihrer hohen Porosität und gleichzeitiger Transparenz eignen sich die aus Titanalkoxid-Lösung abgeschiedenen TiO_2 -Filme neben der Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen auch als photokatalytisch aktive Beschichtungen. Solche Beschichtungen werden für selbstreinigende Fensterscheiben, Gebäudefassaden und Dächer oder Zeltplanen genutzt, da sie organische Substanzen wie Fette photokatalytisch abbauen, wodurch ein Anhaften von Schmutzpartikeln erschwert wird. Auf Außenspiegeln oder Scheinwerfern an Fahrzeugen erhöhen photokatalytisch aktive Beschichtungen sogar die Sicherheit im Straßenverkehr, da es hier zu keinen Sichtbehinderungen durch Schmutzablagerungen mehr kommt. Auch giftige Gase wie Stickoxide werden durch photokatalytisch aktive TiO_2 -Beschichtungen abgebaut.

Durch ihre hohe Transparenz eignen sich aus Titanalkoxid-Lösungen abgeschiedene Filme auch für die Elektrochromie und Elektrolumineszenz. Zur Erzeugung von Elektrolumineszenz wurden die Filme mit Europium dotiert, welches eine Fluoreszenz im roten Bereich des sichtbaren Lichts zeigt. Des Weiteren wurden die elektrochromen Eigenschaften eines TiO_2 /Phthalocyanin-Hybridfilms untersucht. Wie sich in der vorliegenden Arbeit herausstellte, kann dieser Farbstoff während der elektrochemischen Abscheidung in den Film eingelagert werden und behält dort seine Redoxaktivität bei.

Die elektrochemische Abscheidung ist eine einfache und zugleich kostengünstige Möglichkeit poröse TiO_2 -Filme herzustellen. Die vorliegende Arbeit zeigt, wie elektrochemisch abgeschiedene TiO_2 -Filme für verschiedenste Anwendungen genutzt und je nach Anforderung der einzelnen Anwendung gezielt schon während der Abscheidung oder nachträglich modifiziert werden können.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 TiO₂: Modifikationen und Eigenschaften

TiO₂ ist ein chemisch, mechanisch und thermisch sehr stabiler, weißer, geschmack- und geruchloser Feststoff. TiO₂ kristallisiert in sieben bekannten Modifikationen von denen bisher drei synthetisch hergestellt wurden: Rutil, Anatas und Brookit [29]. Die ersten beiden haben aufgrund ihrer Bandlücken halbleitende Eigenschaften (Abbildung 2-1).

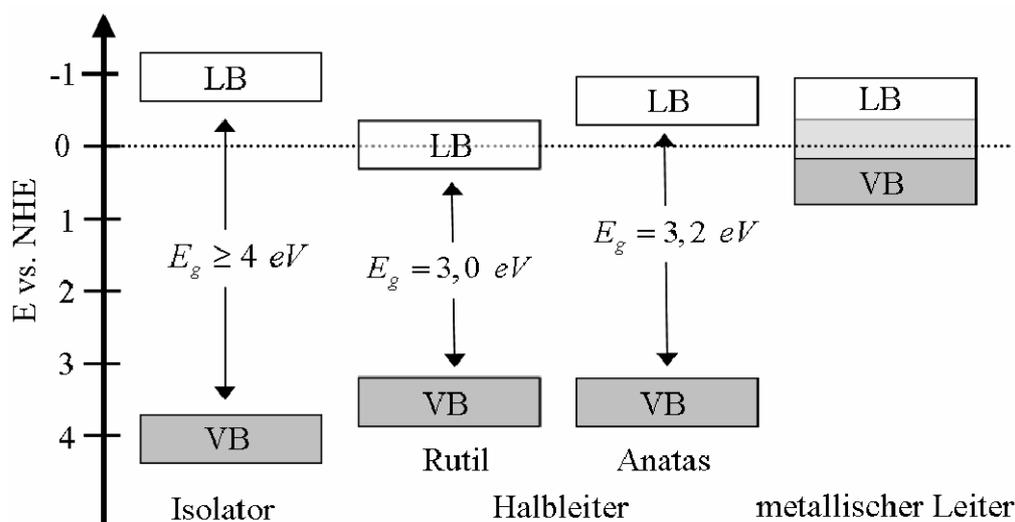


Abbildung 2-1: Lage der Energieniveaus in Relation zur Normalwasserstoffelektrode (NHE) und Größe der Bandlücke (E_g) für Isolatoren, den Halbleiter TiO₂ in den Modifikationen Rutil und Anatas sowie für metallische Leiter

Die elektrischen Eigenschaften eines Materials werden durch seine Bandlücke, also den energetischen Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband, bestimmt. Ist dieser größer als 4 eV, so ist das Material nicht elektrisch leitend und wird als Isolator bezeichnet. Bei Halbleitern ist die Bandlücke kleiner als 4 eV, wodurch ein Übergang von Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband durch die Einwirkung von Energie möglich ist. Im Gegensatz zum metallischen

Leiter, bei dem sich Valenz- und Leitungsband überlappen, erhöht sich die Leitfähigkeit eines Halbleiters mit zunehmender Temperatur [30].

Rutil ist die thermodynamisch stabilste Form des TiO_2 . Es ist ein weißer, in der Hitze gelb bis orangefarbener Feststoff mit einem Schmelzpunkt zwischen 1830 und 1850 °C und einer Bandlücke von 3,0 eV (Abbildung 2-1). Rutil kristallisiert im nach ihm benannten Rutil-Strukturtyp. Dieser kann als hexagonal-dichteste Packung von Sauerstoffatomen aufgefasst werden, deren Oktaederlücken zur Hälfte mit Titanatomen besetzt sind. Diese bilden dabei für sich gesehen ein tetragonales, raumzentriertes Gitter. Jedes Titanatom ist daher verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, während jedes Sauerstoffatom von drei Titanatomen in Form eines nahezu gleichseitigen Dreiecks koordiniert ist. In Abbildung 2-2 (a) ist zu erkennen, dass die TiO_6 -Oktaeder über jeweils zwei gegenüberliegende Kanten miteinander zu Ketten verknüpft sind, die ihrerseits wieder über Oktaederecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind.

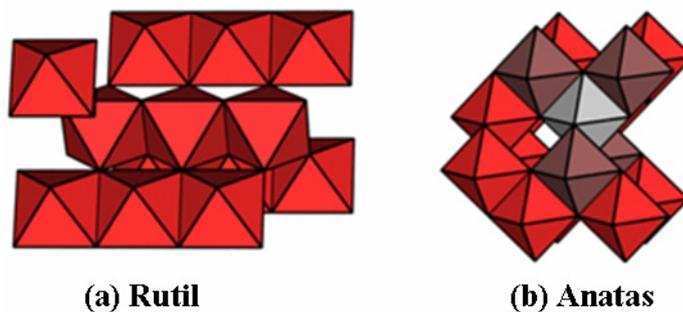


Abbildung 2-2: Verknüpfung der TiO_6 -Oktaeder im Rutil (a) und Anatas (b) [31]

Anatas ist eine gegenüber Rutil metastabile Form des TiO_2 und hat eine etwas größere Bandlücke von 3,2 eV (Abbildung 2-1). Es wandelt sich ab ca. 700 °C irreversibel in Rutil um. Die Phasenübergangstemperatur hängt jedoch stark von der Größe der Anataspartikel ab und ist umso kleiner, je kleiner die Partikel sind [32,33,34,35]. Der Anatas-Struktur liegt eine kubisch-dichteste Packung der Sauerstoffatome zu Grunde. Für die Titanatome ergibt sich dadurch ein tetragonales Gitter. Wie in Abbildung 2-2 (b) gezeigt ist, sind die Oktaeder über jeweils vier Kanten miteinander verknüpft und bilden dadurch ein dreidimensionales Netzwerk.

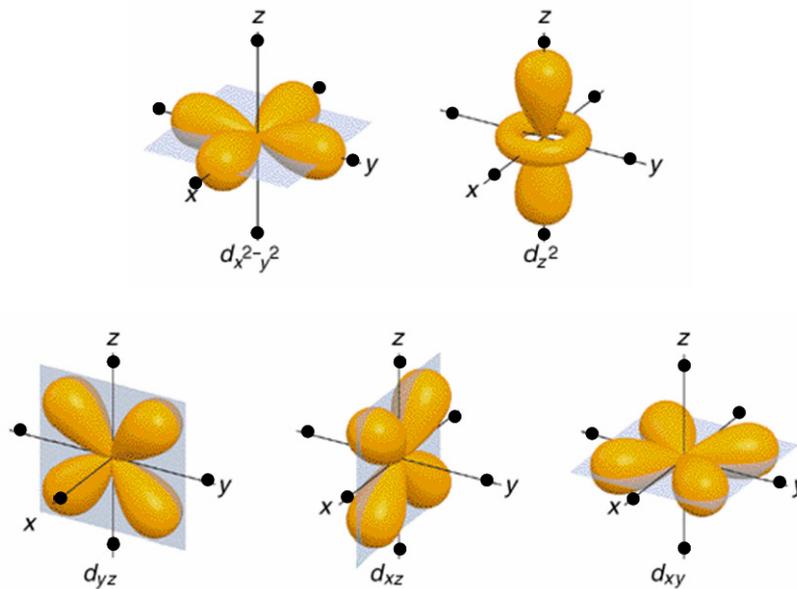


Abbildung 2-3: Oktaedrische Annäherung der Sauerstoffatome (●) an die verschiedenen d -Orbitale eines Titanatoms [36]

Die unterschiedliche Verknüpfung der TiO_6 -Oktaeder im Rutil- und Anataskristall ist die Ursache für den Größenunterschied der Bandlücken beider Halbleiter. Allgemein formen in einem TiO_2 -Kristall die p -Orbitale der Sauerstoffatome das Valenzband und die d -Orbitale der Titanatome das Leitungsband [37]. Da die Valenzbandkanten beim Anatas und Rutil bei derselben Energie liegen, ergibt sich der Größenunterschied der Bandlücken aus der Lage der Leitungsbandkante, die wiederum von der energetischen Lage der d -Orbitale des Titans abhängt. Abbildung 2-3 zeigt die fünf verschiedenen d -Orbitale, sie sind im isolierten Atom entartet. Bei der Bildung eines TiO_2 -Kristalls nähern sich die Sauerstoffatome zur Bildung eines TiO_6 -Oktaeders entlang der Koordinatenachsen dem Titanatom. Dabei kommt es zu einer elektrostatischen Abstoßung der d -Elektronen des Titans mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs. Daher nähern sich die Sauerstoffatome stärker den d -Orbitalen, deren Elektronenwolken sich in Richtung der Koordinatenachsen befinden (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$), als denen, deren Elektronenwolken zwischen den Koordinatenachsen liegen (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). Aufgrund der geringeren Abstoßung halten sich die d -Elektronen des Titans bevorzugt in Orbitalen auf, die eine möglichst große Entfernung von den Sauerstoffatomen haben, also in den d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen. Daher ist die Energie der d -Orbitale im TiO_6 -Oktaeder nicht mehr entartet, sondern die d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale liegen energetisch höher als die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale [38]. Die

Rutil-Kristall sind die TiO_6 -Oktaeder über zwei gegenüberliegende Kanten in der xy -Ebene miteinander verknüpft. Dabei ist die Überlappung der d -Orbitale am größten, wenn sich die Elektronen im d_{xy} -Orbital aufhalten. Im Anatas-Kristall dagegen sind die TiO_6 -Oktaeder über vier Kanten miteinander verknüpft, die sich außerhalb der xy -Ebene befinden. Hier ist die Orbitalüberlappung maximal, wenn die Elektronen das d_{z^2} -Orbital besetzen. Da das d_{z^2} -Orbital energetisch höher liegt als das d_{xy} -Orbital, liegt das Leitungsband im Anatas energetisch etwas höher als im Rutil und seine Bandlücke ist dementsprechend größer.

Die dritte synthetisch herstellbare Modifikation des TiO_2 , Brookit, ist ebenfalls weiß und wandelt sich wie Anatas vor dem Schmelzen in Rutil um. Die Brookit-Struktur basiert auf einem rhombischen Gitter der Titanatome. Die Oktaeder aus Sauerstoffatomen sind über drei Kanten miteinander verknüpft.

Großtechnisch wird TiO_2 nach dem Sulfat- oder Chloridverfahren aus Ilmenit (FeTiO_3) hergestellt. Nanoskaliges TiO_2 wird durch Hydrolyse von Titanalkoxiden oder Neutralisation von $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ - oder TiCl_4 -Lösungen gewonnen. Dabei entstehen jedoch zunächst Titanoxidhydrate, die durch Calcination je nach Temperatur in Rutil oder Anatas umgewandelt werden [30,39]. Ähnliche, jedoch strominduzierte Prozesse, werden bei der elektrochemischen Abscheidung von TiO_2 genutzt.

2.2 Die elektrochemische Abscheidung

Bei der elektrochemischen Abscheidung wird ein Metall oder eine Metallverbindung aus einer metallsalzhaltigen Lösung durch einen Redoxprozess an einer Elektrode abgeschieden. Die Stoffmenge (n) des abgeschiedenen Materials ist dabei nach dem 1. FARADAY'schen Gesetz proportional zur fließenden Ladungsmenge (Q), die sich aus dem Produkt von Strom (I) und Zeit (t) ergibt.

$$n = \text{const} \cdot Q = \text{const} \cdot I \cdot t \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Gleichzeitig sind die Massen der umgesetzten Substanzen nach dem 2. FARADAY'schen Gesetz proportional zu ihren chemischen Äquivalenten (M/z), die der Molmasse (M) pro Ionenladung (z) entsprechen.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1 / z_1}{M_2 / z_2} \quad \text{Gleichung 2-2}$$

Daraus folgt, dass sich die Masse (m) der abgeschiedenen Substanz bei 100%iger Umsetzung aus dem chemischen Äquivalent (M/z), der Ladung (Q) und der FARADAY-Konstante (F) ergibt.

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

Die FARADAY-Konstante beschreibt die Ladungsmenge, die nötig ist, um ein Mol einfach geladener Ionen abzuscheiden und berechnet sich daher aus der Elementarladung (e) und der AVOGADRO-Konstante (N_A)¹.

$$F = e \cdot N_A = 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

Bei der elektrochemischen Abscheidung von Metalloxiden wird üblicherweise aus einer Drei-Elektroden-Anordnung abgeschieden. Hierbei wird an der Arbeitselektrode ein bestimmtes Potential gegenüber einer Referenzelektrode angelegt. Dazu wird von einem Potentiostaten eine Steuerspannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angelegt, die zu einem Stromfluss durch die Arbeitselektrode führt und dort das gewünschte Potential einstellt. Die Höhe des zur Abscheidung nötigen Potentials ist vom Standardelektrodenpotential (E^0) der ablaufenden Reduktion oder Oxidation, der Aktivität (a) der Reaktanden (J) mit

¹ $e = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

der Ionenladung (z) und der Temperatur (T) abhängig. Es wird über die NERNST'sche Gleichung berechnet.

$$E_{GGW} = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln Q \quad \text{mit} \quad Q = \prod_J a_J^{z_J} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

Das Standardelektrodenpotential (E^0) ist als Potential einer Elektrode unter Standardbedingungen gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode definiert, dessen Standardelektrodenpotential wiederum als Null definiert ist. E^0 hängt mit der freien Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_R G^0$) der Elektrodenreaktion zusammen.

$$E^0 = - \frac{\Delta_R G^0}{z \cdot F} \quad \text{Gleichung 2-6}$$

Das über die NERNST'sche Gleichung berechnete Potential entspricht dem Gleichgewichtspotential der Elektrode. Während der elektrochemischen Abscheidung findet an der Elektrodenoberfläche ein heterogener Ladungstransfer statt, der zu einem anodischen Strom (j_a) und einem kathodischen Strom (j_k) führt. Im elektrochemischen Gleichgewicht sind beide dem Betrag nach gleich groß und heben sich gegenseitig auf, sodass kein Strom fließt und daher keine Abscheidung stattfindet. Um eine elektrochemische Abscheidung zu initiieren, muss deshalb zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ein Potential angelegt werden, dass größer ist als das Gleichgewichtselektrodenpotential (E_{GGW}). Es muss positiver bei Oxidationen bzw. negativer bei Reduktionen sein. Das notwendige zusätzliche Potential wird im Allgemeinen als Überspannung (η) bezeichnet.

$$E = E_{GGW} + \eta \quad \text{Gleichung 2-7}$$

Die Überspannung ergibt sich hauptsächlich aus der nötigen Spannung für die Durchtrittsreaktion. Befindet sich eine Elektrode in einer Elektrolytlösung, so bildet sich durch Ladungstransfer eine negative oder positive Ladung an der Elektrodenoberfläche aus. An diese lagern sich dann entgegengesetzt geladene Ionen aus der Elektrolytlösung an, wodurch an der Grenzfläche zwischen

Elektrode und Elektrolyt eine so genannte Doppelschicht entsteht. Die Ionen in Lösung sind in der Regel solvatisiert. Die Ionenschicht hat durch die Solvathülle der Ionen einen gewissen Abstand von der Elektrode (Abbildung 2-4) und wird als HELMHOLTZ-Schicht bezeichnet. Die HELMHOLTZ-Schicht führt zu einer Potentialbarriere, die überwunden werden muss, damit die Reaktanden für die elektrochemische Abscheidung die Arbeitselektrode erreichen. Das notwendige Potential wird als Aktivierungs- oder Durchtrittsüberspannung bezeichnet.

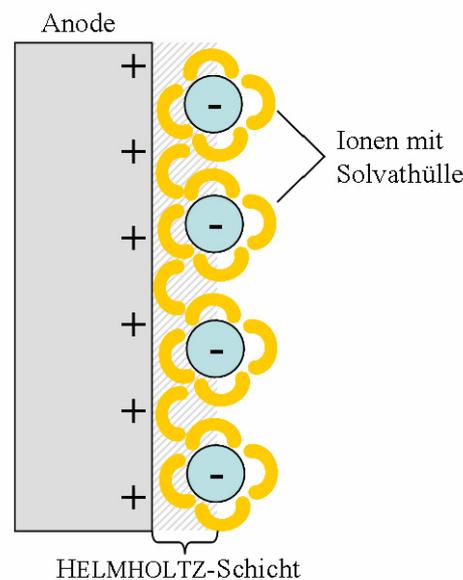


Abbildung 2-4: HELMHOLTZ-Schicht solvatisierter Anionen an einer Anode [40]

Die Durchtrittsüberspannung (η_D) hängt über die BUTLER-VOLLMER-Gleichung mit der Gesamtstromdichte (j) zusammen. Letztere ist definiert als der elektrische Strom pro Flächeneinheit und ist ein Maß für den Ladungstransfer an der Elektrode der zur Abscheidung einer Substanz führt.

$$j = j_a - j_k = j_0 \left[e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta_D} - e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta_D} \right] \quad \text{Gleichung 2-8}$$

Die Austauschstromdichte (j_0) ist dabei der Betrag des anodischen bzw. kathodischen Stromes im Gleichgewicht. Wird das Gleichgewicht durch Anlegen eines höheren (bzw. niedrigeren) Potentials gestört, überwiegt einer der beiden Teilströme j_a oder j_k . Die Summe dieser Teilströme ergibt dann die

Gesamtstromdichte (j), wobei j_k negativ und j_a positiv ist. Der Durchtrittsfaktor (α) gibt Aufschluss über den Verlauf des kathodischen und anodischen Stroms im Verhältnis zur Überspannung. Er kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Verlaufen j_a und j_k symmetrisch zueinander, ergibt sich ein Durchtrittsfaktor von $\frac{1}{2}$. Steigt j_a bei zunehmendem Betrag der Überspannung steiler an als j_k liegt der Durchtrittsfaktor nahe 1. Steigt j_k dagegen steiler an als j_a geht der Durchtrittsfaktor gegen Null.

Weitere Beiträge zur Gesamtüberspannung können Diffusionsüberspannungen durch gehemmten Stofftransport oder Reaktionsüberspannungen durch vor- oder nachgelagerte Reaktionen liefern. Möglich sind auch Adsorptions- oder Kristallisationsüberspannungen, die durch die Adsorption der Reaktanden an die Elektrodenoberfläche bzw. die Kristallisation des abgeschieden Materials entstehen.

Bevor der Ladungstransfer an der Elektrode stattfinden kann, müssen die beteiligten Ionen erst ihren Weg durch die Elektrolytlösung zur Elektrode finden. Triebkraft für diese Ionenbewegung ist ein Potentialgradient ($\partial\Phi/\partial x$), der durch das elektrische Feld entsteht, welches durch das angelegte Potential aufgebaut wird. Neben diesem Anteil der Migration gibt es eine Ionenbewegung durch Diffusion. Da sich an der Elektrode durch die elektrochemische Abscheidung die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Spezies verändert, kommt es zu einem Konzentrationsgradienten ($\partial c/\partial x$). Dieser ist die Triebkraft für die Diffusion. Wird die Lösung während der Abscheidung gerührt, entsteht eine Strömung, die zu einer Konvektion führt, die ebenfalls Einfluss auf die Ionenbewegung nimmt. Die Summe aller Anteile zur Ionenbewegung wird durch die NERNST-PLANCK-Gleichung beschrieben.

$$j = \underbrace{-D \frac{\partial c}{\partial x}}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{cD \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x}}_{\text{Migration}} + \underbrace{c\nu}_{\text{Konvektion}} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Sie berücksichtigt die Diffusion gemäß dem 1. FICK'schen Gesetz, wobei D der Diffusionskoeffizient ist. Die Migration leistet nur dann einen wesentlichen Beitrag zum Gesamttransport der Ionen, wenn der Potentialgradient hinreichend groß ist. Bei elektrisch gut leitfähigen Elektrolytlösungen ist dies meist nicht

gegeben, sodass der Anteil der Migration vernachlässigbar klein ist. Der Anteil der Konvektion ergibt sich aus dem Produkt von Strömungsgeschwindigkeit (v) und Konzentration (c). In der vorliegenden Arbeit wurde zur elektrochemischen Abscheidung von TiO_2 eine statische Elektrode verwendet, die senkrecht in die Lösung taucht. Durch Rühren der Abscheidungslösung entsteht eine laminare Strömung parallel zur Oberfläche der Arbeitselektrode [30,40,41,42].

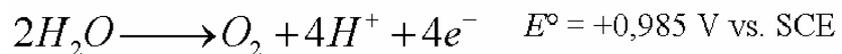
Als Materialien für diese Arbeitselektrode können zum Beispiel Metalle oder, wie in der vorliegenden Arbeit, transparente, leitfähige Oxidschichten z.B. auf Glaträgern eingesetzt werden. Als Gegenelektrode werden meist Metalle verwendet, die gute elektrokatalytische Eigenschaften haben und eine geringe Überspannung für die jeweilige Reaktion aufweisen. Letzteres und eine zusätzlich große Oberfläche der Elektrode führen zu einer geringeren notwendigen Steuerspannung und sorgen somit für eine stabile Regelung des Potentials durch den Potentiostaten. Als Referenzelektrode kann die Standard-Wasserstoffelektrode fungieren. Im Regelfall werden jedoch Feststoffelektroden wie Ag/AgCl - oder Hg/HgCl -Elektroden anstelle der Gaselektrode verwendet. Die drei Elektroden befinden sich direkt oder über eine Salzbrücke in der Elektrolytlösung, die Vorstufen des abzuscheidenden Metalloxids enthält. Durch das angelegte Potential wird lokal an der Arbeitselektrode eine Reduktion oder Oxidation initiiert, die zur Abscheidung des jeweiligen Metallhydroxids führt, welches direkt durch erhöhte Abscheidungstemperatur oder durch anschließendes Calcinieren in das Metalloxid überführt wird. Dabei wird das Metallhydroxid entweder durch Oxidation oder Reduktion eines Metallions gebildet, welches in der Abscheidungslösung gelöst ist, oder die lokale Änderung des pH-Wertes durch Oxidation oder Reduktion einer anderen Spezies initiiert seine Bildung.

Für die Abscheidung von TiO_2 sind unterschiedliche Methoden bekannt. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden zur Abscheidung aus TiCl_3 - oder Titanalkoxid-Lösung werden in den nächsten beiden Kapiteln vorgestellt. Weiterhin sind die kathodischen Abscheidungen aus $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ -Lösung [21,43,44,45] oder TiCl_4 -Lösung [46,47] bekannt. Beide wurden im Rahmen dieser Arbeit getestet, führten aber zu weniger erfolgreichen Ergebnissen als die später diskutierten Abscheidungen.

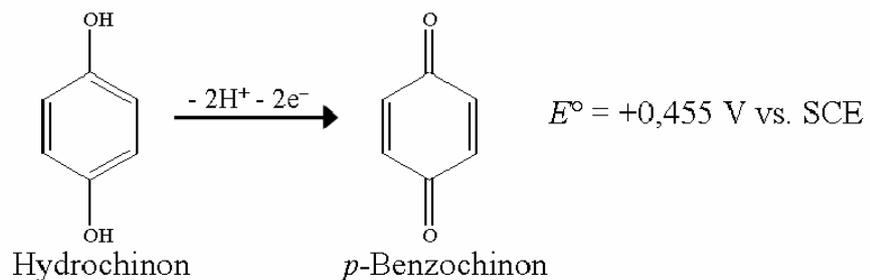
2.2.1 Elektrochemische Abscheidung von TiO_2 aus Titanalkoxid-Lösungen

SAWATANI et al. [26] entwickelten eine Methode, um TiO_2 -Filme aus Titanalkoxid-Lösungen abzuscheiden. Sie ermöglicht eine schnelle Abscheidung relativ dicker Filme, bestehend aus einem TiO_2 /Benzochinon-Hybridmaterial, welches durch Calcination in reines TiO_2 überführt werden kann.

Für die oxidative Abscheidung von TiO_2 aus Titanalkoxid-Lösung wird zunächst eine stabile wässrige Lösung aus dem Titanalkoxid und Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) erstellt [48,49]. In dieser basischen Lösung liegt die Ti(IV)-Spezies nicht monomer, sondern als Kolloid deprotonierter Poly-Ti(IV)-oxosäuren vor, die durch anwesende TMA^+ -Ionen stabilisiert werden. Wird der pH-Wert dieser Lösung gesenkt, werden die Poly-Ti(IV)-oxosäureanionen protoniert und das Kolloid fällt aus, da keine Stabilisierung durch die TMA^+ -Ionen mehr erfolgen kann. Bei der elektrochemischen Abscheidung werden lokal an der Arbeitselektrode Protonen erzeugt, die den pH-Wert senken und somit zur Abscheidung des Kolloids führen. SAWATANI et al. nutzen die Oxidation von Wasser (Reaktionsgleichung 2-1) oder Hydrochinon (HQ) (Reaktionsgleichung 2-2) zur elektrochemischen Erzeugung von Protonen. Wasser wird unter Abgabe von vier Elektronen zu molekularem Sauerstoff und vier Protonen oxidiert. Aus HQ entstehen durch die Oxidation *p*-Benzochinon (BQ) und je zwei Protonen und Elektronen.



Reaktionsgleichung 2-1: *Oxidation von Wasser*



Reaktionsgleichung 2-2: *Oxidation von Hydrochinon*

Wie Tabelle 2-1 zeigt, ist die Überspannung bei der Oxidation von Wasser sehr hoch. Die Elektrodenreaktion zur Produktion von Sauerstoff ist kinetisch sehr gehemmt und führt daher an nahezu allen Elektroden zu einer hohen Überspannung. Für die Oxidation von HQ ist diese Hemmung geringer und die Überspannung daher wesentlich geringer. Gleichzeitig beobachteten SAWATANI et al. einen Anstieg der Überspannung während der Abscheidung für beide Oxidationen, der ohne Zugabe von HQ wesentlich steiler ist. Sie gehen daher davon aus, dass sich ohne HQ ein isolierendes Material abscheidet, welches den weiteren Fortgang der Abscheidung hemmt. Aufgrund der Sauerstoffentwicklung an der Arbeitselektrode sind diese Filme mechanisch instabil und klebrig.

Tabelle 2-1: Von SAWATANI et al. [26] gemessene und berechnete Elektrodenpotentiale (E) vs. SCE und daraus berechnete Überspannung (η) für die Oxidation von Wasser und Hydrochinon

Oxidation von	E_{gemessen} / V	$E_{\text{berechnet}} / V$	η / V
Wasser	+1,2	+0,377	+0,823
Hydrochinon	~0	-0,076	-0,076

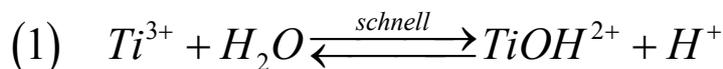
Beim Einsatz von HQ wird das gebildete BQ in den entstehenden Film eingebaut und sorgt dort für leitfähige Pfade, die zusätzlich den Fortgang der Abscheidung fördern. Bei der Nutzung von Wasser als Protonenlieferant fehlen diese leitfähigen Pfade, weshalb die Überspannung während der Abscheidung stark ansteigt. In dieser Arbeit wird jedoch gezeigt, dass Wasser trotzdem als Protonenlieferant genutzt werden kann, wenn andere leitfähige Additive zur Bildung leitfähiger Pfade zugesetzt werden (Abschnitt 4.1.1). Hierzu wurde das Phthalocyanin 2,9,16,23-Tetrasulfophthalocyaninato-Nickel(II) (TSPcNi) verwendet.

Alle aus Titanalkoxid-Lösungen abgeschiedenen Hybridfilme sind amorph und enthalten noch das jeweils zugesetzte Additiv. Durch Calcination erfolgen einerseits die Zersetzung des Additivs und andererseits die Bildung von kristallinem TiO_2 in der Modifikation Anatas. Die Schichtdicke der Filme verringert sich dabei etwa um die Hälfte, da das eingelagerte Additiv sowie Wasser und TMA^+ -Ionen, die im Film einen großen Raum einnehmen, durch das Erhitzen aus dem Film entfernt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden Hybridfilme aus Lösungen unterschiedlicher Titanalkoxide mit verschiedenen Additiven abgeschieden und deren Anwendung in Solarzellen und der Photokatalyse untersucht (Abschnitt 4.1.1). Des Weiteren wurde der Einfluss der Calcinationstemperatur auf die Eigenschaften von TiO₂/BQ-Hybridfilmen untersucht (Abschnitt 4.1.2) und die Schichtdicke durch Mehrschichtabscheidung erhöht (Abschnitt 4.1.3). Außerdem wurde die Elektrolumineszenz von mit EuCl₃ dotierten TiO₂/BQ-Hybridfilmen (Abschnitt 4.1.4) und die Elektrochromie von TiO₂/TSPcNi-Hybridfilmen untersucht (Abschnitt 4.1.1).

2.2.2 Elektrochemische Abscheidung von TiO₂ aus TiCl₃-Lösung

Die elektrochemische Abscheidung von TiO₂ aus TiCl₃-Lösung geht auf KAVAN et al. [22] zurück. Aus saurer, wässriger TiCl₃-Lösung wird dabei polykristallines TiO₂ abgeschieden, welches durch Calcination in Anatas umgewandelt werden kann. Die Ti³⁺-Ionen werden dabei zu TiOH²⁺ hydrolysiert (Reaktionsgleichung 2-3 (1)), welches dann während der elektrochemischen Abscheidung langsam zu einer Ti(IV)-Spezies oxidiert wird, die vermutlich als Polymer vorliegt. KAVAN et al. schlugen für das Polymer die in Abbildung 2-5 gezeigte Struktur vor. Nach einstündiger Calcination bei mindestens 450 °C entsteht daraus unter Verlust von H₂O kristallines TiO₂ (Reaktionsgleichung 2-3 (2)).



Reaktionsgleichung 2-3: *Elektrochemische Abscheidung von TiO₂ aus TiCl₃-Lösung*

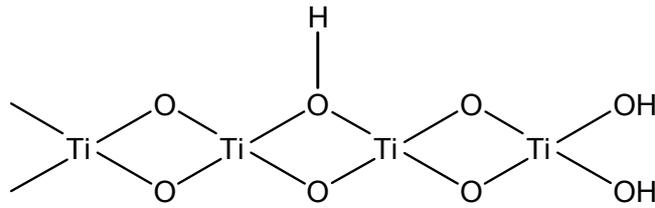


Abbildung 2-5: Von KAVAN et al. [22] vorgeschlagene Struktur des Ti(IV)-Polymers

KAVAN et al. führten die Abscheidung potentiostatisch bei 0 V vs. SCE [22] und galvanostatisch bei einer Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [23] durch. Das Gleichgewichtspotential für diese Reaktion berechnet sich nach der NERNST'schen Gleichung (Gleichung 2.5) zu +0,11 V vs. Ag/AgCl (siehe Anhang, Abschnitt 7.1.1). Um die Überspannung zu überwinden muss jedoch ein positiveres Potential angelegt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Potential von +0,13 V vs. Ag/AgCl angelegt, was dem von KAVAN et al. angelegten Potential entspricht. Die Überspannung für diese Reaktion beträgt also nur +0,02 V und ist damit sehr gering. Sie wird anscheinend hauptsächlich durch die Durchtrittsüberspannung bestimmt, die aufgrund der relativ hohen Leitfähigkeit des abgeschiedenen Materials sehr gering ist.

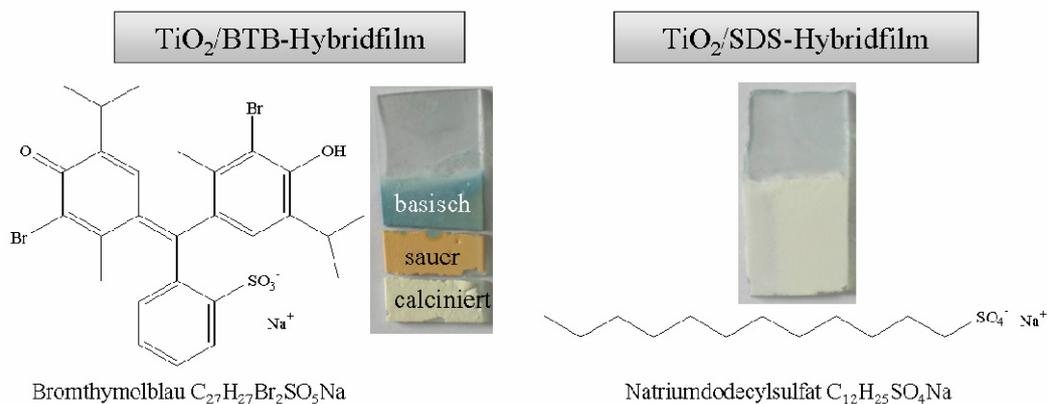


Abbildung 2-6: Strukturformeln von strukturdirigierenden Agenzien und Fotos der jeweils mit TiO₂ gebildeten Hybridfilme

Die hier beschriebene Methode zur elektrochemischen Abscheidung von TiO₂ aus TiCl₃-Lösung wurde bereits in eigenen Vorarbeiten zur vorliegenden Arbeit modifiziert [24]. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C gelang es, direkt kristalline Filme abzuscheiden [25]. Der Einsatz von

strukturdirigierenden Agenzien ermöglichte die Abscheidung poröser Filme [25,50]. Als strukturdirigierende Agenzien eignen sich prinzipiell große Moleküle oder Verbindungen, die in der Lage sind Aggregate zu bilden und zur Anbindung an die TiO_2 -Oberfläche eine Säuregruppe besitzen. In eigenen Vorarbeiten [24] wurden eine Reihe von Tensiden und Farbstoffen getestet, wobei sich das anionische Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) und der Farbstoff Bromthymolblau (BTB) als besonders geeignet herausstellten. Sie sind in der Abscheidungslösung stabil und führten bei ihrem Zusatz zu stabilen, porösen TiO_2 -Hybridfilmen. Abbildung 2-6 zeigt die Strukturformeln von SDS und BTB und Fotos ihrer mit TiO_2 gebildeten Hybridfilme. Beide Moleküle enthalten eine Sulfat- bzw. Sulfonat-Gruppe durch welche die Anbindung an die TiO_2 -Oberfläche über eines der Sauerstoffatome erfolgt. BTB, das üblicherweise als pH-Indikator eingesetzt wird, behält dabei seine chemischen Eigenschaften bei. Nach Abscheidung aus saurer Lösung ist der Film orange gefärbt, die Farbe kann durch Eintauchen in basische Lösung in Blau geändert werden. Durch Calcination wird der Farbstoff aus dem Film entfernt und dieser verliert somit seine Farbigkeit.

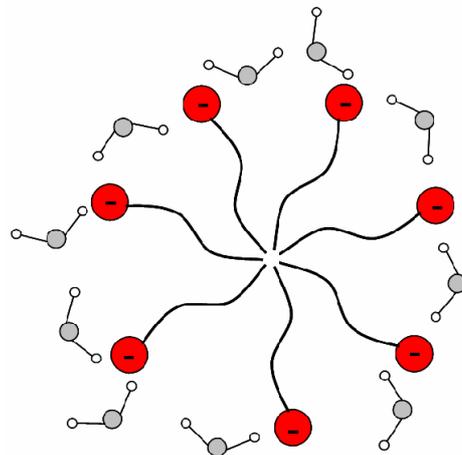


Abbildung 2-7: Kugelmicelle eines anionischen Tensids, z.B. SDS, in einem polaren Lösungsmittel, hier H_2O

Tenside eignen sich als strukturdirigierende Agenzien, weil sie in der Lage sind Micellen zu bilden. Aufgrund ihres amphiphilen Charakters ordnen sich Tensidmoleküle in Lösung ab einer gewissen Konzentration, der kritischen Micellbildungskonzentration (CMC), zu kugelförmigen Aggregaten zusammen. Die CMC einer Tensidlösung wird u.a. durch Temperatur, Art und Konzentration

anderer Ionen beeinflusst. In reiner wässriger Lösung liegt die CMC von SDS bei 20 °C bei 8,1 mM. Eigene Vorarbeiten zur vorliegenden Arbeit [24] ergaben, dass die CMC der verwendeten Abscheidungslösung unterhalb von 0,01 mM liegt. Die in der Lösung enthaltenen Chlorid- und Sulfat-Ionen fördern die Micellbildung und erniedrigen durch ihre Anwesenheit die CMC. Die Herabsetzung der CMC durch Fremdionen in der Lösung wurde auch von anderen Autoren beobachtet [51,52]. Alle in dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Abscheidungen wurden oberhalb dieser CMC durchgeführt, sodass davon ausgegangen wird, dass das SDS als Micelle während der Abscheidung in den Film eingebaut wird und dadurch Poren generiert. Es werden weiße TiO_2 /SDS-Hybridfilme erhalten.

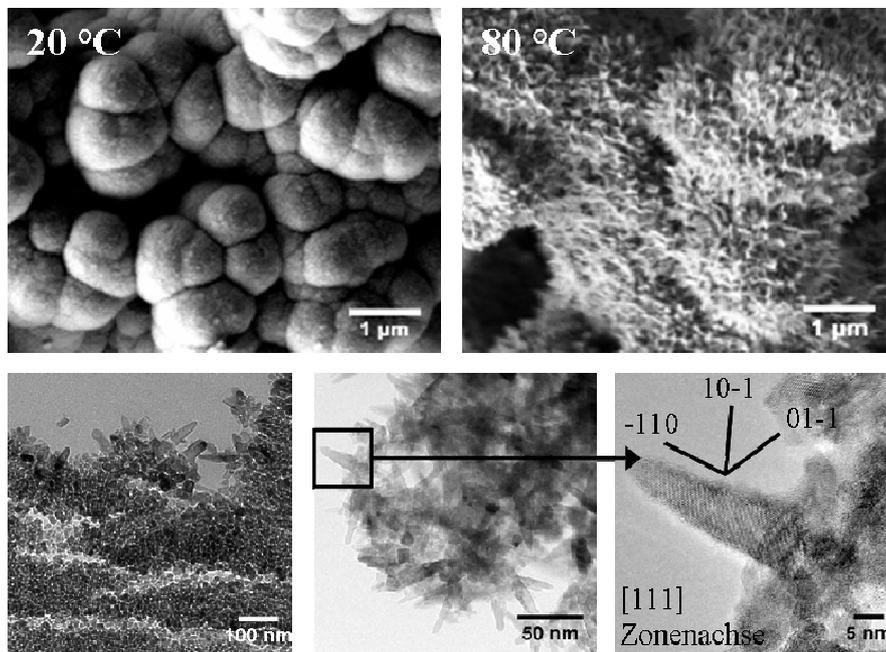


Abbildung 2-8: REM-Aufnahmen (oben) von TiO_2 /SDS-Hybridfilmen, abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung bei Raumtemperatur (20 °C) oder bei 80 °C und TEM-Aufnahmen (unten) eines bei 80 °C abgeschiedenen Films [24]

Abbildung 2-8 zeigt, dass die Morphologie der TiO_2 -Hybridfilme durch die Reaktionstemperatur beeinflusst wird. Sowohl bei 20 °C als auch bei 80 °C entstehen Filme aus TiO_2 -Aggregaten, deren Oberflächenstruktur sich jedoch stark unterscheidet. Während bei Raumtemperatur Aggregate mit einer glatten Oberfläche entstehen, sind nach Abscheidung bei 80 °C nadelförmige Kristalle an den Aggregatoberflächen sichtbar. TEM-Aufnahmen zeigen, dass sich die Nadeln über die gesamte Oberfläche erstrecken und zudem kristallin sind. Es können

Gitternetzebenen der [111]-Zonenachse von Rutil zugeordnet werden. Nadelförmige Kristalle sind typisch für die TiO_2 -Modifikation Rutil, dessen Anwesenheit auch durch das Röntgendiffraktogramm (XRD) nachgewiesen wird (Abbildung 2-9).

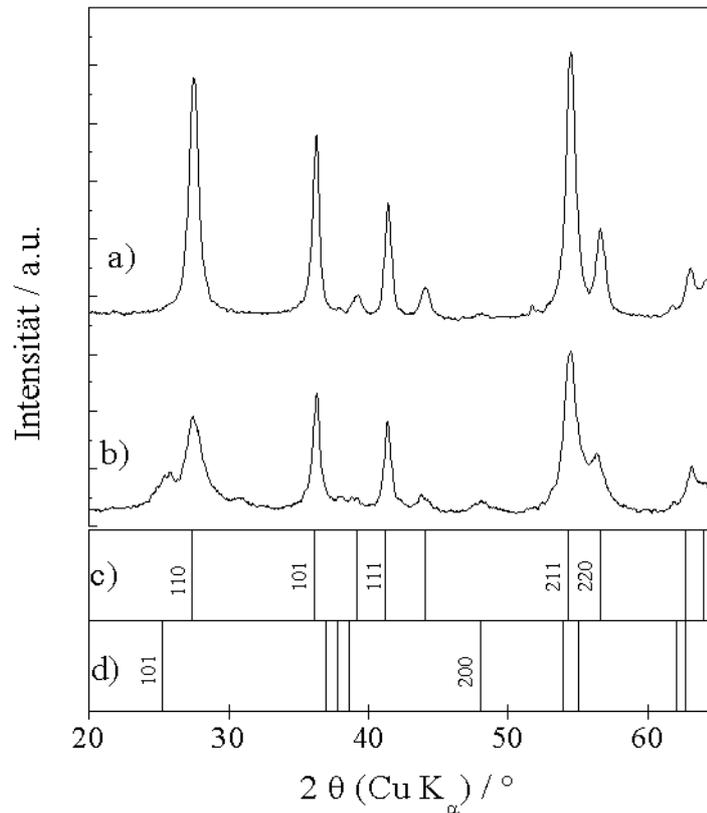


Abbildung 2-9: XRD eines TiO_2 /SDS-Hybridfilms vor (b) und nach der Calcination bei 450 °C (a) und Referenzdaten für Rutil (c) und Anatas (d) mit zugehörigen hkl-Werten der intensivsten Reflexe [25]

Das XRD in Abbildung 2-9 b zeigt, dass ein bei 80 °C abgeschiedener TiO_2 /SDS-Hybridfilm bereits direkt nach der Abscheidung ohne weitere Behandlung kristallin ist. Er besteht hauptsächlich aus Rutil, weist jedoch zusätzlich einen Anteil an Anatas auf. Durch Calcination bei 450 °C entsteht eine reine Rutilphase mit höherer Kristallinität (Abbildung 2-9 a). Wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, liegt die Phasenübergangstemperatur von Anatas zu Rutil gewöhnlich bei ca. 700 °C, wird jedoch durch die Kristallgröße beeinflusst. Bei abnehmender Kristallgröße erhöht sich der Kontakt der Kristalle untereinander, was zu einer erhöhten Reaktionsrate und damit zu einer Erniedrigung der Phasenübergangstemperatur führt. XIA et al. [35] berichteten beispielsweise von einer Erniedrigung

der Temperatur des Phasenübergangs von Anatas zu Rutil von 950 zu 650 °C bei einer Verringerung der Kristallgröße von 45 auf 17 nm. Im elektrochemisch abgeschiedenen Film sind die TiO₂-Kristalle noch kleiner, sie haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 5,8 nm. Diese Kristallitgröße wurde aus der Röntgendiffraktometrie bestimmt und durch hochaufgelöste TEM-Aufnahmen bestätigt [25]. Ein Phasenübergang von Anatas zu Rutil bei 450 °C oder bereits darunter scheint also plausibel. Nach dem Calcinieren wachsen die TiO₂-Kristalle auf eine durchschnittliche Größe von 10,2 nm an, was eine Vergrößerung der Struktur zur Folge hat. Für reine TiO₂-Filme sowie für andere Hybridfilme wurde ebenfalls ein Kristallwachstum durch Calcination in derselben Größenordnung beobachtet [27].

Aus dem XRD in Abbildung 2-9 geht also hervor, dass die Kristallgröße der abgeschiedenen TiO₂-Filme relativ gering ist, jedoch durch Calcination erhöht werden kann. Da ein Ziel der vorliegenden Arbeit die Abscheidung von kristallinen TiO₂-Filmen bei tiefen Temperaturen (< 150 °C) für flexible Farbstoffsolarzellen ist, wurde nach Alternativen zur Steigerung der Kristallinität gesucht. Ein Ansatz war die Behandlung mit Wasserdampf unter Hochdruck (Abschnitt 4.2.2), da verschiedene Autoren [53,54,55,56] bereits gezeigt haben, dass sich die Kristallinität von TiO₂-Filmen dadurch stark erhöhen lässt. IMAI et al. [53] beobachteten beispielsweise die Transformation von amorphen TiO₂-Gel-Filmen in Anatas nach der Behandlung mit Wasserdampf im Autoklaven zwischen 80 und 180 °C. Als Ursache für diese Umwandlung vermuten die Autoren eine Umordnung des Netzwerkes, angetrieben durch die Hydrolyse mit Wasserdampf und anschließende Kondensation. Genauere Untersuchungen dazu sind bisher nicht veröffentlicht. Simultan zur Kristallisation wurde eine Abnahme der Oberflächen-OH-Gruppen beobachtet.

Als weiterer Ansatz zur Verbesserung der aus TiCl₃-Lösung abgeschiedenen Filme wurden kristalline TiO₂-Nanopartikel (P25) zur Abscheidungslösung hinzu gegeben und ihr Einfluss auf die Eigenschaften der Filme untersucht (Abschnitt 4.2.1). Schon andere Autoren [57,58] beschäftigten sich mit dieser Methode. Sie gaben Degussa P25-Partikel zu einer aus Titan-Pulver und H₂O₂ bestehenden Abscheidungslösung hinzu und schieden so Kompositfilme ab, die im Vergleich zu TiO₂-Filmen, die ohne P25 abgeschieden wurden, verbesserte photokatalytische und photoelektrochemische Eigenschaften aufwiesen.

Degussa P25 ist ein weißes TiO₂-Pulver, welches Anatas und Rutil im Verhältnis 80:20 enthält. Es besitzt eine hohe spezifische Oberfläche von ca. 50 m²/g, die Partikelgröße beträgt ca. 20 nm [59]. Trotz der Kristallinität des P25-Pulvers erhielten CHENTHAMARAKSHAN et al. [57] sowie YAMAMOTO et al. [58] amorphe Filme, die erst durch thermische Behandlung in kristallines TiO₂ überführt wurden. Die Einbettung von TiO₂-Partikeln in bereits kristallines TiO₂ durch eine Kombination aus elektrochemischer und elektrophoretischer Abscheidung stellt eine Möglichkeit zur Effektivitätssteigerung von Tieftemperatur-TiO₂-Filmen dar und wurde daher in der vorliegenden Arbeit untersucht.

2.3 Die farbstoffsensibilisierte Solarzelle (DSSC)

Das Funktionsprinzip einer DSSC (engl. *dye-sensitized solar cell*) ist an die Photosynthese angelehnt. Mittels Lichtabsorption durch einen Farbstoff wird Lichtenergie bei der Photosynthese in chemische Energie bzw. bei der Solarzelle in elektrische Energie umgewandelt.

Die Farbstoffsensibilisierung von Photoelektroden ist seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannt [60,61], doch erst 1964 wurde erstmals von der Farbstoffsensibilisierung von ZnO mit Cyaninfarbstoffen [62] und der Notwendigkeit einer adsorbierten Farbstoffmonolage für maximale Effektivität [63] berichtet. Den Mechanismus des Elektronentransfers vom Farbstoff zum Halbleiter klärten GERISCHER and TRIBUTSCH durch Untersuchungen an ZnO Einkristall-Elektroden [64]. 1971 zog TRIBUTSCH die Parallele zwischen Photoelektrochemie und Photosynthese als er die photochemischen Reaktionen des Chlorophylls untersuchte und daraufhin die Nutzung von farbstoffsensibilisierten Halbleitern in Solarzellen vorschlug [65]. In den 1980er Jahren startete die Farbstoffsensibilisierung von TiO₂-Partikeln [66] und damit der Bau erster Photoelektroden auf dieser Basis [67]. Die Effizienz dieser ersten Zellen war gering bis O'REAGAN und GRÄTZEL einen porösen TiO₂-Film mit hoher Oberfläche durch das Sintern von TiO₂-Nanopartikeln entwickelten. DSSC aus diesem Material lieferten eine 7,9 %ige Umwandlung von Licht in elektrische Energie [1]. Durch die Weiterentwicklung der Sensibilisatorfarbstoffe, TiO₂-Partikel und Beschichtungstechniken konnte die Effizienz später auf 10 %

gesteigert werden [68]. Die höchste Effektivität von 11,3 % erreichten bis heute GRÄTZEL et al. [69], den offiziell zertifizierten Rekord von 10,4 % hält die Firma Sharp Corp. [70].

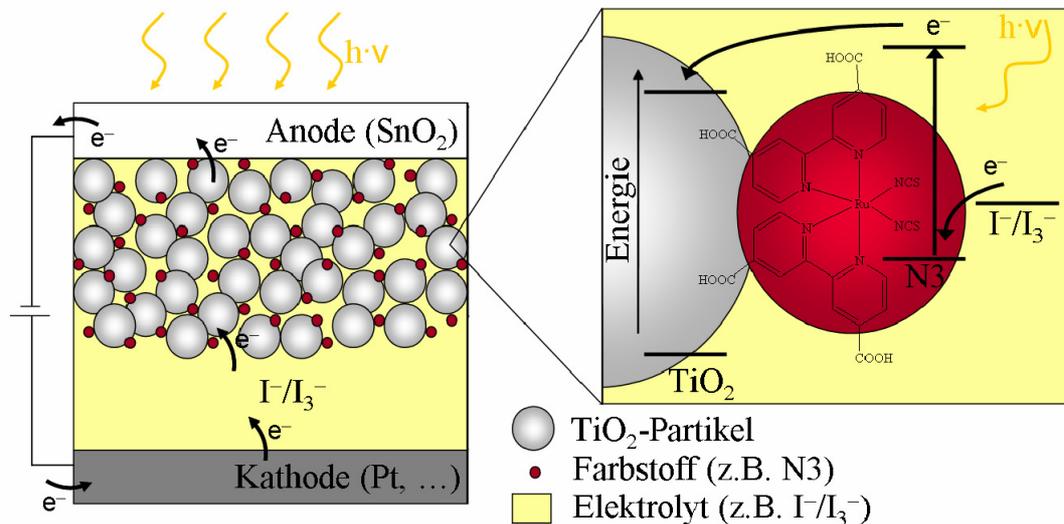


Abbildung 2-10: Schematischer Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle

Die Funktionsweise einer DSSC ist durch ihren schematischen Aufbau in Abbildung 2-10 gezeigt. Die Solarzelle besteht aus einer nanokristallinen, porösen Halbleiterschicht, an die ein Sensibilisatorfarbstoff adsorbiert ist. Diese Halbleiterschicht befindet sich auf einer Elektrode aus einem transparenten, leitfähigen Material, meistens Glas, beschichtet mit dotiertem Zinnoxid. Die Zelle wird mit einer Gegenelektrode, aus mit Pt beschichtetem leitfähigem Glas verschlossen. Zwischen beide Elektroden wird zusätzlich ein flüssiger Redoxelektrolyt eingebracht, der in der klassischen DSSC nach GRÄTZEL [1] aus dem Redoxpaar Iod/Triiodid (I⁻/I₃⁻) besteht.

Anders als bei einer Silizium-Solarzelle sind bei der DSSC die Erzeugung von freien Ladungsträger und deren Transport räumlich voneinander getrennt. Lichteinfall auf die Zelle bewirkt die Absorption von Photonen durch den Farbstoff, wodurch Elektronen vom HOMO (engl. *highest occupied molecule orbital*; höchstes besetztes Molekülorbital) ins LUMO (engl. *lowest unoccupied molecule orbital*; niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) angeregt werden. Von dort werden die Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters injiziert, diffundieren zur Anode und führen dort entweder zum Aufbau eines Photopotentials oder gelangen über einen äußeren Stromkreis zur Kathode. Der

Farbstoff wird durch Aufnahme eines Elektrons vom Elektrolyten regeneriert, wodurch eine Rekombination von angeregten Elektronen mit Farbstoff-Kationen verhindert wird. Die durch Oxidation von I^- -Ionen entstehenden I_3^- -Ionen werden an der Gegenelektrode wieder zu I^- -Ionen reduziert. Diese Reaktion wird durch eine Platin- oder Graphitschicht auf der Kathode katalysiert.

Zur Erhöhung der Effizienz und Langzeitstabilität von DSSC wird sowohl an der Halbleiterschicht als auch am Farbstoff und am Elektrolyten geforscht. Als Halbleiteroxid wird hauptsächlich TiO_2 aber auch ZnO verwendet. Für eine hohe Effizienz sind ein schneller Elektronentransport und eine hohe Farbstoffadsorptionskapazität erforderlich. Für letztere ist eine große Oberfläche, also eine hohe Porosität notwendig. Damit die Farbstoffmoleküle und die Ionen des Redoxelektrolyten problemlos in die Poren eindringen können ist es wichtig, dass die vorhandenen Poren größer als diese Moleküle bzw. Ionen sind. Der Elektronentransport wird durch die Diffusion der Elektronen durch die poröse Halbleiterschicht und ihre Lebensdauer bestimmt. Beides wird entscheidend durch die Anzahl an Korngrenzen in der Halbleiterschicht beeinflusst. Bei der von GRÄTZEL entwickelten DSSC wird die Halbleiterschicht aus TiO_2 -Nanopartikeln hergestellt, die bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ zusammen gesintert werden [68]. Der so erhaltene nanokristalline Film besteht aus einzelnen Partikeln zwischen denen sich Korngrenzen befinden. Da letztere als Kristalldefekte angesehen werden können, liegt das Energieniveau des Leitungsbandes tiefer als im idealen Kristall. Daher wirken Korngrenzen als Elektronenfallen, wobei die durch Lichtabsorption freigewordenen Elektronen in das niedrigere Energieniveau fallen und dieses nur durch Einwirkung von Energie wieder verlassen können. Dieser Effekt hat einen insgesamt langsameren Elektronentransport zur Folge. Daher wird an Methoden gearbeitet, poröse Halbleiteroxide korngrenzenfrei herzustellen. Eine Möglichkeit ist die elektrochemische Abscheidung. Im Idealfall ist der abgeschiedene Film als Einkristall gewachsen und enthält daher keine Korngrenzen. Wie in Abbildung 2-11 veranschaulicht wird, kann in dieser geordneten Struktur ein schnellerer Elektronentransport stattfinden, was bereits am Beispiel von Zinkoxid gezeigt werden konnte [71].

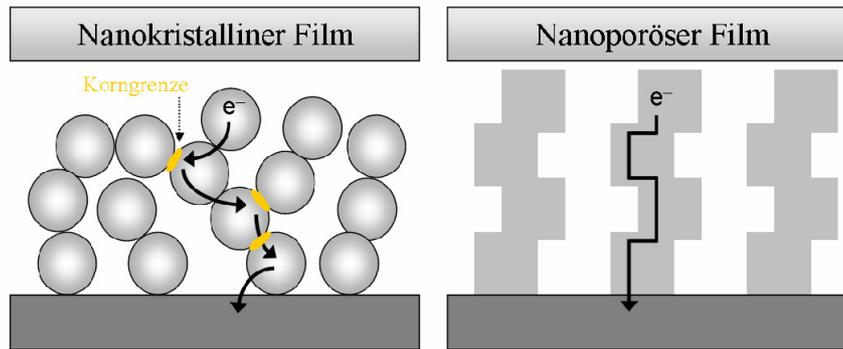


Abbildung 2-11: Elektronentransport in nanokristallinen und nanoporösen ZnO-Filmen [71]

Die in DSSC verwendeten Farbstoffe müssen eine Ankergruppe besitzen, über die sie gut an die Halbleiteroberfläche anbinden können. Dies sind häufig Säuregruppen wie Carbon- [68], Phosphor- [72,73] oder Sulfonsäuregruppen [74,75]. Andererseits ist die Lage von HOMO und LUMO des Farbstoffs entscheidend für die Einsatzfähigkeit in einer DSSC. Das LUMO muss energetisch über dem Leitungsband des Halbleiters liegen und das HOMO unterhalb des Redoxpotentials des Elektrolyten. Zusätzlich sollte der Farbstoff ein möglichst breites Spektrum des Sonnenlichts absorbieren, damit viele Photonen des einfallenden Lichts zur Elektronenanregung genutzt werden können [76]. Ruthenium-Komplexe sind als Sensibilisatoren besonders geeignet und werden daher überwiegend verwendet. Abbildung 2-12 zeigt drei bedeutende Beispiele, den so genannten N3-Farbstoff, *cis*-Ru(II)(2,2'-bipyridil-4,4'-dicarboxylsäure) (NCS)₂, sein Tetra-*n*-butyl-ammonium-Salz (TBA) N719 [68], und den so genannten *black dye*, *cis*-Ru(II) (4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridin) (NCS)₃ [77,78]. Besonders letzterer zeichnet sich durch eine sehr breite Absorptionsbande aus, besitzt jedoch im Absorptionsmaximum einen geringeren Extinktionskoeffizienten als die beiden anderen Farbstoffe, so dass zur Zeit mit N719, das im Vergleich zum N3 ein besseres Adsorptionsverhalten auf TiO₂ aufweist, die höchsten Effektivitäten erzielt werden. Die Strukturen der drei Farbstoffe bieten ein ausgedehntes Modifikationsspektrum, sodass intensiv an der Entwicklung noch effizienterer Farbstoffkomplexe geforscht wird [79]. Verschiedene Autoren ersetzen beispielsweise die Isothiocyanatgruppen (NCS) im N3-Farbstoff durch komplexere Strukturen wie verschiedene Azole [80,81], Pyridine [82,83,84,85] oder Thiolate [86]. Auch der Ersatz einer oder mehrerer

Säuregruppen durch langkettige Carbonsäuren [73,87] oder komplexere Fragmente [88,89] wird praktiziert. Des Weiteren gibt es Arbeiten über Farbstoffkomplexe mit anderen Zentralionen wie Pt(II) [90,91], Fe(II) [92,93], Re(I) [94], Os(II) [95,96] oder Cu(I) [97,98].

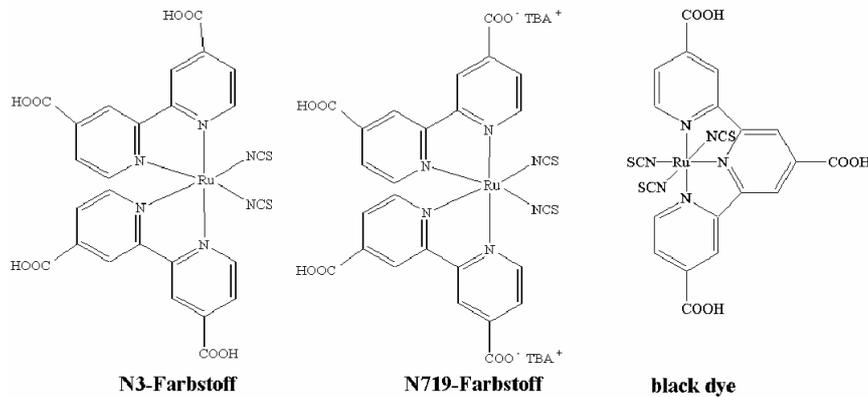


Abbildung 2-12: Strukturformeln wichtiger Ruthenium-Komplexe, die als Sensibilisatoren in DSSC eingesetzt werden

Abbildung 2-13 zeigt Beispiele für andere Farbstoff-Klassen, die ebenfalls als Sensibilisatoren eingesetzt werden. Dazu gehören Phthalocyanine [99], Porphyrine [100] und Indolin-Farbstoffe [101]. Als Phthalocyanine und Porphyrine werden meistens die Tetrasulfonate oder Tetrasulfonsäuren verwendet mit Al^{3+} , Cu^{2+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} , Ru^{2+} oder anderen Metallionen als Zentralion (M) [99,100,102].

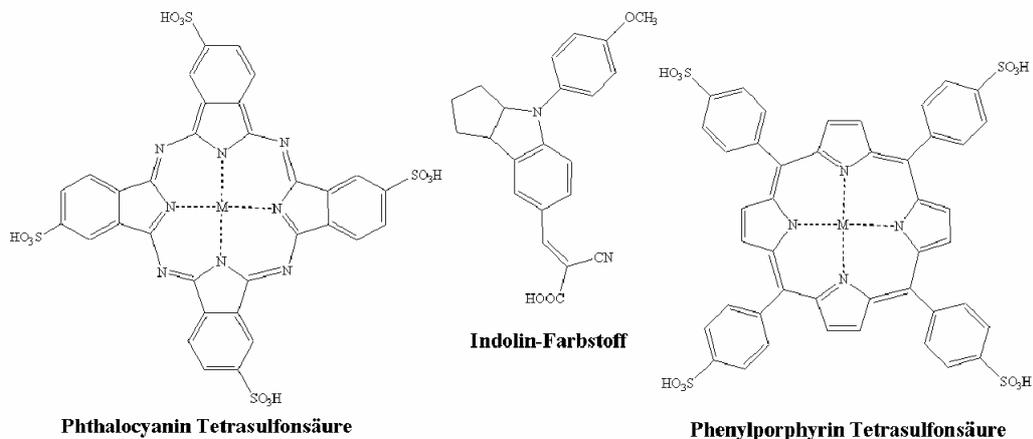


Abbildung 2-13: Strukturformeln für Phthalocyanine, Porphyrine und Indolin-Farbstoffe, die als Sensibilisator-Farbstoffe in DSSC eingesetzt werden

Die hocheffizienten Farbstoffe wie der *black dye* adsorbieren durch ihre endständigen Säuregruppen gut an die TiO₂-Oberfläche. Weitaus schlechter ist hingegen die Adsorption an ZnO-Oberflächen, weshalb hier andere Farbstoffe mit schmalerer Absorptionsbande eingesetzt werden müssen. Daher liegt trotz optimaler Elektronentransport-Eigenschaften die höchste bisher publizierte Effizienz einer auf elektrochemisch abgeschiedenem ZnO basierenden DSSC nur bei 5,6 % [15]. Dies lieferte die Motivation für die elektrochemische Abscheidung von TiO₂-Filmen in der vorliegenden Arbeit.

Die Problematik beim Elektrolyten besteht vor allem in seinem Aggregatzustand. Der flüssige Elektrolyt neigt zum Auslaufen oder Auskristallisieren bei niedrigen Temperaturen, was die Langzeitstabilität der Solarzellen beeinträchtigt. Alternativen sind ionische Flüssigkeiten [103,104], Gel- und Polymerelektrolyte [105,106] sowie Festelektrolyte [107,108]. Ionische Flüssigkeiten sind chemisch und thermisch stabil und haben quasi keinen Dampfdruck. Problematisch für den Einsatz als Elektrolyt in einer DSSC ist jedoch ihre hohe Viskosität, die den Ladungsträgertransport durch die Solarzelle verlangsamt. Dasselbe Problem besteht bei Gel- und Polymerelektrolyten. Als Festelektrolyte eignen sich *p*-Halbleiter wie CuI, CuBr oder CuSCN. Sie sind transparent und besitzen geeignete Energieniveaus, da ihre Valenzbandkanten unterhalb der HOMO der gängigen Sensibilisatorfarbstoffe liegen. Problematisch ist allerdings das gleichmäßige und lückenlose Einbringen des Festelektrolyten in die Poren des Halbleiters.

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt ist die Fabrikation von flexiblen DSSC. Dazu dienen leitfähige, flexible Substrate, basierend auf Kunststoffen wie PET (Polyethylenterephthalat) oder PEN (Polyethylenaphthalat) als Elektroden. Da sich diese Substrate bei Temperaturen oberhalb von 150 bzw. 180 °C zersetzen, ist die Herstellung von Halbleiteroxidschichten unterhalb dieser Temperaturen erforderlich. Ein Forschungsschwerpunkt der vorliegenden Arbeit war daher die Tieftemperatursynthese ($T \leq 150$ °C) von kristallinem TiO₂ über die Methode der elektrochemischen Abscheidung.

2.4 Grundlagen der Photokatalyse

Nach OSTWALD ist ein Katalysator ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern. Bei der Photokatalyse wird ein Stoff durch Absorption von Lichtquanten zum Katalysator. Dieser Effekt wurde bereits Anfang des letzten Jahrhunderts mehrfach publiziert [109,110,111], erlangte jedoch erst ab 1972 mit der Publikation von FUJISHIMA und HONDA [2] große Bedeutung. Sie berichteten erstmals von der durch Photonen induzierten Zersetzung von Wasser an einer TiO_2 -Elektrode.

TiO_2 eignet sich aufgrund seiner Halbleitereigenschaften als Photokatalysator für lichtinduzierte Redoxprozesse. Abbildung 2-14 zeigt schematisch die elektronischen Vorgänge beim photokatalytischen Prozess. Die Absorption von Licht, dessen Energie $h\nu$ mindestens der Größe der Bandlücke E_g entsprechen muss, erzeugt ein räumlich getrenntes Elektronen-Loch-Paar. Das Elektron im Leitungsband kann die Reduktion eines Elektronenakzeptors bewirken, während das Defektelektron im Valenzband die Oxidation eines Elektronendonors veranlassen kann [3].

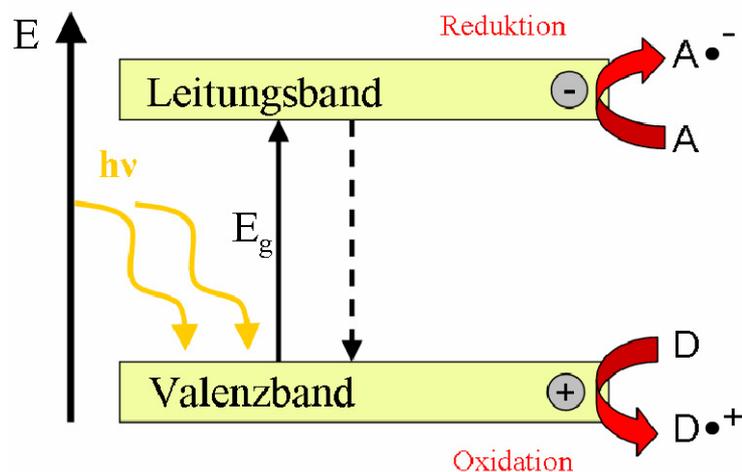


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung der elektronischen Vorgänge bei der Photokatalyse

Anwendung findet die Photokatalyse unter anderem in der Aufreinigung und Entgiftung von Abwässern und Abgasen oder als selbstreinigende Oberflächen.

Dabei können sowohl zahlreiche organische Verbindungen wie auch giftige Gase, z.B. Stickoxide, zu ungiftigen Produkten abgebaut werden.

Für die Austestung der photokatalytischen Aktivität einer Verbindung gibt es zahlreiche Testreaktionen. Dabei wird der Abbau organischer Substanzen wie beispielsweise Aldehyde, Carbonsäuren, Chlorphenole, Alkohole, Ether oder Farbstoffe [112] aber auch die Zersetzung von Gasen wie beispielsweise NO_x untersucht.

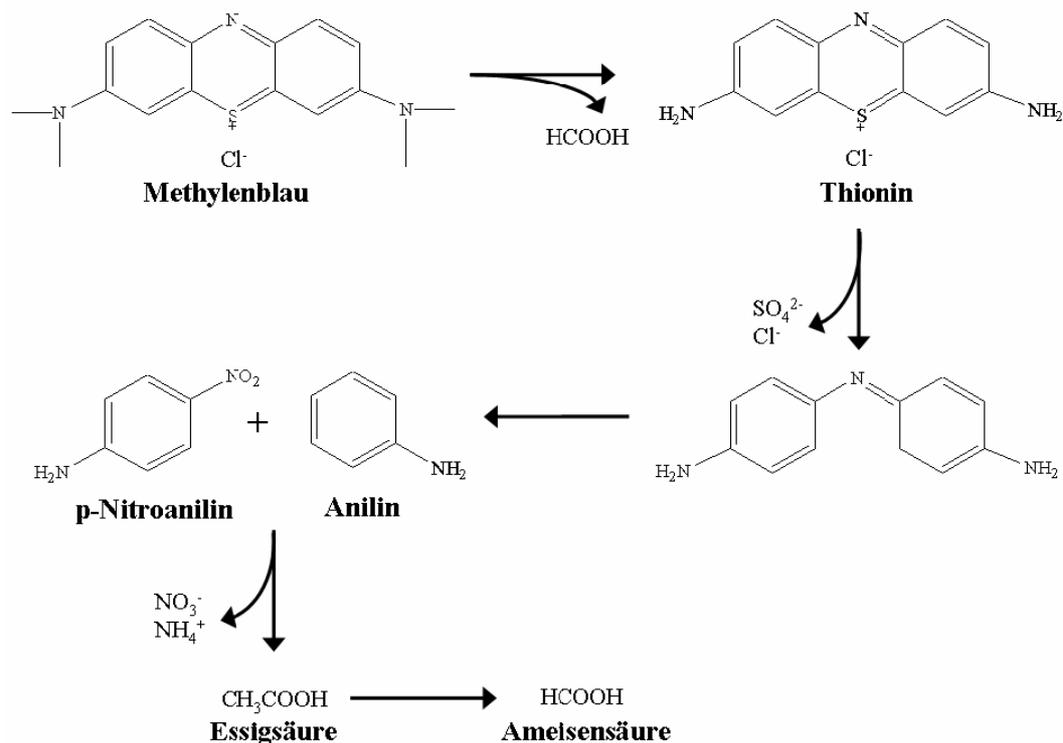


Abbildung 2-15: Schematischer photokatalytischer Abbau von Methylenblau [113]

In der vorliegenden Arbeit wurde der Abbau des Farbstoffs Methylenblau (MB) unter UV-Licht als Modellreaktion zur Bewertung der photokatalytischen Aktivität elektrochemisch abgeschiedener TiO_2 -Filme gewählt. YANG et al. [113] schlugen den in Abbildung 2-15 gezeigten Mechanismus für den photokatalytischen Abbau dieses Farbstoffs vor. MB wird zunächst zu Essigsäure und Thionin abgebaut, welches weiter über eine Zwischenstufe zu *p*-Nitroanilin und Anilin zerfällt. Diese beiden Aromaten werden weiter über Essigsäure zu Ameisensäure abgebaut. Die erwähnten Intermediate wurden massenspektrometrisch nachgewiesen. Die entstehenden Ionen Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-

und NH_4^+ wurden über Ionenchromatographie detektiert. MB steht als ein Standard-Molekül für die Bewertung photokatalytischer Aktivität zur Diskussion [114]. Der Abbau bedarf keines aufwendigen apparativen Aufbaus und lässt sich über die Konzentrationsänderung des Farbstoffs leicht mittels UV-VIS-Spektroskopie verfolgen, da die Abbauprodukte im Gegensatz zum Edukt alle farblos sind. Daher wurde MB als Testsubstanz in der vorliegenden Arbeit ausgewählt.

Als photokatalytisch aktive TiO_2 -Spezies werden häufig Pulver [3,115,116] oder, als Beschichtung für Oberflächen, Filme [114,117], die über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden, verwendet. Der Vorteil dieser Filme liegt in ihrer hohen Porosität und Transparenz. Problematisch ist jedoch die Reproduzierbarkeit bei ihrer Herstellung, da die Beschaffenheit der Filme stark von äußeren Parametern wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur abhängt. Zusätzlich können mit dieser Methode nur Schichten mit einer Dicke von wenigen hundert Nanometern hergestellt werden. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit die photokatalytische Aktivität von elektrochemisch aus Titanalkoxid-Lösungen abgeschiedenen Filmen untersucht. Sie sind ebenfalls hoch porös und transparent und können in Dicken bis zu $1\ \mu\text{m}$ abgeschieden werden, sodass die gesamte Eindringtiefe des UV-Lichts für die Photokatalyse ausgenutzt werden kann.

2.5 Elektrolumineszenz und Elektrochromie

Bei einer Solarzelle wird Licht in elektrische Energie umgewandelt. Die Umkehrung dieses Prozesses ist die Elektrolumineszenz. Dabei wird eine Verbindung durch elektrische Energie zur Abgabe von Photonen angeregt, was sie zum Leuchten bringt. Dieses Phänomen wird z.B. in LED (engl. *light emitting diode*) genutzt. Lumineszenz ist allgemein die Abgabe der beim Übergang eines angeregten Elektrons in ein energetisch niedrigeres Energieniveau freiwerdenden Energie als Lichtquant (Photon). Es werden je nach Anregung des Elektrons verschiedene Arten der Lumineszenz unterschieden. Möglich sind unter anderem die Anregung durch Licht (Photolumineszenz), eine chemische Reaktion (Chemolumineszenz), Wärme (Thermolumineszenz) oder elektrische Energie (Elektrolumineszenz). Zur Lumineszenz zählt auch die Fluoreszenz, die spektroskopisch zum Nachweis von Lumineszenz genutzt wird (Abschnitt 3.5.1).

Zur Anwendung als LED werden Elektronen und Löcher (Defektelektronen) in eine in Durchlassrichtung gepolte Diode injiziert und rekombinieren am p - n -Übergang unter Abgabe von Photonen [30].

Eine Diode entsteht allgemein aus dem Kontakt zwischen einem p - und einem n -Halbleiter. Dabei gleichen sich die unterschiedlichen Konzentrationen von Elektronen und Löchern durch Diffusion über die Grenzschicht aus. Sie rekombinieren bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, wodurch am p - n -Übergang eine Ladungsdoppelschicht, die Raumladungszone, entsteht. Die Ladungstrennung verursacht eine Potentialdifferenz, die den weiteren Ladungsfluss verhindert (Abbildung 2-16). Im Gleichgewicht hat die n -Seite eine positive und die p -Seite eine negative Ladung. Die Übergangszone enthält nur wenig freie Ladungsträger und hat daher einen großen Widerstand. Durch Kontaktieren der p -Seite mit der Anode und der n -Seite mit der Kathode einer Spannungsquelle (Schaltung in Durchlassrichtung) wird die Potentialdifferenz verringert und es fließt ein Strom. Eine entgegengesetzte Polung erhöht hingegen die Potentialdifferenz, sodass keine Ladungsträger fließen (Schaltung in Sperrrichtung) [118,119].

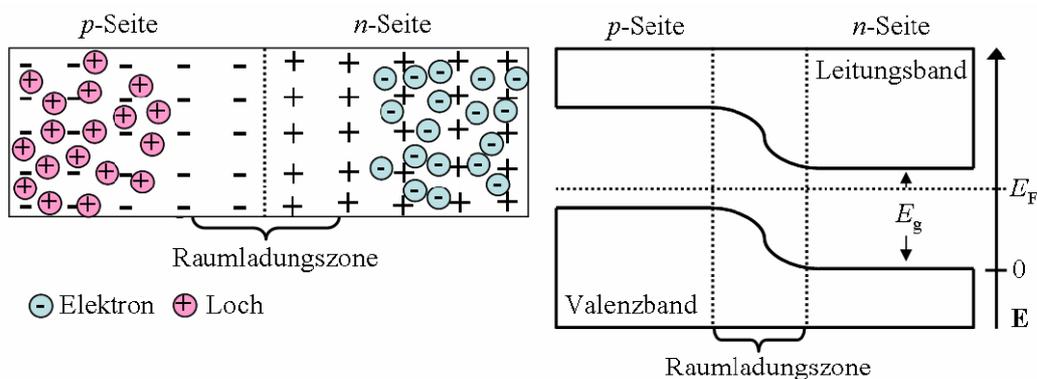


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung des p - n -Übergangs in einer Halbleiterdiode (links) und Lage der Energieniveaus ohne angelegte Spannung (rechts)

Die typische U/I -Kennlinie einer Halbleiterdiode ist in Abbildung 2-17 gezeigt und kann durch folgende Formel beschrieben werden.

$$I = I_0 \left(e^{eU/k_B T} - 1 \right) \quad \text{Gleichung 2-10}$$

Der fließende Strom (I) ist dabei abhängig vom Sättigungssperrstrom (I_0), der angelegten Spannung (U), der Elementarladung (e) und der BOLTZMANN-Konstante (k_B). Eine in Durchlassrichtung betriebenen Diode, wie eine LED, zeigt mit zunehmender Spannung zunächst einen exponentiellen Verlauf, der bei hohen Potentialen in einen linearen Anstieg übergeht.

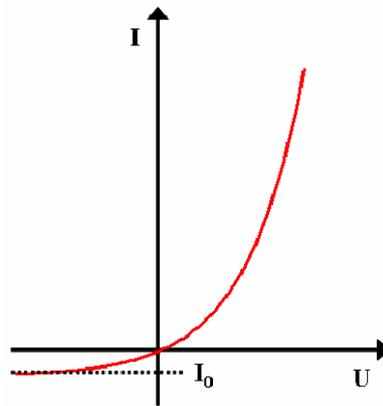


Abbildung 2-17: *U/I-Kennlinie einer Halbleiter-Diode*

Die Farbe einer LED wird durch den Bandabstand des Halbleiters bestimmt, der sich durch Dotierung beeinflussen lässt. Besonders geeignet für die Dotierung sind Lanthanoide. Die dreiwertigen Ionen zeigen abgesehen von La^{3+} und Ce^{3+} eine ausgeprägte Farbigkeit mit sehr scharfen Absorptionsbanden im Bereich des sichtbaren Lichts. Aufgrund der weitgehenden Abschirmtheit des 4f-Niveaus gegen äußere Einflüsse sind ihre Farben praktisch unabhängig von ihrer chemischen Umgebung [38].

KÖNEKAMPP et al. [120,121] ist es 2004 gelungen, dotiertes ZnO in einer LED einzusetzen, woraufhin PAUपोर्टÉ et al. [122,123] elektrochemisch abgeschiedene, poröse ZnO-Filme mit Eu^{3+} dotierten, und so eine Lumineszenz im Bereich des roten Lichts erhielten. Da eine direkte Dotierung mit Eu^{3+} erfolglos blieb, haben PAUपोर्टÉ et al. die ZnO-Filme über einen Brückenliganden mit Lanthanoid-Ionen verknüpft und ihre Lumineszenz über Fluoreszenzspektroskopie gemessen. Als Brückenligand kommen verschiedene organische Verbindungen in Frage, die einerseits gut an die Halbleiteroberfläche adsorbieren und andererseits in der Lage sein müssen, einen Komplex mit dem Lanthanoid zu bilden. PAUपोर्टÉ et al. folgend wurde in der vorliegenden Arbeit 2,2'-Bipyridin-4,4'-dicarboxylat (dcbpy) als Brückenligand verwendet. Die

Strukturformel dieser Verbindung ist in Abbildung 2-18 gezeigt. Sie ist der Ligand des Sensibilisatorfarbstoffs N3 (Abbildung 2-12) und adsorbiert daher in gleicher Weise über seine Carboxylgruppen an die TiO_2 -Oberfläche. Analog zum Ru^{2+} im N3 kann der Ligand andere Ionen wie Eu^{3+} komplexieren. Nur so kann das lumineszenzaktive Eu^{3+} in den TiO_2 -Film eingebracht werden. Als lumineszenzaktive Ionen eignen sich neben den meisten Lanthanoiden (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} , Ce^{3+}) auch Ir^{3+} , Al^{3+} und Zn^{2+} .

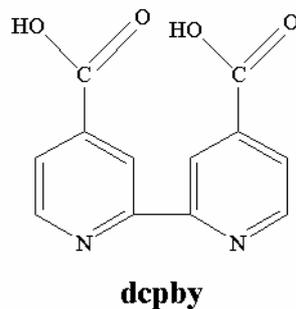


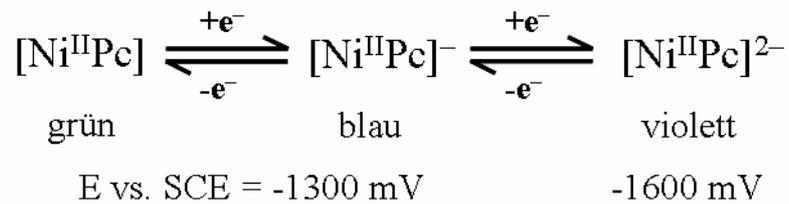
Abbildung 2-18: Strukturformel von 2,2'-Bipyridin-4,4'-dicarboxylat

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit elektrochemisch aus Titanalkoxid-Lösung abgeschiedenen Filme weisen eine ähnliche Porosität wie die von PAUPORTÉ et al. verwendeten ZnO-Filme auf. Zusätzlich zeichnen sie sich durch eine höhere Transparenz und chemische Stabilität z.B. gegenüber Säuren aus. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit die an porösen ZnO-Filmen erzielten Ergebnisse im Bereich der Elektrolumineszenz auf TiO_2 -Filme übertragen.

Ein weiterer strominduzierter Prozess ist die Elektrochromie. Dabei wird die Absorption einer Verbindung durch Anlegen eines Potentials geändert. PLATT definierte 1961 Elektrochromie als die Änderung der Farbe einer Verbindung durch Oxidation oder Reduktion [124]. In der vorliegenden Arbeit wurde die Elektrochromie von $\text{TiO}_2/\text{TSPcNi}$ -Hybridfilmen untersucht. Durch Anlegen eines Potentials an den Hybridfilm als Arbeitselektrode in einer Drei-Elektroden-Anordnung wurde eine Farbänderung hervorgerufen, die als Änderung der Absorption mittels UV-VIS-Spektroskopie gemessen wurde. Der in den TiO_2 -Film eingebettete TSPcNi-Komplex ist dabei die elektrochrome Verbindung. Allgemein kann in einem Komplex die Änderung der Farbe entweder durch Reduktion bzw. Oxidation des Zentralions oder des Liganden verursacht werden.

Eine Reaktion des Zentralions führt dabei jedoch oft zur Zersetzung des Komplexes [125].

Während verschiedene Autoren [126,127,128] bereits über die Elektrochromie reiner Nickel-Phthalocyanin-Filmen (NiPc) mit unterschiedlichen Seitengruppen berichteten, wurde die Elektrochromie von Metalloxid/TSPcNi-Hybridfilmen erstmals in der vorliegenden Arbeit untersucht. Für die denkbare Anwendung als elektrochrome Beschichtung ist die Einbettung des NiPc in eine Filmmatrix einem reinen NiPc-Film vorzuziehen, da so weniger NiPc benötigt wird und die Moleküle von äußeren Einflüssen wie z.B. Luftsauerstoff, abgeschirmt sind. Die Ergebnisse zur Elektrochromie reiner NiPc-Filme können trotzdem zur Interpretation der gemessenen Elektrochromie an TiO₂/TSPcNi-Hybridfilmen herangezogen werden. LI und GUARR [126] beobachteten beispielsweise eine Farbänderung von 4,4',4'',4'''-Tetraaminophthalocyanin Nickel (II)-Filmen im negativen Potentialbereich von grün über blau zu violett und erklärten diese mit der stufenweisen Reduktion des Liganden.



Reaktionsgleichung 2-4: *Elektrochrome Reduktion von NiPc nach LI und GUARR [126] im negativen Potentialbereich*

Andere Autoren [128] berichten von einer vierfachen Reduktion des Liganden und der einfachen Reduktion des Nickel.

3 Experimenteller Teil

3.1 Elektrochemische Abscheidung

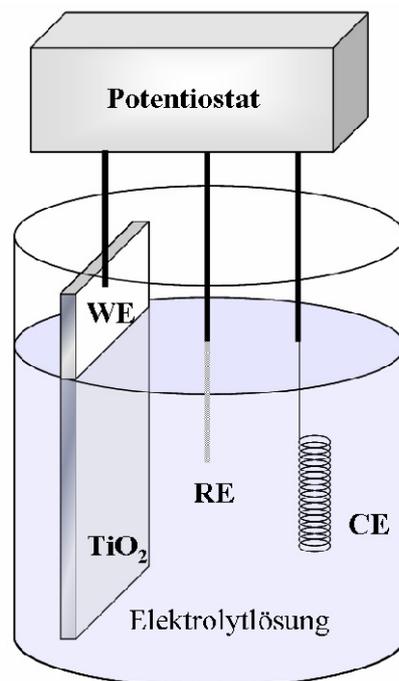


Abbildung 3-1: Schematischer Versuchsaufbau einer elektrochemischen Abscheidung in Drei-Elektroden-Anordnung mit Arbeitselektrode (WE), Gegenelektrode (CE) und Referenzelektrode (RE)

Die elektrochemischen Abscheidungen wurden in der vorliegenden Arbeit in einer elektrochemischen Zelle mit Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Dabei fungierte leitfähiges, mit Fluor dotiertes Zinnoxid beschichtetes Glas, FTO (A.I. Glass, $10 \Omega/\text{cm}^2$) als Arbeitselektrode und ein gewundener Platindraht als Gegenelektrode. Als dritte Elektrode wurde eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (Radiometer Analytical XR300) über eine mit wässriger 0,1 M KNO_3 -Lösung gefüllte Salzbrücke in die Reaktionslösung eingebracht. Das Potential dieser

Elektrode liegt laut Hersteller bei 25 °C bei 0,20 V vs. NHE² [129]. Die Elektroden befanden sich in einer Elektrolytlösung, die je nach Abscheidungsart unterschiedliche Ti-Spezies enthielt. Das Potential und der Stromfluss wurden mit einem Potentiostaten (Amel *Instruments* MOD. 7050) eingestellt (Abbildung 3-1). Die Filme wurden auf Substraten der Größe 2,0 x 4,5 cm² abgeschieden, wobei jeweils eine Fläche von ca. 2,0 x 3,5 cm² in die Lösung tauchte. Die Substrate wurden zuvor mit spülmittelhaltigem Wasser, Aceton, Ethanol und *iso*-Propanol für jeweils 30 min im Ultraschallbad gereinigt und anschließend in *iso*-Propanol gelagert. Alle Experimente wurden unter Schutzgas (N₂) und mit ultrareinem Wasser (18 MΩ·cm) durchgeführt.

3.1.1 Elektrochemische Abscheidung von TiO₂ aus TiCl₃-Lösung

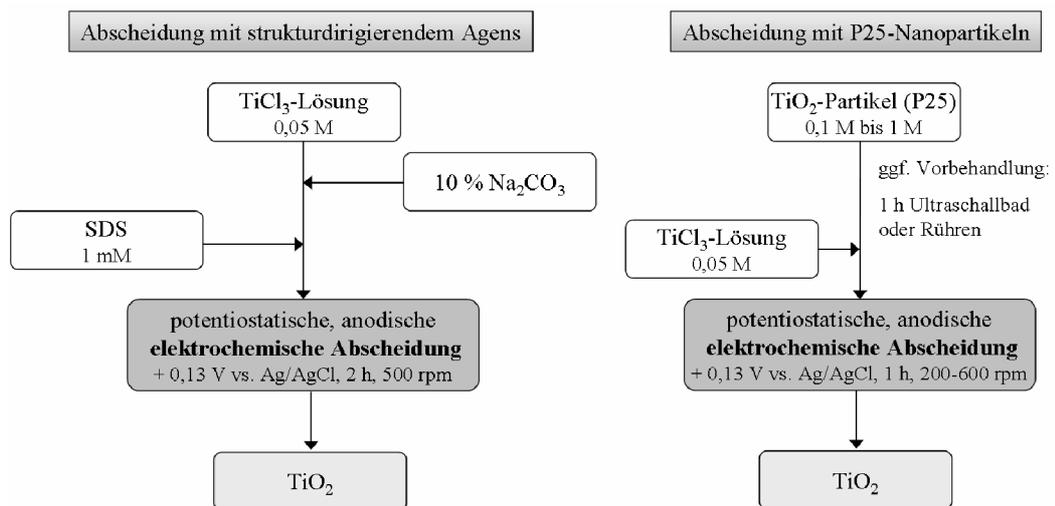


Abbildung 3-2: Schema zur elektrochemischen Abscheidung von TiO₂ aus TiCl₃-Lösung

Für die elektrochemische Abscheidung von TiO₂ diente eine 50 mM TiCl₃-Lösung³ als Elektrolytlösung. Der pH-Wert von 2,5 wurde mit entlüfteter 10%iger Na₂CO₃-Lösung eingestellt. Die Präparation der Elektrolytlösung sowie die Abscheidung erfolgten bei 80 °C im Wasserbad. Es wurde potentiostatisch bei +0,13 V vs. Ag/AgCl für üblicherweise 2 h mit einer Rührgeschwindigkeit von

² Eine Umrechnung auf die jeweilige Reaktionstemperatur ist nicht nötig, da die Lösung in der Salzbrücke, in der sich die Referenzelektrode befindet, stets Raumtemperatur hat.

³ Ausgangslösung war eine 15%ige TiCl₃-Lösung in 10%iger HCl-Lösung.

500 rpm abgeschieden. Vor der Abscheidung wurden die FTO-Substrate in 45%iger HNO_3 für 2 min angeätzt, um ihre Oberflächenrauigkeit zu erhöhen und damit die Adhäsion der TiO_2 -Filme zu verbessern. Nach der Abscheidung wurden die Filme mit ultrareinem Wasser gewaschen und an Luft getrocknet.

Die Abscheidung erfolgte einerseits mit dem Zusatz von 1 mM SDS, andererseits aus einer Suspension von P25 Partikeln (Abbildung 3-2). Die Suspensionen wurden in Konzentrationen von 0,1 bis 1,0 mol/L eingesetzt und z.T. vor der Abscheidung für 1 h gerührt oder im Ultraschallbad vorbehandelt. Erst unmittelbar vor der Abscheidung wurde TiCl_3 hinzugefügt. Die Abscheidung erfolgte wie oben beschrieben für 1 h bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten.

Ein Teil der TiO_2 /SDS-Hybridfilme wurde bei 450 °C für 1 h mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 1 °C/min calciniert oder hydrothermal behandelt. Dazu wurde der Film in einer Teflonhalterung in einen Autoklaven (Parr *Instruments*) mit einem Volumen von 125 mL gestellt, der mit 25 mL Wasser befüllt wurde. Der fest verschlossene Autoklav wurde anschließend für 2 bis 7 Tage im Trockenschrank bei 150 °C belassen. Das Druck-Temperatur-Verhalten von Wasser in einem Autoklaven hängt vom Füllungsgrad ab. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Füllungsgrad von 20 % und einer Temperatur von 150 °C ergeben sich Drücke unterhalb 10 bar. Befindet sich die Versuchstemperatur unterhalb der kritischen Temperatur, die hier aufgrund des Füllungsgrades bei ca. 375 °C liegt, bewegt sich der Meniskus Flüssigkeit-Gas nach oben, sodass der Autoklav vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist [130].

3.1.2 Elektrochemische Abscheidung von TiO_2 aus Titanalkoxid-Lösung

Abbildung 3-3 zeigt schematisch die experimentelle Vorgehensweise bei der elektrochemischen Abscheidung von TiO_2 aus Titanalkoxid-Lösungen. Grundlage für den Elektrolyten ist dabei eine wässrige Titan(IV)-Basislösung aus 0,25 M TMAOH und 0,5 M Titanalkoxid, die nach OHYA et. al [48,49] hergestellt wurde. Das Titanalkoxid und TMAOH wurden im Verhältnis 2:1 in Wasser gegeben,

wobei eine trübe Lösung entstand, die sich nach mehrtägigem Rühren⁴ vollständig klärte.

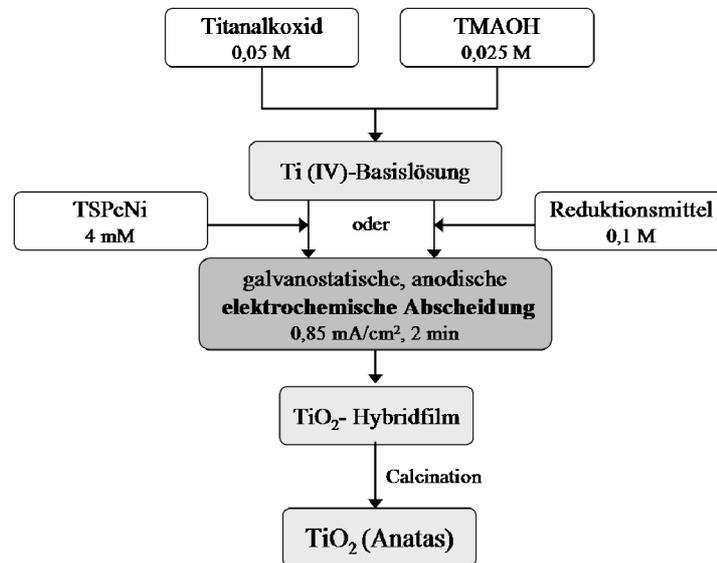


Abbildung 3-3: Schema zur elektrochemischen Abscheidung von TiO_2 aus Titanalkoxid-Lösung

Für die elektrochemische Abscheidung wurde zunächst HQ, ein anderes Reduktionsmittel oder TSPcNi als Additiv in ultrareinem Wasser gelöst und anschließend die Ti(IV)-Basislösung hinzu gegeben. Die Elektrolytlösung hatte folgende Konzentrationen: 0,1 M Reduktionsmittel oder 4 mM TSPcNi, 0,05 M Titanalkoxid und 0,025 M TMAOH. Die Abscheidung erfolgte unter optimierten Bedingungen [24] für 2 min galvanostatisch bei 6 mA, was einer Stromdichte von ca. $0,85 \text{ mA/cm}^2$ entspricht. Die Reaktionstemperatur wurde durch ein Wasser bzw. Eisbad konstant gehalten, während der Abscheidung wurde nicht gerührt. Nach der Abscheidung wurden die Filme ohne weitere Nachbehandlung an Luft getrocknet. Aus einer Lösung konnten ohne Qualitätsverlust fünf bis sieben Filme abgeschieden werden.

Einige Charakterisierungsmethoden erforderten eine größere Menge an Probensubstanz und lassen sich nur mit Pulverproben durchführen. Für diese Methoden wurden sehr dicke Filme in 1 h abgeschieden, die beim Trocknen rissen

⁴ Die Dauer bis zur vollständigen Klärung der Lösung variierte je nach Ansatzgröße und Raumtemperatur.

und sich vom Substrat lösten. Das abgeschiedene Material wurde vom Substrat gekratzt und zu einem Pulver fein gemörsert.

Ein Teil der Filme wurde unter Luftatmosphäre calciniert. Temperaturen von 350 bis 550 °C wurden für 1 h gehalten, die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten lagen bei 1 °C/min.

3.2 Charakterisierung der TiO₂-Filme

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In der vorliegenden Arbeit wurde ein JSM-6700 F FE-REM der Firma Jeol verwendet, um die Oberflächenstruktur und Morphologie der elektrochemisch abgeschiedenen TiO₂-Filme zu untersuchen. Ca. 0,5 x 0,5 cm² große Proben der Filme wurde dazu mit leitfähigem Kleber (Acheson *Silver* DAG 1415) wie in Abbildung 3-4 gezeigt auf einen Objektträger aufgebracht, sodass entweder die Oberfläche oder der Querschnitt des Films betrachtet werden konnte. Die Aufnahmen wurden mit einem LEI- oder SEI-Detektor bei 2,0 kV bei Arbeitsabständen zwischen 3 und 15 mm gemacht.

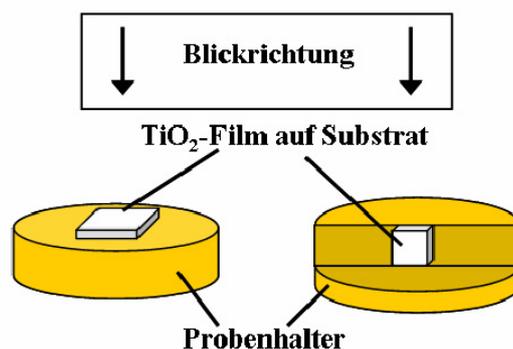


Abbildung 3-4: Präparation von TiO₂-Filmen für REM-Aufnahmen in der Draufsicht (links) und im Querschnitt (rechts)

Das Auflösungsvermögen eines Mikroskops ist proportional zur Wellenlänge der eingesetzten Strahlung. Die maximale Vergrößerung eines Lichtmikroskops ist daher durch die Wellenlänge des Lichts auf ca. 2.000:1 begrenzt. Elektronen haben eine weitaus kleinere Wellenlänge, weshalb mit ihrer Hilfe Vergrößerungen

bis zu 1.000.000:1 möglich sind. Abbildung 3-5 zeigt schematisch den typischen Strahlengang der Elektronen von der Elektronenquelle über ein System magnetischer Kondensor- und Objektivlinsen zur Probe. Das Kondensorlinsensystem regelt die Durchflussstärke des Elektronenstrahls, dessen Größe anschließend von der Objektivlinse bestimmt wird. Magnetische Linsen ersetzen die im optischen Mikroskop verwendeten Glaslinsen, da ein Magnetfeld aufgrund der Lorentzkraft den Elektronenstrahl beeinflusst. Die Elektronenquelle besteht bei einem FE-REM aus einer Wolfram- oder Kohlenstoffkathode, die die Elektronen durch eine hohe Spannung beschleunigt. Der Elektronenstrahl tastet das Objekt Punkt für Punkt ab, wobei die von den einzelnen Punkten emittierten Sekundärelektronen registriert und zum Bild zusammengesetzt werden. Da die Nachweiswahrscheinlichkeit für Sekundärelektronen sehr hoch ist, kann zerstörungsfrei mit einem schwachen primären Elektronenstrahl gearbeitet werden. Der Austritt von Sekundärelektronen an Kanten ist erleichtert und somit erscheinen diese bei der Bilderzeugung sehr stark aufgehellt und es ergibt sich ein kontrastreiches, räumlich wirkendes Bild [30,118,119,131].

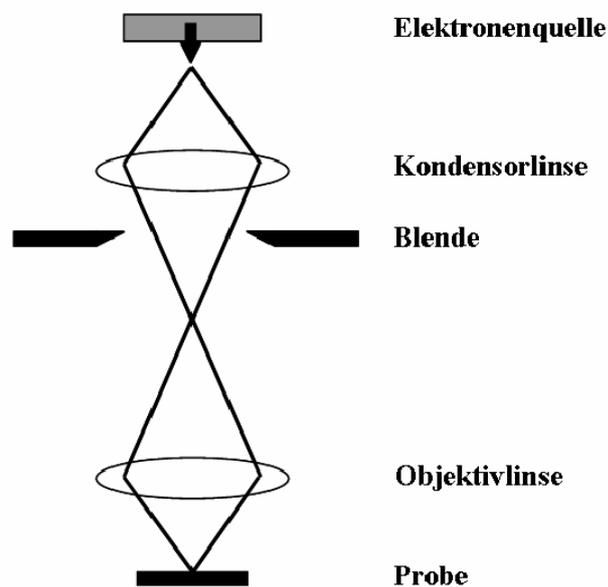


Abbildung 3-5: *Typischer Strahlengang in einem REM*

3.2.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Die EDX-Spektroskopie wurde mit dem oben beschriebenen REM durchgeführt, um die Zusammensetzung bzw. die Elementverteilung der Probe zu untersuchen. Es wurde ein Oxford Instruments INCA 300 verwendet.

EDXS ist ein Verfahren, das zur Analyse der oberflächennahen Bereiche von Festkörpern oder zur Charakterisierung von dünnen Schichten eingesetzt wird. Dabei wird die zu untersuchende Probe mit energiereichen Elektronen bestrahlt und emittiert dadurch charakteristische Röntgenstrahlung. Wie in Abbildung 3-6 gezeigt, werden Elektronen aus kernnahen Schalen der Probenatome herausgeschlagen. In die entstandenen Lücken fallen Elektronen aus weiter vom Atomkern entfernt liegenden Elektronenschalen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden hierbei beteiligten Elektronenschalen ist für jedes Element charakteristisch. Aus der Lage der Spektrallinien (K_α , K_β , L_α) kann die Elementzusammensetzung der Probe identifiziert und über die Intensität quantifiziert werden. Durch die Rasterung eines fein fokussierten Primärelektronenstrahls im REM kann die Elementverteilung auf der Probenoberfläche mit hoher Ortsauflösung abgebildet werden.

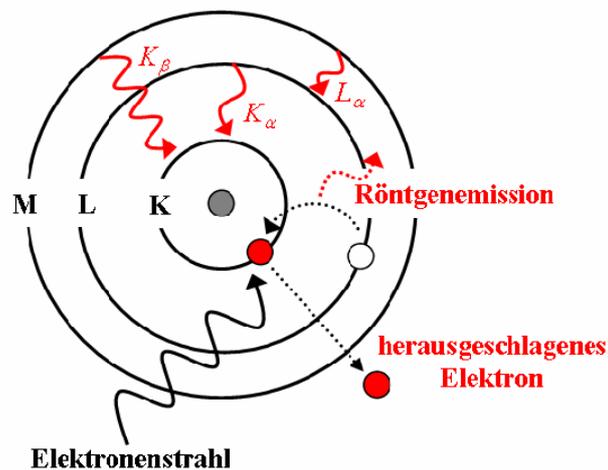


Abbildung 3-6: Entstehung der Röntgenemission durch Einwirkung von Primärelektronen bei der EDX-Spektroskopie

In der vorliegenden Arbeit wurde die EDX-Spektroskopie genutzt, um den Einbau organischer Additive in die abgeschiedenen Schichten über die Identifizierung einzelner Elemente nachzuweisen und zu quantifizieren [132].

3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das TEM ist ein Elektronenmikroskop, das die direkte Abbildung einer Probe mit Hilfe von Elektronenstrahlen ermöglicht. In der vorliegenden Arbeit wurde ein JEM-2100 F der Firma Jeol verwendet. Die Elektronen durchstrahlen das Probenmaterial, das zu diesem Zweck entsprechend dünn sein muss. Je höher die Ordnungszahl der enthaltenen Elemente und je niedriger die angelegte Beschleunigungsspannung, desto dünner muss die Probe sein. Zur Probenpräparation wurden zwei Filmhälften mit Epoxydharz aufeinander geklebt und mit einer Diamantsäge in $1 \times 1 \times 2 \text{ mm}^3$ große Stücke geschnitten, die anschließend mit in Polymer eingebetteten Diamanten auf eine Dicke von 0,1 mm geschliffen und poliert wurden. Abschließendes Ar^+ -Ionenstrahlputtern bei 3 kV unter einem Einfallswinkel von 4° sorgte für Elektronentransparenz (Dicke 30-70 nm) der Probe.

Um ein TEM-Bild zu erhalten, werden die von der Elektronenquelle gelieferten Elektronen von einem Kondensorlinsensystem so abgelenkt, dass sie den zu beobachtenden Probenabschnitt gleichmäßig ausleuchten und alle etwa parallel zueinander auf die Probe fallen. In der Probe werden die Elektronen gestreut, so dass sich nur ihre Bewegungsrichtung ändert (elastische Streuung) oder zusätzlich ihre Energie (inelastische Streuung). Elektronen, die die Probe unter demselben Winkel verlassen, werden in der hinteren Bahnebene der Objektivlinsen in einem Punkt fokussiert und erzeugen ein Zwischenbild. Ein Projektivlinsensystem wirft dieses Zwischenbild weiter vergrößert auf einen Detektor. So können hochaufgelöste Bilder einer Probe gemacht werden, in denen Gitterebenen von Kristallen sichtbar werden.

Mit einem TEM können eine Reihe weiterer Messmethoden wie Elektronenbeugung oder Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) kombiniert werden, in der vorliegenden Arbeit wurden jedoch nur Bilder in hoher Auflösung bei 200 kV aufgenommen, um die Morphologie der Filme zu untersuchen oder Partikelgrößen zu bestimmen [133].

3.2.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenbeugung ist eine Methode zur Charakterisierung von kristallinen Phasen. Das Muster der Reflexe in einem Röntgendiffraktogramm ist charakteristisch für jede kristalline Verbindung und wurde in der vorliegenden Arbeit genutzt, um die Kristallstruktur bzw. die TiO₂-Modifikation der abgeschiedenen Filme zu identifizieren und zu quantifizieren. Es wurde ein Philips X'pert Diffraktometer mit Cu-Anode verwendet, die eine K_α-Linie von 1,540600 Å aufweist. Zur Aufnahme der Diffraktogramme wurden die Filme direkt oder als fein gemörstertes Pulver vermessen. Die Diffraktogramme wurden bei 2θ-Werten von 20° bis 70° mit einer Schrittweite von 0,05° bei 40 kV und 40 mA aufgenommen. Die Zeit pro Schritt betrug 5 s.

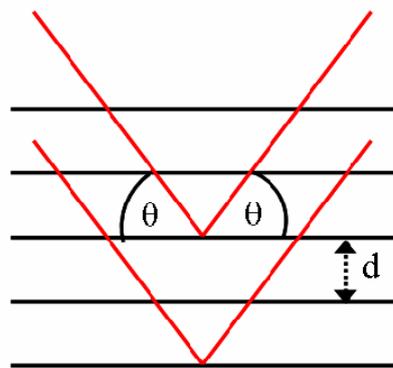


Abbildung 3-7: Reflexion von Röntgenstrahlen an Gitternetzebenen eines Kristalls

Zur Aufnahme eines Diffraktogramms wird die Probe mit monochromatischem Röntgenlicht der Wellenlänge λ bestrahlt. Dieses trifft im Winkel θ auf einen Kristall und wird von dessen Gitternetzebenen reflektiert, die einen charakteristischen Abstand (d) zueinander haben. Es kommt zu konstruktiver Interferenz, wenn θ die BRAGG-Bedingung erfüllt⁵.

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Gleichung 3-1

⁵ n ist dabei eine natürliche Zahl

Die Intensität des reflektierten Strahls wird unter dem Winkel 2θ mit einem Detektor gemessen. Werden die Winkel θ bzw. 2θ des ein- und ausfallenden Röntgenstrahls über einen größeren Bereich verstellt, so wird das für die Substanz charakteristische, aus zahlreichen Reflexen unterschiedlicher Intensität bestehende Diffraktogramm erhalten. Die Positionen der einzelnen Reflexe werden dabei von den Gitterkonstanten bestimmt, die relativen Intensitäten jedoch von den Formfaktoren der einzelnen Atome. Durch Vergleich mit Referenzdaten kann eine Aussage über die vorliegende Kristallstruktur gemacht werden. Abbildung 3-8 zeigt Referenzdiffraktogramme der TiO_2 -Modifikationen Anatas [134], Rutil [135] und Brookit [136].

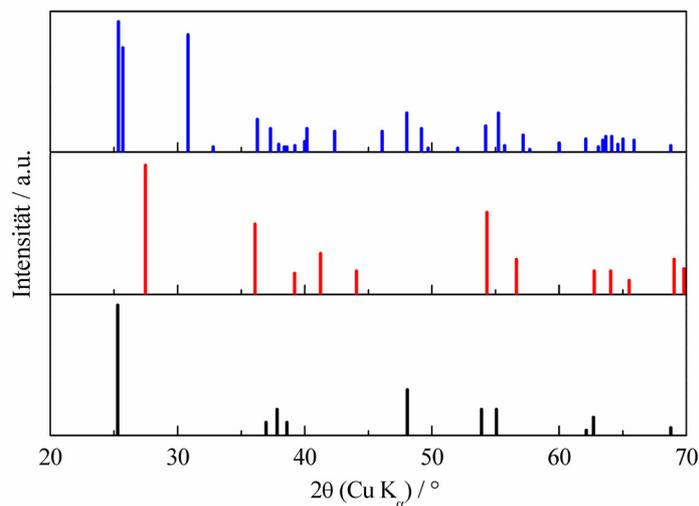


Abbildung 3-8: Lage der Röntgenbeugungsreflexe für die TiO_2 -Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit zwischen 20 und 70 °

Über die Röntgendiffraktometrie wurde in der vorliegenden Arbeit auch die Größe der Kristalle in den TiO_2 -Filmen bestimmt. Mit Hilfe der SCHERRER-Gleichung [137] lässt sich der Partikeldurchmesser (D) anhand der Halbwertsbreite (β_L) eines Reflexes bei einem bestimmten Beugungswinkel (θ) abschätzen.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_L \cos \theta}$$

Gleichung 3-2

Die Halbwertsbreite (β_L) ist dabei die Breite des Reflexes auf der Hälfte seiner Höhe. Der Korrekturfaktor (K) kann Werte zwischen 0,50 und 1,39 annehmen [138,139] und hängt von der Geometrie und Verteilung der Partikel ab. Für eine homogene Verteilung einheitlicher Partikel liegt er üblicherweise bei 0,9 [140]. Detaillierte Berechnungen des Korrekturfaktors (K) für unterschiedliche Kristallstruktursysteme in Bezug auf die Halbwertsbreite, die Form der Kristallite und deren Größenverteilung sind in der Literatur zu finden [141].

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Partikelgröße ist die RIETVELD-Verfeinerung, ein Verfahren zur Kristallstrukturanalyse polykristalliner Proben. Das Diffraktogramm wird dabei als mathematische Funktion des Beugungswinkels angesehen, die von strukturellen Parametern abhängig ist. Unter Berücksichtigung der Kristallstruktur, Beugungseffekten, instrumentellen Parametern und Probencharakteristika wie der Gitterkonstante wird ein Diffraktogramm berechnet. Dieses wird soweit verfeinert, bis es möglichst genau mit dem gemessenen XRD übereinstimmt. Aus dieser Berechnung lassen sich dann u.a. die Anteile unterschiedlicher Phasen in der Probe quantifizieren und die Größe der Partikel bestimmen [30,140]. In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe der RIETVELD-Verfeinerung Partikelgrößen und die Anteile an Anatas, Rutil und Brookit in TiO_2 -Filmen bestimmt, die aus TiCl_3 -Lösung abgeschieden wurden. Dafür wurde das Programm TOPAS 3.0 (Bruker AXS) verwendet.

Für die Untersuchung des Kristallisationsprozesses während der Calcination von TiO_2/BQ -Hybridfilmen wurden in einer heizbaren Bühler HDK 2.4 SO In-situ-Zelle temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme gemessen. Als Aufheizrate während der In-situ-Messung wurde analog zur Heizrate beim Calcinieren $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ gewählt.

3.2.5 Gasadsorptionsmessungen

Gasadsorptionsmessungen werden zur Bestimmung der Oberfläche, der Porengröße und des Porenvolumens einer porösen Probe genutzt. Als Adsorption wird allgemein die Anlagerung eines Gases oder einer gelösten Substanz an eine Grenzfläche bezeichnet. Bei der Gasadsorption wird das zu adsorbierende Gas als Adsorptiv, die adsorbierende Oberfläche als Adsorbens und das adsorbierte Gas als Adsorbat bezeichnet. Das gängigste Adsorptiv ist dabei N_2 . Für die

Charakterisierung dünner Filme wird oft Kr verwendet. Bei einer Adsorptionsmessung wird die Probe in einem gewissen Volumen (Totvolumen) unterschiedlichen Drücken des Adsorptivs ausgesetzt und die durch Adsorption verursachte Druckänderung wird gemessen. Daraus kann die adsorbierte Stoffmenge berechnet werden. Da N₂ bei den üblichen Versuchsbedingungen (T = 77 K) einen sehr hohen Dampfdruck aufweist, der im Bereich des Luftdrucks liegt, ist die adsorbierte Stoffmenge im Vergleich zur Gesamtstoffmenge im Totvolumen vor allem bei kleinen Oberflächen sehr gering. Kr weist einen viel geringeren Dampfdruck auf, sodass mit diesem Messgas kleine Probenmengen bzw. kleine Oberflächen besser charakterisiert werden können. Es ist jedoch zu beachten, dass der thermodynamische Zustand des Kr in engen Poren bei der Versuchstemperatur von 77 K, die weit unter dem kritischen Punkt von Kr liegt, nicht eindeutig zuzuordnen ist und zusätzlich von der Porengröße abhängt. Daher findet eine vollständige Porenfüllung nur bei Porengrößen unterhalb von 8 nm statt. Größere Poren können mit der Kr-Adsorption nicht identifiziert werden [142]. In der vorliegenden Arbeit wurden die dickeren TiO₂-Filme, die aus TiCl₃-Lösung hergestellt wurden, als Pulver mit N₂ in einem Quantachrome Autosorb 3B-Gerät vermessen. Die aus Titanalkoxid-Lösung abgeschiedenen, dünneren TiO₂-Filme wurden mit Kr in einer Micromeritics ASAP 2010-Anlage charakterisiert. Vor der Messung wurden die Proben bei 150 °C für ca. 20 h ausgegast.

Die Auswertung der erhaltenen Isothermen wurde mit der BET-Methode (BRUNAUER, EMMET, TELLER) durchgeführt [143]. Dabei wird die adsorbierte Stoffmenge (n) des Messgases in Abhängigkeit seines Drucks (p) gemessen. Aus der linearisierten Form der Isothermen sind unter Einbeziehung des Sättigungsdampfdrucks (p_0) die Konstante (c) und die Monoschichtkapazität (n_m) berechenbar.

$$\frac{p}{(p_0 - p) \cdot n} = \frac{c - 1}{c \cdot n_m} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{c \cdot n_m} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

Aus der Konstanten (c) lässt sich unter Kenntnis der Verdampfungsenthalpie ($\Delta_v H$) und Einbeziehung der Temperatur (T) und der allgemeinen Gaskonstante

(R) die Adsorptionsenthalpie ($\Delta_{Ad}H$) berechnen. Aus c können daher Aussagen über die Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Adsorbens getroffen werden.

$$c = e^{\frac{-(\Delta_{Ad}H + \Delta_V H)}{RT}} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Ist der Flächenbedarf eines Adsorbatmoleküls⁶ bekannt, kann aus der Monoschichtkapazität (n_m) die Oberfläche (S) der Probe berechnet werden. Bezogen auf die Masse (m) der Probe ergibt sich die spezifische Oberfläche.

$$S = \frac{\sigma \cdot N_A \cdot n_m}{m} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

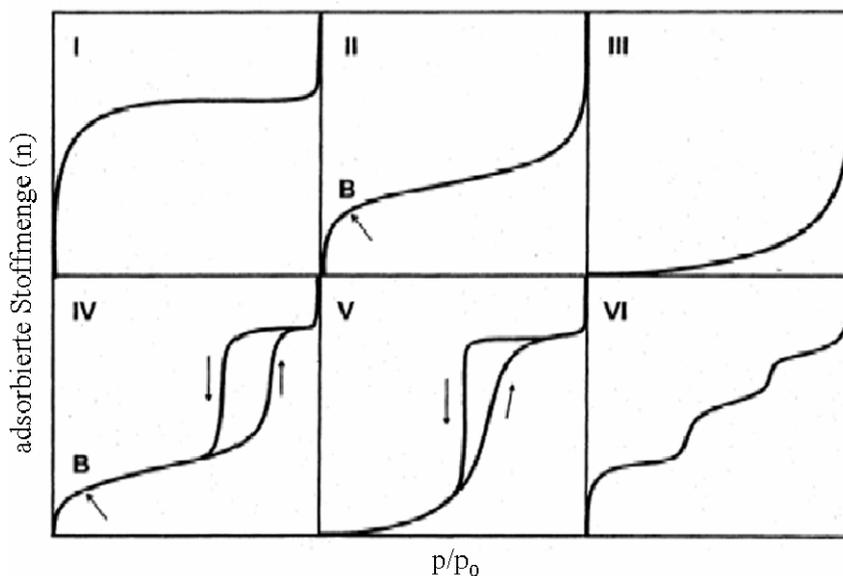


Abbildung 3-9: Einteilung von Adsorptionsisothermentypen bei der Gasadsorption nach IUPAC [144]

Der Verlauf einer Adsorptionsisotherme und die Hysterese zwischen Ad- und Desorptionsisotherme gibt Aufschluss über die Art, Größe und Geometrie der Poren. Porengrößen werden nach IUPAC in Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen (2 bis 50 nm) und Makroporen (> 50 nm) eingeteilt [144]. Abbildung 3-9 zeigt die Einteilung von Adsorptionsisothermen in sechs Typen. Typ I tritt bei

⁶ Der Flächenbedarf der verwendeten Adsorptive beträgt 0,162 nm² für N₂ und 0,21 nm² für Kr.

mikroporösen Materialien mit relativ kleiner äußerer Oberfläche auf und wird auch als LANGMUIR-Isotherme bezeichnet. Die adsorbierte Stoffmenge strebt bei $p/p^0 \rightarrow 1$ einen Sättigungswert an. Die Typ II-Isotherme ist typisch für nicht-poröse oder makroporöse Materialien. Sie steigt zunächst steil und nach dem Punkt der vollständigen Monoschichtbedeckung (B) flacher an. Aus der adsorbierten Stoffmenge am Punkt B kann die Oberfläche bestimmt werden kann. Typ III hat eine seltene, konvexe Form und tritt nur in speziellen Systemen auf, wie z.B. der Adsorption von N_2 an Polyethylen. Die Typ IV-Isotherme verläuft zunächst wie eine Typ II-Isotherme, steigt dann jedoch durch Multischichtadsorption weiter steil an. Charakteristisch ist die Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsisotherme, die durch Kapillarkondensation in Mesoporen zustande kommt. Bei der Kondensation eines Gases in einer Kapillare sorgen die Adhäsionskräfte der Kapillarwände dafür, dass die Desorption erst bei niedrigeren Drücken erfolgt als die Adsorption. Auch bei der Typ IV-Isotherme ist der Punkt der vollständigen Monoschichtbedeckung (B) identifizierbar. Typ V entspricht einer Typ III-Isotherme mit Hysterese und tritt nur bei schwacher Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat auf. Typ VI zeigt einen stufenförmigen Verlauf und charakterisiert die schrittweise Multischichtadsorption an einer homogenen, nicht-porösen Oberfläche. Die Schritthöhe beschreibt die Monoschichtkapazität für jede einzelne Schicht. Ein siebter Typ ist die HENRY-Isotherme, die einen linearen Zusammenhang zwischen adsorbierter Stoffmenge und Druck beschreibt und nur bei sehr niedrigen Bedeckungen gilt. Die in der vorliegenden Arbeit an TiO_2 -Filmen oder Pulvern aufgenommen Isothermen entsprechen den Typen II oder IV.

3.2.6 Thermogravimetrie (TG) und Differentialthermoanalyse (DTA)

Bei einer thermogravimetrischen Analyse wird die Masse einer Probe in einer kontrollierten Atmosphäre kontinuierlich in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Bei einer meist linearen Erhöhung der Temperatur kommt es in der Probe zu unterschiedlichen Vorgängen, die zu einem Massenverlust führen. Darunter fallen Zersetzung- und Oxidationsreaktionen sowie physikalische Prozesse wie Verdampfung, Sublimation und Desorption. Gleichzeitig wird in der

DTA die Temperatur der Probe im Vergleich zu einer Referenzprobe gemessen. Aus diesem Temperaturunterschied kann eine Aussage über die Enthalpie des ablaufenden Vorganges gemacht werden. Die Temperatur wird dabei über ein Thermoelement als Thermospannung gemessen. Eine Abnahme der Thermospannung und damit der Temperatur resultiert dabei aus einem endothermen Prozess, da Wärme verbraucht wird. Eine Zunahme der Thermospannung findet dementsprechend bei einem exothermen Vorgang statt [131]. Für die vorliegende Arbeit relevante endotherme Prozesse sind die Dehydrierung bzw. Desorption von physisorbiertem Wasser und die Zersetzung organischer Verbindungen. Der einzige stattfindende exotherme Prozess ist die Kristallisation bzw. das Kristallwachstum.

In der vorliegenden Arbeit wurden TG und DTA dazu genutzt Prozesse näher zu charakterisieren, die bei der Calcination von TiO_2 -Hybridfilmen ablaufen. Es konnten Aussagen über die Quantität der Additive und ihre Zersetzungstemperatur gemacht werden. Pulverförmige Proben wurden mit einem Netzsch STA 429 CD Gerät von 20 bis 1000 °C in Schritten von 1 °C/min gemessen. Die Aufheizrate wurde analog zur Calcination gewählt.

3.2.7 Bestimmung der Schichtdicke durch Profilometrie

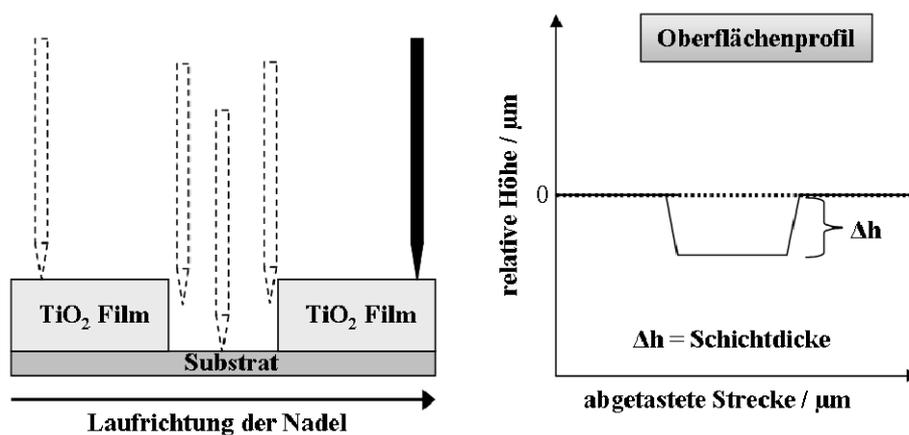


Abbildung 3-10: Schematische Darstellung der profilometrischen Schichtdickenbestimmung

Die Profilometrie ist ein Verfahren zur Untersuchung von Oberflächenprofilen und kann zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet werden. Eine feine Nadel

(Durchmesser 12,5 μm) tastet dabei die zu untersuchende Fläche auf einer Geraden ab und erfasst dabei Höhenunterschiede, die mit Hilfe geeigneter Software aufgezeichnet werden. Lässt man die Nadel über eine Filmkante oder einen Spalt fahren, der in den Film geritzt wurde, so kann aus dem Höhenunterschied die Schichtdicke des Films abgemessen werden (Abbildung 3-10). In der vorliegenden Arbeit wurde ein Dektak 6M stylus Profilometer verwendet.

3.3 Charakterisierung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen

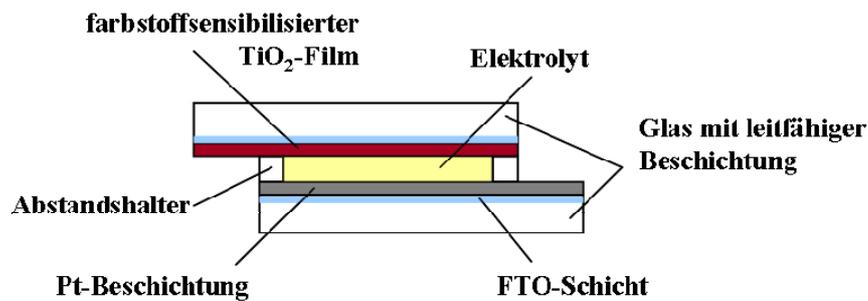


Abbildung 3-11: *Fertigung einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle*

Zur Fertigung einer DSSC wurden die Filme zunächst mit Farbstoff sensibilisiert. Nach dem Trocknen bei 150 $^{\circ}\text{C}$ für 1,5 h wurden die Filme heiß in eine 0,5 mM ethanolische N3-Farbstoff-Lösung gelegt, 16 h darin belassen und anschließend mit absolutem Ethanol gewaschen. Der Zusammenbau einer DSSC erfolgte wie in Abbildung 3-11 gezeigt. Der farbstoffsensibilisierte TiO_2 -Film fungiert dabei als Anode und wird über die Kathode gelegt, die aus Pt-beschichtetem FTO-Glas⁷ besteht. Um Kurzschlüsse innerhalb der Zelle zu verhindern, wurden Abstandshalter aus Teflonband zwischen die beiden Elektroden gelegt. Die Zelle wurde durch Klemmen zusammengehalten und direkt vor Ihrer Vermessung mit dem Elektrolyten befüllt. Dazu wird ein Tropfen Elektrolyt-Lösung auf die Verbindungskante zwischen Anode und Kathode gegeben, der durch Kapillarkräfte zwischen beide gezogen wird. Der Elektrolyt

⁷ Das Platin wurde mit einer EDWARDS Bedampfungsanlage auf das FTO-Glas aufgedampft.

enthält 0,5 M LiI, 0,05 M I₂ und 0,5 M 4-*tert*-Butylpyridin gelöst in 3-Methoxypropionitril.

3.3.1 *U/I*-Kennlinien

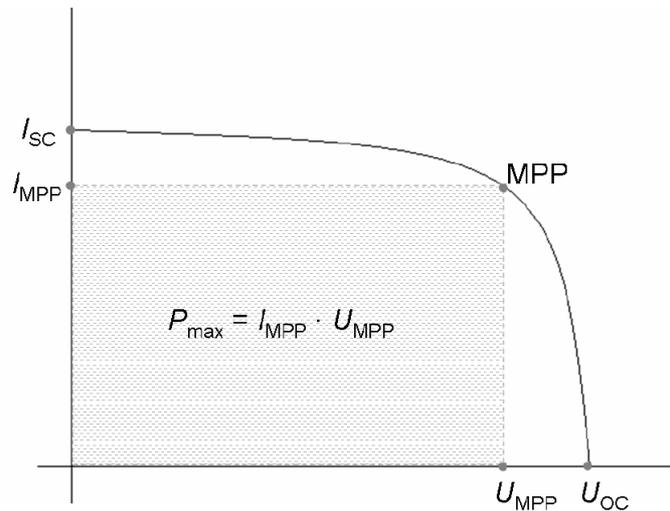


Abbildung 3-12: Typischer Verlauf einer *U/I*-Kennlinie

Zur Charakterisierung von DSSC wurde ihre Effizienz durch die Aufnahme von *U/I*-Kennlinien gemessen. Abbildung 3-12 zeigt den typischen Verlauf einer solchen Kennlinie. Ihr Schnittpunkt mit der Ordinate liefert den Kurzschlussstrom (I_{SC}), der Schnittpunkt mit der Abszisse stellt die Leerlaufspannung (U_{OC}) dar. Das Produkt aus Strom und Spannung liefert die Leistung (P). Aus den zugehörigen Strom- (I_{MPP}) und Spannungswerten (U_{MPP}) am Punkt maximaler Leistung (MPP) und der eingestrahlten Lichtintensität (Φ) kann die Effektivität (η) über folgende Gleichung berechnet werden.

$$\eta = \frac{I_{MPP} \cdot U_{MPP}}{\Phi} \cdot 100\% = \frac{I_{SC} \cdot U_{OC} \cdot FF}{\Phi} \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Der Füllfaktor (FF) gibt dabei das Verhältnis zwischen der Fläche des Rechtecks zwischen den Punkten I_{MPP} , U_{MPP} und MPP und der realen Fläche unter der Kurve an. Er kann maximal 1 werden und wird u.a. vom Serienwiderstand der Zelle oder Reduktion des Elektrolyten an der Gegenelektrode beeinflusst.

Für die Aufnahme von U/I -Kennlinien mit einer Zahner IM6e *electrochemical workstation* wurden die Filme durch den Rückkontakt des porösen TiO_2 -Films, die Anode, mit 100 mW/cm^2 durch eine Xenon-Lampe (Oriol) belichtet. Zur Simulation von Sonnenlicht wurde das eingestrahlte Licht mit einem Oriol AM 1,5 Filter gefiltert. Die Intensität des Lichtes wurde durch den Abstand der Zelle zur Lichtquelle geregelt und mit einem Bolometer (CA-2 Kipp & Zonen) gemessen. Ein Bolometer misst die durch Absorption von Licht hervorgerufene Erwärmung eines Sensors als Thermospannung. Eine Spannung von $37,1 \text{ mV}$ entsprach einer Lichtintensität von 100 mW/cm^2 .

Die Leerlaufspannung (U_{OC}) wird durch den Potentialunterschied zwischen dem Fermi-niveau des Halbleiters und dem Redoxpotential des Elektrolyten bestimmt und ist daher bei allen Messungen mit standardisierter Lichtintensität von 100 mW/cm^2 etwa gleich, sie liegt für das in dieser Arbeit verwendete System aus N3-Farbstoff und I^-/I_3^- -Redoxpaar im Elektrolyten zwischen $0,6$ und $0,7 \text{ V}$. Der Kurzschlussstrom (I_{SC}) dagegen wird von der Menge an adsorbiertem Farbstoff und dem Elektronentransport (Abschnitt 3.3.2) beeinflusst und bestimmt maßgeblich die Effektivität der Solarzelle. Um die Farbstoffbeladung der Filme zu bestimmen, wurde der adsorbierte Farbstoff mit wässriger $0,1 \text{ M KOH}$ -Lösung für 2 h desorbiert. Aus der Farbstoffkonzentration in der Desorptions-Lösung, die durch UV-VIS-Spektroskopie bestimmt wurde (Abschnitt 3.4.1), konnte die Menge an Farbstoff pro Filmfläche errechnet werden. Unter Einbeziehung der Schichtdicke wurde daraus die Farbstoffkonzentration im Film berechnet.

3.3.2 Untersuchung des Elektronentransports durch IMPS- und IMVS-Messungen

Der Elektronentransport ist abhängig von der Lebensdauer der Elektronen (τ_n) und ihrer Diffusionszeit (τ_D) durch die farbstoffsensibilisierte TiO_2 -Schicht. Die Lebensdauer ist die durchschnittliche Zeit, die ein photoinjiziertes Elektron in der TiO_2 -Schicht verbringt, bevor es zurück zum Redox-Elektrolyten oder zu einem Farbstoff-Kation übertragen wird. Beide Parameter sind durch IMVS- (engl. *intensity modulated photovoltage spectroscopy*) bzw. IMPS- (engl. *intensity modulated photocurrent spectroscopy*) Messungen bestimmbar. Dabei handelt es sich um photoelektrochemische Methoden zur quantitativen Charakterisierung der

Kinetik des Transportes und der Oberflächenreaktion von photogenerierten Ladungsträgern in Halbleitern. Die Solarzellen wurden dazu durch den Rückkontakt mit Licht einer grünen Leuchtdiode (530 nm, 0,8 mW/cm²) bestrahlt, welches bei verschiedenen Frequenzen zwischen 0,1 und 100 Hz moduliert wurde. Hierbei muss die Amplitude der Modulation klein gegenüber der Gesamt-Lichtintensität bleiben, damit immer nahe am Gleichgewicht gearbeitet wird. Die Amplitude des Photostromes (IMPS) bzw. der Photospannung (IMVS) sowie deren Phasenverschiebung im Vergleich zur Lichtmodulation wurden mit der Zahner IM6e *electrochemical workstation* gemessen.

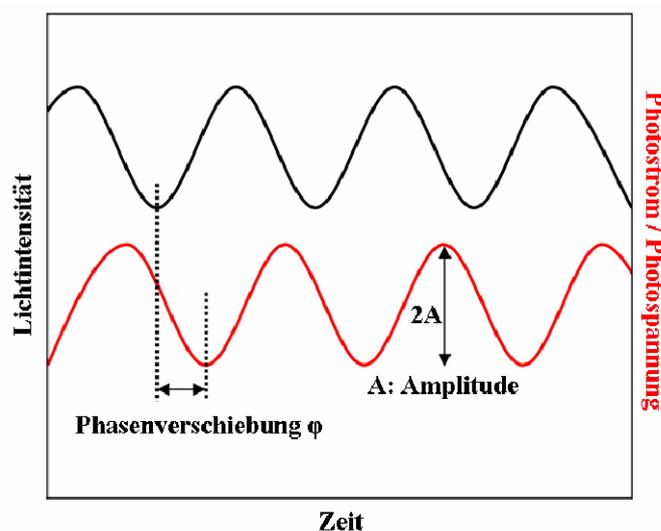


Abbildung 3-13: Modulation der Lichtintensität (schwarz) und dadurch erzeugtes zeitliches Verhalten des Photostromes bzw. der Photospannung (rot) bei IMPS- bzw. IMVS-Messungen

Die Intensität des eingestrahlt Lichts wird, wie in Abbildung 3-13 gezeigt, sinusförmig mit Hilfe eines Zahner PP210-Gerätes moduliert. Das Antwortsignal des resultierenden Photostromes bzw. der resultierenden Photospannung ist ebenfalls sinusförmig, jedoch phasenverschoben. Trägt man die Phasenverschiebung und die Amplitude in der komplexen Zahlenebene auf, so ergibt sich ein typischer Halbkreis (Abbildung 3-14). Die niedrigste Frequenz in diesem so genannten NYQUIST-Diagramm liegt bei kleinen Phasenverschiebungen, die höchste dementsprechend bei großen. Aus der Frequenz am Minimum des Halbkreises können aus IMVS-Messungen die

Lebensdauer (τ_n) und aus IMPS-Messungen die Diffusionszeit (τ_D) der Elektronen berechnet werden.

$$\tau_n = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{\min} (IMVS)} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

$$\tau_D = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{\min} (IMPS)} \quad \text{Gleichung 3-8}$$

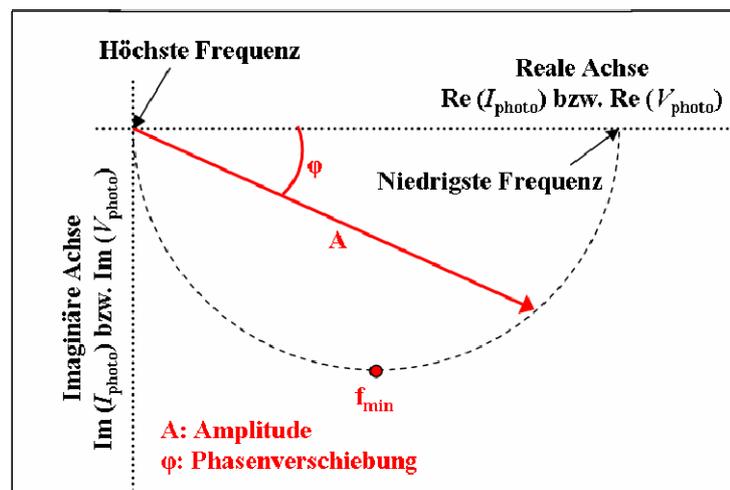


Abbildung 3-14: Typischer Verlauf eines IMPS- bzw. IMVS-Plots in der komplexen Zahlenebene (NYQUIST-Diagramm)

Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten TiO_2 -Filme liegen die Elektronen-Diffusionszeiten bei einigen Millisekunden. Sie wird stark durch die Kristallinität, die Größe der TiO_2 -Partikel und damit von der Anzahl der Korngrenzen beeinflusst. Die Lebensdauer der Elektronen liegt meistens mindestens eine Zehnerpotenz höher und hängt von der Rekombinationswahrscheinlichkeit der Elektronen-Loch-Paare ab. Eine hohe Anzahl an Korngrenzen verlängert die Lebensdauer, da es zu keiner Rekombination kommen kann solange sich das Elektron im niedrigen Energieniveau der Korngrenze befindet [145,146,147,148].

3.3.3 Messung des IPCE

Der IPCE (*incident photon-to-current conversion efficiency*) ist das Verhältnis zwischen der Zahl lichtgenerierter Elektronen im äußeren Stromkreis und der Zahl der eingestrahlten Photonen als Funktion der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts [149].

$$IPCE(\lambda) = \frac{\text{Elektronenfluss}}{\text{Photonenfluss}} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

Zur Messung des IPCE wird die Solarzelle durch den Rückkontakt mit monochromatischem Licht der Wellenlänge λ bestrahlt. Aus der resultierenden Kurzschlussstromdichte (I_{SC}), dem Photonenfluss (Φ) und der Elementarladung (e) kann der IPCE wellenlängenabhängig berechnet werden [150,151].

$$IPCE(\lambda) = \frac{I_{SC}(\lambda)}{e \cdot \Phi(\lambda)} \quad \text{Gleichung 3-10}$$

Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten IPCE-Spektren wurden mit einem CEP-2000 der Firma Bunkoh-Keiki Co., LTD der Universität Gifu / Japan gemessen.

3.4 Messung der photokatalytischen Aktivität durch Abbau von Methylenblau

Als Testlösung für die Messung der photokatalytischen Aktivität der TiO₂-Filme wurde eine 0,01 bis 0,1 mM Methylenblau-Lösung verwendet. Ein Quarzglasreaktor mit einer Querschnittsfläche von 4,3 cm² wurde mit Silikonkleber auf den zu testenden Film geklebt. Da die TiO₂-Filme aufgrund ihrer Porosität den Farbstoff nicht nur unter UV-Licht abbauen, sondern ihn auch adsorbieren können, wurden zunächst zur vollständigen Bedeckung der Adsorptionsstellen 6 mL der MB-Testlösung in den Reaktor gefüllt und für

mindestens 15 h im Dunkeln darin belassen. Für das eigentliche Abbauexperiment wurde der Reaktor mit 6 mL frischer MB-Testlösung befüllt und mit UV-Licht bestrahlt (Abbildung 3-15). Dazu wurde eine Eurolite UV-Lampe mit einer Lichtintensität von 3 W/cm^2 verwendet. Jede Stunde wurde eine Probe entnommen und im UV-VIS-Spektrometer (Varian Cary 4000) vermessen und anschließend in den Reaktor zurückgefüllt. Die Intensität der maximalen Absorptionsbande verhält sich dabei proportional zur Konzentration (Abschnitt 3.4.1), daher entspricht das Verhältnis der Absorptionsintensitäten einer nach der Zeit t vermessenen Lösung und der Ausgangslösung dem Konzentrationsverhältnis dieser beiden Lösungen.

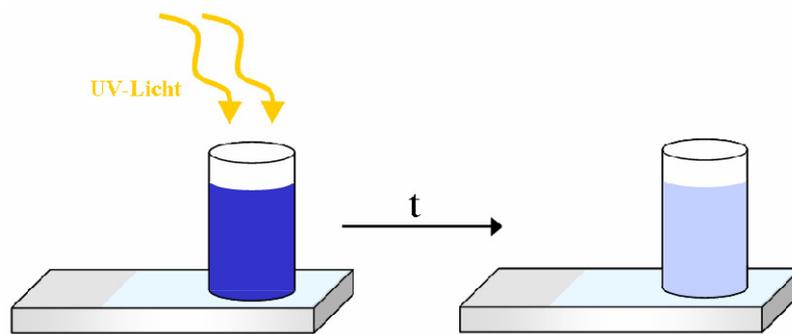


Abbildung 3-15: Schematischer Aufbau zum photokatalytischen Methylenblau-Abbau

Der Abbau von MB folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (Gleichung 3-11), sodass die Geschwindigkeitskonstante (k) über das integrierte Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung 3-12) aus diesem Verhältnis berechnet werden kann.

$$\frac{d[MB]}{dt} = -k[MB] \quad \text{Gleichung 3-11}$$

$$\frac{[MB]}{[MB]_0} = e^{-kt} \quad \text{Gleichung 3-12}$$

Mit Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten (k) kann unter Einbeziehung der Anfangskonzentration der MB-Testlösung ($[MB]_0$), des eingesetzten Volumens an MB-Lösung (V), der bestrahlten Fläche (A) und der eingestrahelten

Lichtintensität (Φ) die Photoneneffizienz (η_{MB}) berechnet werden⁸. Sie gibt an, wie viel der eingestrahnten Lichtleistung zum photokatalytischen Abbau von MB genutzt wurde. Zusätzlich müssen die AVOGADRO-Zahl (N_A), das PLANCK'sche Wirkungsquantum (h), die Lichtgeschwindigkeit (c) und die Wellenlänge des UV-Lichtes (λ) in die Berechnung einbezogen werden⁹.

$$\eta_{MB} = \frac{k \cdot [MB]_0 \cdot V \cdot N_A \cdot h \cdot c}{\Phi \cdot \lambda \cdot A} \quad \text{Gleichung 3-13}$$

Die Eindringtiefe des eingestrahnten UV-Lichtes von 350 nm Wellenlänge liegt bei einigen Mikrometern [152]. Da die untersuchten TiO₂-Filme, die aus Titanalkoxid-Lösungen hergestellt wurden, dünner als 1 μm sind, trägt die gesamten Dicke zum photokatalytischen Abbau von MB bei. Daher wurde die Photoneneffizienz zum Vergleich unterschiedlicher Filme in Bezug auf die Schichtdicke normiert.

3.4.1 UV-VIS-Spektroskopie

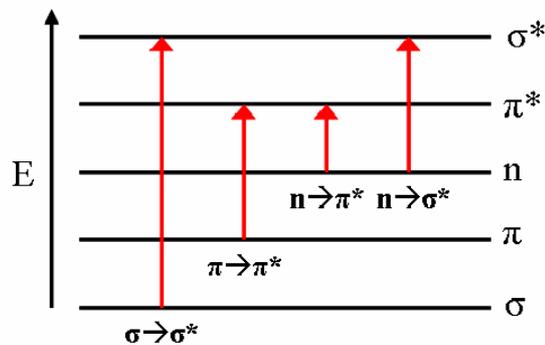


Abbildung 3-16: Lichtinduzierte Elektronenübergänge zwischen Molekülorbita-
len

Bei der UV-VIS-Spektroskopie wird die Anregung von Elektronen durch Licht in Wellenlängen zwischen 200 und 800 nm aus dem elektronischen Grundzustand in einen angeregten Zustand gemessen. Das Spektrum wird in den

⁸ $V = 6 \text{ mL}$; $A = 4,3 \text{ cm}^2$; $\Phi = 3 \text{ W/m}^2$

⁹ $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$; $\lambda = 350 \text{ nm}$

sichtbaren Bereich des Lichts (VIS) zwischen 400 und 800 nm und den UV-Bereich unterhalb 400 nm unterteilt. Die Lage der Absorptionsbande hängt dabei wie in Abbildung 3-16 gezeigt von der Art des Elektronenübergangs ab. Energiereiche $\sigma \rightarrow \sigma^*$ oder $n \rightarrow \sigma^*$ Übergänge sind nur mit Vakuum-UV-Spektroskopie bei Wellenlängen < 200 nm messbar. $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge treten bei Verbindungen mit freien Elektronenpaaren auf. $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge finden u.a. bei organischen Verbindungen mit Doppelbindungen statt. Liegt ein konjugiertes System vor, wird das π^* -Orbital mit steigender Konjugation immer weiter abgesenkt, was zu einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums führt (bathochromer Effekt). Ist das π -System so ausgeprägt, dass die Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts stattfindet, erscheint die Verbindung farbig. In der vorliegenden Arbeit wurde die UV-VIS-Spektroskopie genutzt, um die Konzentration bzw. Konzentrationsänderung von Farbstofflösungen zu bestimmen und die Elektrochromie von $\text{TiO}_2/\text{TSPcNi}$ -Hybridfilmen zu verfolgen.

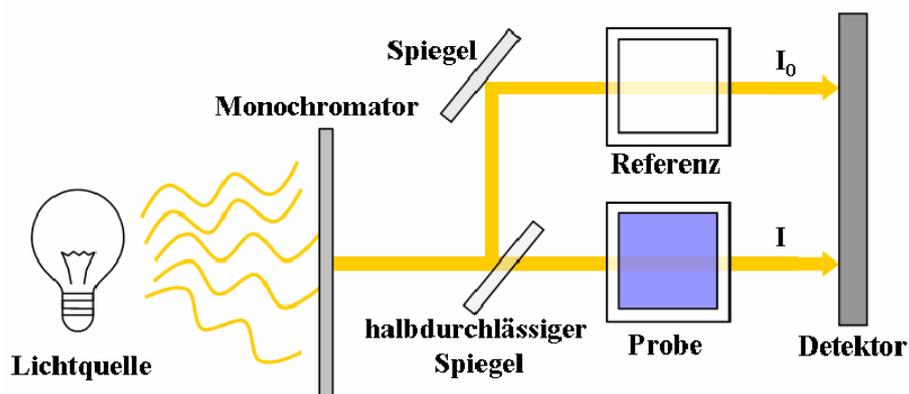


Abbildung 3-17: Schematischer Aufbau eines Zwei-Strahl-UV-VIS-Spektrometers

Es wurde mit einem Cary 4000 Zwei-Strahl-UV-VIS-Spektrometer der Firma Varian gemessen. Abbildung 3-17 zeigt schematisch den Aufbau eines solchen Spektrometers. Die Lichtquelle liefert polychromatisches Licht in einem bestimmten Wellenlängenbereich. Für den UV-Bereich (200 bis 400 nm) sowie für den Bereich des sichtbaren Lichts (400 bis 800 nm) sind unterschiedliche Lichtquellen erforderlich. Mit Hilfe eines Monochromators werden nacheinander einzelne Wellenlängen eingestellt. Ein halbdurchlässiger Spiegel teilt den monochromatischen Lichtstrahl in einen Mess- und einen Referenzstrahl. Der Messstrahl wird durch die Probe geleitet, die Licht bestimmter Wellenlängen absorbiert und dadurch seine Intensität schwächt. Der Referenzstrahl wird durch

eine Referenzprobe geleitet und wird nur durch messtechnische Parameter (Bauart der Küvette, Lösungsmittel, etc.) geschwächt. Ein Detektor vergleicht anschließend die Intensitäten von Mess- (I) und Referenzstrahl (I_0), sodass aus ihrer Differenz die Absorptionsintensität (I_{abs}) bestimmt werden kann.

$$I_{abs} = I_0 - I \quad \text{Gleichung 3-14}$$

Das Verhältnis der Absorptionsintensitäten hängt dabei über das LAMBERT-BEER'sche Gesetz mit der Konzentration der gemessenen Lösung ($[A]$), der Dicke (d) der Probe und dem Extinktionskoeffizienten (ϵ) zusammen.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon \cdot [A] \cdot d} \quad \text{Gleichung 3-15}$$

Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz gilt für monochromatisches Licht und homogene Proben, bei denen keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen auftreten und Lichtstreuung auszuschließen ist. Erfüllt werden diese Bedingungen u.a. von verdünnten Lösungen [30,153].

3.5 Untersuchung der Elektrolumineszenz

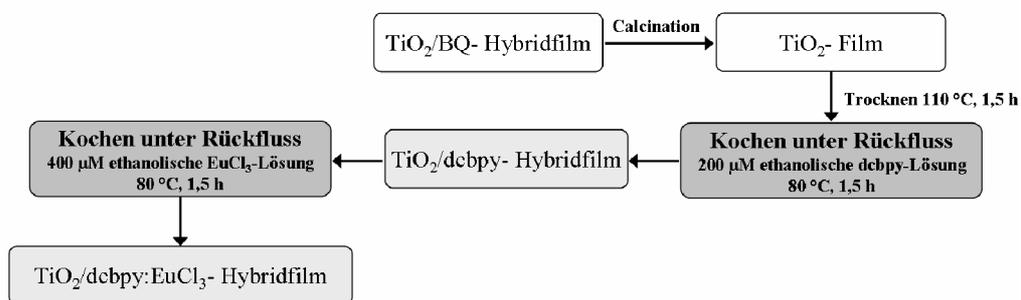


Abbildung 3-18: Schema zur Dotierung von TiO_2 -Filmen mit $EuCl_3$ über den Brückenliganden $dcbpy$

Zur Untersuchung der Eignung der aus Titanalkoxid-Lösung abgeschiedenen calcinierten TiO_2 -Filme zur Elektrolumineszenz wurden diese mit einem

Europium-Komplex dotiert. Dazu wurden die Filme zunächst bei 110 °C für 1,5 h getrocknet, anschließend heiß in eine ethanolische 200 µM dcbpy-Lösung (Strukturformel siehe: Abbildung 2-18) gelegt und für 1,5 h bei 80 °C unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurden die Filme kurz mit Ethanol gewaschen und an Luft getrocknet, bevor sie in einer 400 µM ethanolischen EuCl₃-Lösung erneut für 1,5 h bei 80 °C unter Rückfluss gekocht wurden. Es wurden Filme dotiert, die bei Temperaturen zwischen 400 und 550 °C calciniert worden waren. Der Dotierungsgrad wurde mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie gemessen (Abschnitt 3.5.1).

Zur Herstellung einer Lumineszenz-Zelle wurde auf einen TiO₂/dcbpy:EuCl₃-Film mittels Spincoating der *p*-Halbleiter PEDOT (3,4-Polyethylenedioxythiophene) aufgebracht und anschließend eine Goldschicht aufgedampft. Mit Goldpaste wurden zwei Elektroden an der Zelle befestigt, eine auf der Goldschicht, die andere auf freiem FTO-Glas. Die Zelle wurde anschließend mit Silikon versiegelt. Der so hergestellte *p-n*-Kontakt stellt eine Halbleiterdiode dar. Zur Untersuchung des Diodenverhaltens wurde zunächst eine *U/I*-Kurve der Zelle aufgenommen und anschließend die Lumineszenz über einen Photomultiplier in Abhängigkeit des angelegten Potentials zwischen 0 und 1,8 V gemessen.

3.5.1 Fluoreszenzspektroskopie

Abbildung 3-19 zeigt schematisch die Vorgänge bei der Fluoreszenz. Ein Molekül wird durch Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge in den elektronisch angeregten Zustand versetzt. Durch Stöße mit seiner Umgebung (Schwingungsrelaxation) gibt es einen Teil der aufgenommenen Energie wieder ab und gelangt dadurch in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes. Eine Relaxation in den elektronischen Grundzustand kann nur durch spontane Emission erfolgen, diese wird als Fluoreszenz sichtbar. Die Schwingungsstruktur des resultierenden Fluoreszenzspektrums ist charakteristisch für den elektronischen Grundzustand. Es ist gegenüber dem Absorptionsspektrum zu höheren Wellenlängen verschoben, da die Emission erst stattfindet, wenn das Molekül bereits einen Teil der aufgenommenen Energie durch Stöße wieder abgegeben hat [30,40].

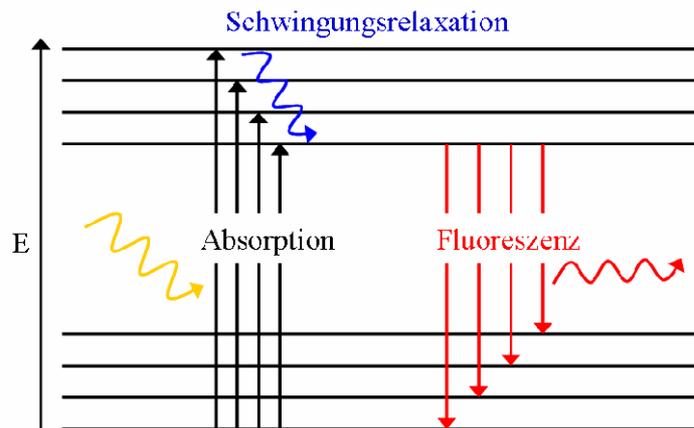


Abbildung 3-19: Schematischer Mechanismus der Fluoreszenz

Die Anregungs- und Emissions-Spektren von $\text{TiO}_2/\text{dcpby}:\text{EuCl}_3$ -Hybridfilmen wurden mit einem Hitachi F-4500 Fluoreszenzspektrometer bei Raumtemperatur gemessen. Die Anregungswellenlängen lagen dabei bei 308 nm für die Emission und 613 nm für die Absorption.

3.6 Messung der Elektrochromie

Zur Untersuchung der Elektrochromie von $\text{TiO}_2/\text{TSPcNi}$ -Hybridfilmen wurde der Film als Arbeitselektrode in eine elektrochemische Zelle mit Drei-Elektroden-Anordnung eingebracht. Ein Pt-Draht diente als Gegenelektrode, die Referenzelektrode war eine Ag/AgCl -Elektrode. Als Elektrolyt wurde wässrige 0,1 M KCl -Lösung verwendet. Ein Cyclovoltammogramm im Potentialbereich von $-0,9\text{ V}$ bis $+1,2\text{ V}$ mit einer Schrittweite von 20 mV/s , beginnend bei 0 V wurde in fünf Zyklen durchlaufen. Dabei wurden gleichzeitig alle 5 s , also in Abständen von 100 mV , UV-VIS-Spektren mit einem MCPD-7000 (Otsuka Electronics Co. Ltd.) im Bereich zwischen 400 und 1100 nm aufgenommen, um die potentialabhängige Farbänderung des Films über die Absorption zu messen.

4 Ergebnisse und deren Diskussion

4.1 Elektrochemische Abscheidung von TiO₂-Filmen aus Titanalkoxid-Lösungen

SAWATANI et al. [26] nahmen aufgrund der Schrumpfung der aus Titanalkoxid-Lösung abgeschiedenen Filme während der Calcination an, dass diese nicht porös sind. Eigene Vorarbeiten zu der vorliegenden Arbeit [24] lieferten jedoch aufgrund von REM-Aufnahmen Hinweise auf Poren im calcinierten Film. Die Porosität hat einen großen Einfluss auf die Farbstoffadsorption, die wiederum ein wichtiges Kriterium für die Anwendung in DSSC und als Photokatalysator ist. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Porosität, ihre Entstehung und Beeinflussbarkeit näher untersucht. Ein zweiter Parameter, der die Effektivität einer DSSC oder eines Photokatalysators bestimmt, ist die Kristallinität des TiO₂-Films. Sie wird in elektrochemisch aus Titanalkoxid-Lösung abgeschiedenen TiO₂-Filmen erst durch die Calcination erzeugt. Daher wurde auch der Calcinationsprozess in der vorliegenden Arbeit genau untersucht.

4.1.1 Variation von Titanalkoxid, Reduktionsmittel und Reaktionstemperatur [27]

Als Ti(IV)-Alkoxide eignen sich für die Herstellung der Ti(IV)-Basislösung nach OHYA et al. [48,49] Tetra-*iso*-propyl-*ortho*-titanat (TIP) und Tetraethyl-*ortho*-titanat (TEOT). Der Einsatz von Alkoxiden mit längeren Alkylketten ist nicht möglich, da sich aufgrund ihrer schlechteren Wasserlöslichkeit keine Ti(IV)-Basislösungen herstellen lassen.

Als Additive wurden Hydrochinon (HQ) und seine Derivate 2-Methylhydrochinon (2M-HQ), Hydrochinonsulfonsäure, 2,5-Dihydroxybenzoe-

säure, 2,5-Di-*tert*-butylhydrochinon und 1,4-Dihydroxyanthrachinon getestet. Zufriedenstellende Ergebnisse lieferte nur der Einsatz von HQ und 2M-HQ, Ergebnisse zur Abscheidung unter Verwendung anderer Additive sind bereits dokumentiert [24]. Die beiden Säuren bewirkten durch Senkung des pH-Wertes der Abscheidungslösung das Ausfallen einer Ti(IV)-Spezies aus der Lösung. Da 2,5-Di-*tert*-butylhydrochinon und 1,4-Dihydroxyanthrachinon nicht wasserlöslich sind, wurde hier ein Ethanol-Wasser-Gemisch als Lösungsmittel für die Abscheidungslösung eingesetzt. Die resultierenden Filme waren dünner und wurden durch Calcination größtenteils zerstört. Als weiteres Additiv wurde der Farbstoff TSPcNi eingesetzt, der selbst nicht als Protonenlieferant fungieren kann. Hier wird Wasser zur oxidativen Produktion von Protonen genutzt.

Die Abscheidung lässt sich sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 0 °C durchführen. Bei höheren Reaktionstemperaturen wird trotz eines fließenden Stroms kein Film auf dem Substrat erhalten. In den folgenden Abschnitten werden TIP/BQ-, TIP/2M-BQ-, TEOT/BQ- und TIP/TSPcNi-Hybridfilme charakterisiert und ihre Anwendung als DSSC und in der Photokatalyse beschrieben. Des Weiteren wird die Elektrochromie eines TIP/TSPcNi-Hybridfilms diskutiert.

Charakterisierung der TiO₂-Hybridfilme

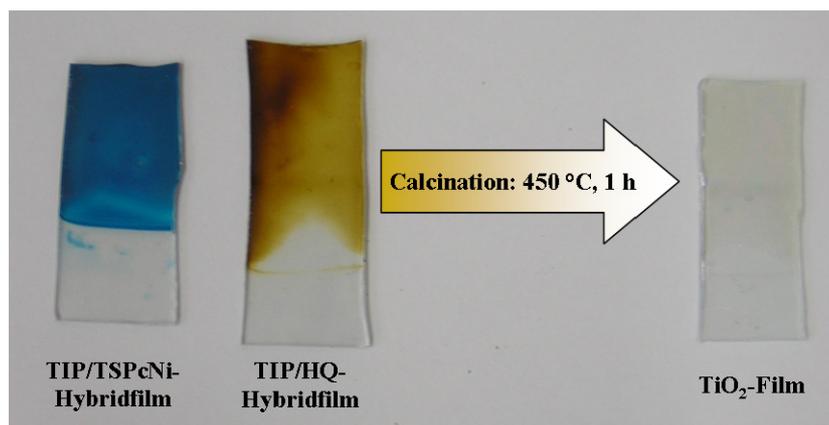


Abbildung 4-1: Foto eines TIP/TSPcNi-Hybridfilms und eines TIP/BQ-Hybridfilms vor und nach der Calcination

Wie in Abbildung 4-1 zu erkennen ist, entstehen bei der elektrochemischen Abscheidung von TiO₂ aus TIP und HQ enthaltenden Lösungen transparente,

gelbe Hybridfilme. Durch Calcination bei 450 °C wird das für die Färbung verantwortliche, in den Film eingebaute BQ zersetzt, sodass ein farbloser Film zurückbleibt. Filme, die aus Lösungen mit 2-Methylhydrochinon anstatt HQ oder mit TEOT anstatt TIP abgeschieden wurden, weisen ebenfalls eine gelbe Farbe auf. Mit TSPcNi abgeschiedene Filme haben eine blaue Färbung, die der Farbe des reinen TSPcNi-Pulvers entspricht. Weder das verwendete Titanalkoxid noch die Abscheidungstemperatur üben einen zusätzlichen Einfluss auf die Farbe der Filme aus.

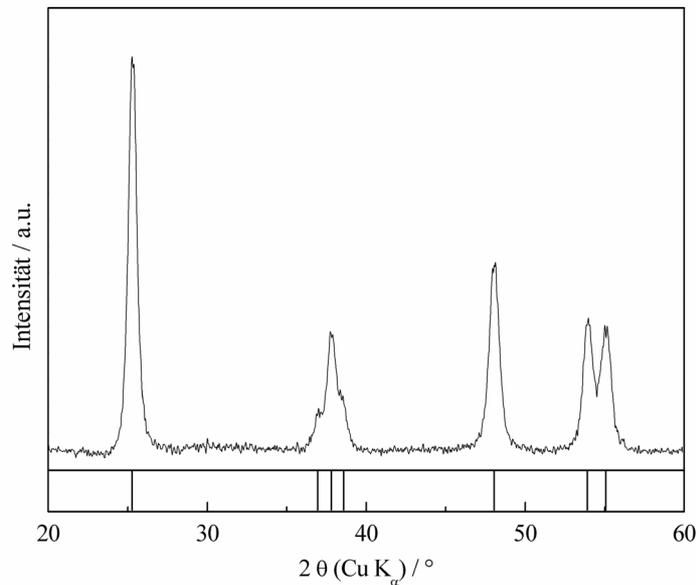


Abbildung 4-2: XRD eines bei 450 °C calcinierten TiO_2 -Films, abgeschieden aus TIP und HQ enthaltender Lösung bei Raumtemperatur und Referenzdaten für Anatas

Nach der Abscheidung sind die Hybridfilme amorph, können jedoch durch Calcination in kristallines TiO_2 überführt werden. Ein Vergleich des in Abbildung 4-2 gezeigten XRD eines bei 450 °C calcinierten TiO_2 -Hybridfilms mit Referenzdaten beweist, dass nach der thermischen Behandlung vollständig kristallines TiO_2 der Modifikation Anatas vorliegt. Das Kristallisationsverhalten ist dabei unabhängig vom verwendeten Titanalkoxid, Additiv oder der Abscheidungstemperatur.

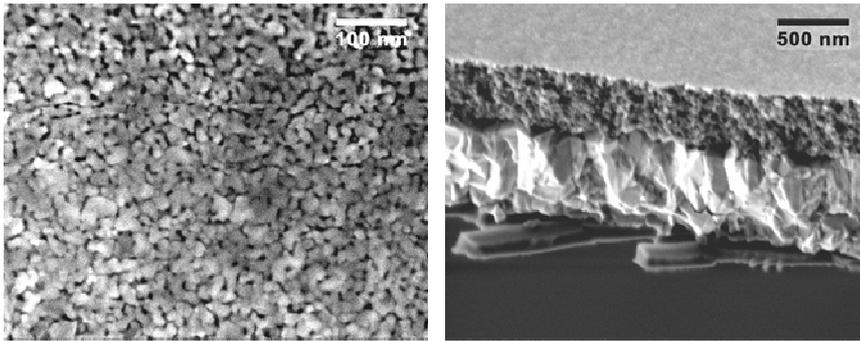


Abbildung 4-3: REM-Aufnahmen eines bei 450 °C calcinierten TiO₂-Films, abgeschieden aus TIP und HQ enthaltender Lösung, in der Draufsicht (links) und von der Seite (rechts)

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4-3 zeigen die homogene Oberfläche eines calcinierten TiO₂-Films mit einer Dicke von etwa 0,5 µm. Die Oberfläche ist sehr glatt, bei hohen Vergrößerungen und auch im Querschnitt sind Poren mit einem Durchmesser von 5 bis 10 nm sichtbar. Während die uncalcinierten Filme keinerlei Porenstruktur zeigen, weisen alle calcinierten Filme eine Porosität auf. Diese wurde mit Kr-Adsorptionsmessungen näher charakterisiert.

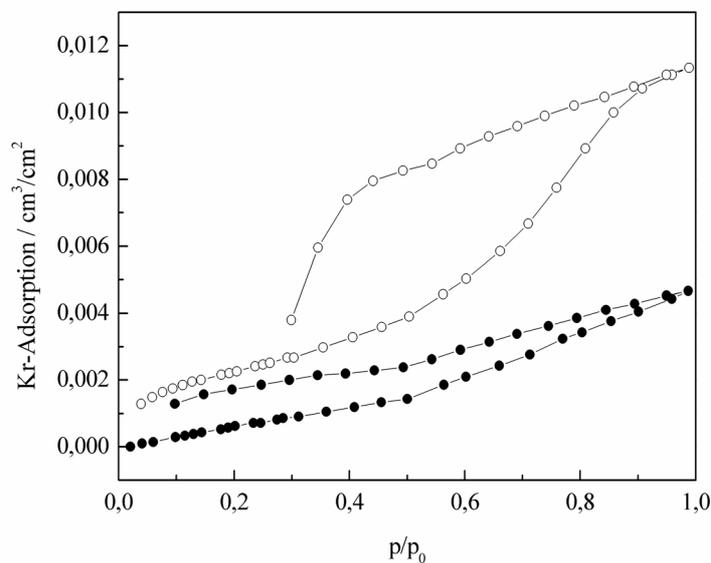


Abbildung 4-4: Kr-Adsorptionsisothermen für einen TIP/BQ-Hybridfilm vor (●) und nach (○) der Calcination bei 450 °C

Abbildung 4-4 zeigt einen Vergleich der Kr-Adsorptionsisothermen für einen calcinierten und einen uncalcinierten TiO₂-Hybridfilm, abgeschieden aus TIP und HQ enthaltender Lösung. Nach der IUPAC-Klassifikation [144] (Abschnitt 3.2.5)

entspricht die Isotherme des uncalcinierten Films aufgrund ihres Verlaufs einer Typ II-Isotherme, die u.a. charakteristisch für nicht-poröse Materialien ist. Die im TiO_2 vorhandenen Poren sind durch das BQ blockiert, weshalb sie während der Adsorptionsmessung nicht für die Kr-Atome zugänglich sind. Nach der Zersetzung des BQ während der Calcination werden die Poren zugänglich, wodurch sich der Verlauf der Isotherme ändert. Er entspricht dem einer Typ IV-Isotherme mit starker Hysterese. Während der flache Anstieg der Adsorptionsisotherme auf eine breite Porengrößenverteilung hinweist, impliziert der steile Abfall der Desorptionsisotherme bei relativen Drücken zwischen 0,4 und 0,3 eine Blockierung der Poren. Vermutlich sind größere Kavitäten durch schmalere Kanäle miteinander verbunden, was zu Poren unterschiedlicher Größe führt und daher die breite Porengrößenverteilung erklärt.

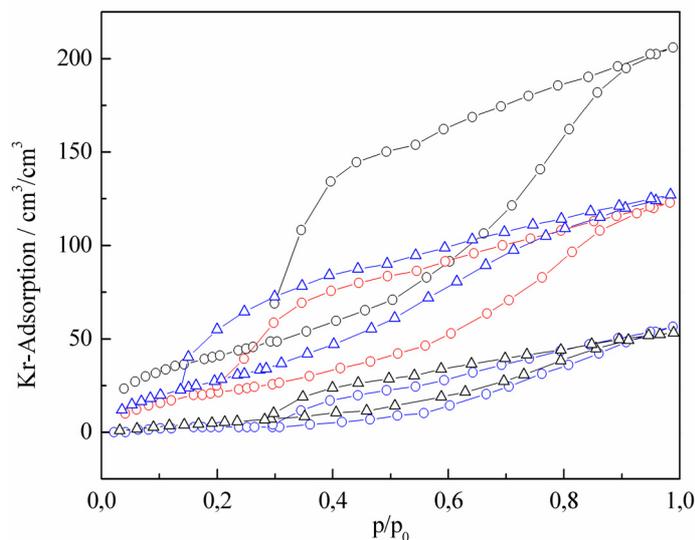


Abbildung 4-5: Kr-Adsorptionsisothermen in Relation zur Schichtdicke für calcinierte TiO_2 -Filme ($450\text{ }^\circ\text{C}$, 1h), abgeschieden aus Lösungen mit TIP+HQ (\circ), TIP+2M-HQ (\circ) TEOT+HQ (Δ) und TIP+TSPcNi (Δ) bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und TIP+HQ (\circ) bei $0\text{ }^\circ\text{C}$

Abbildung 4-5 zeigt den Vergleich der Adsorptionsisothermen calcinierter TiO_2 -Filme, die unter unterschiedlichen Bedingungen hergestellt wurden. Es wird das adsorbierte Volumen an Kr pro Filmvolumen betrachtet (cm^3/cm^3). Es ist zu erkennen, dass die Isothermen der mit TIP und 2M-HQ oder TSPcNi abgeschiedenen Filme ähnliche Verläufe zeigen wie die in Abbildung 4-4 diskutierte Probe. Sie haben demnach gleiche Textureigenschaften. Die relativ zur

Schichtdicke adsorbierte Menge an Krypton pro Quadratcentimeter Film ist jedoch nur ca. halb so groß, wie beim mit TIP und HQ abgeschiedenen Film, was auf eine kleinere spezifische Oberfläche (Tabelle 4-1) zurückzuführen ist. Auch das spezifische Porenvolumen, welches nur Poren berücksichtigt, die kleiner als 8 nm sind (Abschnitt 3.2.5), ist bei diesen Filmen kleiner als beim mit TIP und HQ abgeschiedenen Film. Die Ad- und Desorptionsisothermen der mit TSPcNi abgeschiedenen Probe laufen erst bei niedrigeren Drücken wieder zusammen als bei den anderen beiden Proben mit vergleichbarem Adsorptionsverhalten. Das lässt auf eine extreme Blockierung der Poren schließen. Einige Poren werden erst bei einem relativen Druck von 0,15 plötzlich geleert, was auf Kapillarkondensation hindeutet, die wiederum auf die Anwesenheit kleiner Kanäle mit Durchmessern von 2-3 nm schließen lässt. Dieses Adsorptionsverhalten lässt auf ein anderes Aggregationsverhalten des TSPcNi im Vergleich zu HQ oder seinen Derivaten schließen. Phthalocyanine tendieren aufgrund ihres ausgeprägten π -Elektronen-Systems zur Bildung von Dimeren. Zusätzlich treten die Sulfonsäuregruppen mit der TiO_2 -Oberfläche in Wechselwirkung, was sich schon bei der Abscheidung von ZnO-Hybridfilmen mit tetrasulfonylierten Phthalocyaninen als vorteilhaft herausstellte [154]. Daher ist davon auszugehen, dass eine große Anzahl sehr kleiner Aggregate in den wachsenden Film eingebaut wird. Trotz der kleinen Poren ist die spezifische Oberfläche des mit TSPcNi abgeschiedenen Films im Vergleich zum mit HQ abgeschiedenen Film nicht sehr groß, was die Anwesenheit von Poren, die größer als 8 nm sind, vermuten lässt. Diese sind jedoch aufgrund der Porenblockierung nur über die engen Kanäle zugänglich. Die größeren Poren können durch die Bildung von größeren Aggregaten entstanden sein, die ebenfalls typisch für Phthalocyanine sind [155].

Die aus TEOT oder bei 0 °C abgeschiedenen Filme zeigen Isothermen, deren Adsorptions- und Desorptionsäste dicht zusammen liegen und beide flach ansteigen. Die kleinen spezifischen Oberflächen lassen vermuten, dass diese Proben einen hohen Anteil an Poren enthalten, die größer als 8 nm sind und daher nicht in die Messung einfließen. Auch die berechneten Porenvolumina müssen daher als unterschätzt angesehen werden.

Tabelle 4-1: Schichtdicke (d), spezifische Oberfläche (S_{spez}) und spezifisches Porenvolumen (V_{spez}) für unterschiedliche bei 450 °C calcinierte TiO_2 -Filme

Film	$d / \mu\text{m}$	$S_{\text{spez}} / \text{m}^2/\text{cm}^3$	$V_{\text{spez}} / \text{cm}^3/\text{cm}^3$
TIP+HQ	0,55	204	0,263
TIP+2M-HQ	1,00	114	0,157
TEOT+HQ	0,65	88	0,068
TIP+HQ 0 °C	0,70	13	0,071
TIP+TSPcNi	0,35	160	0,162

Die Porosität der Filme wird durch den Anteil an eingebautem Additiv bestimmt. Um diesen zu quantifizieren wurden TG- und DTA-Messungen durchgeführt. Repräsentativ sind in Abbildung 4-6 die resultierenden Graphen dieser Messungen für ein Pulver aus einem TIP/BQ-Hybridfilm gezeigt. Die Graphen für die anderen Filme finden sich im Anhang (Abbildung 7-1, Abbildung 7-2, Abbildung 7-3, Abbildung 7-4).

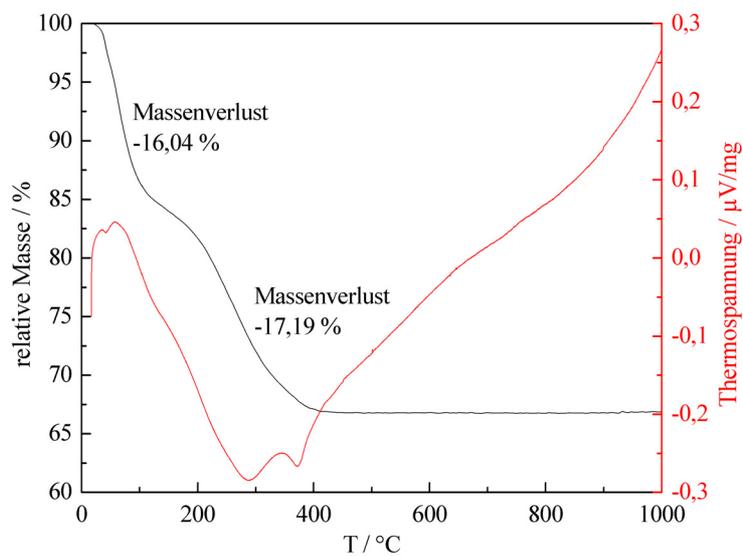


Abbildung 4-6: TG und DTA eines Pulvers, hergestellt aus einem bei 25 °C abgeschiedenen TIP/BQ-Hybridfilm

Der TG-Graph zeigt einen Massenverlust in zwei Stufen. Der erste zwischen 30 und 150 °C tritt durch die Desorption von physisorbiertem Wasser auf. Der zweite Massenverlust zwischen 150 und 400 °C ist der Zersetzung des eingebauten BQ zuzuschreiben. Beide Prozesse sind endotherm, was zu einer kontinuierlichen Abnahme der Thermospannung im gleichzeitig aufgenommenen

DTA-Graphen führt. Das auftretende relative Maximum zwischen 350 und 400 °C zeigt den Beginn der Kristallisation an, die bei ansteigender Temperatur voranschreitet. Da eine Kristallisation ein exothermer Prozess ist, steigt die Thermospannung kontinuierlich. Die Änderung der Steigung bei ca. 800 °C ist auf die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil zurückzuführen.

Tabelle 4-2: Massenverlust in der TG (Δm), daraus berechnetes theoretisches Porenvolumen (V_{org}) und Schrumpfung der Filme in ihrer Dicke durch Calcination bei 450 °C für unter unterschiedlichen Bedingungen abgeschiedene TiO_2 -Filme

Film	Δm / %	V_{org} / cm^3/cm^3	Schrumpfung / %
TIP+HQ	17,19	0,285	20-30
TIP+2M-HQ	14,87	0,276	40-50
TEOT+HQ	14,67	0,256	60-70
TIP+HQ 0 °C	26,76	0,414	50-60
TIP+TSPcNi	21,43	0,302	40-50

Aus dem Massenverlust an organischem Additiv, der dem in den Film eingebauten Massenanteil entspricht, kann das theoretisch zu erwartende Porenvolumen berechnet werden. Dazu wird die Masse an H_2O , Additiv und TiO_2 mit Hilfe ihrer Dichten in ein Volumen umgerechnet. Das Volumen an Additiv bezogen auf das Gesamtvolumen des Films liefert dann das theoretische Porenvolumen¹⁰. Die so berechneten Porenvolumina (Tabelle 4-2) weichen jedoch z.T. stark von den experimentell aus Kr-Adsorptionsmessungen bestimmten Porenvolumina ab. Besonders bei den mit TEOT oder bei 0 °C abgeschiedenen Filmen liegt das theoretische Porenvolumen weit über dem experimentell bestimmten. Letzteres kann jedoch als unterschätzt angenommen werden, da, wie oben erwähnt, die Proben einen erheblichen Anteil an Poren enthalten, die größer als 8 nm sind. Diese Annahme wird durch das größere theoretische Porenvolumen bestätigt. Das reale Porenvolumen liegt zwischen dem theoretisch berechneten und dem experimentell bestimmten, da die Filme durch Calcination in ihrer Dicke schrumpfen. Dies führt zu einer Verkleinerung der Poren und somit des

¹⁰ Zur Berechnung wurden folgende Dichten verwendet: $\rho(BQ) = 1,32 \text{ g/cm}^3$; $\rho(2M-BQ) = 1,20 \text{ g/cm}^3$; $\rho(TSPcNi) = 1,60 \text{ g/cm}^3$; $\rho(TiO_2) = 4,00 \text{ g/cm}^3$

Porenvolumens. Tabelle 4-2 beinhaltet die prozentuale Schrumpfung der Filme, berechnet aus der Schichtdicke vor und nach der Calcination. Bei den mit TIP und HQ bzw. 2M-HQ abgeschiedenen Filmen lässt sich der Unterschied zwischen theoretischem und experimentell bestimmtem Porenvolumen allein durch dieses Schrumpfen erklären. Sie enthalten also keinen Anteil an großen Poren. Beim mit TSPcNi abgeschiedenen Film kann der Unterschied ebenfalls hauptsächlich durch das Schrumpfen aber auch durch den Anteil an großen Poren erklärt werden.

Aus der Korrelation der Masse des in den Film eingebauten Additivs und der Porosität wird der direkte Einfluss der verwendeten Edukte und der Reaktionstemperatur auf die Struktur des Films gezeigt.

Anwendung in DSSC

Tabelle 4-3: *Beladung und Konzentration ([N3]) des Sensibilisatorfarbstoffs N3 in calcinierten, unter unterschiedlichen Bedingungen abgeschiedenen TiO₂-Filmen*

Film	Farbstoffbeladung / nmol/cm²	[N3] / mol/L
TIP+HQ	9,83	0,18
TIP+2M-HQ	15,80	0,16
TEOT+HQ	16,66	0,26
TIP+HQ 0 °C	20,85	0,30
TIP+TSPcNi	8,62	0,25

Aufgrund ihrer Porosität eignen sich die im vorherigen Abschnitt charakterisierten, calcinierten TiO₂-Filme für die Anwendung in DSSC. Ihre Effektivität wird dabei stark von der Farbstoffbeladung beeinflusst, die wiederum von der Textur der Filme abhängt. Die Farbstoffkonzentration im Film (Tabelle 4-3), die sich aus der Farbstoffbeladung bezogen auf die Schichtdicke ergibt, muss also unter Berücksichtigung der vorangegangenen Ergebnisse diskutiert werden. Die mit TEOT, TSPcNi oder bei 0 °C abgeschiedenen Filme haben die höchste Farbstoffbeladung und Konzentration, was auf den hohen Anteil an großen Poren zurückzuführen ist. Ein Molekül des Farbstoffs N3 hat einen

Durchmessen von über 1 nm [156]. Daher kann es nur in Poren mit ausreichender Porenöffnung eindringen. Die Farbstoffbeladung der aus TIP-haltiger Lösung mit HQ oder 2M-HQ bei Raumtemperatur abgeschiedenen Filme ist wesentlich geringer, was auf die breite Porengrößenverteilung in diesen Filmen zurückzuführen ist. Sie enthalten einen großen Anteil an schmalen Poren, in die die großen N3 Moleküle offensichtlich nicht eindringen können.

Aus den U/I -Kennlinien in Abbildung 4-7 lassen sich die Effektivitäten der aus unterschiedlichen Filmen gefertigten DSSC berechnen. Trotz niedriger Farbstoffbeladung zeigt der mit TIP und HQ bei Raumtemperatur abgeschiedene Film die höchste Effektivität. Das kann an einem besseren Elektronentransport durch diesen Film liegen. Weitere Gründe für die schlechtere Effektivität der anderen Filme ist wahrscheinlich die Bildung von N3-Farbstoffaggregaten in den großen Poren. Auffällig ist die besonders geringe Effektivität des mit TSPcNi abgeschiedenen Films. Die geringere Leerlaufspannung lässt auf eine schnelle Rückreaktion der angeregten Elektronen schließen. Vermutlich wird der Übergang photogenerierter Elektronen vom TiO_2 auf den Elektrolyten durch die Nickel-Spezies in der Probe katalysiert, was ihre Konzentration im Leitungsband des TiO_2 erniedrigt und dadurch zu einer niedrigen Photospannung führt.

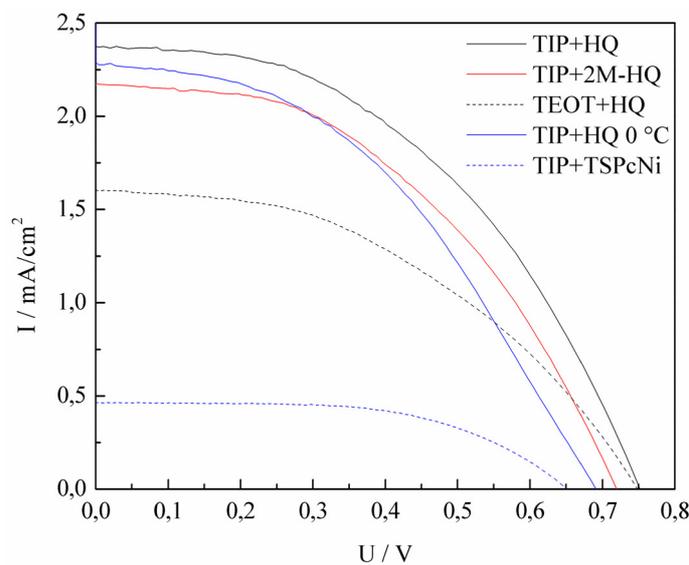


Abbildung 4-7: U/I -Kennlinien für DSSC, gefertigt aus calcinierten, unter unterschiedlichen Bedingungen abgeschiedenen TiO_2 -Filmen

Tabelle 4-4: Leerlaufspannung (U_{OC}), Kurzschlussstrom (I_{SC}) und Effektivität (η) von DSSC, hergestellt aus calcinierten, unter unterschiedlichen Bedingungen abgeschiedenen TiO_2 -Filmen

Film	U_{OC} / mV	I_{SC} / mA/cm ²	η / %
TIP+HQ	754	2,375	0,820
TIP+2M-HQ	722	2,173	0,711
TEOT+HQ	749	1,602	0,528
TIP+HQ 0 °C	689	2,277	0,680
TIP+TSPcNi	653	0,478	0,175

Bei der Calcination werden die organischen Anteile des TSPcNi vollständig zu CO_2 und H_2O zersetzt und so aus dem Film entfernt. Das enthaltene Zentralion Ni^{2+} kann in keine gasförmige Verbindung überführt werden und verbleibt daher im Film. Die Anwesenheit einer Nickel-Spezies im calcinierten Film wurde durch EDXS nachgewiesen (Abbildung 4-8). Das Spektrum enthält neben Signalen von Titan, Sauerstoff, Zinn und Schwefel einen kleinen Reflex bei 0,85 keV, dessen Lage charakteristisch für Nickel ist. Das detektierte Zinn stammt vom FTO-Substrat, der Schwefel entstammt ebenfalls dem TSPcNi.

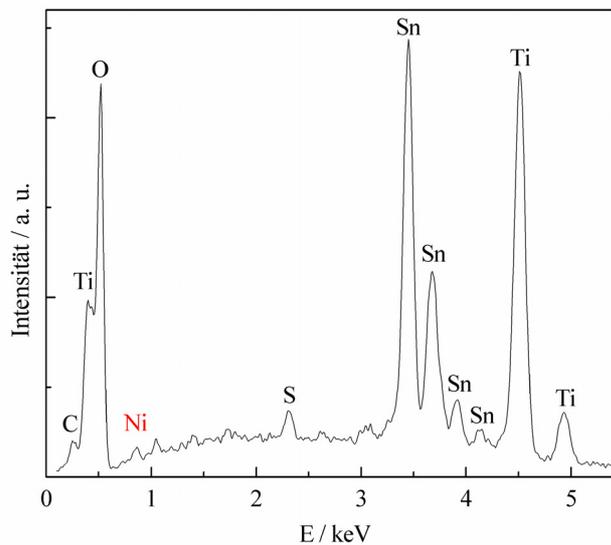


Abbildung 4-8: EDXS eines TiO_2 -Films, abgeschieden aus TIP und TSPcNi enthaltender Lösung, nach der Calcination bei 450 °C

Photokatalytische Eigenschaften

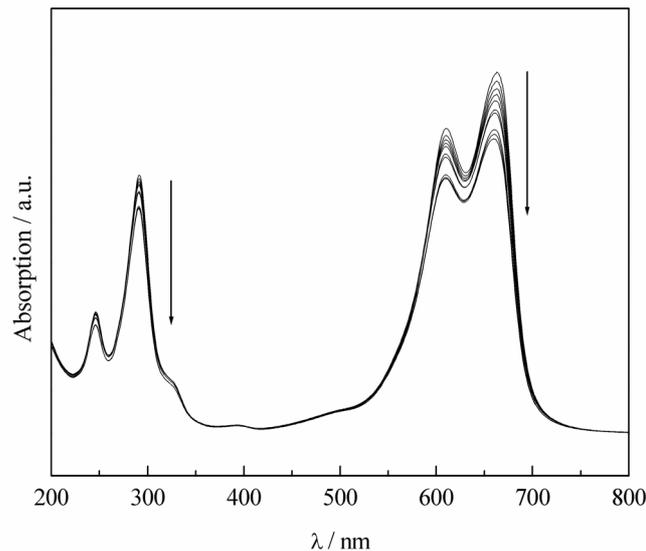


Abbildung 4-9: Absorptionsspektren von MB-Lösungen, aufgenommen jede Stunde während des zehnstündigen photokatalytischen Abbaus an einem TiO_2 -Film, abgeschieden aus TEOT-Lösung mit HQ und calciniert bei 450°C

Wie bereits in Abschnitt 2.4 beschrieben, eignen sich TiO_2 -Filme als Photokatalysatoren. Abbildung 4-9 zeigt beispielhaft die UV-VIS-Spektren der Absorption während des photokatalytischen Abbaus von MB an einem TiO_2 -Film, der aus TEOT-Lösung mit HQ abgeschieden wurde. Wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, wurde der Film mit darüber stehender MB-Lösung jeweils eine Stunde mit UV-Licht bestrahlt, für die Aufnahme eines UV-VIS-Spektrums wurde die Bestrahlung kurz unterbrochen und anschließend fortgesetzt. Die Intensität der Absorptionsbanden nimmt dabei mit zunehmender Bestrahlungsdauer ab. Es entstehen keine weiteren Banden im Spektrum, was zeigt, dass MB vollständig, wie in Abschnitt 2.4 gezeigt, zu farblosen Produkten abgebaut wird. Die von TSCHIRCH et al. [157] beobachtete Entstehung von Thionin, welches die Adsorptionsstellen des TiO_2 -Films blockiert, wurde hier nicht beobachtet. Das Absorptionsmaximum von Thionin liegt bei ca. 600 nm. Die Intensität dieser Bande würde bei der Entstehung von Thionin also weitaus weniger stark abnehmen als die Intensität des Absorptionsmaximums von MB bei 664 nm. Da letzteres in den UV-VIS-Spektren nicht beobachtet wird, kann davon

ausgegangen werden, dass das Thionin sofort weiter abgebaut wird und nicht als Zwischenprodukt auftritt.

Aus der Änderung der Absorption am Absorptionsmaximum wurde die Konzentrationsänderung berechnet. Abbildung 4-10 zeigt die Konzentrationsänderung einer 0,1 mM MB-Lösung durch photokatalytischen Abbau in Abhängigkeit der Zeit. Die daraus berechneten Photoneneffizienzen sind in Tabelle 4-5 aufgelistet.

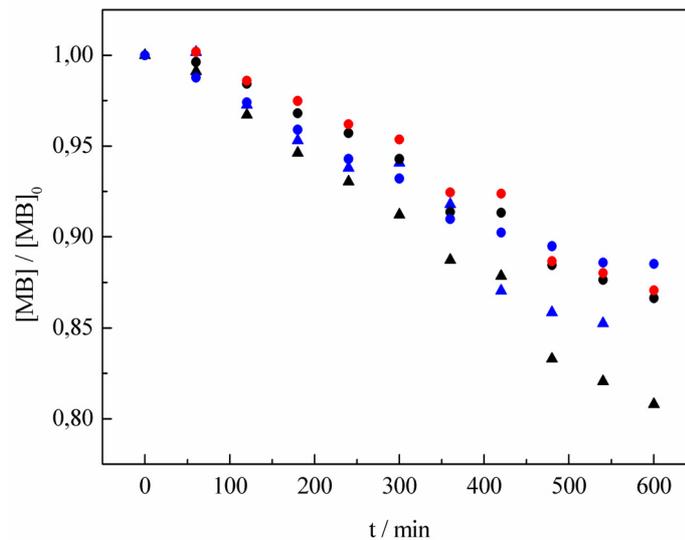


Abbildung 4-10: Photokatalytischer Abbau von Methylenblau unter UV-Licht an TiO_2 -Filmen, abgeschieden aus Lösungen von TIP+HQ (●), TIP+2M-HQ (●), TEOT+HQ (▲) und TIP+TSPcNi (▲) (jeweils bei 25 °C) und TIP+HQ (●) bei 0 °C und jeweils calciniert bei 450 °C

Aufgrund der geringen Lichtintensität und der relativ hohen MB-Konzentration wurden in 10 h nur etwa 20 % des Farbstoffs abgebaut. Dennoch liegen sowohl die reinen als auch die normierten Photoneneffizienzen z.T. weit höher als bei einem vergleichbaren porösen TiO_2 -Film [117], der über eine Sol-Gel-Methode hergestellt wurde und eine ähnliche Schichtdicke und Porosität aufweist. Beim Vergleich der elektrochemisch abgeschiedenen Filme untereinander fällt auf, dass der mit TSPcNi abgeschiedene Film mit Abstand die höchste normierte Photoneneffizienz von 0,22 %/ μm aufweist, obwohl dieser Film in der DSSC die geringste Effektivität lieferte. In der Photokatalyse scheint das nach der Calcination im Film verbliebene Nickel einen positiven Einfluss zu haben. Wie bereits erwähnt, katalysiert das Nickel den Ladungstransfer

photogenerierter Elektronen, was zu einer niedrigen Photospannung in der DSSC führt, aber offenbar förderlich für die Photokatalyse ist. Auch andere Autoren [158,159] beobachteten einen positiven Einfluss von Nickel auf die photokatalytischen Eigenschaften von TiO₂-Filmen. SREETHAWONG et al. [159] erhöhten beispielsweise die photokatalytische Produktion von H₂ um 86 % durch die Dotierung von TiO₂ mit 1,5 wt% NiO. Aus dem EDX-Spektrum in Abbildung 4-8 wurde in dieser Arbeit für den elektrochemisch abgeschiedenen, calcinierten Film über die Integration der Signale ein Nickelanteil von 1,2 wt% errechnet, was einem Ni:Ti Verhältnis von 1:33 entspricht. Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob das Nickel hier, wie bei SREETHAWONG et al. [159] als NiO vorliegt. Sowohl EELS- als auch XPS-Messungen lieferten aufgrund des geringen Ni-Anteils im Film keine eindeutigen Ergebnisse.

Tabelle 4-5: *Photoneneffizienzen (η_{MB}), Schichtdicken (d) und auf die Schichtdicke normierte Photoneneffizienzen calcinierter, unter unterschiedlichen Bedingungen elektrochemisch abgeschiedener TiO₂-Filme und eines Sol-Gel TiO₂-Films*

Film	$\eta_{MB} / \%$	$d / \mu\text{m}$	$(\eta_{MB}/d) / (\%/ \mu\text{m})$
TIP+HQ	0,064	0,55	0,117
TIP+2M-HQ	0,063	1,00	0,063
TEOT+HQ	0,089	0,65	0,137
TIP+HQ 0 °C	0,055	0,70	0,078
TIP+TSPcNi	0,079	0,35	0,225
Sol-Gel Film	0,024	0,59	0,041
[117]			

Der Vergleich der normierten Photoneneffizienzen aller Filme zeigt, dass diese auch ohne Einfluss von Nickel anderen Trends folgen als die Effektivität in DSSC. Beide Anwendungen sind also nicht unmittelbar vergleichbar, sondern werden durch unterschiedliche Eigenschaften der Filme beeinflusst. Die mit HQ bei Raumtemperatur abgeschiedenen Filme zeigen untereinander ähnliche Photoneneffizienzen, wobei der mit TEOT abgeschiedene Film den Abbau von MB etwas effektiver katalysiert als der mit TIP abgeschiedene Film. Eine geringere Photoneneffizienz weisen dagegen die mit 2M-HQ oder bei 0 °C

abgeschiedenen Filme auf. Da diese Filme eine ähnliche Photoneneffizienz, jedoch sehr unterschiedliche Textureigenschaften aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass letztere nicht ausschlaggebend für die Photokatalyse sind. Welche Filmeigenschaften genau in welcher Weise die Photokatalyse beeinflussen ist für jede Filmart und jede Testreaktion anders und auch in der Literatur noch nicht eindeutig geklärt.

Elektrochromie eines $\text{TiO}_2/\text{TSPcNi}$ -Hybridfilms

Nach der Calcination erwies sich der mit TIP und TSPcNi abgeschiedene Film als sehr effizient in der Photokatalyse, aber weniger geeignet für die Anwendung in DSSC. Wie in Abschnitt 2.5 erläutert, weisen Phthalocyanine elektrochrome Eigenschaften auf. Diese wurden an einem uncalcinierten $\text{TiO}_2/\text{TSPcNi}$ -Hybridfilm untersucht. Letzterer ist aufgrund seiner Transparenz sowie der Stabilität und einfachen Herstellungsweise besser für elektrochrome Anwendungen geeignet als reine NiPc-Filme. Im Gegensatz zu Hybridfilmen, in die das Phthalocyanin nachträglich eingebracht wurde, ist mittels der elektrochemischen Abscheidung die Herstellung von $\text{TiO}_2/\text{TSPcNi}$ -Hybridfilmen in nur einem Schritt möglich.

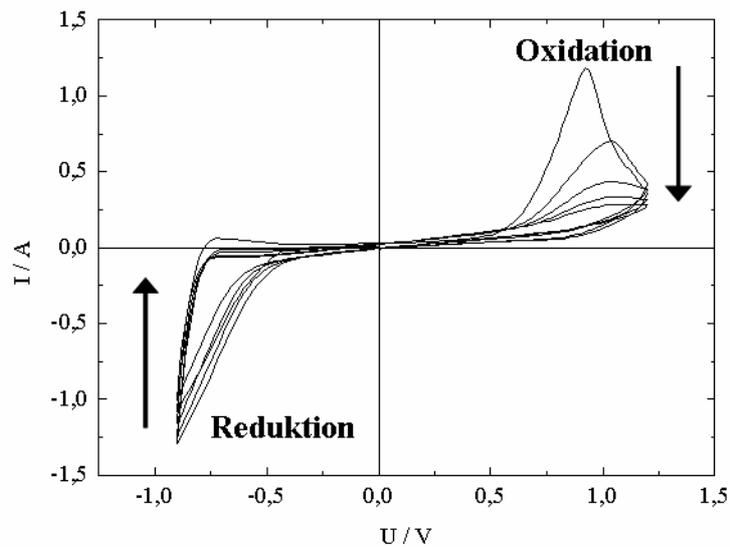


Abbildung 4-11: CV eines $\text{TiO}_2/\text{TSPcNi}$ -Hybridfilms in Dreielektrodenanordnung zwischen $-0,9$ und $+1,2$ V vs. Ag/AgCl

Das in Abbildung 4-11 gezeigte Cyclovoltammogramm (CV) weist ein Maximum bei +0,9 V auf, welches sich mit steigender Anzahl der durchlaufenen Zyklen zu höheren Potentialen verschiebt, wobei sich der fließende Strom gleichzeitig verringert. Dieses Maximum kann einer ablaufenden Oxidation zugeordnet werden. Die dazugehörige Reduktion findet für den ersten Zyklus bei -0,9 V statt und verschiebt sich mit Anzahl der Zyklen zu negativeren Potentialen. Der Betrag des fließenden Stroms wird ebenfalls geringer. Auffällig ist der große Potentialabstand zwischen Oxidation und Reduktion. Dieser große Abstand und auch die abnehmenden Ströme weisen darauf hin, dass der Redox-Prozess nicht vollständig reversibel abläuft.

Sowohl mit dem bloßen Auge, als auch in den während der Cyclovoltammetrie aufgenommenen UV-VIS-Spektren ist eine Farbänderung des TiO₂/TSPcNi-Hybridfilms mit Änderung des angelegten Potentials zu erkennen. Im Bereich der Reduktion färbt sich der Film zunächst dunkel blau, wird dann mit steigendem Potential heller und erreicht im Bereich der Oxidation wieder seine ursprüngliche grün-blaue Farbe. Eine Farbänderung von grün nach blau im negativen Potentialbereich wurde von LI und GUARR [126], wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, der einfachen Reduktion des Pc-Rings zugeordnet.

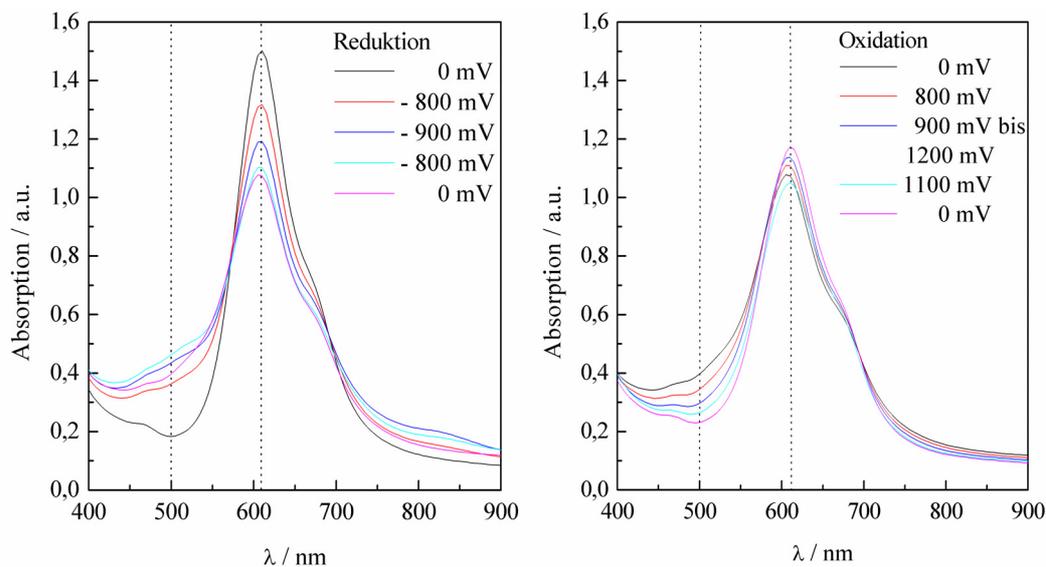


Abbildung 4-12: Absorptionsspektren im Bereich der Reduktion (links) und der Oxidation (rechts) im Verlauf des 1. Zyklus des CV aus Abbildung 4-11

Abbildung 4-12 zeigt die während des 1. Zyklus aufgenommenen UV-VIS-Spektren im Bereich der Reduktion und der Oxidation. Im Bereich der Reduktion

befindet sich ein isosbestischer Punkt bei 570 nm, das heißt an diesem Punkt unterscheiden sich die Absorptionen der einzelnen Spektren nicht. Die Absorption ändert sich im Bereich der Reduktion in zwei Bereichen signifikant. Eine Abnahme ist am Maximum bei 610 nm zu erkennen. Vom Beginn bei 0 V über das Potentialminimum bei -900 mV hinaus nimmt die Absorption stark ab. Von -800 mV nach Durchgang des Potentialminimums bis zurück zu 0 mV ist die Abnahme geringer. Eine Zunahme der Absorption wird bei 500 nm beobachtet. Zwischen dem Startpotential von 0 V bis -800 V nimmt sie zunächst stark zu, gefolgt von einer schwächeren Zunahme im Durchlauf des Potentialmaximums bis zurück zu -800 mV. Bis zum erneuten Durchgang bei 0 mV sinkt die Absorption wieder, jedoch nicht auf ihren ursprünglichen Wert, da die Oxidation und damit Regeneration erst im nachfolgenden positiven Potentialbereich stattfindet.

Im Verlauf der Oxidation gibt es einen isosbestischen Punkt bei 700 nm. Wie bei der Reduktion werden Änderungen der Absorption bei 500 und 610 nm beobachtet. Die Absorption nimmt bei 500 nm von 0 mV über das Potentialmaximum bis zurück zu 0 mV kontinuierlich ab. Bei 610 nm nimmt sie zunächst bis 900 mV zu, bleibt bis 1200 mV konstant und steigt dann bis 0 mV wieder an. Den genauen Verlauf der Absorption im Verlauf des gesamten CV bei 500 bzw. 610 nm zeigen Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14.

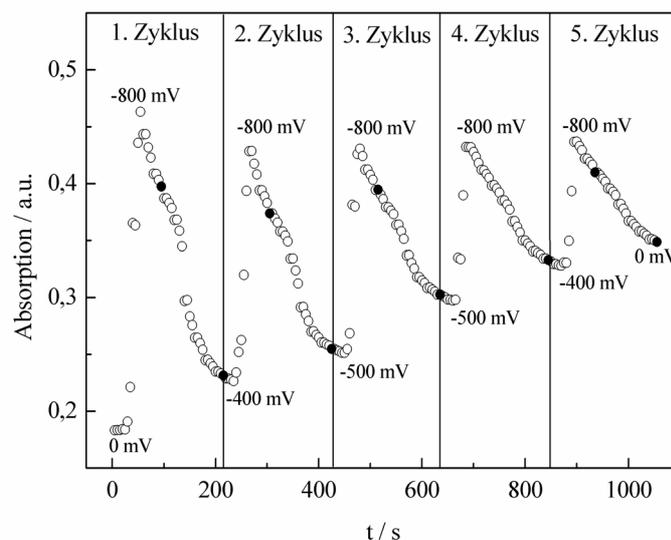


Abbildung 4-13: Absorption bei 500 nm im Laufe des in Abbildung 4-11 gezeigten CV (ausgefüllte Punkte markieren jeweils 0 mV)

Bei 500 nm ist zu erkennen, dass die Absorption im 1. Zyklus von 0 mV bis -800 mV schnell ansteigt und dann langsam bis -400 mV wieder abfällt. Die folgenden Zyklen zeigen den gleichen Verlauf, allerdings erreichen Minimum und Maximum nie wieder ihre ursprünglichen Werte, sondern nähern sich einander mit der Zahl der durchlaufenen Zyklen. Wie schon die sinkenden Strombeträge im CV, deutet dies darauf hin, dass die ablaufenden Reaktionen nicht vollständig reversibel sind.

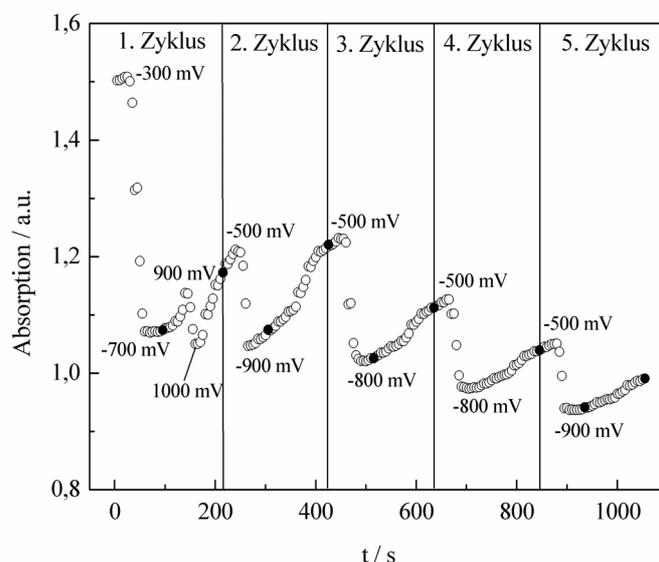


Abbildung 4-14: Absorption bei 610 nm im Laufe des in Abbildung 4-11 gezeigten CV (ausgefüllte Punkte markieren jeweils 0 mV)

Bei 610 nm unterscheidet sich der 1. Zyklus von den folgenden. Die Absorption nimmt zunächst bis -700 mV ab, steigt dann langsam bis 900 mV wieder an, um bis 1000 mV schlagartig wieder abzufallen. Darauf folgen Anstiege bis -500 mV und plötzliche Abfälle bis -900 mV in allen Zyklen. Auch hier nähern sich die Maxima und Minima einander mit der Anzahl der Zyklen an.

Bei beiden Wellenlängen (500 und 610 nm) findet also die größte Änderung der Absorption im Bereich des starken Stromabfalls im Verlauf der Reduktion zwischen -500 mV und -800 mV statt. Sie beruht wahrscheinlich auf der schnellen Reduktion des Pc-Rings, der anschließend nur langsam bis hinein in den positiven Potentialbereich zurück oxidiert wird. Die stetige Abnahme der maximalen Absorption mit steigender Zyklenanzahl sowie die Abnahme des

Betrages des fließenden Stromes während der Oxidation und der Reduktion werden durch den Ablauf eines irreversiblen Prozesses verursacht.

TSPcNi behält also auch eingebaut in einen TiO₂-Film seine elektrochromen Eigenschaften bei, welche jedoch nur teilweise reversibel sind.

4.1.2 Einfluss der Calcinationstemperatur [28]

Wie in Abschnitt 4.1.1 gezeigt wurde, hängen sowohl die Effektivität einer DSSC als auch die photokatalytische Effizienz stark von Textureigenschaften wie Oberfläche, Porengröße oder Kristallinität des TiO₂-Films ab. Diese können nicht nur durch die Reaktionsbedingungen während der elektrochemischen Abscheidung beeinflusst werden, sondern sind auch durch Nachbehandlungen wie zum Beispiel Calcination veränderbar. In den folgenden Abschnitten werden TiO₂/BQ-Hybridfilme, die bei Temperaturen zwischen 350 und 550 °C calciniert wurden, hinsichtlich ihrer Textureigenschaften sowie ihrer Effektivität in DSSC und der Photokatalyse miteinander verglichen. Höhere Calcinationstemperaturen wurden nicht untersucht, da ab 600 °C das FTO-Substrat, auf dem die Filme abgeschieden wurden, instabil wird. Es verliert zum einen seine Leitfähigkeit und bricht zum anderen, da die FTO-Beschichtung einen anderen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat als das Glas, auf das sie aufgebracht ist.

Einfluss der Calcinationstemperatur auf Kristallinität und Porosität

Die TG- und DTA-Diagramme in Abbildung 4-6 haben bereits gezeigt, welche Vorgänge während der thermischen Behandlung von elektrochemisch abgeschiedenen TiO₂/BQ-Hybridfilmen ablaufen. Zu beachten ist dabei für die folgenden Diskussionen, dass das organische Additiv erst bei ca. 400 °C vollständig aus dem Film entfernt ist und dass die Kristallisation zwischen 350 und 400 °C einsetzt. Des Weiteren wurde in Abschnitt 4.1.1 die Schrumpfung der Filme während der Calcination diskutiert. Messungen der Schichtdicken haben ergeben, dass diese bereits bei 350 °C nahezu vollständig abgeschlossen ist. Sie kommt durch die Entfernung von physisorbiertem Wasser und des organischen

Additivs zustande, welche größtenteils unterhalb von 350 °C stattfindet. Nur ein geringer Teil, der sich unmessbar auf die Schichtdicke auswirkt, wird noch zwischen 350 °C und 400 °C zersetzt. Daher wird in allen folgenden Diskussionen die Schichtdicke aller Proben als identisch angenommen.

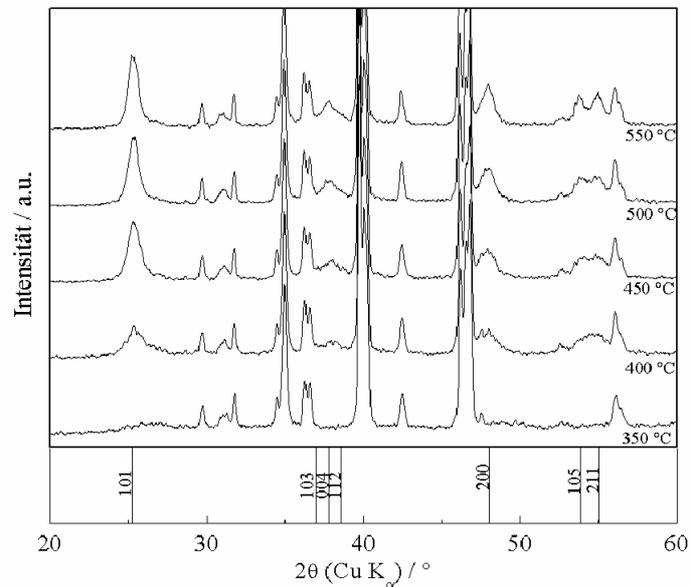


Abbildung 4-15: *In-situ-XRD eines Pulvers, hergestellt aus einem TIP/BQ-Hybridfilm, während der Calcination zwischen 350 und 550 °C und Referenzdaten mit hkl-Werten für Anatase*

Abbildung 4-15 zeigt In-situ-XRD, die während der Calcination eines Pulvers aufgenommen wurden, das aus einem TiO_2/BQ -Hybridfilm hergestellt wurde. Das bei 350 °C aufgenommene Diffraktogramm zeigt nur Reflexe, die dem Probenhalter aus einer Pt-Rh-Legierung zugeordnet werden können. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TG- und DTA-Messungen treten erst bei 400 °C erste Reflexe auf, die der TiO_2 -Modifikation Anatase zugeordnet werden können. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Reflexe zu und ihre Breite nimmt gleichzeitig ab, was auf ein Anwachsen der Partikel zurückzuführen ist. Über die SCHERRER-Gleichung [137] wurden Partikelgrößen von 10 nm bei 400 °C und 30 nm bei 550 °C abgeschätzt. Diese Werte werden durch die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4-16 bestätigt. In den Aufnahmen bei gleicher Vergrößerung sind sowohl Partikel unterschiedlicher Größe als auch Poren zwischen ihnen zu erkennen.

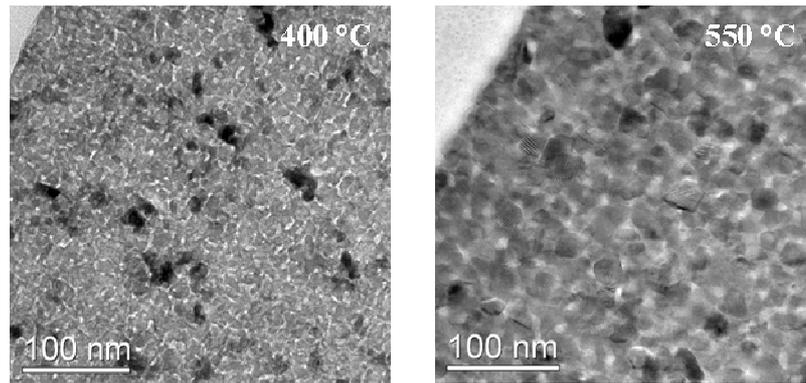


Abbildung 4-16: TEM-Aufnahmen von TiO_2 -Filmen mit unterschiedlicher Partikelgröße, elektrochemisch abgeschieden aus TIP und HQ enthaltender Lösung, calciniert bei 400 °C (links) und 550 °C (rechts)

Die Porosität der Filme wurde mit Hilfe der Kr-Adsorption näher charakterisiert. Da die untersuchten Filme alle etwa die gleiche Schichtdicke von 0,6 bis 0,7 μm haben, wurde die Menge an adsorbiertem Krypton nur auf die geometrische Fläche des jeweiligen Films, nicht zusätzlich auf die Schichtdicke bezogen.

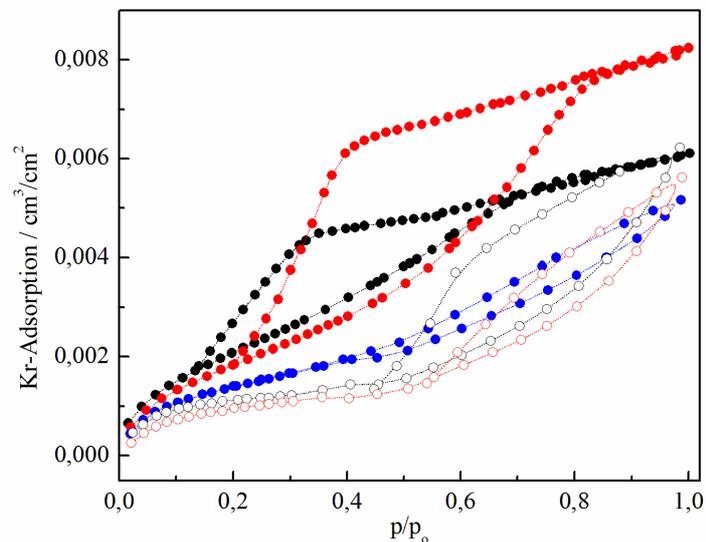


Abbildung 4-17: Kr-Adsorptionsisothermen von TiO_2/BQ -Hybridfilmen nach der Calcination bei 350 °C (●), 400 °C (●), 450 °C (●), 500 °C (○) und 550 °C (○)

Die Isothermen der bei 350 und 400 °C calcinierten Filme in Abbildung 4-17 zeigen ähnliche Verläufe, die einer Typ IV-Isotherme entsprechen. Sie weisen eine starke Hysterese auf, und die Ad- und Desorptionsisothermen laufen erst weit unterhalb von $p/p_0 = 1$ wieder auseinander. Dies weist auf sehr kleine Poren hin,

die z.T. blockiert sind, was die starke Hysterese erklärt. Bei der bei 350 °C calcinierten Probe laufen Ad- und Desorptionsisotherme besonders spät wieder auseinander, dies deutet auf sehr enge Kanäle im Film hin. Bei 350 °C befindet sich noch BQ im Film, welches die vorhandenen Poren z.T. blockiert. Die Isothermen der bei 450 bis 550 °C calcinierten Filme zeigen eine weitaus weniger ausgeprägte Hysterese, die auf unblockierte Poren mit Durchmessern von 1-8 nm hindeutet. Zusätzlich laufen die Ad- und Desorptionsäste sofort bei $p/p_0 = 1$ wieder auseinander, was die Anwesenheit von Poren impliziert, die größer als 8 nm sind. Mit steigender Calcinationstemperatur steigt also der Anteil an großen Poren (> 8 nm) auf Kosten der kleinen Poren (1-8 nm). Diese Aufweitung der Poren kann durch das im XRD beobachtete Kristallwachstum und die damit zusammenhängende Vergrößerung der Struktur mit steigender Calcinationstemperatur erklärt werden. Begleitet wird diese durch eine kontinuierliche Abnahme der Oberfläche mit steigender Calcinationstemperatur.

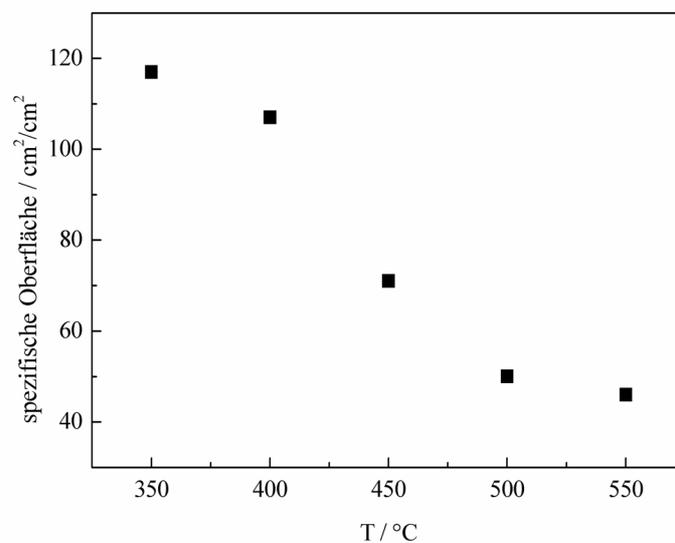


Abbildung 4-18: *Spezifische Oberfläche von TiO₂/BQ-Hybridfilmen in Abhängigkeit von der Calcinationstemperatur*

Abbildung 4-18 zeigt die spezifische Oberfläche der TiO₂-Filme in Abhängigkeit der Calcinationstemperatur. Sie sinkt zunächst schwach von 350 bis 400 °C durch die vollständige Zersetzung des eingebauten BQ. Zwischen 400 und 500 °C sorgt eine Umordnung der Struktur bedingt durch Kristallwachstum für ein rapides Absinken der Oberfläche. Bei 500 °C scheinen diese Umordnungen nahezu abgeschlossen zu sein, weshalb die Oberfläche zwischen 500 und 550 °C

nur noch leicht weiter absinkt. Die Porosität scheint nicht einem so klaren Trend zu folgen, da die bei 500 °C calcinierte Probe den größten Anteil an Mesoporen enthält, was durch die breitere Hysterese ihrer Adsorptionsisotherme im Vergleich zu den bei 450 und 550 °C calcinierten Proben indiziert wird.

Einfluss der Calcinationstemperatur auf die Effektivität in DSSC

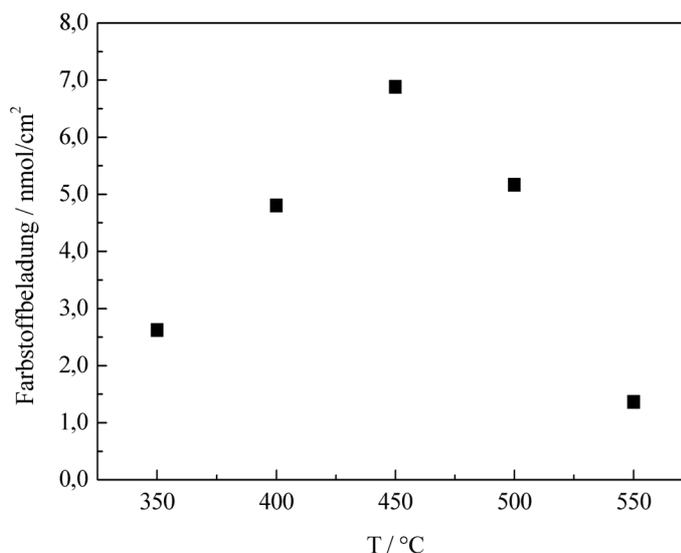


Abbildung 4-19: Beladung des Sensibilisatorfarbstoffs N3 in elektrochemisch mit TIP und HQ abgeschiedenen TiO₂-Filmen in Abhängigkeit der Calcinationstemperatur

Die Farbstoffbeladung der Filme aus Abbildung 4-19 folgt nicht demselben Trend wie die Oberfläche aus Abbildung 4-18. Die relativ großen N3-Farbstoffmoleküle können schlecht in die sehr kleinen Poren mit engen Kanälen der bei 350 und 400 °C calcinierten Filme eindringen. Daher ist die Farbstoffbeladung dieser Filme trotz hoher Oberfläche gering. Wie die Kr-Adsorptionsmessungen gezeigt haben, weisen die bei höheren Temperaturen calcinierten Filme größere Poren auf, in die die N3-Moleküle problemlos eindringen können. Die sinkende Farbstoffbeladung mit steigender Calcinationstemperatur ab 450 °C geht mit der sinkenden Oberfläche einher.

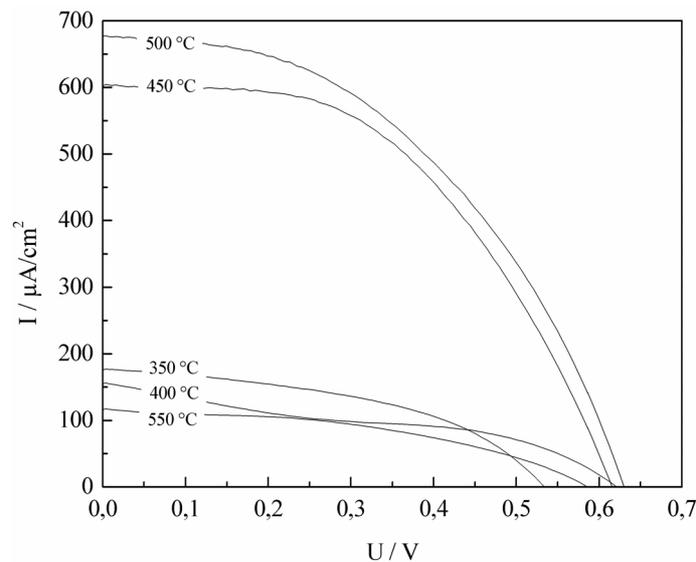


Abbildung 4-20: U/I -Kennlinien für TiO_2 -Filme, abgeschieden aus TIP und HQ enthaltender Lösung und calciniert bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Farbstoffbeladung eines Films hat großen Einfluss auf die Effektivität der aus ihm gefertigten DSSC (Abbildung 4-20, Tabelle 4-6). Die bei 450 und 500 °C calcinierten Filme mit hoher Farbstoffbeladung zeigen in der DSSC die höchsten Effektivitäten. Der größte Photostrom und die damit verbundene höchste Effektivität der DSSC, die aus einem bei 500 °C calcinierten Film gefertigt wurde, kann jedoch nicht allein auf die Farbstoffbeladung zurückgeführt werden, da der bei 450 °C calcinierte Film eine höhere Farbstoffbeladung aufweist. Ausschlaggebend sind hier zusätzlich der Transport und die Rekombinationswahrscheinlichkeit von photogenerierten Elektronen. Beides wurde mit Hilfe von IMPS- und IMVS-Messungen untersucht. Aus der Auftragung in der komplexen Zahlenebene (Anhang: Abbildung 7-5 und Abbildung 7-6) kann, wie in Abschnitt 3.3.2 gezeigt, die Diffusionszeit und die Lebensdauer der Elektronen berechnet werden. Die Lebensdauer der Elektronen wird hauptsächlich durch die Rekombination der Elektronen mit dem Redox-Elektrolyten oder Farbstoffkationen bestimmt. Die Diffusionszeit ist die durchschnittliche Zeit, die ein photogeneriertes Elektron braucht, um den Rückkontakt der porösen Halbleiteroxid-Schicht zu erreichen. Beides wird durch

die Anzahl an Korngrenzen, die als Elektronenfallen wirken, und damit durch die Kristallinität und Partikelgröße beeinflusst [160]¹¹.

Tabelle 4-6: Leerlaufspannung (U_{OC}), Kurzschlussstrom (I_{SC}) und Effektivität (η) von DSSC, hergestellt aus TiO_2 -Filmen, abgeschieden mit TIP und HQ in Abhängigkeit der Calcinationstemperatur

$T_{Calcination}/^{\circ}C$	U_{OC} / mV	$I_{SC} / \mu A/cm^2$	$\eta / \%$
350	532	177	0,04
400	621	156	0,04
450	615	602	0,19
500	630	673	0,20
550	585	112	0,03

Abbildung 4-21 zeigt die Lebensdauer und Diffusionszeit der Elektronen in Relation zur Calcinationstemperatur. Mit steigender Temperatur ist von 350 bis 500 °C sowohl bei der Lebensdauer als auch bei der Diffusionszeit der gleiche Abwärtstrend zu beobachten. Dies bestätigt, dass beide Größen durch die Anzahl der Elektronenfallen bestimmt werden, die mit steigender Calcinationstemperatur aufgrund steigender Partikelgröße abnimmt. Die Differenz zwischen Lebensdauer und Diffusionszeit liegt bei diesen Proben bei etwa einer Zehnerpotenz, was

¹¹ Die Effektivitäten in DSSC der in diesem Abschnitt diskutierten Filme sind geringer als die in Abschnitt 4.1.1 behandelten. Dies ist auf abweichende Bedingungen während der Aufnahme der U/I -Kennlinien zurückzuführen. In Abschnitt 4.1.1 wurden die DSSC mit Licht in einer Intensität von $46,2 \text{ mW/cm}^2$ bestrahlt. Wellenlängen unterhalb von 380 nm und oberhalb von 810 nm wurden durch UV- bzw. IR-Filter herausgefiltert. Die in diesem Abschnitt charakterisierten DSSC wurden mit Licht in einer Intensität von 100 mW/cm^2 bestrahlt, welches durch die Verwendung eines AM 1.5-Filters dem europäischen Sonnenlicht nachempfunden wurde. Die zuletzt genannten Bedingungen entsprechen dem internationalen Standard zur Charakterisierung von Solarzellen. Durch die vorherige Verwendung von UV- und IR-Filtern wurde versucht, diese Bedingungen so gut wie möglich zu simulieren, da zu diesem Zeitpunkt kein AM 1.5-Filter vorhanden war. Durch das Eliminieren des UV- und IR-Bereichs werden vor allem Wellenlängenbereiche, die von der DSSC nicht oder kaum absorbiert werden (insbesondere im IR-Bereich), herausgefiltert. Es folgt eine höhere Effektivität, da Photostrom und -spannung kaum beeinträchtigt werden, die Lichtintensität, die in die Berechnung der Effektivität eingeht, jedoch wesentlich geringer ist. Das (simulierte) Sonnenlicht besitzt dagegen kleine UV- und sehr große (ca. 50 %) IR-Anteile, die folglich zu einer geringeren berechneten Effektivität führen.

bedeutet, dass alle photogenerierten Elektronen den Rückkontakt problemlos erreichen. Erstaunlich ist die relativ ähnliche Lebensdauer und Diffusionszeit der Elektronen im bei 350 °C calcinierten Film im Vergleich zu den bei höheren Temperaturen calcinierten Filmen, da dieser Film amorph ist und zusätzlich Reste von BQ enthält. Gerade letzteres scheint jedoch in diesen Filmen den Elektronentransport zu ermöglichen. Schon während der Abscheidung sorgt das eingebaute BQ für leitfähige Pfade im wachsenden Film, die das Fortschreiten der Abscheidung begünstigen. Diese werden anscheinend in der DSSC, die auf dem bei 350 °C calcinierten Film basiert, ebenfalls für den Transport von Elektronen genutzt.

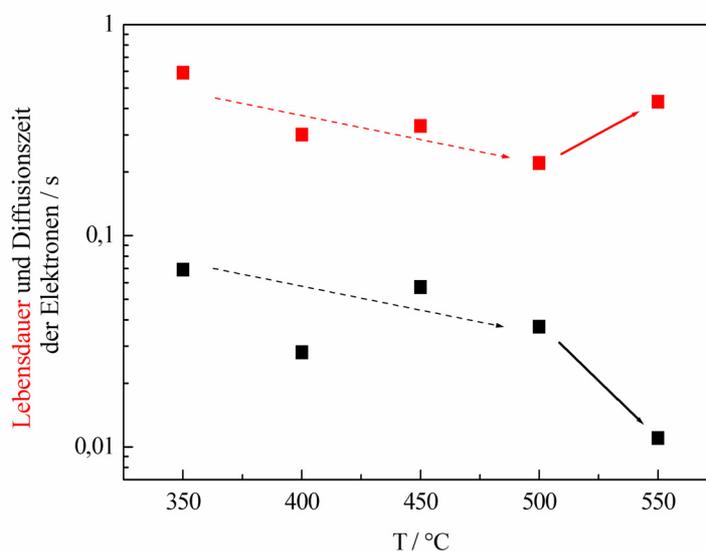


Abbildung 4-21: Aus IMVS- bzw. IMPS-Messungen berechnete *Lebensdauer* und *Diffusionszeit* der Elektronen in DSSC, hergestellt aus TiO_2 -Filmen, abgeschieden mit TIP und HQ in Abhängigkeit der Calcinationstemperatur

Anders als die bisher diskutierten Filme verhält sich der Elektronentransport im bei 550 °C calcinierten Film. Gegenüber dem bei 500 °C calcinierten Film steigt die Lebensdauer an, während die Diffusionszeit sinkt. Letzteres kann auf ein Voranschreiten der Kristallisation und das damit verbundene Kristallwachstum zurückgeführt werden. Die höhere Lebensdauer kann durch eine verminderte Tendenz oberflächennaher Elektronen zur Rekombination mit dem Elektrolyten erklärt werden. Diese finden hauptsächlich an Oberflächendefekten oder Verunreinigungen im Film statt, die offenbar vor allem bei der Calcination zwischen 500 und 550 °C ausheilen [161]. Der verbesserte Elektronentransport im

bei 550 °C calcinierten Film kann die niedrigere Farbstoffbeladung dieses Films jedoch nicht kompensieren, sodass seine Effektivität in der DSSC am geringsten ist.

Photokatalytische Aktivität

Nicht nur die Effektivität in DSSC, sondern auch die photokatalytische Aktivität der TiO₂-Filme wird von ihrer Textur und somit von der Calcinationstemperatur beeinflusst. Als Testreaktion wurde, wie zuvor, der Abbau einer Methylenblau-Lösung untersucht. Die Konzentration lag hier bei 0,01 mM, was zu einem stärkeren Abbau führt als die in Abschnitt 4.1.1 verwendete 0,1 mM MB-Lösung. Da die Konzentration in die Berechnung der Photoneneffizienz einfließt, lassen sich die Ergebnisse dennoch vergleichen. Wie schon beim Abbau von MB an unter unterschiedlichen Bedingungen abgeschiedenen TiO₂-Filmen, wurde hier keine Entstehung von Thionin beobachtet.

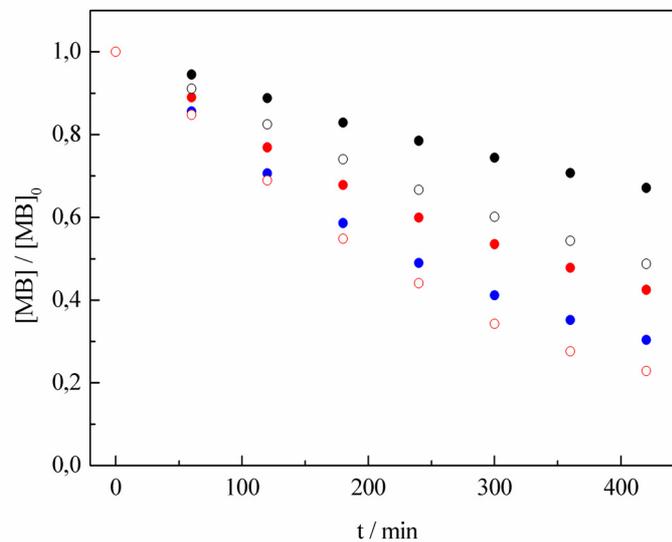


Abbildung 4-22: Photokatalytischer Abbau von Methylenblau unter UV-Licht an elektrochemisch mit TIP und HQ abgeschiedenen TiO₂-Filmen nach der Calcination bei 350 °C (●), 400 °C (●), 450 °C (●), 500 °C (○) und 550 °C (○)

Abbildung 4-22 zeigt, dass ein bei 350 °C calcinierter TiO₂-Film in 7 h nur zu einem etwa 25 %igen MB-Abbau führt und damit eher ineffektiv ist. Ein bei 550 °C calcinierter TiO₂-Film bewirkt dagegen in derselben Zeit einen ca.

80 %igen Rückgang der MB-Konzentration. Die aus der Abbaurrate berechnete Photoneneffizienz (η_{MB}) ist, normiert auf die Schichtdicke von 0,65 μm , in Abbildung 4-23 gegen die Calcinationstemperatur aufgetragen. Mit Ausnahme des bei 500 °C calcinierten Films steigt die Photoneneffizienz mit zunehmender Calcinationstemperatur. Verantwortlich für diesen Trend sind die bereits diskutierte steigende Kristallinität und die Zugänglichkeit der Poren für die MB-Farbstoffmoleküle. Die Kombination dieser Faktoren scheint bei dem Film, der bei 500 °C calciniert wurde, eher unvorteilhaft zu sein, wodurch sich ein Absinken der Photoneneffizienz bei dieser Calcinationstemperatur ergibt.¹² Da die MB-Moleküle kleiner sind als die N3-Farbstoffmoleküle muss die Größe der Oberfläche stärker in die Diskussion der photokatalytischen Aktivität einbezogen werden als bei der Effektivität der DSSC. Wie in Abbildung 4-18 gezeigt ist, wird die Oberfläche mit steigender Calcinationstemperatur kleiner, wobei die Abnahme zwischen 450 und 500 °C am stärksten ist. Der bei 550 °C calcinierte Film kann seine geringere Oberfläche zum Teil mit höherer Kristallinität kompensieren und hat daher eine noch höhere Photoneneffizienz als der bei 450 °C calcinierte Film. Der weitere Anstieg der Kristallinität zwischen 500 und 550 °C scheint für die Photokatalyse entscheidender zu sein als für die Effektivität in DSSC, da der bei 550 °C calcinierte Film dort eine geringere Effektivität als der bei 500 °C calcinierte Film zeigte. Die Kristallinität beeinflusst nicht nur die Farbstoffadsorption an die Filmoberfläche, sondern auch die photokatalytische Reaktion selbst. Sie sorgt für einen schnelleren Ladungstransfer der photogenerierten Ladungsträger zwischen TiO_2 und MB-Farbstoff. Das Ausheilen von Oberflächendefekten, welches schon zur Interpretation der IMVS- und IMPS-Messungen herangezogen wurde, und die Beseitigung von Verunreinigungen bei 550 °C, die zu einem schnelleren Elektronentransport in der DSSC führten, scheinen auch die Kinetik der Photokatalyse positiv zu beeinflussen. Die höhere Lebensdauer der Elektronen fördert die photokatalytische Aktivität, da die photogenerierten Ladungsträger eine größere Chance haben an die Oberfläche zu gelangen, um dort mit einem MB-Molekül zu reagieren. Gründe für die hohe

¹² Die beschriebenen Ergebnisse wurden mehrfach an verschiedenen Proben, die unter gleichen Bedingungen abgeschieden und calciniert wurden, reproduziert. Die absinkende Photoneneffizienz bei einer Calcinationstemperatur von 500 °C ist keine Messungenauigkeit.

photokatalytische Aktivität des bei 550 °C calcinierten Films sind also zum einen die höhere Kristallinität und zum anderen die idealere Oberfläche.

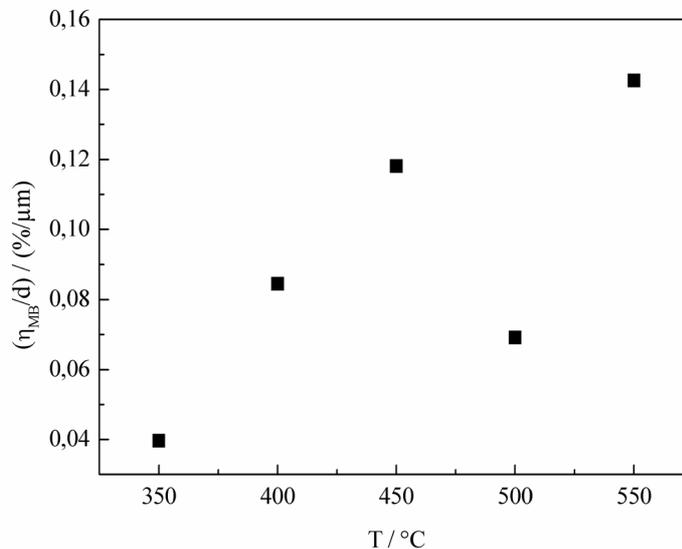


Abbildung 4-23: Auf die Schichtdicke normierte Photoneneffizienz des photokatalytischen Abbaus von Methylenblau an elektrochemisch mit TIP und HQ abgeschiedenen TiO_2 -Filmen in Abhängigkeit von der Calcinationstemperatur

4.1.3 Mehrschichtabscheidung

Wie in den letzten Abschnitten gezeigt wurde, können TiO_2 -Filme, die aus Titanalkoxid-Lösungen elektrochemisch abgeschieden wurden, in DSSC verwendet werden. Allerdings ist die Effektivität dieser Solarzellen trotz des guten Elektronentransports recht niedrig, was vor allem an der geringen Schichtdicke der Filme liegt. Nach der Abscheidung liegt die Schichtdicke bei 1 bis 2 μm , im Laufe der Calcination schrumpfen die Filme auf maximal 1 μm . Die Abscheidung dickerer Filme in einem Schritt durch Erhöhung der Reaktionszeit ist nicht möglich, da es beim Trocknen zu extremen Spannungen im Film kommt, die diesen reißen lassen. Die Bruchstücke schrumpfen weiter und lösen sich letztendlich vom Substrat. Es ist jedoch möglich, Filme in mehreren Schichten übereinander abzuscheiden. Lässt man die Filme zwischen den einzelnen Abscheidungen nur einige Stunden bei Raumtemperatur trocknen, so können zwei bis drei stabile Schichten übereinander abgeschieden werden. Bei höherer Schichtanzahl reißen diese ebenfalls und lösen sich vom Substrat. Um das zu

verhindern, wurden die einzelnen Schichten vor der Abscheidung jeder weiteren Schicht bei der optimalen Temperatur von 500 °C calciniert. So wurden in der vorliegenden Arbeit stabile Filme mit bis zu zehn elektrochemisch abgeschiedenen TiO₂-Schichten übereinander hergestellt.

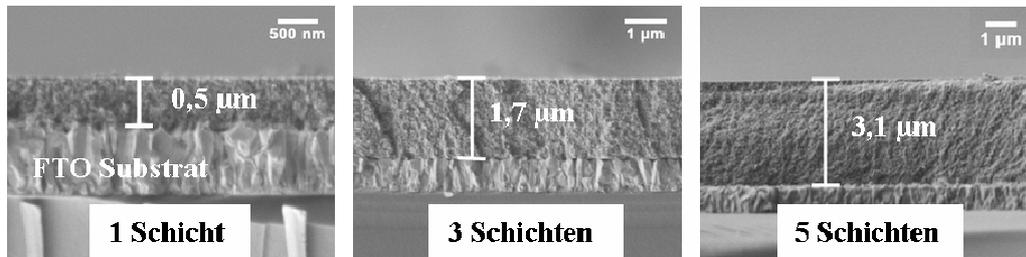


Abbildung 4-24: REM-Aufnahmen in Seitenansicht von calcinierten TiO₂-Filmen, abgeschieden mit TIP und HQ auf FTO-Substrat mit unterschiedlicher Anzahl der Schichten

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4-24 zeigen beispielhaft TiO₂-Filme, die aus einer, drei bzw. fünf Schichten bestehen. Es sind keine Grenzen zwischen den einzelnen Schichten zu erkennen. Die TiO₂-Schicht scheint während der elektrochemischen Abscheidung auf dem calcinierten TiO₂-Film einfach weiter zu wachsen. Zusätzlich ist eine kontinuierliche Zunahme der Schichtdicke mit der Anzahl der Schichten erkennbar. Wie in Abbildung 4-25 gezeigt ist, steigt die Schichtdicke nahezu linear von 0,5 µm für einen einfachen Film bis hin zu 5,6 µm für einen zehnschichtigen Film an.¹³

¹³ Da die Schichtdicke nicht gemessen werden kann ohne die Probe zu beschädigen, wurden zwanzig verschiedene Proben hergestellt, von denen jeweils zwei von jeder Schichtzahl zurückbehalten wurden, während auf die übrigen die nächste Schicht abgeschieden wurde. Daher beziehen sich die Schichtdicken in Abbildung 4-25 auf zehn verschiedene und nicht auf eine Probe. Es wurden Mittelwerte für die Schichtdicke aus mehreren Messungen an zwei verschiedenen Proben für jede Schichtzahl errechnet.

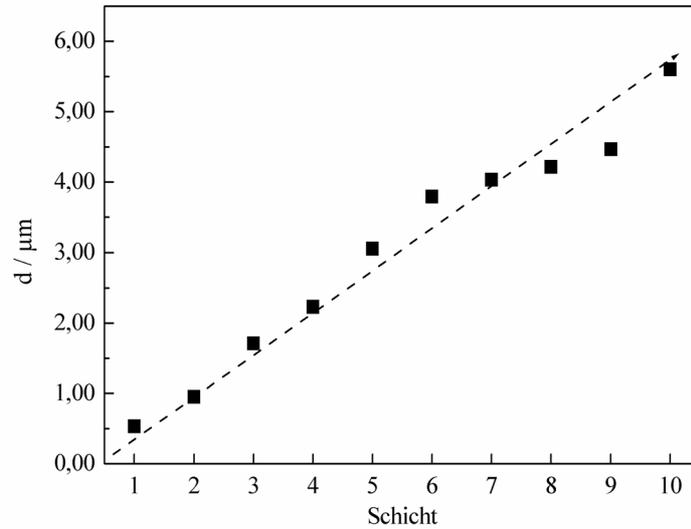


Abbildung 4-25: Zunahme der Schichtdicke elektrochemisch mit TIP und HQ abgeschiedener TiO_2 -Filme mit steigender Anzahl der abgeschiedenen TiO_2 -Schichten

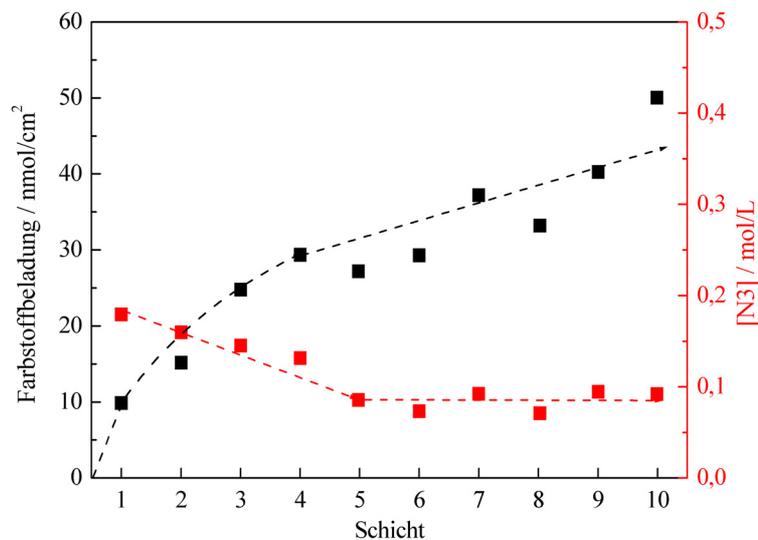


Abbildung 4-26: Beladung und **Konzentration** des Sensibilisatorfarbstoffs N3 in elektrochemisch mit TIP und HQ abgeschiedenen TiO_2 -Filmen in Abhängigkeit von der Anzahl der abgeschiedenen Schichten

Abbildung 4-26 zeigt die Beladung der TiO_2 -Filme mit dem Farbstoff N3 und seine Konzentration im Film nach seiner Sensibilisierung. Die Farbstoffbeladung steigt mit zunehmender Schichtanzahl, der Anstieg wird jedoch immer flacher, je mehr Schichten vorhanden sind. Das zeigt, dass nicht alle Schichten die gleiche Aufnahmefähigkeit für den Farbstoff haben. Daher ist die Farbstoffkonzentration

nicht in allen Proben identisch, sondern sinkt zunächst mit steigender Anzahl der Schichten ab und bleibt dann ab einer Anzahl von fünf Schichten etwa konstant. Abbildung 4-27 erklärt schematisch die Abnahme der Farbstoffkonzentration bei gleichzeitiger Zunahme der Farbstoffbeladung mit höherer Anzahl an TiO_2 -Schichten. Die jeweils oberste Schicht kann vollständig mit Farbstoff beladen werden, blockiert aber zum Teil die Poren der darunter liegenden Schicht, sodass diese mit weniger Farbstoff beladen wird. Insgesamt folgt daraus eine Zunahme der vorhandenen Farbstoffmoleküle pro Fläche, also der Farbstoffbeladung. Die Anzahl der Farbstoffmoleküle pro Volumen, also die Farbstoffkonzentration, nimmt dagegen ab.

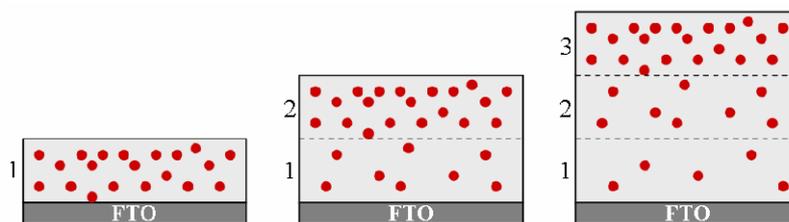


Abbildung 4-27: Schematische Farbstoffadsorption in mehrschichtigen TiO_2 -Filmen: die Farbstoffbeladung steigt, während die Farbstoffkonzentration sinkt

Da die Farbstoffkonzentration ab der sechsten Schicht konstant bleibt, findet die Blockierung der Poren der unteren Schichten durch die Abscheidung einer neuen Schicht offensichtlich nur in den ersten fünf Schichten statt. Eine mögliche Ursache ist die größere Nähe zum FTO-Substrat. Da FTO eine viel größere Leitfähigkeit als TiO_2 hat, wächst bei der zweiten Abscheidung nicht nur eine zweite Schicht auf der ersten, sondern es scheidet sich auch TiO_2 in ihren Poren, auf dem FTO-Substrat ab. Dies geschieht offenbar bis zur fünften Schicht. Darüber kommt der Einfluss des FTO vollständig zum Erliegen, sodass jede weitere Schicht nur auf dem TiO_2 , nicht in seinen Poren, abgeschieden wird. Die Farbstoffkonzentration bleibt daher konstant und alle nachfolgenden Schichten werden mit nahezu gleich vielen Farbstoffmolekülen beladen.

Die Änderung der Abscheidung ab der sechsten Schicht kann auch durch das Potential der Abscheidung erklärt werden. Sie wird galvanostatisch durchgeführt, sodass sich das Potential für die Abscheidung jeder Schicht der Leitfähigkeit des Substrates anpasst, um die vorgegebene Stromstärke zu erreichen. Abbildung 4-28 zeigt die Potentialverläufe während der zweiminütigen Abscheidung für alle zehn

Schichten. Das Potential steigt in den ersten Sekunden sprunghaft an und bleibt dann auf einem nahezu konstanten Wert. Das Potential am Ende jeder Abscheidung in Relation zur Anzahl der Schichten ist in Abbildung 4-29 gezeigt.

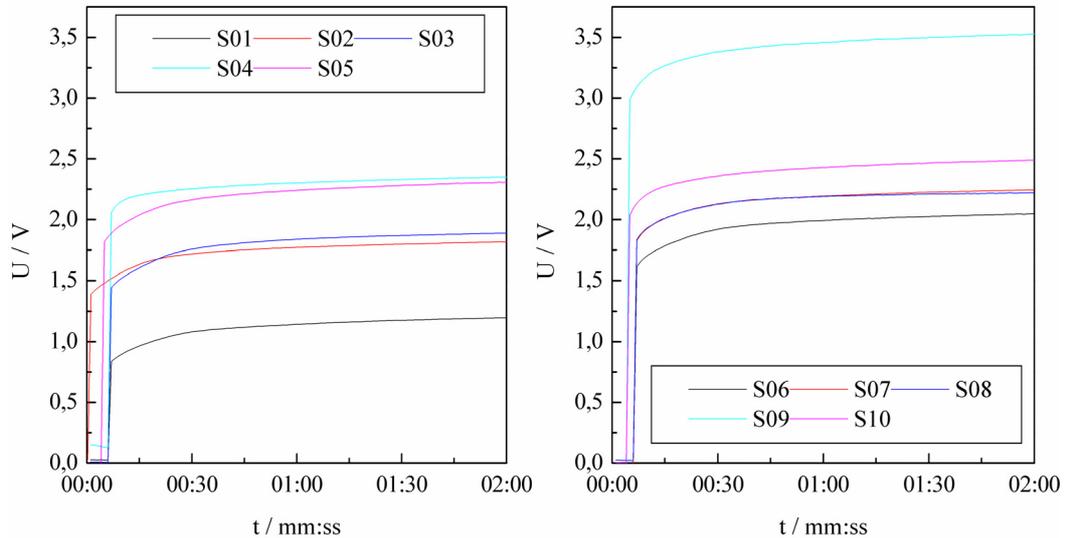


Abbildung 4-28: Potentialverläufe während der elektrochemischen Abscheidung von TiO_2 -Filmen aus TIP und HQ enthaltender Lösung für eine bis zehn Schichten (S01 bis S10)

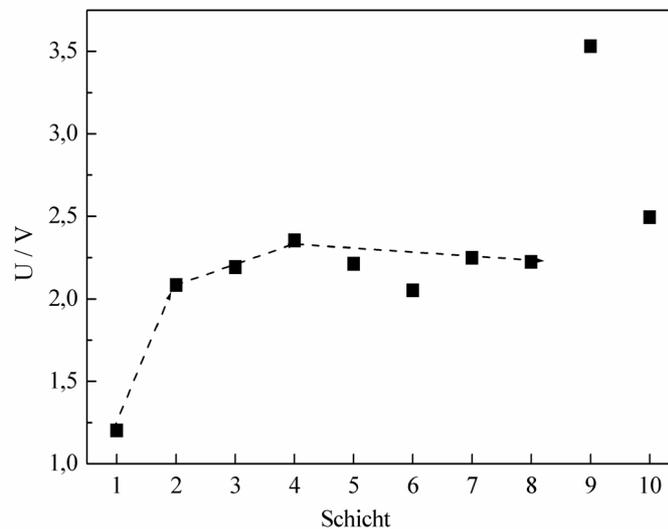


Abbildung 4-29: Potential bei 2:00 min Abscheidungszeit in Relation zur Anzahl der abgeschiedenen Schichten

Das Potential bei der Abscheidung der ersten Schicht ist wesentlich geringer als bei den folgenden Schichten, da hier das stark leitfähige FTO als Substrat fungiert. Die zweite Schicht wird bereits auf weniger leitfähigem TiO_2

abgeschieden. Um die vorgegebene Stromstärke erreichen zu können, muss daher ein viel höheres Potential angelegt werden. Da die Leitfähigkeit mit größerer Entfernung zum FTO-Substrat immer geringer wird, steigt das Potential weiter bis zur vierten Schicht an und nimmt dann einen nahezu konstanten Wert an. Das bestätigt die Vermutung, dass das FTO-Substrat die Abscheidung der ersten Schichten beeinflusst. Ob dieser Einfluss bis zur vierten oder fünften Schicht reicht, kann nicht eindeutig geklärt werden. Wahrscheinlich kommt er während der Abscheidung der fünften Schicht zum Erliegen. Auffällig beim Potentialverlauf ist der ungewöhnlich hohe Wert bei der neunten Schicht. Die Abscheidung scheint hier viel langsamer zu laufen als bei den übrigen Schichten, was auch die verhältnismäßig geringe Zunahme der Schichtdicke von der achten zur neunten Schicht erklärt. Dieses hohe Potential ist jedoch eher als Ausnahme zu sehen und sollte nicht überbewertet werden.¹⁴

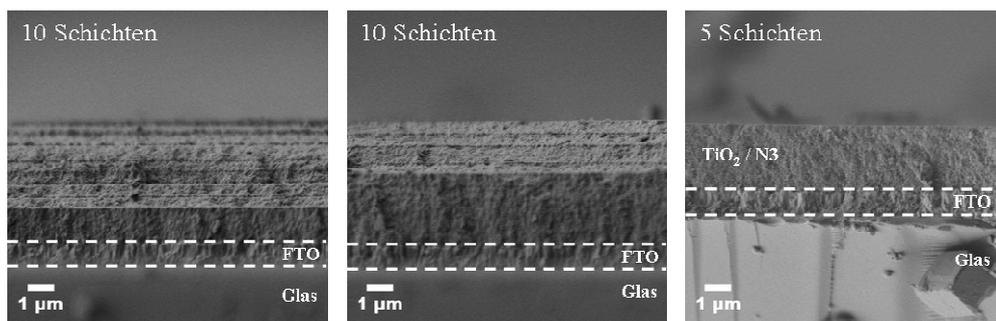


Abbildung 4-30: REM-Aufnahmen in Seitenansicht von elektrochemisch mit TIP und HQ abgeschiedenen TiO_2 -Filmen, mit 5 bzw. 10 Schichten nach der Adsorption des N3-Farbstoffs

Die Abhängigkeit der Morphologie der Filme von der Schichtanzahl und die damit verbundene unterschiedliche Farbstoffadsorption wird auch durch REM-Aufnahmen eines zehnschichtigen und eines fünfschichtigen Films in Abbildung

¹⁴ Da das hohe Potential bei allen Abscheidungsprozessen beobachtet wurde, ist ein Fehler in der Abscheidung der Filme auszuschließen. Alle Filme wurden allerdings gleichzeitig im Ofen calciniert. Daher liegt die Vermutung nahe, dass der Ofen beim Calcinationsprozess der achtschichtigen Filme nicht die exakte Temperatur erreicht hat. Sie lag vermutlich unterhalb der eingestellten 500 °C , da die geringere Leitfähigkeit der neunschichtigen Filme auf eine geringere Kristallinität zurückgeführt werden könnte. Die Calcination der neunschichtigen Filme erfolge dann wieder bei 500 °C , sodass das Abscheidungspotential bei der Abscheidung der zehnten Schicht wieder einen niedrigeren Wert einnimmt.

4-30 bestätigt. Bei Aufnahmen des zehnschichtigen Films sind zwei Bereiche mit unterschiedlicher Helligkeit zu erkennen. Die Helligkeit einer Probe in einer REM-Aufnahme wird durch die Ordnungszahl der in der Probe enthaltenen Elemente bestimmt. Elemente mit höherer Ordnungszahl erscheinen dabei heller [162]. Der obere Teil des Films, der heller erscheint, enthält also mehr Farbstoff als der dunkler erscheinende untere Teil. Letzterer ist, wie oben beschrieben, blockiert und kann so weniger Farbstoff aufnehmen. Es ist eine klare Grenze zwischen hellem und dunklem Teil zu erkennen, die den Unterschied zwischen den dem FTO nahen und fernen Schichten bestätigt. Des Weiteren sind dunkle Linien zwischen den einzelnen Schichten zu erkennen. Vor der Farbstoffadsorption und auch bei REM-Aufnahmen eines farbstoffsensibilisierten fünfschichtigen Films sind keine Abgrenzungen zwischen den einzelnen Schichten erkennbar. Bei dem zehnschichtigen Film wird anscheinend weniger Farbstoff an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten adsorbiert als in den Schichten selbst. Zusätzlich zeigt ein Vergleich der beiden REM-Aufnahmen des zehnschichtigen Films, dass die Probe sehr inhomogen ist. An einer Probenstelle erscheint mehr, an einer anderen weniger als die Hälfte der Filmdicke hell. Das heißt, die Farbstoffbeladung ist nicht nur in Bezug auf die Schichtdicke, sondern auch über die gesamte Probenfläche inhomogen.

Tabelle 4-7: Leerlaufspannung (U_{OC}), Kurzschlussstrom (I_{SC}) und Effektivität (η) von DSSC, hergestellt aus elektrochemisch mit TIP und HQ abgeschiedenen TiO_2 -Filmen, in Abhängigkeit von der Anzahl der abgeschiedenen Schichten

Schicht	U_{OC} / mV	$I_{SC} / mA/cm^2$	$\eta / \%$
1	630	1,103	0,346
2	680	1,125	0,329
3	665	1,829	0,402
4	720	2,673	0,566
5	716	4,705	1,080
6	656	3,247	0,822
7	711	4,642	0,936
8	684	3,632	0,739
9	664	2,553	0,592
10	676	2,081	0,438

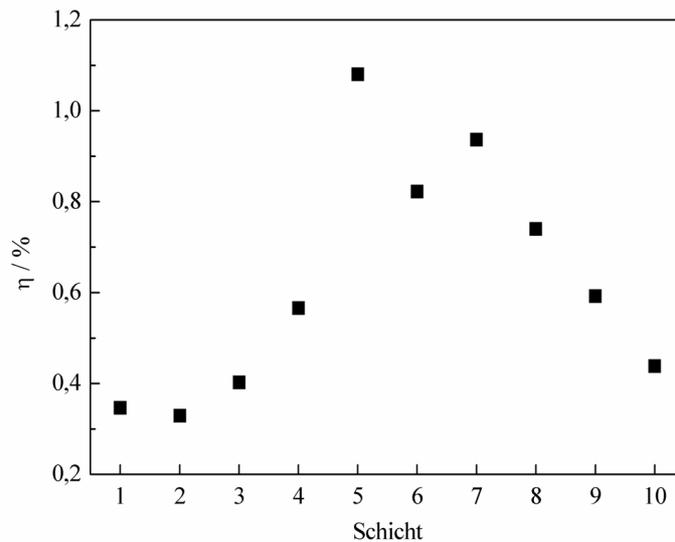


Abbildung 4-31: Effektivität von DSSC, gefertigt aus elektrochemisch mit TIP und HQ abgeschiedenen TiO_2 -Filmen, bestehend aus unterschiedlich vielen Schichten in Relation zur Anzahl der Schichten

Die Änderung der Abscheidung und damit der Beschaffenheit der Filme ab der fünften Schicht beeinflusst auch die Effektivität in DSSC (Tabelle 4-7). Sie steigt zunächst bis zum fünfschichtigen Film an, fällt dann jedoch wieder ab (Abbildung 4-31). Der Anstieg kann zum einen durch die wachsende Farbstoffbeladung erklärt werden, zum anderen durch den Elektronentransport. Abbildung 4-32 zeigt die aus IMVS- und IMPS-Messungen berechneten Lebensdauern und Diffusionszeiten der Elektronen in bzw. durch die DSSC. Die dazugehörigen NYQUIST-Diagramme sind im Anhang in Abbildung 7-8 und Abbildung 7-9 zu finden. Für die ersten fünf Schichten, bei denen die Effektivität in der DSSC steigt, zeigt die Diffusionszeit der Elektronen trotz steigender Schichtdicke einen gleich bleibenden bis leicht abnehmenden Trend. Das heißt, die Elektronen legen eine größere Strecke in der gleichen oder sogar etwas kürzeren Zeit zurück und werden daher mit steigender Schichtanzahl schneller. Das kann einerseits durch die höhere Anzahl an photogenerierten Ladungsträgern durch höhere Farbstoffbeladung erklärt werden, andererseits führt die mehrfache Calcination der unteren Schichten, jeweils nach der Abscheidung einer neuen Schicht, zur Ausheilung von Defekten und damit zur Beschleunigung des Elektronentransports. Gleichzeitig steigt aus denselben Gründen die Lebensdauer der Elektronen zumindest bis zum vierschichtigen Film an. Die Effektivität

erreicht bei fünf Schichten ihr Maximum und sinkt mit steigender Anzahl an Schichten wieder ab.

Der Abfall der Effektivität ab der sechsten Schicht kann durch die ansteigende Diffusionszeit und gleichzeitig niedrigere Lebensdauer der Elektronen erklärt werden. Dies hängt anscheinend mit der Änderung der Abscheidungsbedingungen durch beendeten Einfluss des FTO zusammen. Lebensdauer und Diffusionszeit nähern sich mit steigender Anzahl an Schichten einander an, was die Rekombination begünstigt und somit die Anzahl der fließenden Ladungsträger verringert.

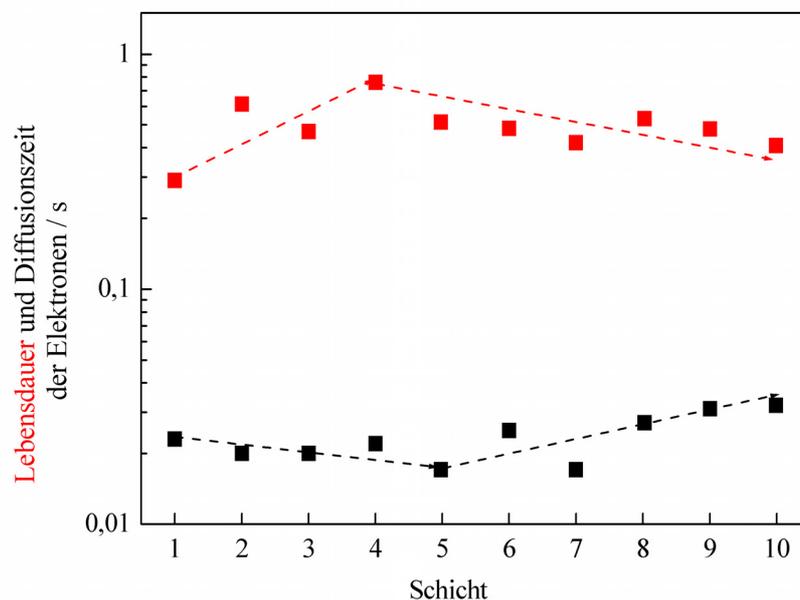


Abbildung 4-32: Aus IMVS- bzw. IMPS-Messungen berechnete *Lebensdauer* und *Diffusionszeit* der Elektronen in einer DSSC, hergestellt aus TiO_2 -Filmen, abgeschieden mit TIP und HQ, in Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten

4.1.4 Dotierung mit Eu^{3+}

Für die Untersuchung der Elektrolumineszenz wurden Filme aus TIP und HQ elektrochemisch abgeschieden, calciniert und mit EuCl_3 beladen. Eine erfolgreiche Dotierung mit Eu^{3+} wurde durch Fluoreszenz-Spektroskopie nachgewiesen. Abbildung 4-33 zeigt die Anregungs- und Emissions-Spektren für TiO_2 -Filme, die in dcby-Lösung, EuCl_3 -Lösung oder nacheinander in beiden Lösungen unter Rückfluss gekocht wurden, im Vergleich zu einem undotierten

TiO₂-Film. Nur der TiO₂-Film, der mit beiden Lösungen behandelt wurde, TiO₂/dcbpy:EuCl₃, weist die charakteristischen Emissions-Linien von Europium auf: 590: ⁵D₀-⁷F₁, 613: ⁵D₀-⁷F₂, 647: ⁵D₀-⁷F₃ und 698: ⁵D₀-⁷F₄ [123]. Die Emissions-Linie bei 613 nm ist dabei am intensivsten. Die Wellenlängen der Linien entsprechen dabei der durch Fluoreszenz freiwerdenden Energie beim jeweiligen Elektronenübergang aus dem ⁵D₀-Niveau in eines der ⁷F-Niveaus. Da die 4f-Niveaus, wie in Abschnitt 2.5 bereits erwähnt, weitgehenden gegen äußere Einflüsse abgeschirmt sind und die Wellenlänge der Emission daher praktisch unabhängig von der chemischen Umgebung des Europiums ist [38], entspricht die Lage der Emissions-Linien des TiO₂/dcbpy:EuCl₃-Films denen von reinem EuCl₃ oder einer Eu³⁺-Lösung [163].

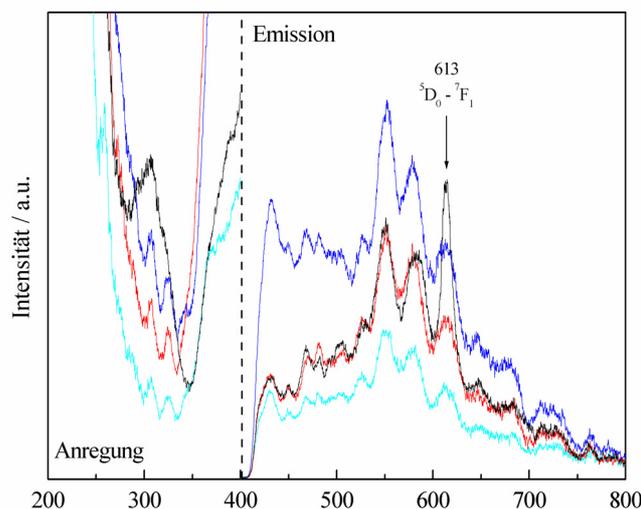


Abbildung 4-33: Fluoreszenz-Spektren der Anregung ($\lambda_{em} = 613 \text{ nm}$) und Emission ($\lambda_{exc} = 308 \text{ nm}$) für unterschiedlich behandelte TiO₂-Filme: TiO₂ (450 °C) (—), TiO₂/dcbpy (—), TiO₂/EuCl₃ (—) und TiO₂/dcbpy:EuCl₃ (—)

Das Spektrum des Films, der nur mit EuCl₃-Lösung behandelt wurde, weist keine für Europium charakteristische Fluoreszenz auf. In Übereinstimmung mit PAUPORTÉ et. al [123] beweist dies, dass Eu³⁺ nur über den Brückenliganden dcbpy an das TiO₂ gebunden werden kann.

Die Anregungsspektren in Abbildung 4-33 wurden bei der Wellenlänge des ⁵D₀-⁷F₂-Übergangs (613 nm) aufgenommen. Im Gegensatz zu den anderen Filmen weist der TiO₂/dcbpy:EuCl₃-Film eine breite, intensive Absorptionsbande bei 308 nm auf. Diese kann im Einklang mit der Literatur [122,164] der starken

Absorption des π - π^* -Übergangs im aromatischen System des dcbpy-Liganden zugeordnet werden. Die Bande tritt auch im freien dcbpy:EuCl₃-Komplex auf [164] und wird durch die Komplexierung des Eu³⁺ verstärkt. Sie erscheint daher wesentlich intensiver als im TiO₂/dcbpy-Film.

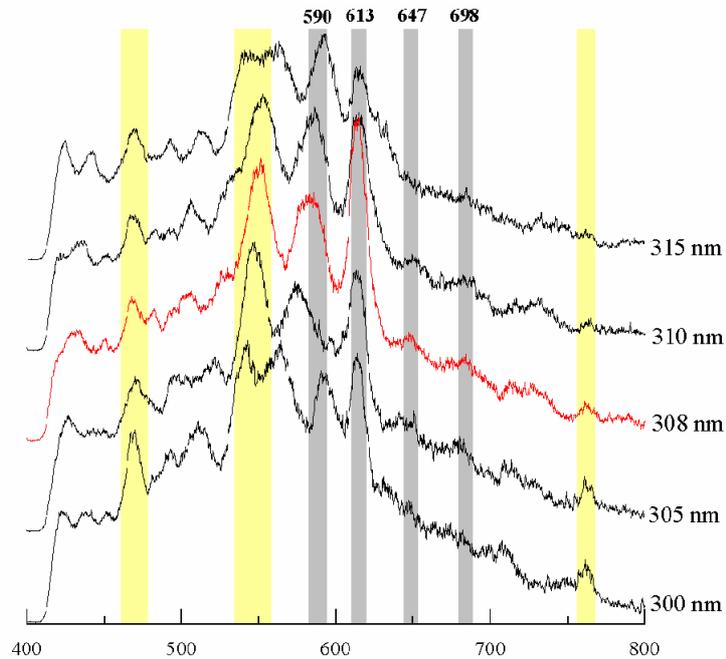


Abbildung 4-34: Fluoreszenz-Spektren der Emission eines TiO₂-Films, abgeschlossen mit TIP und HQ, calciniert bei 500 °C, bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen; grau hinterlegte Reflexe markieren die Europium-Linien, gelb hinterlegte Reflexe ändern ihre Lage mit der Anregungswellenlänge nicht

Neben den Emissions-Linien von Europium treten in allen Spektren weitere Reflexe auf. Um zu untersuchen, ob diese Reflexe von einer Fluoreszenz des reinen TiO₂ oder des FTO-Substrats stammen oder, ob es sich um gerätetechnische Artefakte handelt, wurden Emissions-Spektren eines TiO₂/dcbpy:EuCl₃-Films bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen aufgenommen (Abbildung 4-34). Die Lage der Emissions-Linien des Europiums verändert sich nicht mit Änderung der Anregungswellenlänge. Nur ihre Intensität wird geringer, da durch die Abweichung von der idealen Anregungswellenlänge weniger Elektronen in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt werden. Der überwiegende Teil der anderen Reflexe ändert seine Wellenlänge mit veränderter Anregungswellenlänge, was beweist, dass es sich um gerätetechnische

Artefakte handelt. Die Lage von drei Reflexen bei 445, 570 und 760 nm bleibt jedoch konstant. Wie in Abbildung 4-35 zu sehen ist, treten diese Reflexe sowohl bei FTO selbst, als auch bei undotiertem TiO_2 auf FTO auf. Sie sind daher der Fluoreszenz des FTO-Substrats zuzuordnen. Pures TiO_2 zeigt keine Fluoreszenz. Das reine FTO-Substrat verstärkt die Intensität der gerätetechnischen Artefakte, da es durch seine leicht trübe, raue Oberfläche eine Lichtstreuung verursacht. Eine TiO_2 -Schicht auf dem FTO-Substrat vermindert diese Lichtstreuung, was zu einer geringeren Intensität der Reflexe im Spektrum dieses Films führt.

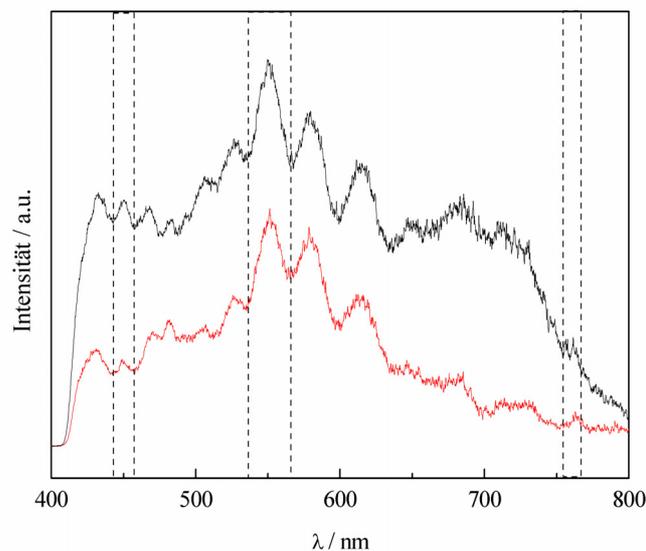


Abbildung 4-35: Fluoreszenz-Spektren der Emission ($\lambda_{exc} = 308 \text{ nm}$) eines FTO-Substrats (—) und eines TiO_2 -Films, abgeschieden mit TIP und HQ auf einem FTO-Substrat (—)

Wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt wurde, lassen sich die Kristallinität und Textur der TiO_2 -Filme und damit ihre Adsorptionseigenschaften durch die Calcinationstemperatur beeinflussen. Es wurden Filme zwischen 400 und 550 °C calciniert und anschließend nacheinander mit dcby und EuCl_3 beladen. Aus den Fluoreszenz-Spektren in Abbildung 4-36 geht hervor, dass ein Film, der bei 500 °C calciniert wurde, die stärkste Fluoreszenz aufweist, gefolgt von Filmen, die bei 550 und 450 °C calciniert wurden. Die geringste Fluoreszenz liefert ein bei 400 °C calcinierter Film. Die Fluoreszenz ist abhängig von der Menge an Eu^{3+} , die in den Film eingebaut ist. Diese wiederum hängt von der eingebauten Menge an dcby-Molekülen ab, die die Eu^{3+} -Ionen komplexieren und sie so in den Poren des TiO_2 -Films halten. Offensichtlich wird die Adsorption von dcby nicht nur

von der Oberfläche und der Porengröße, sondern auch von der Kristallinität beeinflusst. Das Zusammenspiel dieser Faktoren scheint nach der Calcination bei 500 °C am idealsten zu sein. Aufgrund der geringen Menge des Europiums von unter 0,1 wt% in den Filmen, war ein quantitativer Vergleich der unterschiedlichen TiO₂-Filme nicht möglich¹⁵.

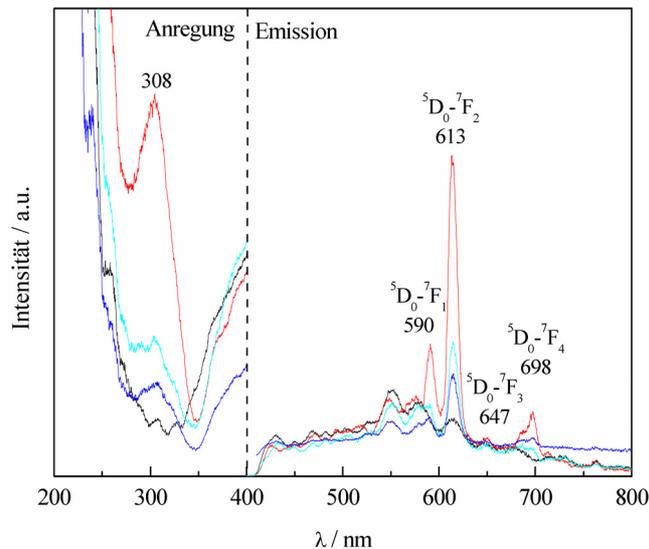


Abbildung 4-36: Fluoreszenz-Spektren der Anregung ($\lambda_{em} = 613 \text{ nm}$) und Emission ($\lambda_{exc} = 308 \text{ nm}$) für TiO₂-Filme, die bei 400 °C (—), 450 °C (—), 500 °C (—) und 550 °C (—) calciniert und anschließend mit dcbpy und EuCl₃ beladen wurden

Aus dem zuvor bei 500 °C calcinierten TiO₂/dcbpy:EuCl₃-Film wurde wie in Abschnitt 3.5 beschrieben eine Elektrolumineszenz-Zelle gefertigt. Die U/I -Kennlinie dieser Zelle in Abbildung 4-37 zeigt den typischen in Abschnitt 2.5 beschriebenen Verlauf für eine Halbleiterdiode. Dies beweist, dass ein p - n -Kontakt zwischen dem n -Halbleiter TiO₂ und dem p -Halbleiter in der Zelle vorhanden ist. Allerdings zeigte die Zelle bis zu einem angelegten Potential von 1,8 V keine messbare Lumineszenz. Bei der Überschreitung dieses Potentials wurde die Zelle zerstört. Als Ursache für die nicht-messbare Lumineszenz ist vor allem der geringe Dotierungsgrad mit Eu³⁺ zu nennen. Dieser führt zwar zu einer messbaren Fluoreszenz und sicherlich auch zu einer Lumineszenz. Diese ist

¹⁵ In EDX-Spektren der unterschiedlichen Filme wurden je nach Probenstelle für alle Filme zwischen 0 und 0,1 wt% Europium detektiert.

allerdings so schwach, dass sie mit der verwendeten Messapparatur nicht detektiert werden konnte¹⁶.

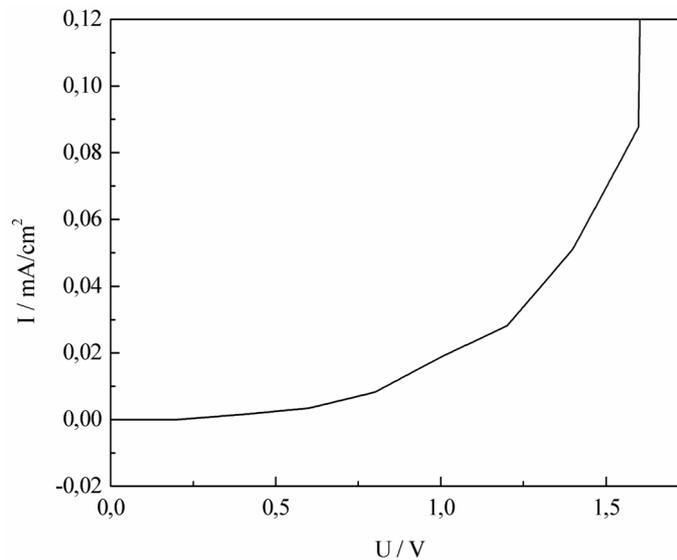


Abbildung 4-37: *U/I-Kennlinie einer Elektrolumineszenz-Zelle, gefertigt aus einem $\text{TiO}_2/\text{dcbpy}:\text{EuCl}_3$ -Film, der vor der Dotierung bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ calciniert wurde*

4.1.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann für den Abschnitt 4.1 festgehalten werden, dass es möglich ist, poröse TiO_2 -Filme elektrochemisch aus TIP- oder TEOT-Lösung mit unterschiedlichen Additiven abzuscheiden. Letztere werden in den Film eingebaut und generieren dort nach ihrer Entfernung durch thermische Behandlung eine Porenstruktur. Diese wird durch die Struktur des Additivs und seine Aggregationseigenschaften sowie durch die Abscheidungstemperatur beeinflusst. Es konnte gezeigt werden, dass nicht nur die spezifische Oberfläche, sondern entscheidender die Größe der Poren und ihre Zugänglichkeit die Adsorption von Farbstoffen und damit die Effektivität in DSSC und der Photokatalyse beeinflussen. Während die Effektivität im Vergleich zu Zellen anderer Autoren

¹⁶ Alle Experimente wurden während eines Forschungsaufenthalts an der Universität Gifu in Japan durchgeführt. Nach Ende dieses Forschungsaufenthalts konnte nicht weiter an der Dotierung von TiO_2 -Filmen gearbeitet werden, da die notwendigen Messapparaturen und Geräte in Hannover nicht vorhanden sind. Daher konnten, die hier berichteten Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter optimiert werden.

[1,69] eher gering ist, liegt die Photoneneffizienz der elektrochemisch abgeschiedenen TiO₂-Filme für den Abbau von MB über den bisher publizierten Werten für vergleichbare TiO₂-Filme, die über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden [117].

Des Weiteren wurde gezeigt, dass die eben genannten Textureigenschaften zusätzlich massiv von der Calcinationstemperatur beeinflusst werden. Diese bestimmt auch das Kristallisationsverhalten des Films und damit die Partikelgröße. Während Partikel- und Porengröße mit steigender Calcinationstemperatur zunehmen und sich damit positiv auf Farbstoffadsorption und Elektronentransport auswirken, verringert die beobachtete sinkende spezifische Oberfläche die Farbstoffadsorption. Aufgrund dieser gegenläufigen Effekte wurde mit einem Film, der bei 500 °C calciniert wurde die höchste Effektivität in einer DSSC erreicht. In der Photokatalyse wurde dagegen bei einer Calcinationstemperatur von 550 °C die höchste Photoneneffizienz erreicht. Bei dieser Temperatur kommt es zur Ausheilung von Oberflächendefekten, die zu einer idealeren Oberfläche führen und somit die photokatalytischen Eigenschaften positiv beeinflussen.

Obwohl durch die Optimierung der Calcinationstemperatur eine Steigerung der Effektivität in einer DSSC erreicht wurde, sind die Absolutwerte der Effektivität eher niedrig. Da die geringe Schichtdicke als ein limitierender Faktor zu sehen ist, wurde diese durch einen Mehrschichtabscheidungsprozess schrittweise erhöht. Bis zu einer Schichtanzahl von fünf konnte die Effektivität kontinuierlich gesteigert werden. Mit steigender Schichtanzahl sank sie jedoch aufgrund inhomogener Farbstoffbeladung wieder ab. Letztere entsteht durch eine zunehmende Blockierung der Poren in den unteren Schichten durch die darüber liegenden Schichten.

Als weitere Anwendungen wurden in diesem Abschnitt die elektrochromen Eigenschaften von TiO₂/TSPcNi-Hybridfilmen und die Elektrolumineszenz europiumdotierter TiO₂-Filme diskutiert. Die in der Literatur [126,127,128] beschriebene Elektrochromie von Nickel-Phthalocyanin wurde auch im TiO₂/TSPcNi-Hybridfilm beobachtet und konnte in Anlehnung an die Literatur der einfachen Reduktion des Pc-Rings zugeordnet werden. Dies ist allerdings nur teilweise reversibel.

Im Hinblick auf Elektrolumineszenz ist es gelungen, Eu^{3+} über den Brückenliganden dcby in den TiO_2 -Film einzubringen. Die Dotierung wurde über Fluoreszenzspektroskopie nachgewiesen, eine Elektrolumineszenz konnte allerdings nicht detektiert werden.

4.2 Elektrochemische Abscheidung kristalliner TiO_2 -Filme aus TiCl_3 -Lösung

Wie in Abschnitt 2.2.2 bereits näher erläutert, lassen sich aus TiCl_3 -Lösung direkt kristalline TiO_2 -Filme abscheiden. Die Größe der Kristallite ist jedoch gering ($\sim 5,8$ nm), und auch die Effektivität in DSSC lag bisher nur bei 0,19 % [25]. Beide Parameter können durch Calcination der Filme erhöht werden. Üblicherweise wurde dafür eine Temperatur von 450°C verwendet. Diese schließt jedoch die Nutzung flexibler Substrate aus PET aus, die nur bis zu einer Temperatur von 150°C stabil sind. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit zwei Methoden entwickelt, um die Effektivität der Filme in DSSC ohne Calcination zu Erhöhen.

Zum einen wurde eine Kombination aus elektrochemischer und elektrophoretischer Abscheidung verwendet, indem direkt kristalline TiO_2 -Nanopartikel zur Abscheidungslösung gegeben wurden (Abschnitt 4.2.1). Zum anderen wurden elektrochemisch mit SDS abgeschiedene TiO_2 -Filme zur Steigerung der Kristallinität hydrothermal nachbehandelt (Abschnitt 4.2.2).

4.2.1 Zugabe von P25-Partikeln zur Abscheidungslösung

Wie in Abschnitt 2.2.2 erläutert, lassen sich kristalline TiO_2 -Filme aus TiCl_3 -Lösung abscheiden [24,25]. Bei der Einstellung des pH-Wertes der Abscheidungslösung färbt sich diese schwarz und es liegt die Vermutung nahe, dass bereits in der Lösung Partikel ausfallen, die dann als Film auf dem leitfähigen Substrat abgeschieden werden. Um diesen elektrophoretischen Anteil kontrollierter ablaufen zu lassen, wurden direkt TiO_2 -Partikel (P25) zur Abscheidungslösung hinzu gegeben. Zur Unterbindung einer unkontrollierten Bildung weiterer Partikel wurde der pH-Wert der Lösung nach Zugabe der TiCl_3 -

Lösung nicht nachträglich verändert. Die so abgeschiedenen Filme enthalten einen elektrophoretisch abgeschiedenen Anteil an P25-Partikeln, die durch elektrochemisch abgeschiedenes TiO_2 zusammengehalten werden. Die rein elektrophoretische Herstellung eines TiO_2 -Films ohne Zugabe von TiCl_3 war nicht möglich, es wurde kein Film abgeschieden.

Variation der Reaktionstemperatur

Nanopartikel neigen dazu Aggregate unterschiedlicher Größe zu bilden. Diese führen zu einem inhomogenen TiO_2 -Film und innerhalb solcher Aggregate wird zusätzlich ein schlechter Elektronentransport in einer DSSC erwartet. Daher wurden zunächst die Reaktionsbedingungen optimiert und Vorbehandlungsmethoden zur Verhinderung der Aggregation entwickelt.

Es wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Homogenität der TiO_2 -Filme untersucht. Abbildung 4-38 zeigt REM-Aufnahmen von Filmen, die bei 60 bzw. 80 °C abgeschieden wurden. Unterhalb von 60 °C bildete sich kein Film auf dem Substrat. Bei 60 °C wird ein eher inhomogener Film abgeschieden, auf dessen Oberfläche sich kleine, unregelmäßig verteilte Aggregate von TiO_2 -Partikeln befinden. Bei 80 °C entstehen homogenere Filme mit weitaus größeren Aggregaten, die dicht zusammen liegen. Alle weiteren Abscheidungen wurden daher bei 80 °C durchgeführt.

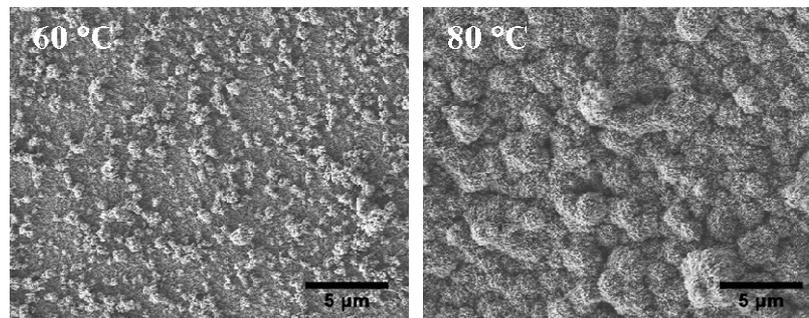


Abbildung 4-38: REM-Aufnahmen von TiO_2 -Filmen, abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung mit 0,5 M P25 bei Reaktionstemperaturen von 60 bzw. 80 °C

Vorbehandlung der P25-Suspension

Die bei 80 °C abgeschiedenen Filme bestehen aus einzelnen, unterschiedlich großen Aggregaten. Da diese wahrscheinlich bereits in der P25-Suspension vor der Abscheidung entstehen, sollte eine Aggregation schon hier verhindert bzw. entstandene Aggregate zerstört werden. Dazu wurden die P25-Suspensionen vor der elektrochemischen Abscheidung gerührt oder mit Ultraschall behandelt.

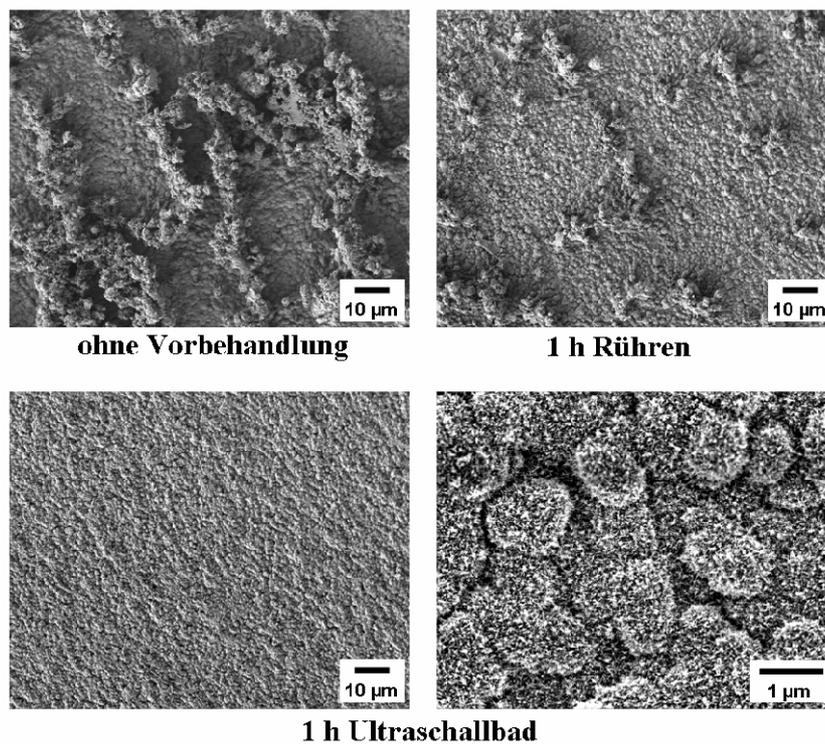


Abbildung 4-39: REM-Aufnahmen von TiO₂-Filmen, abgeschieden aus TiCl₃-Lösung mit 0,5 M P25 bei 80 °C nach unterschiedlicher Vorbehandlung der P25-Suspension

Abbildung 4-39 zeigt REM-Aufnahmen von TiO₂-Filmen, die nach unterschiedlicher Vorbehandlung der P25-Suspension abgeschieden wurden. Der Film, dessen P25-Suspension nicht vorbehandelt wurde, weist große, unregelmäßige Aggregate auf der Filmoberfläche auf. Der in Abbildung 4-38 gezeigte Film, der unter den gleichen Reaktionsbedingungen hergestellt wurde, wirkte weitaus homogener. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Aggregation ohne Vorbehandlung der P25-Suspension weder kontrollieren noch reproduzieren lässt. Nach einstündigem Rühren der Suspension vor der Abscheidung nimmt die

Anzahl und Größe der Agglomerate auf der Filmoberfläche ab, der Film bleibt jedoch inhomogen. Nur die einstündige Behandlung der Suspension im Ultraschallbad liefert einen gleichmäßigen Film. Bei geringer Vergrößerung sind in der REM-Aufnahme keine großen Agglomerate auf der Filmoberfläche erkennbar. In höherer Vergrößerung ist zu erkennen, dass der gesamte Film aus bis zu $1\ \mu\text{m}$ großen Agglomeraten besteht, die homogen über die gesamte Filmfläche verteilt sind.

Bei der Herstellung von TiO_2 -Pasten für die herkömmliche Herstellung von TiO_2 -Filmen für DSSC nach GRÄTZEL [1] wird ein geringer Anteil Triton X-100, ein nichtionisches Tensid, zugesetzt, um eine feine Dispersion der TiO_2 -Partikel zu erreichen. Wie in Abbildung 4-40 gezeigt ist, führt der Zusatz von Triton X-100 in unterschiedlichen Konzentrationen sowohl vor als auch nach der Zugabe der P25-Partikel jeweils zu größeren Aggregaten auf der Filmoberfläche und hat sich daher als unvorteilhaft für die elektrochemische Abscheidung herausgestellt. Die Zugabe von $875\ \mu\text{L}$ entspricht der Konzentration, die auch bei der oben genannten, herkömmlichen Herstellung für TiO_2 -Filmen für DSSC verwendet wird.

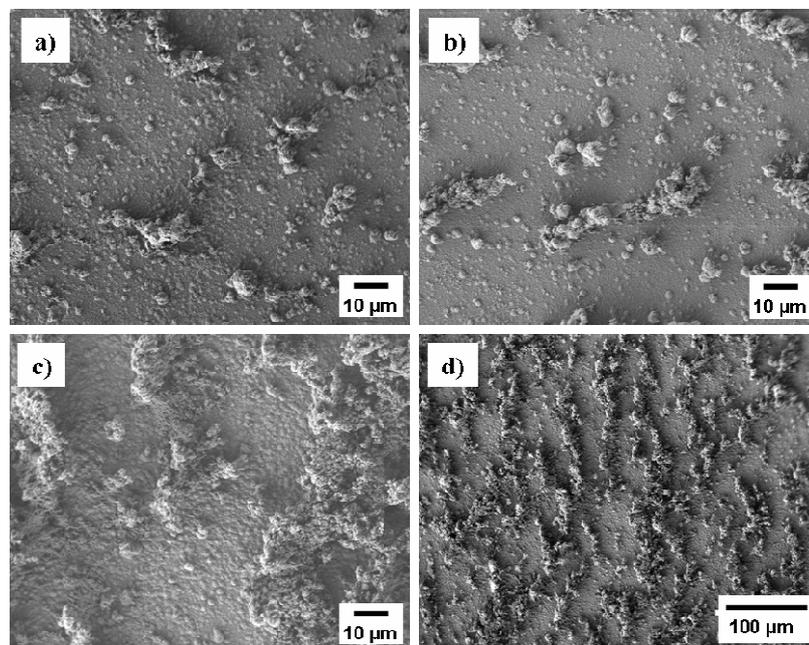


Abbildung 4-40: REM-Aufnahmen von TiO_2 -Filmen, abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung mit $0,5\ \text{M}$ P25 bei $80\ ^\circ\text{C}$ und Zugabe von $875\ \mu\text{L}$ (a) bzw. $1,75\ \text{mL}$ (b) Triton X-100 nach oder $875\ \mu\text{L}$ vor (c+d) der Zugabe von P25

Neben der Reaktionstemperatur und der Art der Vorbehandlung der P25-Suspension wurde der Einfluss der Rührgeschwindigkeit während der Abscheidung und der P25-Konzentration untersucht. Dieser ist komplexer und nicht einfach aus REM-Aufnahmen ersichtlich. Er wird in den nächsten Abschnitten näher, auch in Hinblick auf die Anwendung der resultierenden Filme in DSSC, untersucht.

Einfluss der Rührgeschwindigkeit

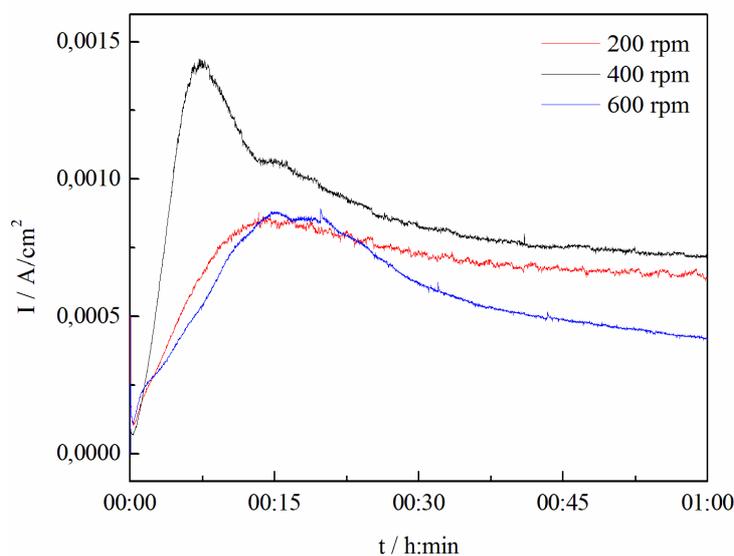


Abbildung 4-41: Strom-Zeit-Kurven für die elektrochemische Abscheidung von TiO_2 -Filmen aus TiCl_3 -Lösung mit 0,5 M P25 bei 80 °C nach einstündiger Vorbehandlung im Ultraschallbad für unterschiedliche Rührgeschwindigkeiten

Obwohl in REM-Aufnahmen keine Änderung der Morphologie mit Variation der Rührgeschwindigkeit während der elektrochemischen Abscheidung beobachtet werden kann, beeinflusst diese die Formation von P25-Aggregaten. Betrachtet man den Stromfluss während der einstündigen, elektrochemischen Abscheidung, so wird der Einfluss deutlich. Abbildung 4-41 zeigt den Verlauf der Stromdichte während der einstündigen, elektrochemischen Abscheidung für Rührgeschwindigkeiten zwischen 200 und 600 rpm. Die Stromdichte steigt dabei zunächst relativ schnell auf einen Maximalwert an, fällt dann erst ebenso steil, später wesentlich langsamer wieder ab und erreicht schließlich bei niedrigen Rührgeschwindigkeiten einen nahezu konstanten Wert. Zu Beginn der

elektrochemischen Abscheidung bilden sich überall auf dem Substrat Kristallkeime, die in alle drei Raumrichtungen wachsen. Diese haben eine große Oberfläche, woraus eine hohe Stromdichte resultiert. Ab einem gewissen Grad der Abscheidung beginnen die Kristallkeime zusammenzuwachsen, was ihre Oberfläche verkleinert und somit zum Absinken der Stromdichte führt. Aus Platzmangel kommt das Wachstum auf, relativ zum Substrat gesehen, horizontaler Ebene zum Erliegen und es findet nur noch ein eindimensionales Kristallwachstum senkrecht zum Substrat statt. Dabei stellt sich die Stromdichte auf einen nahezu konstanten Wert ein. Bei einer Rührgeschwindigkeit von 400 rpm läuft die Bildung der Kristallkeime viel schneller und bei höheren Strömen ab, als bei 200 oder 600 rpm. Die Teilchenbewegung ist hier optimal für die elektrochemische Abscheidung. Bei 200 rpm scheinen sich die Teilchen zu lange an der Substratoberfläche zu befinden, bei 600 rpm zu kurz. Bei dieser Interpretation der Strom-Zeit-Kurven wird davon ausgegangen, dass der elektrophoretische Anteil der Abscheidung den Stromfluss nicht zusätzlich beeinflusst.

Im Einklang mit der Stromdichte während der Abscheidung steht auch die Schichtdicke der Filme (Tabelle 4-8). Je höher die Stromdichte während der Abscheidung, desto schneller verläuft diese und umso höher ist die Schichtdicke. Der mit einer Rührgeschwindigkeit von 400 rpm abgeschiedene Film ist etwas dicker als die anderen beiden.

Tabelle 4-8: Schichtdicke (d), Beladung und Konzentration ($[N3]$) des Sensibilisatorfarbstoffs N3 in TiO_2 -Filmen, abgeschieden aus $TiCl_3$ -Lösung mit 0,5 M P25 bei 80 °C nach einstündiger Vorbehandlung im Ultraschallbad mit unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten

Rührgeschwindigkeit / rpm	$d / \mu\text{m}$	Farbstoffbeladung/ nmol/cm^2	$[N3] / \text{mol}/\text{L}$
200	1,1	4,9	0,041
400	1,3	5,8	0,046
600	1,1	3,8	0,035

Mit der Filmbildung werden auch die Filmeigenschaften durch die Rührgeschwindigkeit während der Abscheidung beeinflusst. Die Filme wurden

direkt in einer DSSC getestet, um zu eruieren, wie eine bestmögliche Effektivität erreicht werden kann. Die Farbstoffbeladung und Konzentration (Tabelle 4-8) ist im mit 400 rpm abgeschiedenen Film am höchsten und im bei 600 rpm abgeschiedenen Film am geringsten. Die Geschwindigkeit der Abscheidung beeinflusst also auch die Porosität der Filme.

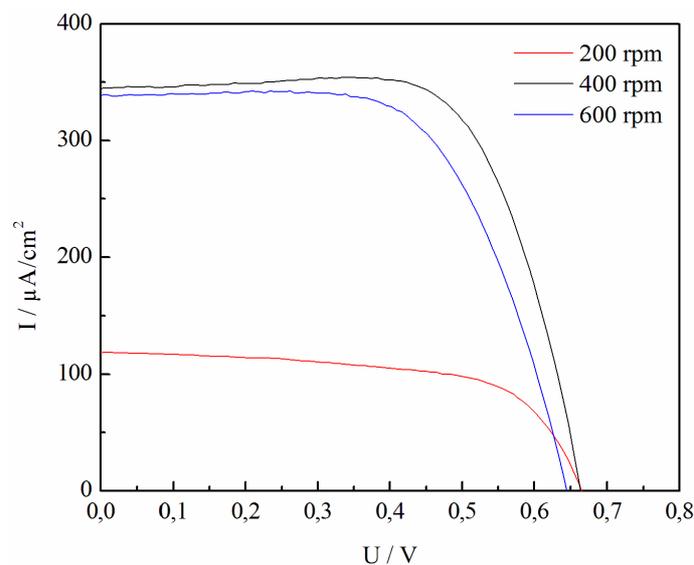


Abbildung 4-42: *U/I-Kennlinien für DSSC aus TiO₂-Filmen, abgeschieden aus TiCl₃-Lösung mit 0,5 M P25 bei 80 °C nach einstündiger Vorbehandlung im Ultraschallbad mit unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten*

Tabelle 4-9: *Leerlaufspannung (U_{OC}), Kurzschlussstrom (I_{SC}), Füllfaktor (FF) und Effektivität (η) von DSSC, hergestellt aus TiO₂-Filmen, abgeschieden aus TiCl₃-Lösung mit 0,5 M P25 bei 80 °C nach einstündiger Vorbehandlung im Ultraschallbad mit unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten*

Rührgeschwindigkeit /rpm	U _{OC} / mV	I _{SC} / μA/cm ²	FF	η / %
200	665	118	0,545	0,049
400	662	344	0,630	0,159
600	643	338	0,577	0,138

In einer DSSC steigt der Kurzschlussstrom bei der Änderung der Rührgeschwindigkeit von 200 auf 400 rpm stark an, während die Leerlaufspannung nahezu konstant bleibt. Auch der Füllfaktor erhöht sich etwas. Die weitere Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 600 rpm führt zu einer

leichten Erhöhung der Leerlaufspannung bei leicht sinkendem Kurzschlussstrom und Füllfaktor. Die höchste Effektivität lieferte aufgrund der hohen Farbstoffbeladung der mit 400 rpm abgeschiedene Film. Alle weiteren elektrochemischen Abscheidungen wurden daher bei dieser Rührgeschwindigkeit durchgeführt.

Variation der P25-Konzentration

Die P25-Konzentration wurde von 0,1 M bis 1,0 M variiert. Ihr Einfluss ist bereits in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4-43 erkennbar. Bis zu einer Konzentration von 0,5 M bilden sich große Agglomerate auf der Filmoberfläche. Erst ab einer Konzentration von 0,7 M liegt ein Film aus überwiegend homogen verteilten P25-Partikeln vor.

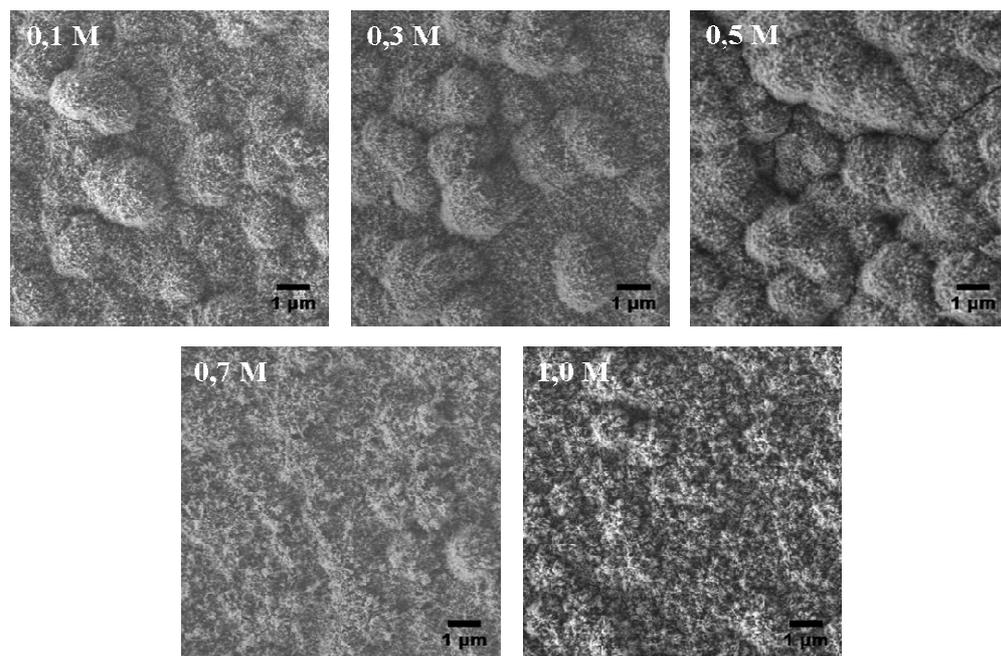


Abbildung 4-43: REM-Aufnahmen von TiO_2 -Filmen, abgeschieden aus $TiCl_3$ -Lösung bei 80 °C und 400 rpm nach einstündiger Vorbehandlung der P25-Suspensionen unterschiedlicher Konzentrationen im Ultraschallbad

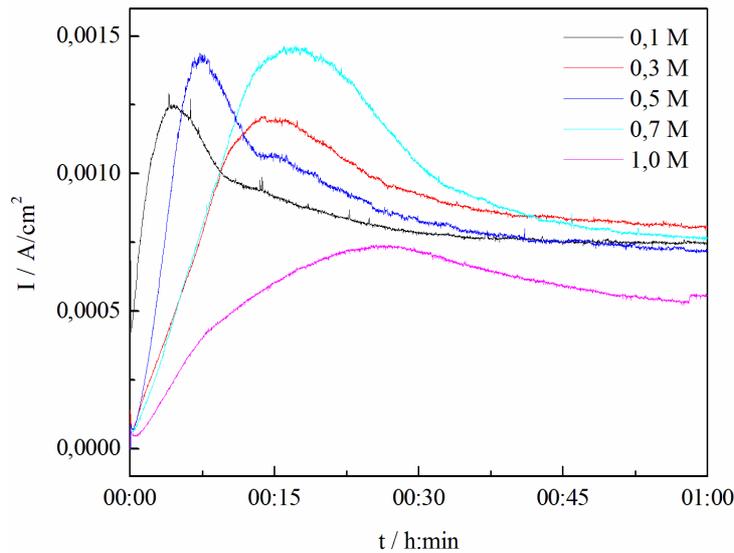


Abbildung 4-44: Strom-Zeit-Kurven für die elektrochemische Abscheidung von TiO_2 -Filmen aus TiCl_3 -Lösung bei 80 °C und 400 rpm nach einstündiger Vorbehandlung der P25-Suspensionen unterschiedlicher Konzentrationen im Ultraschallbad

Zur genaueren Untersuchung des Einflusses der P25-Konzentration werden die Strom-Zeit-Kurven in Abbildung 4-44 herangezogen. Die maximale Stromdichte steigt mit der P25-Konzentration zunächst an und fällt dann bei Verwendung von $1,0\text{ M}$ P25 wieder ab. Die Lage des Maximums der Stromdichte folgt dabei keinem erkennbaren Trend. Bei Konzentrationen von $0,1$ und $0,5\text{ M}$ ist das Maximum schnell, innerhalb von 5 bis 10 min, erreicht. Beide Filme weisen ähnliche Schichtdicken (Tabelle 4-10) auf, wobei der mit $0,5\text{ M}$ P25 abgeschiedene Film etwas dicker ist, da hier auch die maximale Stromdichte höher liegt. Die mit $0,3$ bzw. $0,7\text{ M}$ P25 abgeschiedenen Filme sind dicker, ihre maximale Stromdichte wird erst später erreicht, wodurch der Peak insgesamt breiter wird. Einen anderen Verlauf zeigt die beim Einsatz von $1,0\text{ M}$ P25 aufgenommene Strom-Zeit-Kurve. Die maximale Stromdichte ist weitaus geringer als bei allen anderen Konzentrationen und der Peak ist viel breiter. Die P25-Konzentration ist hier so hoch, dass der elektrophoretische Anteil der Abscheidung gegenüber dem elektrochemischen überwiegt. Dadurch werden die P25-Partikel nicht mehr ausreichend genug durch das elektrochemisch abgeschiedene TiO_2 zusammengehalten und lösen sich während der Abscheidung wieder vom Substrat. Dies führt zu einem sehr dünnen Film von $0,7\text{ }\mu\text{m}$

Schichtdicke. Die höchste maximale Stromdichte und auch die größte Schichtdicke wurden beim Einsatz von 0,7 M P25 erreicht. Hier ist das Verhältnis von elektrochemisch zu elektrophoretisch abgeschiedenem Anteil ideal. Es ist erkennbar, dass die Schichtdicke mit der Lage und der Höhe der maximalen Stromdichte korreliert, eine direkte Abhängigkeit von der eingesetzten P25-Konzentration ist jedoch nicht erkennbar.

Tabelle 4-10: Schichtdicke (d), Beladung und Konzentration ($[N3]$) des Sensibilisatorfarbstoffs N3 in TiO_2 -Filmen, abgeschieden aus $TiCl_3$ -Lösung bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und 400 rpm nach einstündiger Vorbehandlung der P25-Suspensionen unterschiedlicher Konzentrationen bzw. Menge im Ultraschallbad

P25-Konzentration / mol/L	P25-Menge / g/L	d / μm	Farbstoffbeladung / nmol/cm^2	$[N3]$ / mol/L
0,1	6,4	1,1	3,2	0,034
0,3	19,3	1,6	3,5	0,022
0,5	32,2	1,3	5,8	0,046
0,7	45,0	2,2	4,7	0,021
1,0	64,3	0,7	3,0	0,043

Die Farbstoffbeladung nimmt bis zu einer P25-Konzentration von 0,5 M zunächst zu und fällt anschließend wieder ab. Kalkuliert auf die Schichtdicke enthalten die mit 0,5 bzw. 1,0 M P25 abgeschiedenen Filme die höchste Farbstoffkonzentration. Die Farbstoffkonzentration verhält sich nicht konstant, was bedeutet, dass die Menge an eingesetztem P25 die Textur der Filme und damit deren Farbstoffadsorptionskapazität beeinflusst. Zusätzlich ist die Farbstoffkonzentration dieser TiO_2 -Filme allgemein sehr niedrig, beispielsweise im Vergleich zu den aus Titanalkoxid-Lösungen abgeschiedenen Filmen (Abschnitt 4.1). Dort liegen die Farbstoffkonzentrationen mindestens bei $0,1\text{ mol/L}$. Es entstehen also durch die Vorbehandlung im Ultraschallbad und die dadurch erreichte feine Verteilung der P25-Partikel in der Suspension sehr kompakte Filme. Die dadurch bedingte niedrige Farbstoffbeladung und Schichtdicke der TiO_2 -Filme führt erwartungsgemäß nur zu geringen Effektivitäten in einer DSSC.

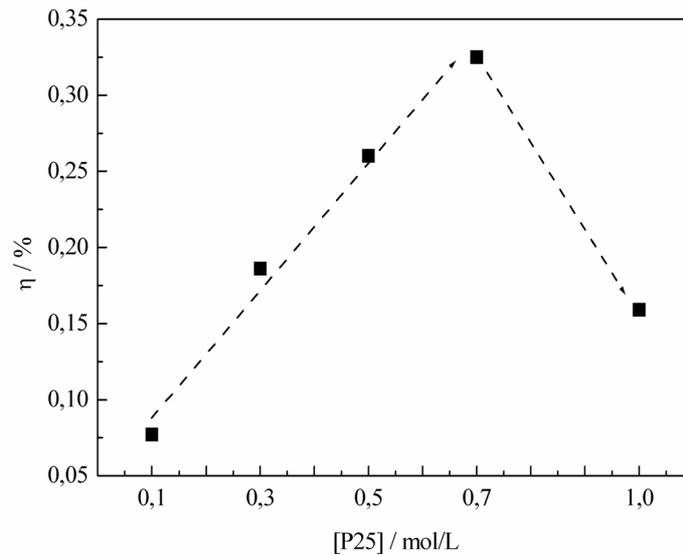


Abbildung 4-45: Effektivität von DSSC, gefertigt aus TiO_2 -Filmen, abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und 400 rpm nach einstündiger Vorbehandlung der P25-Suspensionen im Ultraschallbad in Relation zur P25-Konzentration in der Abscheidungslösung

Abbildung 4-45 zeigt die Effektivität in Relation zur eingesetzten P25-Konzentration, die dazugehörigen U/I -Kennlinien sind im Anhang in Abbildung 7-10 zu finden. Sie steigt zunächst mit der P25-Konzentration an, fällt dann beim Einsatz von $1,0\text{ M}$ wieder ab und folgt damit demselben Trend wie die maximale Stromdichte während der Abscheidung. Der Verlauf der Abscheidung hat also indirekt Einfluss auf die Effektivität des TiO_2 -Films in einer DSSC. Die zunächst mit der P25-Konzentration ansteigende Effektivität kann durch die ansteigende Farbstoffbeladung erklärt werden. Die Lage der maximalen Effektivität bei einer Konzentration von $0,7\text{ M}$ kann zum einen durch die höchste Schichtdicke, zum anderen durch die Homogenität der Probe erklärt werden. Je homogener die Probe, desto gleichmäßiger ist auch die Farbstoffbeladung und damit die Lichtabsorption sowie die Elektronenanregung und deren Transport. Gleichzeitig garantiert Homogenität das gleichmäßige Eindringen des Elektrolyten in die Poren des Films und einen konstanten Abstand zur Gegenelektrode. Wird dieser zu groß wird die Regeneration des Farbstoffs beeinträchtigt, ist er zu klein bzw. kommt es zum direkten Kontakt des TiO_2 -Films mit der Gegenelektrode kann es zu Kurzschlüssen kommen. Die geringere Effektivität beim Einsatz von $1,0\text{ M}$ P25 ist auf die geringe Schichtdicke und damit geringe Farbstoffbeladung zurückzuführen. Die Leerlaufspannung und der Füllfaktor sind bei der mit $0,1\text{ M}$

P25 abgeschiedenen Probe etwas geringer als bei den anderen Proben. Auch der Kurzschlussstrom und die Effektivität sind hier sehr niedrig. Bei dieser Probe überwiegt der elektrochemische Anteil der Abscheidung, was sich anscheinend negativ auf den Einsatz dieses Films in einer DSSC auswirkt.

Tabelle 4-11: Leerlaufspannung (U_{OC}), Kurzschlussstrom (I_{SC}), Füllfaktor (FF) und Effektivität (η) von DSSC, hergestellt aus TiO_2 -Filmen, abgeschieden aus $TiCl_3$ -Lösung bei 80 °C und 400 rpm nach einstündiger Vorbehandlung der P25-Suspensionen unterschiedlicher Konzentrationen im Ultraschallbad

P25-Konzentration / mol/L	U_{OC} / mV	I_{SC} / $\mu A/cm^2$	FF	η / %
0,1	634	171	0,496	0,077
0,3	652	416	0,600	0,186
0,5	662	344	0,630	0,159
0,7	649	709	0,604	0,325
1,0	655	590	0,621	0,260

Die optimale P25-Konzentration liegt also für den Einsatz in einer DSSC bei 0,7 M und wurde in allen folgenden Experimenten beibehalten. Hier ist das Verhältnis zwischen elektrochemischer und elektrophoretischer Abscheidung optimal. Bei höheren Konzentrationen überwiegt die Elektrophorese, bei sehr niedrigen Konzentrationen (0,1 M) die elektrochemische Abscheidung. Mit optimierten Reaktionsbedingungen konnte eine Effektivität von 0,325 % erreicht werden. Dieser Wert liegt trotz der geringeren Schichtdicke weit über dem, der mit uncalcinierten TiO_2 -Filmen, die aus $TiCl_3$ -Lösung ohne P25-Partikel abgeschieden wurden, erreicht wurde. Hier konnte nur eine Effektivität von 0,19 % erreicht werden [25]. Im folgenden Abschnitt wird untersucht, ob sich die Effektivität durch Erhöhung der Schichtdicke weiter steigern lässt.

Erhöhung der Schichtdicke

Die niedrige Schichtdicke und die dadurch bedingte geringe Farbstoffkonzentration sind als begrenzende Faktoren für die Effektivität der

DSSC zu sehen. Beide können durch Unterlassen der Vorbehandlung im Ultraschallbad, allerdings auf Kosten der Homogenität, erhöht werden. Nach einstündiger Abscheidung mit 0,7 M P25 bei einer Rührgeschwindigkeit von 400 rpm wurde eine Schichtdicke von 12 μm und eine Farbstoffkonzentration von 0,080 mol/L erreicht (Tabelle 4-12).

Tabelle 4-12: Schichtdicke (d), Beladung und Konzentration ($[N3]$) des Sensibilisatorfarbstoffs N3 von TiO_2 -Filmen, abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung (80 °C, 0,7 M P25, 400 rpm) ohne Vorbehandlung, unbehandelt bzw. calciniert bei 450 °C sowie Leerlaufspannung (U_{OC}), Kurzschlussstrom (I_{SC}), Füllfaktor (FF) und Effektivität (η) von DSSC gefertigt aus diesen Filmen¹⁷

Messgröße	unbehandelter Film	calciniertes Film
$d / \mu\text{m}$	12,0	12,0
Farbstoffbeladung / nmol/cm^2	79,6	86,0
$[N3] / \text{mol}/\text{L}$	0,080	0,086
$U_{\text{OC}} / \text{mV}$	604	640
$I_{\text{SC}} / \mu\text{A}/\text{cm}^2$	284	6477
FF	0,256	0,306
$\eta / \%$	0,044	1,380

Dennoch zeigte dieser Film in einer DSSC eine geringere Effektivität als ein Film, der nach Vorbehandlung im Ultraschallbad abgeschieden wurde. Auffällig ist dabei der sehr geringe Füllfaktor. Beides kann auf die Inhomogenität der Probe und die dadurch verursachte schlechte Vernetzung der TiO_2 -Partikel zurückgeführt werden. Letztere kann durch Calcination verbessert werden. Während die Effektivität dadurch aufgrund der Steigerung des Kurzschlussstromes steigt, ändert sich die Farbstoffbeladung kaum und auch der Füllfaktor bleibt niedrig. Calcinierte Filme mit Effektivitäten gleicher Größenordnung können jedoch auch ohne den Zusatz von P25-Partikeln abgeschieden werden [25] und sind gegenüber der klassischen DSSC aus gesinterten TiO_2 -Nanopartikeln nach GRÄTZEL [1] nicht konkurrenzfähig.

¹⁷ Die zugehörigen U/I -Kennlinien finden sich im Anhang in Abbildung 7-11.

Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Schichtdicke ist die Mehrschichtabscheidung. Wie bei der elektrochemischen Abscheidung von TiO_2 -Filmen aus Titanalkoxid-Lösung wurden hierbei separat drei Schichten übereinander aus jeweils frischer, im Ultraschallbad vorbehandelter Suspension abgeschieden. Da die Filme bereits nach der Abscheidung kristallin sind und daher kein Calcinationsschritt erforderlich ist, wurde jede Schicht mit Farbstoff beladen, bevor die nächste abgeschieden wurde. Hierdurch sollte Schwierigkeiten bei der Beladung der unteren Schichten mit den großen Farbstoffmolekülen vorgebeugt werden.

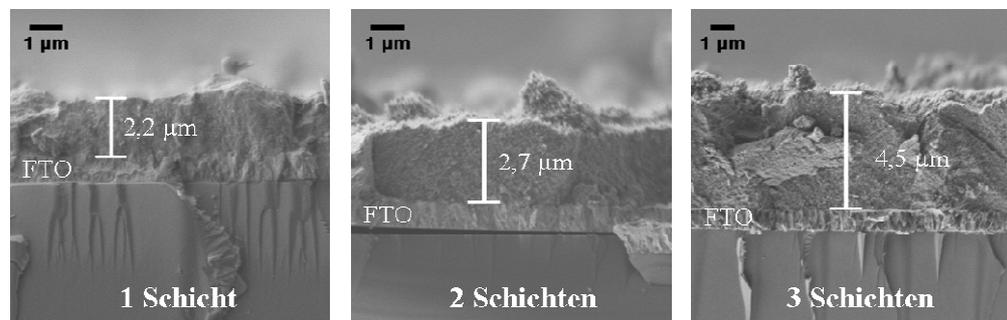


Abbildung 4-46: REM-Aufnahmen in Seitenansicht von farbstoffbeladenen TiO_2 -Filmen, abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung (80 °C, 0,7 M P25, 400 rpm, 1 h Vorbehandlung im Ultraschallbad) auf FTO-Substrat mit unterschiedlicher Anzahl der Schichten

In den REM-Aufnahmen in Seitenansicht in Abbildung 4-46 ist eine Zunahme der Schichtdicke mit der Anzahl der Schichten aber keine Grenzen zwischen ihnen erkennbar. Wie Abbildung 4-47 zeigt, steigt mit der Schichtdicke nicht nur die Farbstoffbeladung, sondern auch die Farbstoffkonzentration. Die Zunahme dieser drei Parameter ist jeweils von der zweiten zur dritten Schicht größer als von der ersten zur zweiten. Verantwortlich für die steigende Farbstoffbeladung ist die steigende Schichtdicke. Ursache für den Anstieg der Farbstoffkonzentration und die höhere Dicke der dritten Schicht könnte eine Veränderung der Textur der jeweils unteren Schicht durch das erneute Einbringen in die sehr saure, 80 °C heiße Abscheidungslösung oder die zusätzliche Aufnahme von Farbstoff in den unteren Schichten durch das wiederholte Einlegen in die N3-Lösung sein.

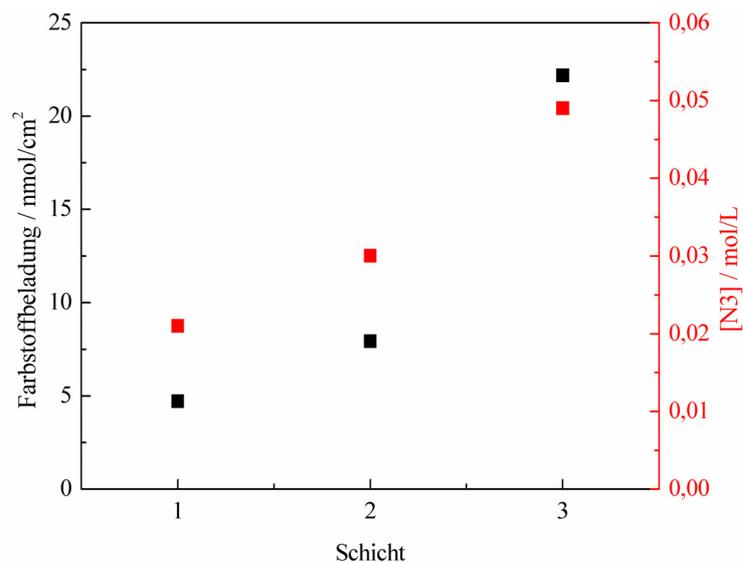


Abbildung 4-47: Beladung und *Konzentration* des Sensibilisatorfarbstoffs N3 in TiO_2 -Filmen, abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung ($80\text{ }^\circ\text{C}$, $0,7\text{ M P25}$, 400 rpm , 1 h Vorbehandlung im Ultraschallbad), in Abhängigkeit der Anzahl der abgeschiedenen TiO_2 -Schichten

Trotz steigender Schichtdicke und Farbstoffbeladung sinkt die Effektivität mit steigender Schichtanzahl (Tabelle 4-13, Abbildung 4-48). Nicht nur der Kurzschlussstrom sinkt, sondern auch die Leerlaufspannung und der Füllfaktor. Die Ursache dafür ist im Elektronentransport zu sehen.

Tabelle 4-13: Leerlaufspannung (U_{OC}), Kurzschlussstrom (I_{SC}), Füllfaktor (FF) und Effektivität (η) von DSSC, hergestellt aus TiO_2 -Filmen mit unterschiedlicher Schichtanzahl, abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung ($80\text{ }^\circ\text{C}$, $0,7\text{ M P25}$, 400 rpm , 1 h Vorbehandlung im Ultraschallbad)

Schicht	U_{OC} / mV	I_{SC} / $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	FF	η / %
1	649	709	0,604	0,325
2	584	522	0,574	0,175
3	528	289	0,535	0,082

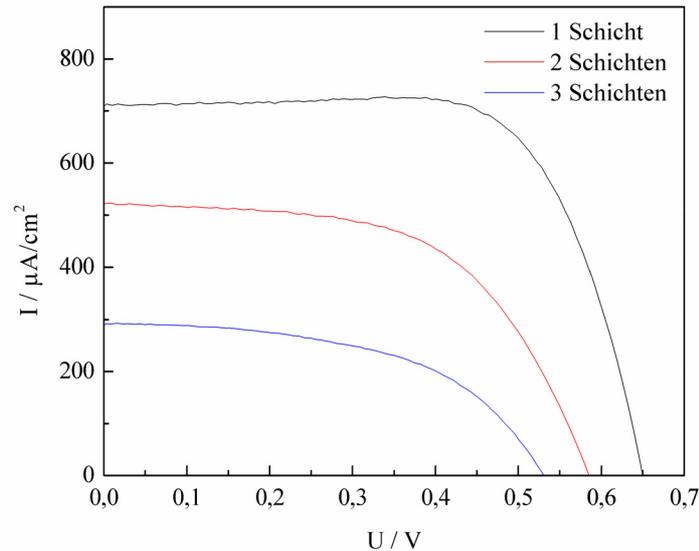


Abbildung 4-48: *U/I-Kennlinien von DSSC aus TiO_2 -Filmen mit unterschiedlicher Schichtanzahl, abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung ($80\text{ }^\circ\text{C}$, $0,7\text{ M}$ P25, 400 rpm , 1 h Vorbehandlung im Ultraschallbad)*

Der Elektronentransport wurde durch IMPS- und IMVS-Messungen charakterisiert. Die aufgenommenen NYQUIST-Diagramme sind in Abbildung 4-49 und Abbildung 4-50 gezeigt. Tabelle 4-14 zeigt die daraus berechneten Diffusionszeiten und Lebensdauern der Elektronen. Zu erwarten wäre bei einer Zunahme der Schichtdicke ein Anstieg der Diffusionszeit, da die Elektronen im Durchschnitt eine längere Strecke bis zum Rückkontakt zurücklegen müssen. Die Lebensdauer der Elektronen sollte dabei gleich bleiben, da die Rekombinationswahrscheinlichkeit nicht von der Schichtdicke abhängt.

Tabelle 4-14: *Aus IMPS- bzw. IMVS-Messungen berechnete Diffusionszeiten (τ_D) und Lebensdauern (τ_n) der Elektronen in DSSC, gefertigt aus TiO_2 -Filmen mit unterschiedlicher Schichtanzahl, abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung ($80\text{ }^\circ\text{C}$, $0,7\text{ M}$ P25, 400 rpm , 1 h Vorbehandlung im Ultraschallbad)*

Schicht	τ_D / s	τ_n / s
1	0,071	0,20
2	0,069	3,18
3	0,035	2,45

Wie in Tabelle 4-14 gezeigt ist, bleibt die Diffusionszeit für alle drei Schichten in derselben Größenordnung, während die Lebensdauer von der ersten zur zweiten Schicht stark ansteigt und dann in der dritten Schicht in dieser Größenordnung bleibt. Sie ist für beide mehrschichtigen Filme ungewöhnlich hoch. Vermutlich sind zwischen den einzelnen Schichten Sperrschichten vorhanden, die das Eindringen des Elektrolyten behindern. In der untersten Schicht, die direkt auf dem Rückkontakt liegt, durch den während der Messung belichtet wird, befindet sich daher sehr wenig Elektrolyt. Ohne Elektrolyt kann keine Rekombination der angeregten Elektronen stattfinden, sodass die Lebensdauer der Elektronen sehr hoch wird. Die leicht abnehmende Diffusionszeit und damit zunehmende Geschwindigkeit der Elektronen mit steigender Schichtdicke kann einerseits mit der zunehmenden Farbstoffkonzentration erklärt werden. Befinden sich viele Farbstoffmoleküle im Film und besonders in großer Nähe zum Rückkontakt, so sinkt die durchschnittliche Diffusionszeit, da die dort angeregten Elektronen einen kürzeren Weg zurücklegen müssen. Andererseits fällt bei Betrachtung der NYQUIST-Diagramme für die IMPS-Messungen in Abbildung 4-49 auf, dass der Halbkreis für den einschichtigen Film einen viel größeren Durchmesser hat als die Halbkreise für die anderen beiden Filme. Das heißt die Amplitude des Photostroms ist hier viel größer, es erreichen also viel mehr Elektronen den Rückkontakt, sodass ein höherer Photostrom fließt. Der viel geringere Photostrom der mehrschichtigen Filme, der aus der unzureichenden Diffusion des Elektrolyten in die unterste Schicht resultiert, lässt vermuten, dass die Elektronenanregung auch in diesen Filmen überwiegend in der unteren Schicht stattfindet. Die Höhe der Photoströme aus IMPS-Messungen stimmt mit den Effektivitätsmessungen überein, die die höchste Effektivität für den einschichtigen Film ergaben.

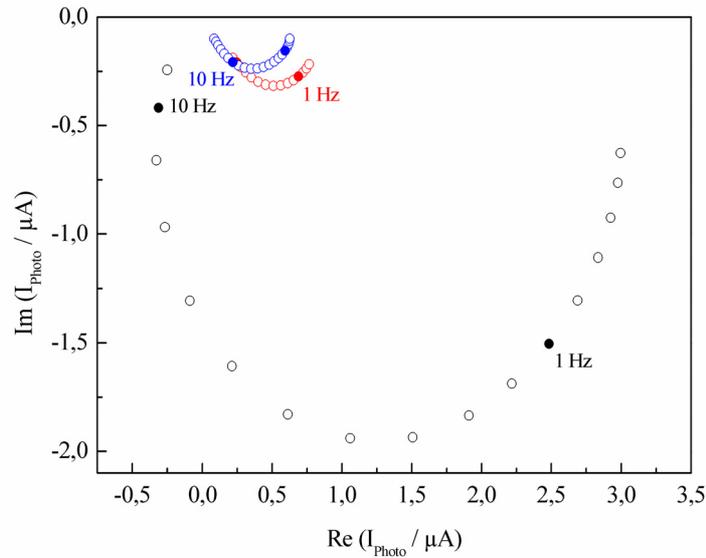


Abbildung 4-49: NYQUIST-Diagramme aus IMPS-Messungen an DSSC, gefertigt aus TiO_2 -Filmen, elektrochemisch abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung (0,7 M P25, 400 rpm, 80 °C) bestehend aus 1 (●), 2 (●) bzw. 3 Schichten (●)

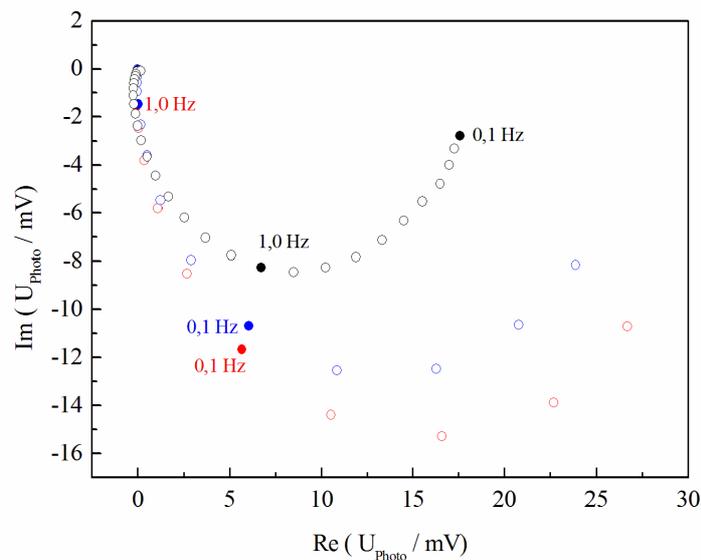


Abbildung 4-50: NYQUIST-Diagramme aus IMVS-Messungen an DSSC, gefertigt aus TiO_2 -Filmen, elektrochemisch abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung (0,7 M P25, 400 rpm, 80 °C) bestehend aus 1 (●), 2 (●) bzw. 3 Schichten (●)

Bei den in Abbildung 4-50 gezeigten NYQUIST-Diagrammen aus IMVS-Messungen nimmt die Amplitude und damit die Photospannung mit steigender Schichtanzahl zu. Aufgrund der höheren Lebensdauer der Elektronen in den mehrschichtigen Filmen kommt es zu weniger Rekombinationen und damit zu

einer höheren Elektronenkonzentration als im einschichtigen Film. Letztere führt dann zu einer höheren Photospannung.

Ein Grund für die insgesamt niedrige Effektivität der Filme ist das Verhältnis der Größenordnungen von Diffusionszeit und Lebensdauer. Idealerweise sollte die Lebensdauer mindestens zehnmal so hoch sein wie die Diffusionszeit damit mindestens 90 % der photogenerierten Elektronen den Rückkontakt erreichen [148]. Im einschichtigen Film ist die Lebensdauer jedoch weniger als dreimal so lang wie die Diffusionszeit. Das heißt, ein großer Teil der Elektronen rekombiniert bevor sie den Rückkontakt erreichen.

Durch Mehrschichtabscheidung können zwar die Schichtdicke und die Farbstoffbeladung erhöht werden, es entstehen jedoch Sperrschichten zwischen den einzelnen Schichten, die die Diffusion des Elektrolyten bis in die untersten Schichten verhindern und damit zu keiner Verbesserung der Effektivität in einer DSSC führen.

4.2.2 Wasserdampfbehandlung von TiO₂/SDS-Hybridfilmen

Schon diverse Autoren [53,54,55,56] zeigten, dass amorphes TiO₂ in seine kristalline Phase überführt werden kann, wenn es im Autoklaven hydrothermal behandelt wird. Dementsprechend sollte sich auch die Kristallinität bereits kristalliner Proben mit dieser Methode verbessern lassen. Aus TiCl₃-Lösung unter Zusatz von SDS lassen sich, wie in Vorarbeiten zu dieser Arbeit [24,25] und in Abschnitt 2.2.2 näher beschrieben, poröse, kristalline TiO₂-Filme elektrochemisch abscheiden. Die Kristallinität dieser Filme ist jedoch eher gering, lässt sich aber durch Calcination bei 450 °C erhöhen. Diese hohe Temperatur zersetzt gleichzeitig das in den Film eingebaute SDS und verändert dadurch seine Textureigenschaften so, dass die Farbstoffadsorptionskapazität erhöht wird. Sie schließt aber gleichzeitig die Verwendung von Polymersubstraten auf der Basis von PET für die Anwendung in flexiblen Solarzellen aus. PET wird meistens bei der Herstellung von kommerziell erhältlichen flexiblen und transparenten leitfähigen Substraten verwendet und kann maximal einer Temperatur von 150 °C ausgesetzt werden. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Nachbehandlung der Filme mit Wasserdampf im Autoklaven bei 150 °C zur Steigerung der Kristallinität getestet.

Charakterisierung der TiO₂-Filme

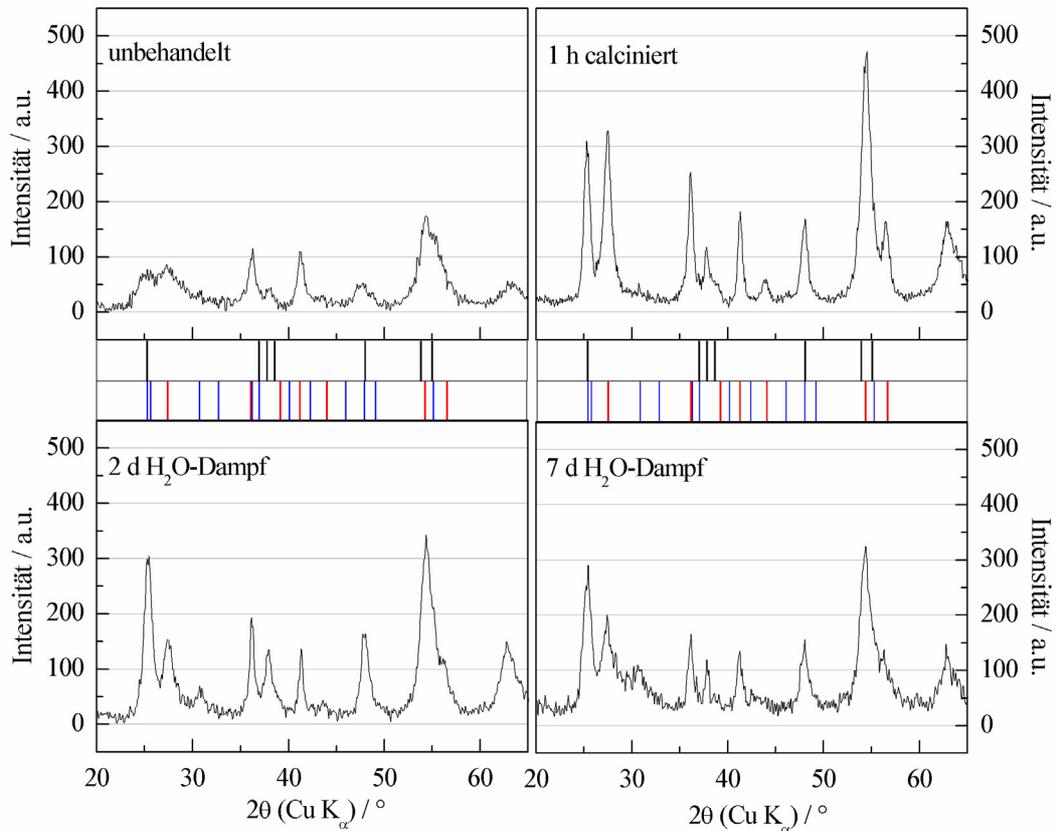


Abbildung 4-51: XRD von Pulvern hergestellt aus TiO₂-Filmen, elektrochemisch abgeschieden aus TiCl₃-Lösung mit SDS, unbehandelt, behandelt mit Wasserdampf bei 150 °C oder calciniert bei 450 °C sowie Referenzdaten für Anatas, Rutil und Brookit

Abbildung 4-51 zeigt Röntgendiffraktogramme für einen unbehandelten, einen calcinierten und zwei mit Wasserdampf behandelte TiO₂-Filme. Die Dauer der Wasserdampfbehandlung wurde zwischen zwei und sieben Tagen variiert. Alle Proben enthalten alle drei TiO₂-Phasen, Anatas, Rutil und Brookit. Aus RIETVELD-Verfeinerungen wurden die prozentualen Anteile jeder Phase und ihre durchschnittlichen Kristallitgrößen für jede Probe bestimmt (Tabelle 4-15). Für die unbehandelte Probe ergab sich eine Abstufung der Häufigkeit von Anatas über Rutil zu Brookit.¹⁸ Aussagen über das Verhältnis von kristallinem zu amorphem

¹⁸ Tabelle 4-15 enthält nur ungefähre Werte für die prozentualen Anteile der einzelnen Phasen. Exaktere Angaben können aufgrund der geringen Kristallinität der Probe nicht getroffen werden.

Material lassen sich nicht treffen. Die Anatas- und Brookitpartikel sind mit Durchmessern von 7 bzw. 8 nm deutlich kleiner sind als die ca. 20 nm großen Rutilpartikel. Durch Calcination vergrößert sich der Anteil an Rutil auf 73 % und die Brookitphase verschwindet nahezu vollständig. Durch die siebentägige Wasserdampfbehandlung steigt der Anteil an Anatas auf 51 %, gefolgt von 39 % Rutil und 10 % Brookit. Die unterschiedliche Dauer der Wasserdampfbehandlung hat anscheinend keinen großen Einfluss auf die Kristallinität, da sich die Intensitäten der Reflexe in den XRD der unterschiedlich lange behandelten Proben kaum unterscheiden.

Tabelle 4-15: Über RIETVELD-Verfeinerung aus XRD bestimmte prozentuale Verteilung der TiO_2 -Phasen Anatas, Rutil und Brookit und deren durchschnittlicher Partikeldurchmesser in TiO_2 -Pulvern, hergestellt aus TiO_2 -Filmen, elektrochemisch abgeschieden aus $TiCl_3$ -Lösung mit SDS, unbehandelt, behandelt mit Wasserdampf bei 150 °C und calciniert bei 450 °C

Probe	Anatas		Rutil		Brookit	
unbehandelt	~46 %	(~8 nm)	~32 %	(~20 nm)	~22 %	(~7 nm)
7 d H_2O -Dampf	51 %	(17 nm)	39 %	(20 nm)	10 %	(31 nm)
1 h calciniert	25 %	(19 nm)	73 %	(20 nm)	1 %	(~12 nm)

Die Rutilpartikel haben bereits in der unbehandelten Probe den größten Durchmesser, der sich durch keine der beiden Nachbehandlungsmethoden ändert. Die Anataspartikel wachsen sowohl durch Calcination als auch durch Wasserdampfbehandlung auf mehr als das Doppelte ihrer ursprünglichen Größe an. Auch der Durchmesser der Brookitpartikel vergrößert sich, wobei die Partikelgröße in der calcinierten Probe aufgrund des sehr geringen Brookitanteils nur abgeschätzt werden kann. Die unbehandelte Probe besteht aus kristallinem und amorphem Material. Durch das Anwachsen der Kristallite durch Calcination oder Wasserdampfbehandlung wird sich vermutlich auch die Kristallinität der Filme erhöhen. Da die Kristallite im unbehandelten Film aufgrund der Anwesenheit von amorphem Material nicht unmittelbar benachbart sind, ist es unwahrscheinlich, dass die Vergrößerung der Kristallite nur durch zusammenwachsen kleiner Kristalle zustande kommt. Calcination und Wasserdampfbehandlung bewirken also beide eine Erhöhung der Kristallitgröße

und damit wahrscheinlich auch der Kristallinität, wobei bei der Calcination bevorzugt Rutil entsteht. Wie in Abschnitt 2.2.2 bereits näher erläutert, erfolgt die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil normalerweise erst bei 700 °C, hier findet sie jedoch aufgrund der geringen Partikelgröße schon bei 450 °C statt [32,33,34]. Bei den viel niedrigeren Temperaturen, die bei der Wasserdampfbehandlung verwendet wurden, kann diese Phasenumwandlung nicht erfolgen. Unter hydrothermalen Bedingungen verringert sich der Brookitanteil zu Gunsten der beiden anderen Phasen. Der durch Wasserdampfbehandlung entstehende höhere Anatasanteil ist günstig, da Anatas aufgrund seiner etwas größeren Bandlücke und Oberfläche zum Einsatz in DSSC gegenüber Rutil bevorzugt wird [150].

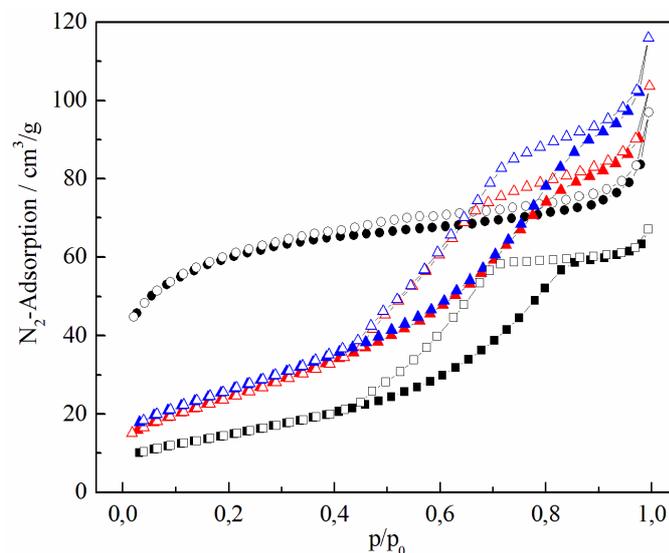


Abbildung 4-52: *N₂-Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Pulvern, hergestellt aus TiO₂-Filmen, elektrochemisch abgeschieden aus TiCl₃-Lösung mit SDS, unbehandelt (●), behandelt mit Wasserdampf bei 150 °C für 2 (▲) oder 7 Tage (▲) oder calciniert bei 450 °C (■)*

Neben der Kristallinität wird auch die Textur der TiO₂-Filme stark durch die Nachbehandlung verändert. Da die Filme eine Schichtdicke von ca. 100 µm aufweisen, liefern sie genug Material, um als Pulver mittels N₂-Adsorption vermessen zu werden. Abbildung 4-52 zeigt die Adsorptionsisothermen für eine unbehandelte, eine calcinierte und mit Wasserdampf behandelte Proben. Die Isotherme des unbehandelten Films zeigt keine Hysterese und kann aufgrund ihres Verlaufs als Typ II-Isotherme klassifiziert werden. Der hohe Anfangswert der

Adsorption bei einem relativen Druck von 0 weist auf einen großen Anteil an Mikroporen mit einem Durchmesser unter 1 nm hin. Die Porengrößenverteilung in Abbildung 4-53 zeigt, dass die Probe nur Poren enthält, die kleiner als 4 nm sind. Die durchschnittliche Porengröße liegt bei 2,4 nm. Poren, die größer als 4 nm sind, werden im TiO₂-Film durch den Einbau von SDS generiert. Letzteres befindet sich in der unbehandelten Probe noch im Film und blockiert so diese Poren. Sowohl Calcination als auch die hydrothermale Behandlung bewirkt eine Befreiung dieser Poren. Die Isothermen der nachbehandelten Proben entsprechen aufgrund ihres Verlaufs und der Hysterese Typ IV-Isothermen. Der flache Abfall der Desorptionsisotherme lässt eine Blockierung der Poren ausschließen. Durch Calcination wird das SDS in den Poren zersetzt, was einen größeren durchschnittlichen Porendurchmesser von 6,9 nm und eine breite Porengrößenverteilung zur Folge hat.

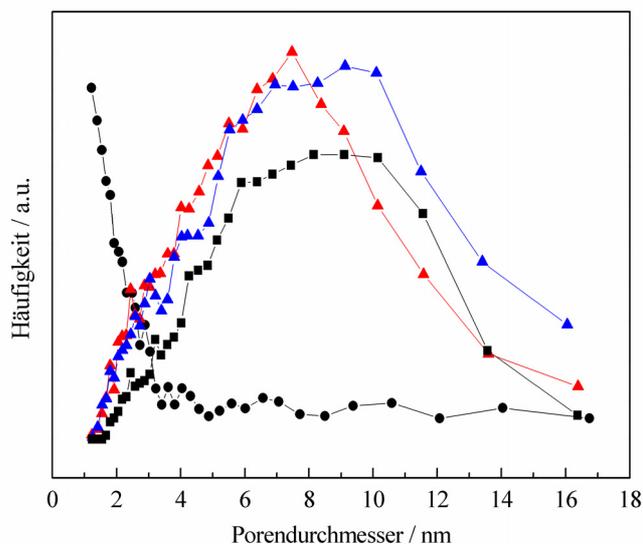


Abbildung 4-53: Porengrößenverteilung in TiO₂-Pulvern hergestellt aus TiO₂-Filmen, elektrochemisch abgeschieden aus TiCl₃-Lösung mit SDS, unbehandelt (●), behandelt mit Wasserdampf bei 150 °C für 2 (▲) oder 7 Tage (▲) oder calciniert bei 450 °C (■)

Durch die Behandlung mit Wasserdampf verändert sich die Textur der Probe in ähnlicher Weise. Der durchschnittliche Porendurchmesser vergrößert sich auf 5,8 nm nach zweitägiger Wasserdampfbehandlung, wächst weiter auf 6,3 nm nach sieben Tagen an und erreicht damit nahezu denselben Wert wie nach der Calcination. Auch die mit Wasserdampf behandelten Proben weisen eine sehr

breite Porengrößenverteilung auf. Mit einer Vergrößerung der Poren geht eine Abnahme der spezifischen Oberfläche einher. Der große Anteil an kleinen Poren in der unbehandelten Probe bewirkt eine größere Oberfläche als die größeren Poren in den behandelten Proben. Die Oberfläche steigt jedoch mit zunehmender Dauer der Wasserdampfbehandlung wieder leicht an. Auch das Porenvolumen wird durch die Wasserdampfbehandlung und seine Dauer vergrößert. Durch Calcination sinkt nicht nur die Oberfläche besonders drastisch, sondern auch das Porenvolumen nimmt ab. Die hohe Temperatur scheint die feine Porenstruktur des TiO₂-Films teilweise zu zerstören. Die Wasserdampfbehandlung kann daher als weitaus milder angesehen werden.

Tabelle 4-16: Aus N₂-Adsorptionsmessungen bestimmte spezifische BET-Oberfläche (S_{Spez}), spezifisches Porenvolumen (V_{Spez}) und mittlerer Porendurchmesser (d_{Pore}) von TiO₂-Pulvern, hergestellt aus TiO₂-Filmen, elektrochemisch abgeschieden aus TiCl₃-Lösung mit SDS, unbehandelt, behandelt mit Wasserdampf bei 150 °C und calciniert bei 450 °C

Probe	$S_{\text{Spez}} / \text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{Spez}} / \text{cm}^3/\text{g}$	$d_{\text{Pore}} / \text{nm}$
unbehandelt	203,7	0,123	2,4
2 d H ₂ O-Dampf	91,3	0,134	5,8
7 d H ₂ O-Dampf	95,6	0,151	6,3
1 h calciniert	54,8	0,095	6,9

Ob das eingebaute SDS durch die Behandlung mit Wasserdampf tatsächlich aus dem Film entfernt wird, ist schwer zu beweisen. Der Anteil an SDS im Verhältnis zum TiO₂ ist so gering, dass es in der verwendeten Konzentration von 1 mM weder durch EDXS noch durch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Erst ab einer Konzentration von 5 mM SDS in der Abscheidungslösung kann das Tensid im TiO₂-Film über das Schwefelatom nachgewiesen werden. Abbildung 4-54 zeigt das EDX-Spektrum eines unbehandelten TiO₂/SDS-Hybridfilms, der 0,8 wt% Schwefel enthält. Nach siebentägiger Behandlung mit Wasserdampf im Autoklaven bei 150 °C verringert sich der Schwefelanteil auf 0,3 wt%. Das SDS wird hier also nur zum Teil aus dem Film entfernt. In den bisher und auch später diskutierten Filmen ist der SDS-Anteil fünfmal kleiner. Daraus und aus den erheblichen Texturveränderungen wird geschlossen, dass das

SDS bei einer eingesetzten Konzentration von 1 mM in der Abscheidungslösung nahezu vollständig aus dem Film entfernt wird.

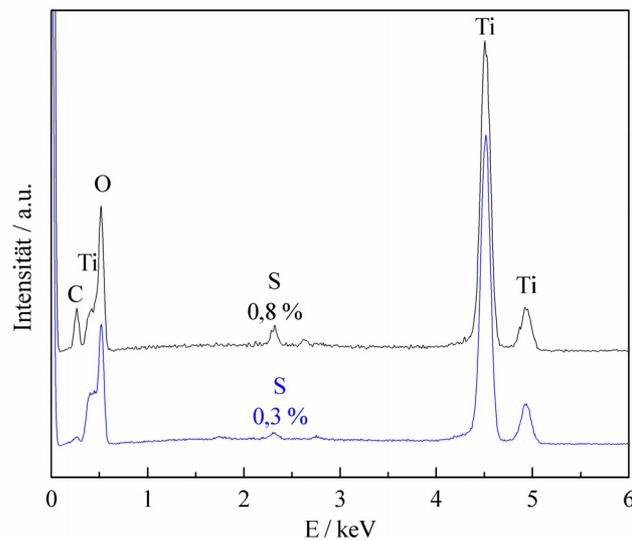


Abbildung 4-54: EDXS eines TiO_2 -Films, abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung mit 5 mM SDS, unbehandelt (schwarz) und nach siebentägiger Behandlung mit Wasserdampf bei 150 °C (blau)

Der letzte Abschnitt hat gezeigt, dass sich sowohl die Kristallinität und Partikelgröße als auch die Textureigenschaften elektrochemisch abgeschiedener TiO_2 -Filme durch unterschiedliche Nachbehandlungen der Filme beeinflussen lassen. Die Wasserdampfbehandlung stellt dabei eine schonende Alternative zur Calcination dar, da sie bei wesentlich niedrigeren Temperaturen durchgeführt wird. Gleichzeitig wird wie bei der Calcination das eingesetzte Additiv, hier SDS, simultan aus dem Film entfernt. Ziel dieser Nachbehandlungen und der dadurch erreichten Verbesserung der Filmeigenschaften ist eine höhere Effektivität beim Einsatz als DSSC.

Anwendung in DSSC

Sowohl Kristallinität als auch Porenstruktur nehmen Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften der TiO_2 -Filme. Wie Abbildung 4-55 zeigt, enthält der unbehandelte Film nur eine geringe Menge des Sensibilisatorfarbstoffs N3. Durch Wasserdampfbehandlung oder Calcination steigt sie jedoch stark an. Wie durch

N_2 -Adsorptionsmessungen gezeigt wurde enthält ein unbehandelter Film nur sehr kleine freie Poren. Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 bei der Diskussion der TiO_2 -Filme, die aus Titanalkoxid-Lösung abgeschieden wurden, erläutert wurde, können N3-Farbstoffmoleküle aufgrund ihrer Größe nur schlecht oder gar nicht in kleine Poren eindringen. Die durch die Nachbehandlungen verursachte Aufweitung bzw. Befreiung der Poren führt daher zu einer viel größeren Farbstoffadsorption. Letztere wird zusätzlich durch die höhere Kristallitgröße der nachbehandelten Filme verstärkt, da N3-Moleküle stärker an kristallines TiO_2 adsorbieren als an amorphes [165].

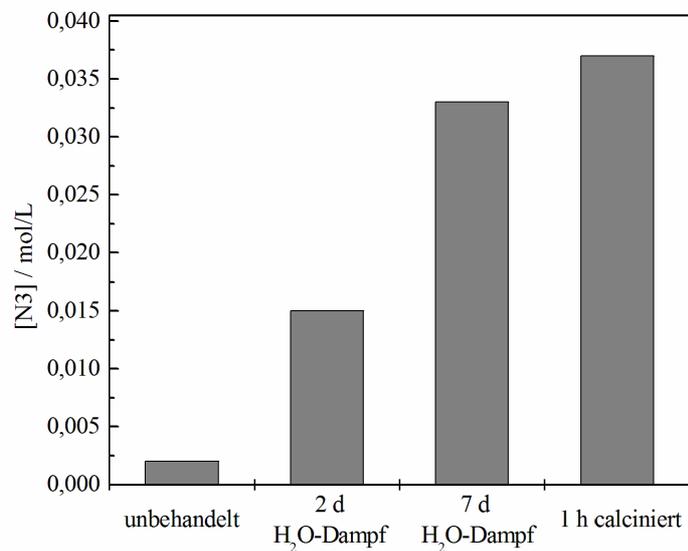


Abbildung 4-55: *Konzentration des Sensibilisatorfarbstoffs N3 in TiO_2 -Filmen, elektrochemisch abgeschieden aus $TiCl_3$ -Lösung mit SDS, unbehandelt, behandelt mit Wasserdampf bei 150 °C und calciniert bei 450 °C*

Wie die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die durchschnittliche Porengröße steigt auch die Farbstoffbeladung mit der Dauer der Wasserdampfbehandlung. Nach siebentägiger Wasserdampfbehandlung ist die N3-Konzentration mehr als doppelt so hoch wie nach zweitägiger Exposition. Diese starke Zunahme kann nicht allein auf die Texturänderungen zurückgeführt werden. IMAI et al. [53] sehen eine Umordnung des Ti-O-Netzwerkes als Ursache für die Zunahme der Kristallinität an und beobachteten gleichzeitig eine Abnahme der Oberflächen-OH-Gruppen durch die hydrothermale Behandlung. Oberflächen-OH-Gruppen blockieren potentielle Adsorptionsstellen, da die Farbstoffadsorption über koordinative Bindung der Carboxylatgruppen des Farbstoffs an die Ti(IV)-

Atome der TiO_2 -Oberfläche erfolgt. Die Entfernung der OH-Gruppen sorgt daher für eine höhere Farbstoffbeladung. Die Anzahl der Oberflächen-OH-Gruppen verringert sich mit der Dauer der Wasserdampfbehandlung, was die starke Erhöhung der Farbstoffkonzentration im Film mit steigender Expositionsdauer erklärt. Im calcinierten Film ist die N3-Konzentration noch etwas höher als nach siebentägiger Wasserdampfbehandlung. Dies ist auf die höhere durchschnittliche Porengröße, die höhere Kristallinität und die vermutlich noch effektivere Entfernung der Oberflächen-OH-Gruppen durch die thermische Behandlung zurückzuführen.

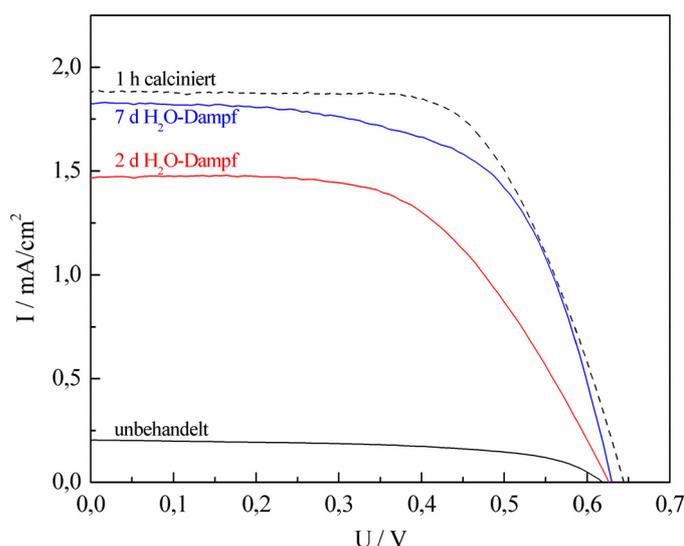


Abbildung 4-56: *U/I-Kurven für DSSC, gefertigt aus TiO_2 -Filmen, elektrochemisch abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung mit SDS, unbehandelt, behandelt mit Wasserdampf bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ und calciniert bei $450\text{ }^\circ\text{C}$*

Tabelle 4-17: *Leerlaufspannung (U_{OC}), Kurzschlussstrom (I_{SC}), Füllfaktor (FF) und Effektivität (η) von DSSC, hergestellt aus TiO_2 -Filmen, elektrochemisch abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung mit SDS, unbehandelt, behandelt mit Wasserdampf bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ und calciniert bei $450\text{ }^\circ\text{C}$*

Probe	$U_{\text{OC}} / \text{mV}$	$I_{\text{SC}} / \text{mA/cm}^2$	FF	$\eta / \%$
unbehandelt	618	0,203	0,618	0,07
2 d H_2O -Dampf	628	1,466	0,566	0,52
7 d H_2O -Dampf	629	1,824	0,629	0,72
1 h calciniert	642	1,882	0,645	0,78

Die Farbstoffkonzentration im TiO_2 -Film nimmt direkten Einfluss auf die Effektivität in einer DSSC. Wie Abbildung 4-56 und Tabelle 4-17 zeigen, steigt sie ebenfalls durch die hydrothermale Behandlung und ihre Dauer bzw. durch Calcination an. Der Einfluss der Dauer der Wasserdampfbehandlung auf die Effektivität ist jedoch schwächer als der auf die Farbstoffbeladung. Um diese Abweichung zu erklären wurden IPCE und Elektronentransport in der Solarzelle untersucht.

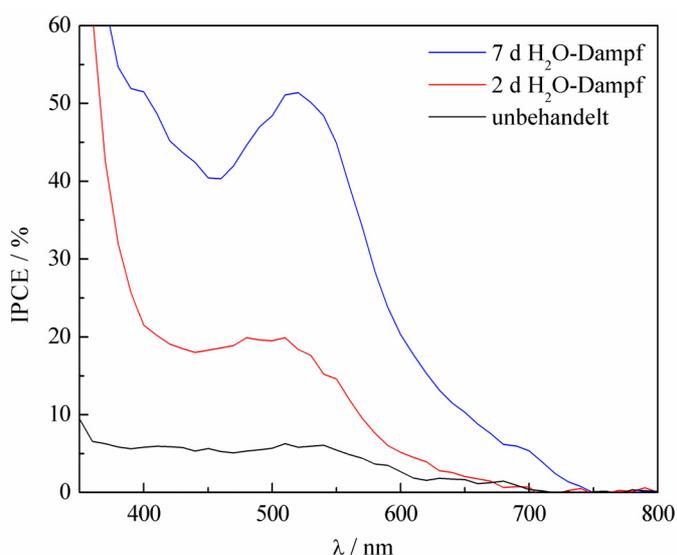


Abbildung 4-57: IPCE verschiedener DSSC gefertigt aus TiO_2 -Filmen, elektrochemisch abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung mit SDS, unbehandelt und behandelt mit Wasserdampf bei $150\text{ }^\circ\text{C}$

Abbildung 4-57 zeigt die IPCE-Werte der hydrothermal behandelten Proben im Vergleich zu einem unbehandelten Film bei verschiedenen Wellenlängen. Da alle Proben mit demselben Farbstoff¹⁹ sensibilisiert wurden, liegt der maximale IPCE immer zwischen 500 und 550 nm. Die Nutzung der Photonen zur Generation fließender Elektronen ist im unbehandelten Film sehr gering, was die geringe Effektivität erklärt und auf die niedrige Farbstoffbeladung zurückgeführt werden kann. Durch die Wasserdampfbehandlung steigt mit der Farbstoffbeladung auch gleichermaßen der IPCE. Je mehr Farbstoffmoleküle im Film vorhanden sind, desto mehr Photonen können dazu genutzt werden, um mehr Elektronen zu erzeugen. Da der maximale hier gemessene IPCE nur bei 52 %

¹⁹ Diese Messungen wurden an der Universität Gifu mit dem Farbstoff N719 durchgeführt.

liegt, ist die Farbstoffbeladung für eine ideale Ausnutzung aller Photonen nicht hoch genug. Die Effektivität der DSSC könnte also durch eine höhere Farbstoffbeladung weiter gesteigert werden. Der Anstieg des IPCE mit der Dauer der Wasserdampfbehandlung kann allein auf die Zunahme der Farbstoffbeladung zurückgeführt werden.

Tabelle 4-18: Aus IMPS- bzw. IMVS-Messungen berechnete Diffusionszeiten (τ_D) und Lebensdauern (τ_n) der Elektronen in DSSC, gefertigt aus TiO_2 -Filmen, elektrochemisch abgeschieden aus $TiCl_3$ -Lösung mit SDS, unbehandelt und behandelt mit Wasserdampf bei 150 °C

Probe	τ_D / s	τ_n / s
unbehandelt	0,105	1,273
2 d H ₂ O-Dampf	0,015	0,078
7 d H ₂ O-Dampf	0,007	0,159

In Tabelle 4-18 sind die aus IMPS- und IMVS-Messungen berechneten Diffusionszeiten und Lebensdauern der Elektronen aufgelistet. Die dazugehörigen NYQUIST-Diagramme sind in Abbildung 7-12 und Abbildung 7-13 in Anhang zu finden. Die Diffusionszeit sinkt stark durch die hydrothermale Behandlung. Durch die sehr kleinen Kristallite im unbehandelten Film findet nur ein langsamer Transport der Elektronen statt. Ihr Anwachsen durch Wasserdampfbehandlung sorgt für einen schnelleren Elektronentransport und damit für eine kürzere Diffusionszeit. Damit nimmt aber auch die Rekombinationswahrscheinlichkeit zu. Mit der Dauer der Wasserdampfbehandlung verbessert sich die Diffusion weiter, während die Lebensdauer wieder ansteigt. Letzteres lässt auf ein Absinken der Rekombinationswahrscheinlichkeit durch Änderung der TiO_2 -Oberfläche, z.B. die Beseitigung von Oberflächenzuständen schließen, die die Hauptursache für die Rekombination darstellen.

Alle untersuchten Mechanismen, die die Effektivität in der DSSC beeinflussen, verbessern sich durch die hydrothermale Behandlung. Das Ausmaß dieser Verbesserung ist dabei abhängig von der Dauer der Exposition mit Wasserdampf. Die Farbstoffbeladung, der IPCE sowie die Diffusionsgeschwindigkeit und die Lebensdauer der Elektronen verdoppeln sich von zweitägiger zu siebentägiger Behandlung. Trotzdem steigt die Effektivität in

einer DSSC nur um 30 %. Als Gründe dafür lassen sich nur Vermutungen anstellen. Während der Exposition mit Wasserdampf unter Druck adsorbieren die TiO_2 -Filme eine große Anzahl Wassermoleküle. Dieses physisorbierte Wasser wird vor der Farbstoffadsorption durch Erhitzen der Filme auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ unter Luftatmosphäre entfernt, um die Adsorptionsstellen für den Farbstoff zugänglich zu machen. Es ist denkbar, dass ein Teil des Wassers nach sehr langer Wasserdampfbehandlung (sieben Tage) als Kristallwasser fest in die Struktur des TiO_2 eingebaut oder sogar eingeschlossen ist und sich daher nicht bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ entfernen lässt. Die Farbstoffadsorption beeinflusst dieses Wasser nicht, da es keine zugänglichen Adsorptionsstellen besetzt. Aus der Literatur [166] ist jedoch bekannt, dass Spuren von Wasser im Elektrolyten den Kurzschlussstrom einer DSSC verringern.

4.2.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden zwei Methoden zur Modifizierung elektrochemisch aus TiCl_3 -Lösung abgeschiedener TiO_2 -Filme vorgestellt, die zur Steigerung der Effektivität von DSSC führen, die aus diesen Filmen gefertigt wurden. Zur Kombination der elektrochemischen Abscheidung mit elektrophoretischer Abscheidung wurden TiO_2 -Nanopartikel zur Abscheidungs-Lösung hinzu gegeben. Durch Optimierung der Reaktionsparameter im Hinblick auf die Anwendung in einer DSSC wurde die Effektivität auf 0,325 % gesteigert. Als ideal stellten sich eine Reaktionstemperatur von $80\text{ }^\circ\text{C}$, eine Rührgeschwindigkeit von 400 rpm und eine P25-Konzentration von 0,7 M während der Abscheidung heraus. Die einstündige Vorbehandlung im Ultraschallbad sorgte zusätzlich für eine gute Verteilung der TiO_2 -Partikel in der P25-Suspension und damit für homogene Filme.

Die Filmeigenschaften lassen sich nicht nur durch die Abscheidung an sich, sondern auch nachträglich beeinflussen. Dazu wurden elektrochemisch aus TiCl_3 -Lösung mit SDS abgeschiedene TiO_2 -Filme hydrothermal behandelt und mit Filmen verglichen, die bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ calciniert wurden. Beide Methoden bewirken eine Vergrößerung der Kristallite im Film und eine gleichzeitige Entfernung des porenbildenden Additivs SDS. Sowohl Wasserdampfbehandlung als auch Calcination führen zu einem besseren Elektronentransport durch größere Kristalle

und zu einer höheren Farbstoffbeladung durch Befreiung der Poren vom SDS. Dadurch wurde die Effektivität einer DSSC um das Zehnfache im Vergleich zu einem unbehandelten Film gesteigert. Eine DSSC aus einem TiO₂-Film, der sieben Tage mit Wasserdampf behandelt wurde liefert mit 0,72 % eine fast so hohe Effektivität wie ein calcinierter Film (0,78 %). Die Nachbehandlung kann also je nach Anforderung schnell, innerhalb weniger Stunden, bei hohen Temperaturen (450 °C) oder unter milderer Bedingungen (150 °C) mit Wasserdampf für mehrere Tage erfolgen. Mildere Bedingungen sind beispielsweise bei der Verwendung von Polymersubstraten auf PET-Basis notwendig, die nur bis 150 °C stabil sind.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden TiO_2 -Filme aus Titanalkoxid- oder TiCl_3 -Lösung elektrochemisch abgeschieden und ihr Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen, der Photokatalyse, Elektrochromie und Elektrolumineszenz getestet. Die Filmeigenschaften wurden dabei im Hinblick auf diese Anwendungen gezielt während ihrer Abscheidung oder nachträglich verändert bzw. verbessert.

Bei der anodischen Abscheidung aus Titanalkoxid-Lösung, welche durch Protonen initiiert wird, die bei der Oxidation von zugesetztem Hydrochinon entstehen, konnte erstmals die Porosität der Filme nach der Calcination nachgewiesen werden. Die Poren entstehen durch die Entfernung des bei der Abscheidung aus Hydrochinon entstandenen und mit in den Film eingebauten Benzochinons. Die Porosität und Kristallinität der calcinierten Filme sowie ihre hohe Transparenz ermöglichen ihren Einsatz in allen oben genannten Anwendungen.

Erstmals wurden in dieser Arbeit ein anderes Titanalkoxid (Tetraethyl-*ortho*-titanat) und andere Additive (2-Methylhydrochinon, Nickel-Phthalocyanin-Tetrasulfonsäure) eingesetzt sowie die Abscheidungstemperatur variiert. Durch diese Variation der Abscheidungsbedingungen wurde eine Modifikation der Porenstruktur erreicht, die wiederum Einfluss auf die Farbstoffadsorptionskapazität der Filme nimmt. Die Adsorption eines Sensibilisatorfarbstoffs ermöglicht die Anwendung der Filme in farbstoffsensibilisierten Solarzellen, deren Effektivität u.a. von der Menge an adsorbiertem Farbstoff abhängt.

Ebenso wurde die Abscheidung aus Titanalkoxid-Lösung weiterentwickelt, indem, analog zur bekannten Abscheidung von ZnO /Farbstoff-Hybridfilmen [167], erstmals Farbstoffmoleküle in den Film eingebaut wurden. Der Farbstoff (Nickel-Phthalocyanin-Tetrasulfonsäure) wurde anstelle des Hydrochinons zur Abscheidungslösung hinzu gegeben, wird bei der Abscheidung in den Film eingebaut und sorgt dort, wie vorher das Benzochinon, für leitfähige Pfade im Film, die den Fortgang der Abscheidung fördern. Da der Farbstoff selbst keine Protonen durch Oxidation generieren kann, liefert in diesem Fall die Oxidation

von Wasser die zur Bildung von TiO_2 notwendigen Protonen. Durch diesen Abscheidungsprozess entstanden neuartige TiO_2 /Phthalocyanin-Hybridfilme mit elektrochromen Eigenschaften in nur einem Herstellungsschritt. Wie das Benzochinon wird auch das Phthalocyanin durch Calcination aus dem Film entfernt und ein transparenter, poröser Film bleibt zurück, der sich hervorragend für die Anwendung in der Photokatalyse eignet.

In der vorliegenden Arbeit wurden die photokatalytische Aktivität aller aus Titanalkoxid-Lösungen abgeschiedener und anschließend calcinierter Filme anhand des Abbaus des Farbstoffs Methyleneblau untersucht. Mit einer auf die Schichtdicke normierten Photoneneffizienz von $0,225 \text{ \%}/\mu\text{m}$ [27] stellte sich der TiO_2 /Phthalocyanin-Hybridfilm nach der Calcination als besonders effektiv heraus. Die Nutzung der eingestrahnten Lichtquanten zum photokatalytischen Abbau von Methyleneblau ist bei diesem Film aufgrund von eingelagerten Nickel-Atomen fünf Mal höher als bei einem TiO_2 -Film mit vergleichbarer Dicke und Porosität, der über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt wurde [117].

Ein entscheidendes Kriterium für die Effektivität einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle sowie für die photokatalytische Aktivität ist neben der Porosität der TiO_2 -Filme ihre Kristallinität. Da beides erst durch die Calcination der Filme erzeugt wird, wurde der Calcinationsprozess in der vorliegenden Arbeit intensiv studiert [28]. Es stellte sich heraus, dass zur vollständigen Entfernung des eingesetzten Additivs aus dem Film eine Temperatur von mindestens $400 \text{ }^\circ\text{C}$ notwendig ist. Die Kristallisation des Materials beginnt bereits zwischen 350 und $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und schreitet mit zunehmender Temperatur voran, sodass sich die Kristallitgröße erhöht. Damit verbunden ist allerdings eine Abnahme der Porosität. Diese gegenläufigen Effekte und die zunehmende Reinheit der Oberfläche, hervorgerufen durch eine Ausheilung von Oberflächendefekten oberhalb von $500 \text{ }^\circ\text{C}$, tragen in unterschiedlichem Maße zur Effektivität der Filme in Solarzellen oder der Photokatalyse bei. Für beide Anwendungen wurde jeweils die optimale Calcinationstemperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ für die Solarzelle und $550 \text{ }^\circ\text{C}$ für die Photokatalyse ermittelt.

Mit der oben beschriebenen Methode lassen sich stabile TiO_2 -Filme mit einer maximalen Schichtdicke von $1 \mu\text{m}$ abscheiden. Die üblicherweise optimale Schichtdicke von ca. $10 \mu\text{m}$ für die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen kann über eine einfache elektrochemische Abscheidung nicht erreicht

werden, da die Filme bei höheren Schichtdicken instabil werden. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit zur Steigerung der Schichtdicke und damit der Effektivität in Solarzellen ein Mehrschichtabscheidungsprozess entwickelt. Durch abwechselndes Abscheiden und Calcinieren konnten zehn Schichten übereinander abgeschieden werden. Die Schichtdicke wurde so auf 5,6 μm gesteigert. Durch dieses Verfahren konnte ein Effektivitätsrekord für elektrochemisch abgeschiedene TiO_2 -Filme in farbstoffsensibilisierten Solarzellen von 1,1 % aufgestellt werden. Eine unter gleichen Bedingungen vermessene Solarzelle aus einem einschichtigen Film lieferte nur eine Effektivität von 0,3 %.

Neben Sensibilisatorfarbstoffen lassen sich auch andere Substanzen in die Poren der TiO_2 -Filme einbringen. Über einen Brückenliganden (dcbpy: 2,2'-bipyridin-4,4'-dicarboxylat) konnten in der vorliegenden Arbeit Eu^{3+} -Ionen in die Filme eingebracht werden, die zu einer Fluoreszenz führten. Letztere könnte bei elektrischer Anregung als Lumineszenz genutzt werden, diese war jedoch mit den zur Verfügung stehenden Messmethoden nicht detektierbar. Dennoch sollte dieser Ansatz aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen in zukünftigen Arbeiten weiter verfolgt werden.

Trotz der Optimierung des Abscheidungsprozesses und der Calcination sowie der enormen Effektivitätssteigerung durch Mehrschichtabscheidung, stellen die elektrochemisch aus Titanalkoxid-Lösungen abgeschiedenen TiO_2 -Filme keine konkurrenzfähige Alternative zu üblicherweise in farbstoffsensibilisierten Solarzellen verwendeten Filmen dar [1,69,70]. Diese werden aus Pasten gefertigt, die TiO_2 -Nanopartikel enthalten und liefern Effektivitäten bis zu 11,3 % [69]. Elektrochemisch aus Titanalkoxid-Lösungen abgeschiedene Filme erwiesen sich aber durch ihre hohe Transparenz und Effizienz als sehr geeignete Photokatalysatoren. Gleichzeitig konnte in der vorliegenden Arbeit ein teilweise reversibles elektrochromes Redoxverhalten von TiO_2 /Phthalocyanin-Hybridfilmen gezeigt werden. Zukünftige Arbeiten sollten sich auf diese Anwendungen fokussieren. Einerseits sollte die photokatalytische Aktivität am Abbau verschiedener Testsubstanzen weiter untersucht und die Filme in dieser Hinsicht weiter systematisch optimiert werden. Andererseits sollte die Elektrochromie von TiO_2 /Phthalocyanin- und weiteren TiO_2 /Farbstoff-Hybridfilmen weiter charakterisiert und im Hinblick auf mögliche Anwendung untersucht werden.

Nachdem es in eigenen Vorarbeiten [24,25] bereits gelungen war, bei niedrigen Temperaturen (80 °C) kristalline TiO₂-Filme aus TiCl₃-Lösung abzuscheiden, wurde diese Abscheidungsmethode in der vorliegenden Arbeit im Hinblick auf die Anwendung in flexiblen Solarzellen und zur Steigerung der Effektivität ohne Verwendung von hohen Temperaturen (>150 °C) weiter modifiziert.

Um die Kristallinität der TiO₂-Filme zu erhöhen, wurden kristalline TiO₂-Nanopartikel (P25) zur Abscheidungslösung hinzu gegeben. Durch eine neuartige Kombination von elektrochemischer und elektrophoretischer Abscheidung bildete sich ein TiO₂-Film aus P25-Partikeln, die durch elektrochemisch abgeschiedenes TiO₂ zusammengehalten werden. Neben einer optimalen Reaktionstemperatur von 80 °C, einer Rührgeschwindigkeit von 400 rpm und einer eingesetzten Menge von 45 g/L (0,7 M) P25-Partikel, erwies sich eine einstündige Vorbehandlung der P25-Suspension im Ultraschallbad als geeignete Methode, um die Agglomeration der P25-Nanopartikel zu minimieren. Die so unter optimierten Bedingungen hergestellten homogenen TiO₂-Filme lieferten in einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle eine Effektivität von 0,325 %. Auch bei diesen Filmen ist der limitierende Faktor der Effektivität in der geringen Schichtdicke von 2,2 µm zu sehen. Ein Mehrschichtabscheidungsprozess führte hier allerdings zu keiner Effektivitätssteigerung, da Sperrschichten zwischen den einzelnen Lagen den Elektronentransport sowie die Diffusion des Elektrolyten behinderten.

Neben der Modifikation des Abscheidungsprozesses wurde in der vorliegenden Arbeit auch die Nachbehandlung elektrochemisch aus TiCl₃-Lösung abgeschiedener Filme praktiziert. Wie aus eigenen Vorarbeiten [24,25] bekannt ist, kann die Kristallinität der TiO₂-Filme durch nachträgliche Calcination extrem erhöht werden, wobei gleichzeitig das porenbildende Additiv entfernt wird. Beides führt zu einer Steigerung der Effektivität um das Zehnfache von 0,07 auf 0,78 %. Als Alternative zur Calcination bei 450 °C wurde in der vorliegenden Arbeit, im Hinblick auf die Verwendung flexibler Substrate, die hydrothermale Behandlung bei 150 °C erprobt. Der Wasserdampf hat einen ähnlichen Effekt wie die Calcination und bewirkt ein Anwachsen der Kristallite bei gleichzeitiger Entfernung des eingebauten Additivs. Beides führt zu einer extremen Steigerung der Farbstoffadsorptionskapazität und zu einer Verbesserung des

Elektronentransportes. So wurde erstmals ohne die Verwendung hoher Temperaturen eine Effektivität von 0,72 % erreicht.

Der abschließende Schritt zur Fertigung einer flexiblen Solarzelle konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht realisiert werden, da die kommerziell erhältlichen flexiblen ITO-Substrate den sauren Bedingungen in der Abscheidungslösung nicht Stand halten. Die elektrochemische Abscheidung von TiO_2 aus TiCl_3 -Lösung wird also erst zur Fertigung flexibler Solarzellen anwendbar sein, wenn pH-stabile, leitfähige, flexible Substrate zur Verfügung stehen, die sich momentan noch in der Entwicklung befinden bzw. noch nicht kommerziell erhältlich sind [168].

Eine weitere Effektivitätssteigerung durch zusätzliche Optimierung des Abscheidungsprozesses und der hydrothermalen Nachbehandlung ist denkbar und sollte in zukünftigen Arbeiten angestrebt werden. Im Bereich der flexiblen Substrate werden ständig neue Fortschritte bezüglich der Temperaturstabilität erzielt, daher sollte die Temperatur der hydrothermalen Behandlung an das jeweils verwendete Substrat angepasst werden. Da andere Autoren die hydrothermale Behandlung meist bei 180 °C durchführten [53,54], sollte diese Temperatur auch für elektrochemisch abgeschiedene Filme auf geeigneten Substraten ausprobiert werden. Dadurch könnte die Kristallinität und damit die Effektivität, die schon bei 150 °C nahezu der eines calcinierten Films entspricht, weiter gesteigert werden. Auch die Untersuchung des Calcinationsprozesses der aus Titanalkoxid-Lösung abgeschiedenen Filme hat gezeigt, dass es für jede Anwendung eine optimale Calcinationstemperatur gibt. Dies gilt wahrscheinlich auch für die hydrothermale Behandlung. Die Temperatur ist jedoch genau wie die Expositionsdauer ein Kostenfaktor. Beide Parameter erfordern im Hinblick auf Effektivität, Kosten und Energiebilanz eine exakte Optimierung.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich allein auf die Modifikation der Halbleiterschicht in der Solarzelle. Für eine weitere Effektivitätssteigerung müssen auch andere Parameter wie der verwendete Farbstoff oder Elektrolyt zunächst optimiert werden, bevor farbstoffsensibilisierte Solarzellen auf Basis elektrochemisch abgeschiedener TiO_2 -Filme ihren Weg in die Kommerzialisierung finden können. Des Weiteren muss der Abscheidungs- und Nachbehandlungsprozess an größere Substrate angepasst werden, damit Zellen

mit einer größeren aktiven Fläche gefertigt werden können. Diese müssten dann auch unter Realbedingungen und in Langzeittests charakterisiert werden.

Die vorliegende Arbeit hat zahlreiche neue Erkenntnisse und weiter ausbaufähige Ergebnisse für die elektrochemische Abscheidung von TiO_2 -Filmen geliefert. Einerseits wurde die Abscheidung aus Titanalkoxid-Lösung so modifiziert, dass für ihre Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen ein Effektivitätsrekord von 1,1 % für diese Filme aufgestellt werden konnte. Außerdem haben sich weitere, vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten als Photokatalysator und im Bereich der Elektrochromie und Elektrolumineszenz ergeben. Andererseits wurde mit der Abscheidung aus TiCl_3 -Lösung ein Niedrigtemperatur-Verfahren zur Herstellung poröser und kristalliner TiO_2 -Filme entwickelt, das den Einsatz dieser Filme in flexiblen Solarzellen ermöglicht.

6 Literaturverzeichnis

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737.
- [2] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **238** (1972) 37.
- [3] D. Bahnemann, *Photocatalytic Detoxification of Polluted Waters, The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 2 Part L Environmental Photochemistry*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1999) 285.
- [4] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Nature* **396** (1998) 152.
- [5] C.J. Brinkler, Y.F. Lu, A. Sellinger, H.Y. Fan, *Adv. Mater.* **11** (1999) 579.
- [6] D. Grosso, G.J.A.A. Soler-Illia, F. Babonneau, C. Sanchez, P.-A. Albouy, A. Brunet-Bruneau, A.R. Balkenende, *Adv. Mater.* **13** (2001) 1085.
- [7] R. Knodler, J. Sopka, F. Harbach, H.W. Grunling, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **30** (1993) 277.
- [8] M.C. Carotta, M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, *Adv. Mater.* **11** (1999) 943.
- [9] K.S. Yeung, Y.W. Lam, *Thin Solid Films* **109** (1983) 169.
- [10] C. Martinet, P. Paillard, A. Gagnaire, J. Joseph, *J. Non-Cryst. Solids* **216** (1997) 77.
- [11] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **1** (2008) 26.
- [12] International Energy Agency, *Key World Statistics 2007*, Stedi Media, Paris (2007), URL: http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2007/key_stats_2007.pdf
- [13] M. Izaki, T. Omi, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2439.
- [14] S. Peulon, D. Lincot, *Adv. Mater.* **8** (1996) 166.
- [15] H. Minoura, T. Yoshida, *Electrochemistry* **76** (2008) 109.
- [16] C. Boeckler, *Dissertation: Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid-Schichten unter dem Einfluss von strukturdirigierenden Additiven für die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen*, Leibniz Universität Hannover (2007).
- [17] T. Yoshida, K. Miyamoto, N. Hibi, T. Sugiura, H. Minoura, D. Schlettwein, T. Oekermann, G. Schneider, D. Wöhrle, *Chem. Lett.* **27** (1998) 599.

- [18] T. Yoshida, T. Oekermann, K. Okabe, D. Schlettwein, K. Funabiki, H. Minoura, *Electrochemistry* **70** (2002) 470.
- [19] E. Michaelis, D. Wöhrle, J. Rathousky, M. Wark, *Thin Solid Films* **497** (2006) 163.
- [20] C. Boeckler, T. Oekermann, A. Feldhoff, M. Wark, *Langmuir* **22** (2006) 9427.
- [21] I. Zhitomirsky, L. Galor, A. Kohn, H.W. Henniske, *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 5307.
- [22] L. Kavan, B. O'Regan, A. Kay, M. Grätzel, *J. Electroanal. Chem.* **346** (1993) 291.
- [23] L. Kavan, M. Zukalova, M. Kalbac, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) 1.
- [24] K. Wessels, *Diplomarbeit: Elektrochemische Abscheidung von Titandioxid unter dem Einfluss strukturdirigierender Agenzien*, Leibniz Universität Hannover (2005).
- [25] K. Wessels, A. Feldhoff, M. Wark, J. Rathousky, T. Oekermann, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** (2006) C93.
- [26] S. Sawatani, T. Yoshida, T. Ohya, T. Ban, Y. Takahashi, H. Minoura, *Electrochem. and Solid-State Lett.* **8** (2005) C69.
- [27] K. Wessels, M. Maekawa, J. Rathousky, T. Yoshida, M. Wark, T. Oekermann, *Microporous Mesoporous Mater.* **111** (2008) 55.
- [28] K. Wessels, M. Minnermann, J. Rathousky, M. Wark, T. Oekermann, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 15122.
- [29] J.F. Banfield, D.R. Veblen, *Am. Mineral.* **77** (1992) 545.
- [30] Römpp online, URL: <http://www.roempp.com/prod/index1.html> [Stand: 03.08.2008].
- [31] S. Roller, C. Röhr, *Strukturtypen-Datenbank*, URL: <http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Strukturtypen/alle.html> [Stand: 13.05.2005].
- [32] A.A. Gibb, J.F. Banfield, *Am. Mineral.* **82** (1997) 717.
- [33] H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 2073.
- [34] H. Zhang, J.F. Banfield, *Chem. Mater.* **17** (2005) 3421.
- [35] B. Xia, H. Huang, Y. Xie, *Mater Sci. Eng. B* **57** (1999) 150.
- [36] T. Kennair, *Transition Metals*, URL: <http://cnx.org/content/m15057/latest/ds.gif> [Stand: 27.08.2007]

- [37] W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** (2007) 143.
- [38] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1999).
- [39] J. Winkler, *Titandioxid*, 1. Auflage, Vincentz Verlag, Hannover (2003).
- [40] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. korrigierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- [41] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [42] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, 1. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig (1996).
- [43] C. Natarajan, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1547.
- [44] S. Karuppuchamy, D.P. Amalnerkar, K. Yamaguchi, T. Yoshida, T. Sugiura, H. Minoura, *Chem. Lett.* **1** (2001) 78.
- [45] S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura, H. Minoura, *Solid State Ionics* **151** (2001) 19.
- [46] I. Zhitomirsky, L. Galor, A. Kohn, H.W. Henniske, *J. Mater. Chem.* **30** (1995) 5307.
- [47] H. Wang, W.R. Branford, L.F. Cohen, S.J. Skinner, M.P. Ryan, *Chem. Mater.* **19** (2007) 3084.
- [48] T. Ohya, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *Ceram. Trans.* **112** (2001) 47.
- [49] T. Ohya, A. Nakayama, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3082.
- [50] K. Wessels, M. Maekawa, J. Rathousky, T. Oekermann, *Thin Solid Films* **515** (2006) 6497.
- [51] N.A. Matzer, G.B. Benedek, *J. Phys. Chem.* **80** (1976) 1075.
- [52] S. Ikeda, S. Hayashi, T. Imae, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 106.
- [53] H. Imai, H. Morimoto, A. Tominaga, H. Hirashima, *J. Sol-Gel Sci. Tec.* **10** (1997) 45.
- [54] Y. Djaoed, S. Badilescu, P.V. Ashirit, *J. Sol-Gel Sci. Tec.* **24** (2002) 247.
- [55] H. Nishikiori, N. Tanaka, T. Kitsui, T. Fujii, *J. Photochem. Photobiol. A* **179** (2006) 125.
- [56] H. Nishikiori, W. Qian, M.A. El-Sayed, N. Tanaka, T. Fujii, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 9008.

- [57] C.R. Chenthamarakshan, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, R. Shiratsuchi, *Electrochem. Commun.* **4** (2002) 871.
- [58] J. Yamamoto, A. Tan, R. Shiratsuchi, S. Hayase, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, *Adv. Mater.* **15** (2003) 1823.
- [59] R.I. Bickler, T. Gonzalez-Carrero, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *J. Solid-State Chem.* **92** (1991) 178.
- [60] W. West, Proc. Vogel Centennial Symp., *Photogr. Sci. Eng.* **18** (1874) 35.
- [61] J. Moser, *Monatsh. Chem.* **8** (1887) 373.
- [62] S. Namba, Y. Hishiki, *J. Phys. Chem.* **69** (1965) 774.
- [63] R.C. Nelson, *J. Phys. Chem.* **69** (1965) 714.
- [64] H. Gerischer, H. Tributsch, *Ber. Bunsenges. Physik, Chem.* **72** (1968) 437.
- [65] H. Tributsch, *Photochem. Photobiol.* **14** (1971) 95.
- [66] D.H. Dung, N. Serpone, M. Grätzel, *Helv. Chem. Acta* **67** (1984) 1012.
- [67] J. Desilvestro, M. Grätzel, L. Kavan, J. Moser, J. Augustynski, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2988.
- [68] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Valchopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Soc.* **115** (1993) 6382.
- [69] M. Grätzel, *Prog. Photovoltaics* **16** (2006) 429.
- [70] N. Koide, A. Islam, Y. Chiba, L. Han, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **182** (2006) 296.
- [71] T. Oekermann, T. Yoshida, H. Minoura, K.G.U. Wijayantha, L.M. Peter, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 8364.
- [72] H. Zibri, I. Gillaizeau, C.A. Bignozzi, S. Caramori, M.-F. Charlot, J. Cano-Boquera, F. Odobel, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 6655.
- [73] P. Wang, C. Klein, J. E. Moser, R. Humphrey-Baker, N.-L. Cevey-Ha, R. Charvet, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 17553.
- [74] T. Renouard, R.-A. Fallahpour, M.K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, S.I. Gorelsky, A.B.P. Lever, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 367.
- [75] J. Ohlsson, H. Wolpner, A. Hagfeldt, H. Grennberg, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **148** (2002) 41.
- [76] N. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 2338.
- [77] M.K. Nazeeruddin, P. Peci, M. Grätzel, *Chem. Commun.* (1997) 1705.
- [78] F. Aiga, T. Tada, *J. Mol. Struct.* **658** (2003) 25.

- [79] A.S. Polo, M.K. Itokazu, N.Y.M. Iha, *Coord. Chem. Rev.* **248** (2004) 1343.
- [80] A.C. Lees, B. Evrard, T.E. Keyes, J.G. Vos, C.J. Kleverlaan, M. Alebbi, C.A. Bignozzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 2309.
- [81] S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, V. Shklover, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 5251.
- [82] C.G. Garcia, N.Y. Muratami Iha, R. Argazzi, C.A. Bignozzi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **115** (1998) 239.
- [83] C.G. Garcia, N.Y. Muratami Iha, *Int. J. Photoenergy* **3** (2001) 131.
- [84] R. Mosurkal, S. Roy, J. Kumar, L.A. Samuelson, S.K. Tripathy, *J. Macromol Sci. Pure* **A39** (2002) 167.
- [85] S. Anadan, S. Latha, P. Maruthamuthu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **150** (2002) 239.
- [86] A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L.P. Singh, R. Katho, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Maurata, H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **145** (2001) 135.
- [87] S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Pechy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi, M. Grätzel, *Langmuir* **18** (2002) 952.
- [88] N. Hirata, J.-J. Lagref, E.J. Palomares, J.R. Durrant, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, D. Di Censo, *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 595.
- [89] P. Wang, C. Klein, R. Humphrey-Baker, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 808.
- [90] A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L.P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 5371.
- [91] E.A.M. Geary, L.J. Yellowlees, L.A. Jack, I.D.H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J.R. Durrant, N. Robertson, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 242.
- [92] S. Ferrere, B.A. Gregg, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 843.
- [93] S. Ferrere, *Chem. Mater.* **12** (2000) 1083.
- [94] G.M. Hasselmann, G.J. Meyer, *Z. Phys. Chem.* **121** (1999) 39.
- [95] G. Sauve, M.E. Cass, G. Coia, S.J. Doig, I. Lauermaun, K.E. Pomykal, N.S. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 6821.
- [96] D. Kaciauskas, J.E. Monat, R. Villahermosa, H.B. Gray, N.S. Lewis, J.K. McCusker, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 421.
- [97] N. Alonso-Vante, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 1649.

- [98] B.A. Gandhi, O. Green, J.N. Burstyn, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 3816.
- [99] H. Deng, Y. Zhou, H. Mao, Z. Lu, *Synth. Met.* **92** (1998) 269.
- [100] W.M. Campell, A.K. Burrell, D.L. Officer, K.W. Jolley, *Coord. Chem. Rev.* **248** (2004) 1363.
- [101] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **164** (2004) 29.
- [102] M. Yanagisawa, F. Korodi, J.J. He, L.C. Sun, V. Sundstrom, B. Akermark, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **6** (2002) 217.
- [103] N. Papageorgiou, M. Grätzel, W.F. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 876.
- [104] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 13280.
- [105] F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, B. Sroscati, *Nature* **394** (1998) 456.
- [106] S. Murai, S. Mikoshiba, H. Sumino, S. Hayase, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **148** (2002) 33.
- [107] K. Tennakone, G. Kumara, A.R. Kumarasinghe, K.G.U. Wijayantha, P.M. Sirimanne, *Semicond. Sci. Technol.* **10** (1995) 1689.
- [108] B. O'Reagan, D.T. Schwarz, *Chem. Mater.* **10** (1998) 1501.
- [109] C. Renz, *Helv. Chim. Acta* **4** (1921) 961.
- [110] C.F. Goodeve, J.A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.* **34** (1937) 902.
- [111] F. Gonzales-Garcia, G. Munuera, *Rev. Chim. Minerale* **7** (1970) 1021.
- [112] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **9** (2008) 1.
- [113] Y. Yang, Q. Wu, Y. Guo, C. Hu, E. Wang, *J. Mol. Catal. A* **225** (2005) 203.
- [114] J. Tschirch, R. Dillert, D. Bahnemann, B. Proft, A. Biedermann, B. Goer, *Res. Chem. Intermed.* **34** (2008) 381.
- [115] D. Bahnemann, *Sol. Energ.* **77** (2004) 445.
- [116] J. Theurich, M. Lindner, D. Bahnemann, *Langmuir* **12** (1996) 6368.
- [117] M. Wark, J. Tschirch, O. Bartels, D. Bahnemann, J. Rathousky, *Micropor. Mesopor. Mater.* **84** (2005) 247.
- [118] P.A. Tipler, *Physik*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin (1994).
- [119] J. Gehen, J. Krause, *Metzler Physik*, 3. Auflage, Schroedel Verlag GmbH, Hannover (2000).

- [120] R. Könekampp, R.C. Word, C. Schlegel, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 6004.
- [121] R. Könekampp, R.C. Word, M. Godniez, *Nano Lett.* **5** (2005) 2005.
- [122] T. Pauporté, T. Yoshida, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 4529.
- [123] T. Pauporté, T. Yoshida, D. Komatsu, H. Minoura, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** (2006) H16.
- [124] J.R. Platt, *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 862.
- [125] J.T.S. Irvine, B. Eggins, J. Grimshaw, *J. Electroanal. Chem.* **271** (1989) 161.
- [126] H. Li, T.F. Guarr, *J. Electroanal. Chem.* **297** (1991) 169.
- [127] B. Lukas, J. Silver, D.R. Lovett, M.J. Cook, *Chem. Phys. Lett.* **241** (1995) 351.
- [128] B.O. Agaboola, K.I. Ozoemena, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 6470.
- [129] Radiometer Analytical, *XR300/XR310 Reference Electrode*, Villeurbanne Cedex (2004).
- [130] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1017.
- [131] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, 1. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1996).
- [132] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy Spectrometry IV*, 1. Auflage, Springer Verlag New York (1996).
- [133] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy Basics I*, 1. Auflage, Springer Verlag New York (1996).
- [134] *Natl. Bur. Stand. (US) Monogr.* **25** (1969) 82.
- [135] *Natl. Bur. Stand. (US) Monogr.* **25** (1969) 83.
- [136] *Natl. Bur. Stand. (US) Monogr.* **25** (1964) 57.
- [137] E.N. Kaufmann, *Characterisation of Materials*, 1. Auflage, John Wiley & Sons Inc., New Jersey (2003).
- [138] V.A. Drits, D.D. Eberl, J. Srodon, *Clays Clay Miner.* **45** (1997) 461.
- [139] A. Weibel, R. Bouchet, F. Boulch, P. Knauth, *Chem. Mater.* **17** (2005) 2378.
- [140] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous Materials*, 2. Auflage, John Wiley & Sons Inc., New York (1974).
- [141] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, *J. Appl. Cryst.* **11** (1978) 102.

- [142] D. Fattakhova-Rohlfing, J. Rathousky, Y. Rolfing, O. Bartels, M. Wark, *Langmuir* **21** (2005) 11320.
- [143] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 3.
- [144] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Rierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603.
- [145] L. Dloczik, O. Ileperuma, I. Lauer mann, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, G. Redmond, N.J. Shaw, I. Uhlendorf, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 10281.
- [146] G. Schlichthörl, S.Y. Huang, J. Sprague, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 8141.
- [147] G. Franko, J. Gehring, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, I. Uhlendorf, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 692.
- [148] T. Oekermann, D. Zhang, T. Yoshida, H. Minoura, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 2227.
- [149] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **95** (1995) 49.
- [150] J. Halme, G. Boschloo, A. Hagfeldt, P. Lund, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 5623.
- [151] A.J. Bard, M. Stratmann, *Encyclopedia of Electrochemistry Volume 6: Semiconductor Electrodes and Photochemistry*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [152] R. Solar ska, R. Morand, J. Augustynski, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **68** (2003) 1596.
- [153] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*, 5. überarbeitete Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart (1995).
- [154] T. Oekermann, T. Yoshida, D. Schlettwein, T. Sugiura, H. Minoura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 3387.
- [155] D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Yoshida, M. Tochimoto, H. Minoura, *J. Electroanal. Chem.* **481** (2000) 42.
- [156] K.S. Shih, W.H. Liu, Y.H. Wang, C.H. Lai, P.T. Chou, G.H. Lee, K. Chen, H.Y. Chen, Y. Chi, F.C. Tung, *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 2964.
- [157] J. Tschirch, D. Bahnemann, M. Wark, J. Rathousky, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **194** (2008) 181.
- [158] A. Kudo, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Chem. Phys. Lett.* **133** (1987) 517.

- [159] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *Int. J. Hydrogen Energ.* **30** (2005) 1053.
- [160] S.A. Haque, Y. Tachibana, R.L. Willis, J.E. Moser, M. Grätzel, D.R. Klug, J.R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 538.
- [161] D. Zhang, T. Yoshida, T. Oekermann, K. Furuta, H. Minoura, *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 1228.
- [162] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy Imagine III*, 1. Auflage, Springer Verlag, New York (1996).
- [163] W.D. Horrocks, D.R. Sudnik, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 334.
- [164] P.S. Calefi, A.O. Ribeiro, A.M. Pires, O.A. Serra, *J. Alloys Compd.* **344** (2002) 285.
- [165] K.-J. Kim, K.D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *Chem. Mater.* **14** (2002) 1042.
- [166] H. Zhao, X. Yin, H. Li, Y. Lin, Y.-X. Weng, *Chin. Phys. Lett.* **24** (2007) 3272.
- [167] C. Boeckler, A. Feldhoff, T. Oekermann, *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 3864.
- [168] T. Miyasaka, Peccell Technologies, Inc., persönliche Mitteilung (2008).
- [169] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79. Auflage, CRC Press LLC, Boca Raton (1998).

7 Anhang

7.1 Ergänzendes Material

7.1.1 Berechnung des Elektrodenpotentials bei der elektrochemischen Abscheidung von TiO_2 aus TiCl_3 -Lösung

Bei der elektrochemischen Abscheidung von TiO_2 aus TiCl_3 -Lösung läuft folgende Oxidation ab:



Reaktionsgleichung 7-1

Das Elektrodenpotential lässt sich in Abhängigkeit der Temperatur und Konzentration der TiCl_3 -Lösung über die NERNST'sche Gleichung berechnen:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{[\text{Ti}^{4+}]}{[\text{Ti}^{3+}]} \quad \text{Gleichung 7-1}$$

mit: $E^0 = 0,00 \text{ V vs. NHE [169]}$

$$R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 80 \text{ }^\circ\text{C} = 353,15 \text{ K}$$

$$z = 1$$

$$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

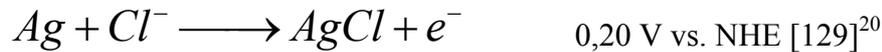
$$[\text{Ti}^{4+}] = [\text{TiO}_2] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ti}^{3+}] = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

ergibt sich ein Elektrodenpotential von:

$$\underline{E = -0,09 \text{ V vs. NHE}}$$

Bezogen auf die verwendete Ag/AgCl-Referenzelektrode:



ergibt sich ein notwendiges Elektrodenpotential von:

$$\underline{E = +0,11 \text{ V vs. Ag/AgCl}}$$

Die Temperaturabhängigkeit von E^0 wurde dabei als vernachlässigbar klein angenommen. E^0 hängt über folgende Gleichung mit der freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^0$ zusammen.

$$\Delta_R G^0 = -E^0 \cdot z \cdot F \quad \rightarrow \quad E^0 = -\frac{\Delta_R G^0}{z \cdot F} \quad \text{Gleichung 7-2}$$

Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_R G^0$ ist durch die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung gegeben:

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0 \quad \text{Gleichung 7-3}$$

Es wird angenommen, dass die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^0$ und -entropie $\Delta_R S^0$ der Oxidation von Ti^{3+} zu Ti^{4+} bei der Abscheidungstemperatur von 80 °C der Reaktionsenthalpie bzw. -entropie bei Standardbedingungen entspricht. Da die molare Reaktionsentropie in der Größenordnung einiger Joule liegt, während die molare Reaktionsenthalpie um einige hundert Kilojoule liegt, hat der relativ kleine

²⁰ Da sich die Referenzelektrode nicht unmittelbar in der Abscheidungslösung befindet, sondern über eine Salzbrücke mit ihr verbunden ist, kann mit dem Standardpotential bei Raumtemperatur für eine Ag/AgCl-Elektrode gerechnet werden. Die Temperaturabhängigkeit des Potentials der Elektrode ist zudem sehr gering.

Temperaturunterschied im Vergleich zur Standardtemperatur von 25 °C kaum Auswirkungen auf den Wert der freien Reaktionsenthalpie und damit ebenso wenig auf das Standardelektrodenpotential.

7.1.2 Ergänzende Abbildungen

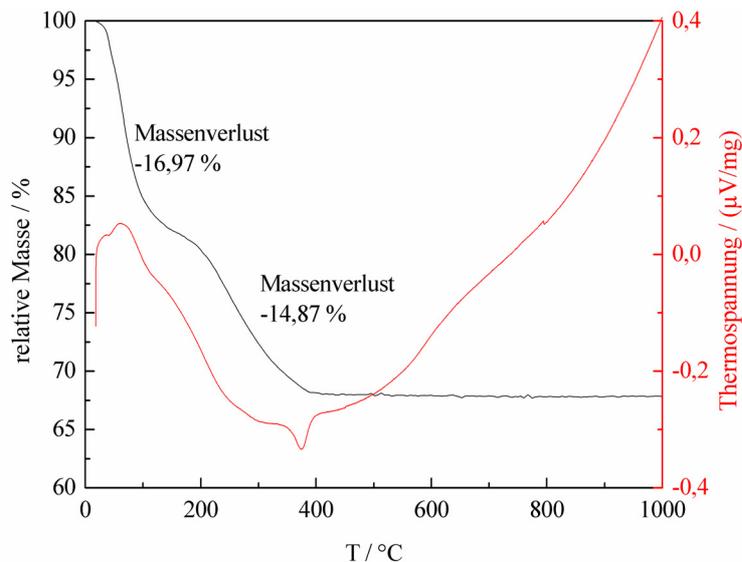


Abbildung 7-1: TG und *DTA* eines Pulvers, hergestellt aus einem TIP/2M-BQ-Hybridfilm, abgeschieden bei 25 °C

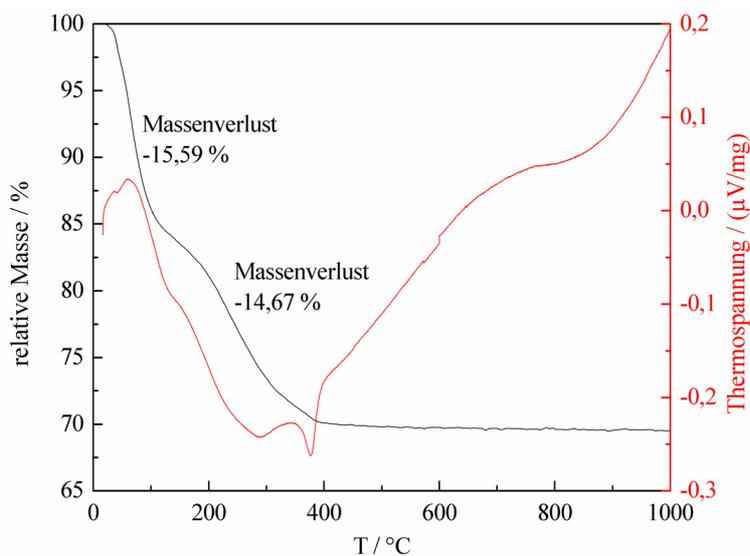


Abbildung 7-2: TG und *DTA* eines Pulvers, hergestellt aus einem TEOT/BQ-Hybridfilm, abgeschieden bei 25 °C

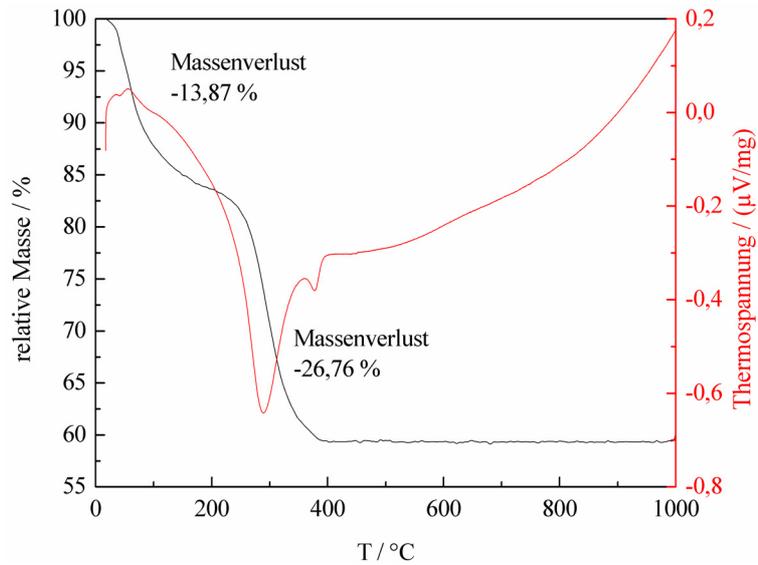


Abbildung 7-3: TG und DTA eines Pulvers, hergestellt aus einem TIP/BQ-Hybridfilm, abgeschieden bei 0 °C

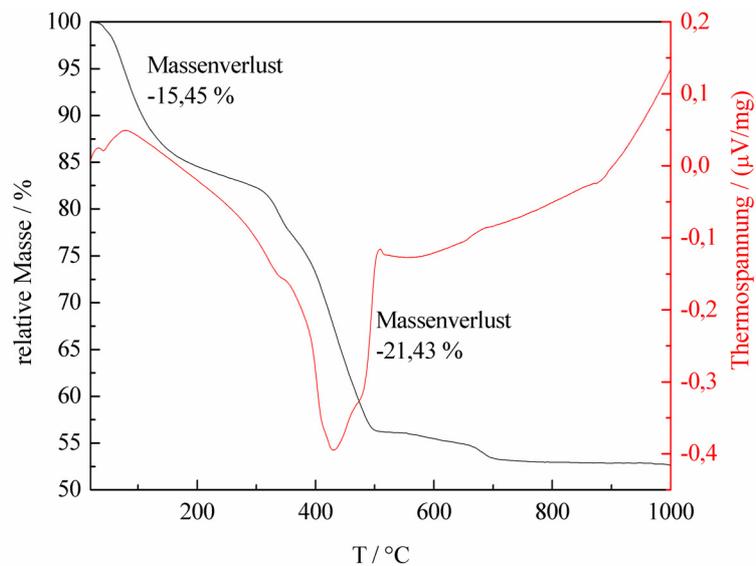


Abbildung 7-4: TG und DTA eines Pulvers, hergestellt aus einem TIP/TSPcNi-Hybridfilm, abgeschieden bei 25 °C

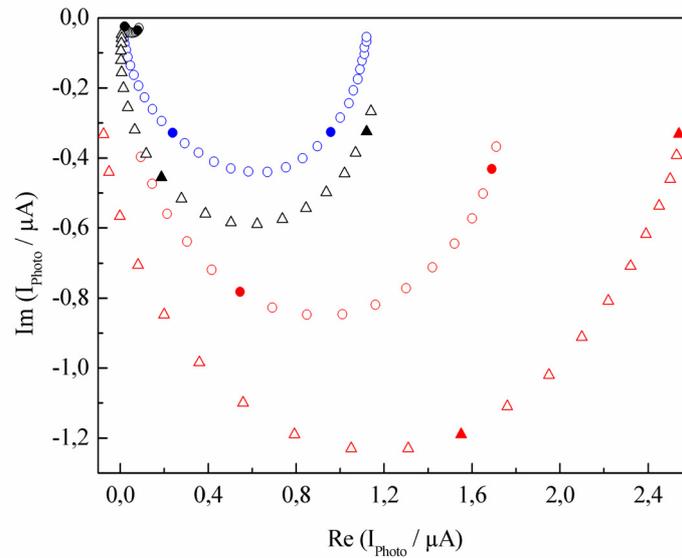


Abbildung 7-5: NYQUIST-Diagramme aus IMPS-Messungen an DSSC, gefertigt aus TiO_2/BQ -Hybridfilmen nach der Calcination bei 350 °C (\circ), 400 °C (\odot), 450 °C (\ominus), 500 °C (Δ) und 550 °C (\blacktriangle), ausgefüllte Symbole markieren Frequenzen von 1 Hz und 10 Hz

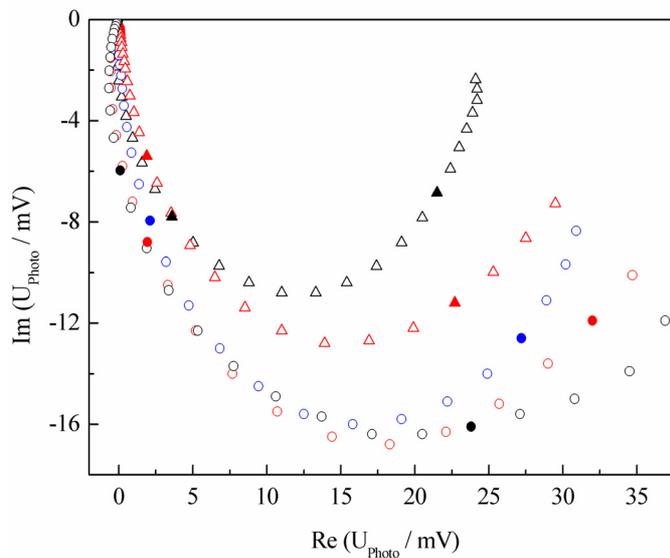


Abbildung 7-6: NYQUIST-Diagramme aus IMVS-Messungen an DSSC, gefertigt aus TiO_2/BQ -Hybridfilmen nach der Calcination bei 350 °C (\circ), 400 °C (\odot), 450 °C (\ominus), 500 °C (Δ) und 550 °C (\blacktriangle), ausgefüllte Symbole markieren Frequenzen von 0,2 Hz und 2 Hz

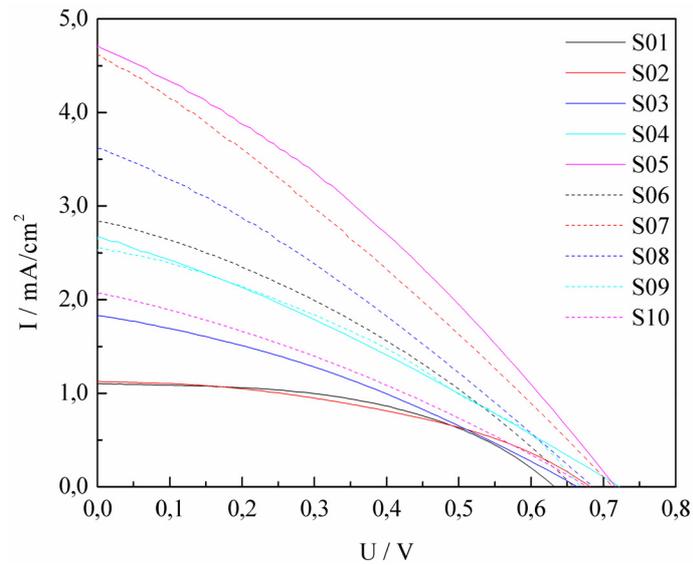


Abbildung 7-7: U/I -Kennlinien für DSSC, gefertigt aus TiO_2 -Filmen (abgeschieden mit TIP und HQ) mit unterschiedlicher Anzahl an Schichten (S01 bis S10)

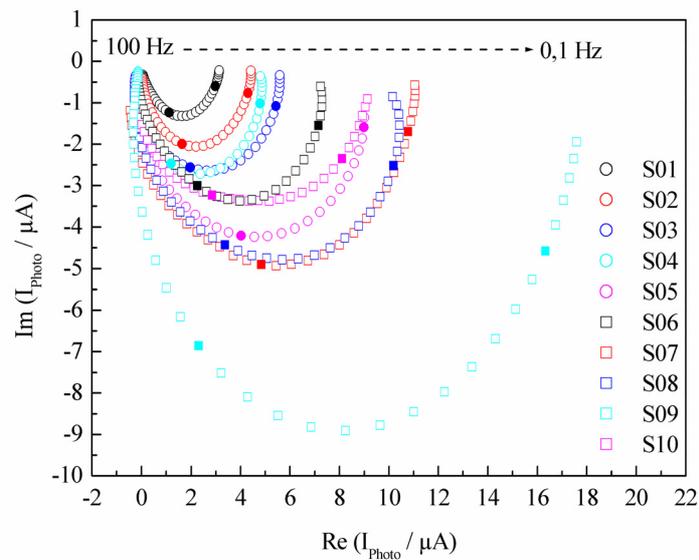


Abbildung 7-8: NYQUIST-Diagramme aus IMPS-Messungen von 100 Hz bis 0,1 Hz an DSSC, gefertigt aus TiO_2 -Filmen (abgeschieden mit TIP und HQ) mit unterschiedlicher Anzahl an Schichten (S01 bis S10); ausgefüllte Symbole markieren Frequenzen von 1 Hz und 10 Hz

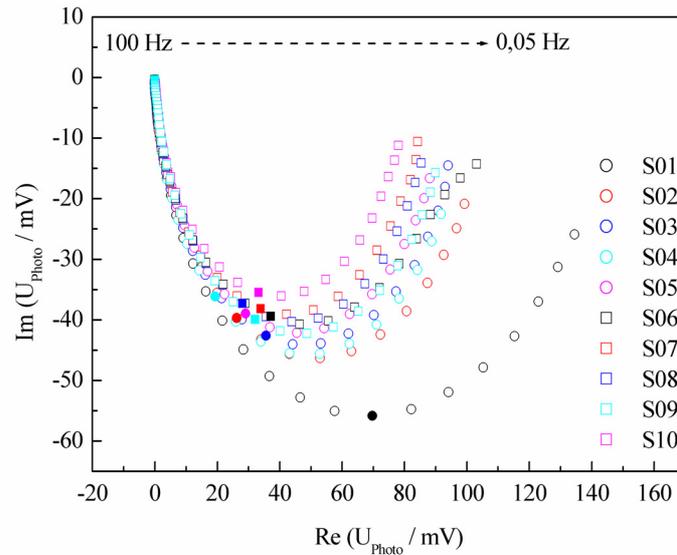


Abbildung 7-9: NYQUIST-Diagramme aus IMVS-Messungen von 100 Hz bis 50 mHz an DSSC, gefertigt aus TiO_2 -Filmen (abgeschieden mit TIP und HQ) mit unterschiedlicher Anzahl an Schichten (S01 bis S10); ausgefüllte Symbole markieren Frequenz von 1 Hz

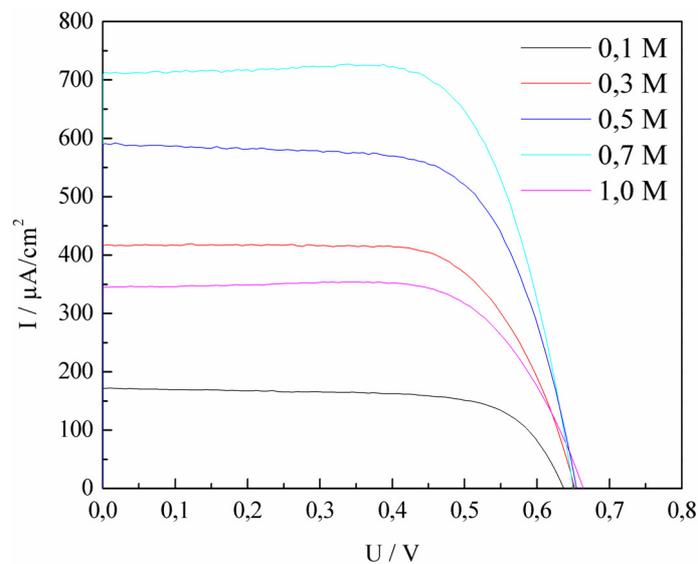


Abbildung 7-10: U/I-Kennlinien für DSSC gefertigt aus TiO_2 -Filmen, abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung bei 80 °C nach einstündiger Vorbehandlung der P25-Suspensionen unterschiedlicher Konzentrationen im Ultraschallbad

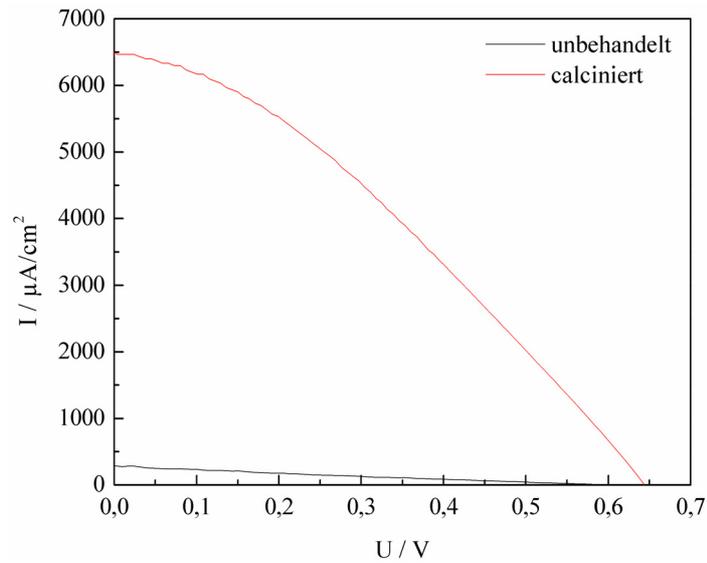


Abbildung 7-11: U/I -Kennlinien für DSSC gefertigt aus TiO_2 -Filmen, abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung (0,7 M P25, 400 rpm, 80 °C), unbehandelt bzw. calciniert bei 450 °C

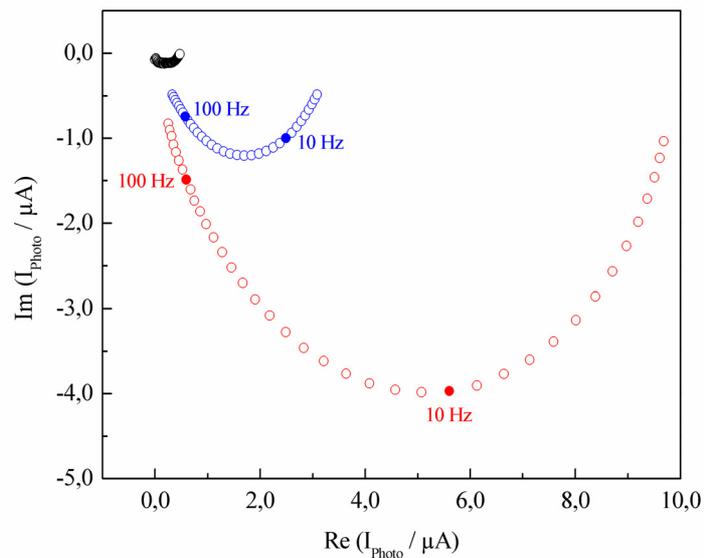


Abbildung 7-12: NYQUIST-Diagramme aus IMPS-Messungen an DSSC, gefertigt aus TiO_2 -Filmen, elektrochemisch abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung mit SDS, unbehandelt (\circ) und behandelt mit Wasserdampf bei 150 °C für 2 (\circ) oder 7 Tage (\circ); ausgefüllte Symbole markieren Frequenz von 10 Hz und 100 Hz

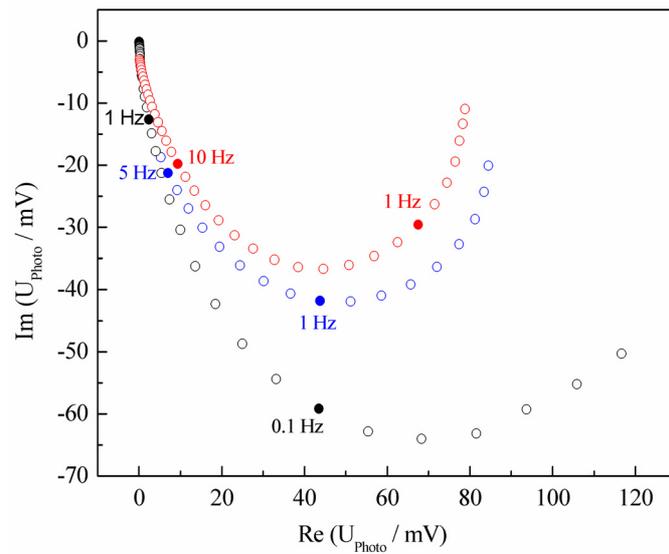


Abbildung 7-13: NYQUIST-Diagramme aus IMVS-Messungen an DSSC, gefertigt aus TiO_2 -Filmen, elektrochemisch abgeschieden aus TiCl_3 -Lösung mit SDS, unbehandelt (\circ) und behandelt mit Wasserdampf bei 150°C für 2 (\circ) oder 7 Tage (\circ)

7.2 Verzeichnisse

7.2.1 Formelzeichen und Einheiten

Symbol	Beschreibung	Einheit
$[A]$	Konzentration des Stoffes A	mol/L
A	Fläche	m ²
c	Lichtgeschwindigkeit ($2,998 \cdot 10^8$)	m/s
d	Dicke	m
d	Abstand der Gitternetzebenen	nm
d_{Pore}	durchschnittlicher Porendurchmesser	nm
e	Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19}$)	C = A·s
E	Elektrodenpotential	V
E^0	Standardelektrodenpotential	V
F	FARADAY-Konstante (96485)	C/mol
FF	Füllfaktor	-
h	PLANCK'sches Wirkungsquantum ($6,62608 \cdot 10^{-34}$)	J·s
I	Stromstärke	A
I	Absorptionsintensität	a.u.
I_{SC}	<i>short circuit current</i> ; Kurzschlussstrom	A/cm ²
j	Stromdichte	A/m ²
j_0	Austauschstromdichte	A/m ²
k	Geschwindigkeitskonstante	1/s ²¹
K	Korrekturfaktor	-
m	Masse	g
M	Molmasse	g/mol
n	Stoffmenge	mol
N_{A}	AVOGADRO-Konstante ($6,022 \cdot 10^{23}$)	mol ⁻¹
n_{m}	Monoschichtkapazität	mol
p	Druck	Pa

²¹ Für eine Reaktion 1. Ordnung

Q	Ladung	C = A·s
S / S_{Spez}	spezifische Oberfläche	m ² /g
t	Zeit	s
T	Temperatur	K oder °C
U	Spannung	V
U_{OC}	<i>open circuit Voltage</i> ; Leerlaufspannung	V
V	Volumen	mL
V_{Spez}	spezifisches Porenvolumen	cm ³ /g
z	Ionenladung	-
α	Durchtrittsfaktor	-
β_L	Halbwertsbreite	°
ΔH	Enthalpieänderung	J/mol
Δ_{RG}	Änderung der freien Reaktionsenthalpie	J/mol
ε	Extinktionskoeffizient	cm ² /mmol
η	photoelektrochemische Effektivität	%
η	Überspannung	V
η_{MB}	Photoneneffizienz	%
θ	BRAGG-Winkel	°
λ	Wellenlänge	nm
ρ	Dichte	g/cm ³
σ	Flächenbedarf eines Adsorbat-Teilchens	nm ²
τ_D	Diffusionszeit der Elektronen	s
τ_n	Lebensdauer der Elektronen	s
Φ	Lichtintensität	W/m ²

7.2.2 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
2M-HQ	2-Methylhydrochinon
A	Ampère
a.u.	<i>arbitrary units</i> ; willkürliche Einheiten
AM	<i>air mass</i> ; Luftmasse
BQ	Benzochinon
BTB	3'-3''-Dibromolsulfonphthalein, Bromthymolblau
CE	<i>counter electrode</i> ; Gegenelektrode
cm ²	Quadratcentimeter
CMC	<i>critical micelle concentration</i> ; kritische Micellbildungskonzentration
CV	Cyclovoltammogramm
dc bpy	2,2'-bipyridin-4,4'-dicarboxylat
DSSC	<i>dye-sensitized solar cell</i> ; farbstoffsensibilisierte Solarzelle
EDXS	<i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> ; energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	<i>electron energy loss spectroscopy</i> ; Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie
E_F	Fermi-Niveau
E_g	Bandlücke
engl.	Englisch
et al.	<i>et alii</i> (m) bzw. <i>et aliae</i> (f); und andere
FE-REM	<i>Field emission scanning Electron microscope</i> ; Feldemissions Rasterelektronenmikroskop
FTO	<i>fluorine-doped tin oxide</i> ; fluordotiertes Zinnoxid
h	Stunde(n)
HOMO	<i>highest occupied molecule orbital</i> ; höchstes besetztes Molekülorbital
HQ	Hydrochinon

IMPS	<i>intensity modulated photocurrent spectroscopy</i> ; Intensitätsmodulierte Photostrom Spektroskopie
IMVS	<i>intensity modulated photovoltage spectroscopy</i> ; Intensitätsmodulierte Photospannungs Spektroskopie
IPCE	<i>incident photon-to-current conversion efficiency</i> ; Effizienz der Umwandlung eingestrahelter Photonen in elektrischen Strom
IUPAC	<i>international union of pure and applied chemistry</i> ; internationale Union für reine und angewandte Chemie
k.A.	keine Angabe
LED	<i>light emitting diode</i> ; Licht emittierende Diode
LUMO	<i>lowest unoccupied molecule orbital</i> ; niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	milli (10^{-3})
M	molar (mol/L)
MB	Methylenblau
min	Minute(n)
MPP	<i>maximum power point</i> ; Punkt der maximalen Leistung
n	nano (10^{-9})
N3	[<i>cis</i> -Ru(II)(2,2'-bipyridil-4,4'-dicarboxylsäure) (NCS)]
NHE	<i>normal hydrogen electrode</i> ; Normal-Wasserstoffelektrode
NiPc	Nickel-Phthalocyanin
PEDOT	3,4-Polyehtylendioxythiophen
PEN	Polyethylennaphthalat
PET	Polyethylenterephthalat
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	<i>rounds per minute</i> ; Umdrehungen pro Minute
s	Sekunde(n)
SDS	<i>sodium dodecyl sulphate</i> ; Natriumdodecylsulfat
TBOT	Tetrabutyl- <i>ortho</i> -titanat
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOT	Tetraethyl- <i>ortho</i> -titanat
TIP	<i>Titanium isopropoxide</i> ; Tetra- <i>iso</i> -propyl- <i>ortho</i> -titanat
TMA ⁺	Tetramethylammoniumion

TMAOH	Tetramethylammoniumhydroxid
TSPcNi	2,9,16,23-Tetrasulfophthalocyaninato-Nickel(II)
V	Volt
vs.	<i>Versus</i> ; gegen
W	Watt
WE	<i>working electrode</i> ; Arbeitselektrode
wt%	<i>weight percent</i> ; Gewichtsprozent
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie
XRD	<i>X-ray diffraction</i> ; Röntgendiffraktometrie
μ	mikro (10 ⁻⁶)

7.2.3 Chemikalien

Substanzname	Summenformel	Hersteller	Reinheit
[<i>cis</i> -Ru(II)(2,2'-bipyridin-4,4'-dicarboxylsäure) (NCS)] (N3)	C ₂₆ H ₂₀ O ₁₀ N ₆ S ₂ Ru	Solaronix	k.A.
2,2'-Bipyridin-4,4'-dicarboxylat (dcbpy)	C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₄	Wako	97%
2,9,16,23-Tetrasulfophthalocyaninato-Nickel(II) (TSPcNi)	C ₃₂ H ₁₆ N ₈ NiO ₁₂ S ₄	Aldrich	k.A.
2-Methylhydrochinon	C ₇ H ₈ O ₂	Fluka	>98%
3,4-Polyehtylendioxythiophene (PEDOT)	(C ₁₂ H ₈ O ₄ S ₂) _n	ELEXCEL	k.A.
3-Methoxypropionitril	C ₄ H ₇ NO	Fluka	98,0%
4- <i>tert</i> -Butylpyridin	C ₉ H ₁₃ N	Fluka	>98%
Bromthymolblau (BTB)	C ₂₇ H ₂₇ Br ₂ SO ₅ Na	Merck	k.A.
Ethanol absolut	C ₂ H ₅ OH	Roth	99,9%
Europiumchlorid Hexahydrat	EuCl ₃ ·6H ₂ O	Wako	99,9%
Hydrochinon (HQ)	C ₆ H ₆ O ₂	Merck	99%
Iod, resublimiert	I ₂	Roth	99,8%
Kaliumchlorid	KCl	Fluka	99,0%
Kaliumnitrat	KNO ₃	Fluka	>99,5%
Lithiumiodid	LiI	Acros	99%
Methylenblau (MB)	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	Fluka	>99%
Natriumcarbonat wasserfrei	Na ₂ CO ₃	Merck	>99,5%
Natriumdodecylsulfat (SDS)	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	Sigma	95%
P 25	TiO ₂	Degussa	k.A.
Ruthenium 535-bis TBA (N719)	C ₅₈ H ₈₆ O ₈ N ₈ S ₂ Ru	Solaronix	k.A.
Salpetersäure 65%	HNO ₃	Merck	zur Analyse
Tetrabutyl- <i>ortho</i> -titanat	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti	Fluka	k.A.

Tetraethyl- <i>ortho</i> -titanat (TEOT)	$C_8H_{20}O_4Ti$	Merck	~95%
Tetra- <i>iso</i> -propyl- <i>ortho</i> -titanat (TIP)	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	Merck	>98%
Tetramethylammoniumhydroxid 25%ige Lösung in Wasser (TMAOH)	$C_4H_{13}NO$	Merck	zur Synthese
Titan(III)-chlorid-Lösung etwa 15%ig in etwa 10%iger Salzsäure	$TiCl_3$	Merck	zur Synthese
Triton X-100	$C_{34}H_{62}O_{11}$	Supelco	k.A.

7.3 Sonstiges

7.3.1 Publikationen

Low-Temperature Preparation of Crystalline Nanoporous TiO₂ Films by Surfactant-Assisted Anodic Electrodeposition

K. Wessels, A. Feldhoff, M. Wark, J. Rathousky, T. Oekermann, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** (2006) C93.

One-step electrodeposition of TiO₂/dye hybrid films

K. Wessels, M. Maekawa, J. Rathousky, T. Oekermann, *Thin Solid Films* **515** (2007) 6497.

Texture properties of nanoporous TiO₂ films prepared by anodic electrodeposition using a structure-directing agent

J. Rathousky, K. Wessels, M. Wark, T. Oekermann, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **170B** (2007) 1494.

Highly porous TiO₂ films from anodically deposited titanate hybrids and their photoelectrochemical and photocatalytic activity

K. Wessels, M. Maekawa, J. Rathousky, T. Yoshida, M. Wark, T. Oekermann, *Microporous Mesoporous Mater.* **111** (2008) 55.

Electrodeposition of Gold Structures in mesoporous TiO₂ sol-gel films

I. Bannat, K. Wessels, T. Oekermann, M. Wark, *Proceedings of the 5th international symposium Nanoporous Materials Vancouver* (2008) 543.

Influence of the calcination temperature on the photoelectrochemical and photocatalytic properties of porous TiO₂ films electrodeposited from Ti(IV)-alkoxide solution

K. Wessels, M. Minnermann, J. Rathousky, M. Wark, T. Oekermann, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 15122.

7.3.2 Vorträge

Low temperature preparation of nanoporous TiO₂ films by anodic electrodeposition using structure-directing agents

K. Wessels, C. Boeckler, A. Feldhoff, J. Rathousky, M. Wark, J. Caro, T. Oekermann, *15th International Zeolite Conference (IZC)*, Peking, China (08/2007).

Improvement of the crystallinity and pore structure of electrodeposited TiO₂-films by low temperature treatment methods

K. Wessels, M. Wark, T. Oekermann, *17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS 17)*, Sydney, Australien, (07/2008).

Electrodeposition of highly porous TiO₂-Films for Dye-sensitized Solar Cells

K. Wessels, T. Oekermann, *59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE 59)*, Sevilla, Spanien (09/2008).

7.3.3 Poster

Low temperature preparation of crystalline nanostructured TiO₂ thick films by surfactant-assisted anodic electrodeposition

K. Wessels, A. Feldhoff, M. Wark, T. Oekermann, *LNQE Nanoday 2005*, Leibniz Universität Hannover (10/2005).

K. Wessels, T. Oekermann, *International Workshop on nanostructured semiconductor electrodes*, Gießen (10/2005).

K. Wessels, A. Feldhoff, J. Rathousky, T. Oekermann, *18. Deutsche Zeolithtagung*, Hannover (03/2006).

K. Wessels, A. Feldhoff, M. Wark, J. Rathousky, T. Oekermann, *EMRS Spring Meeting 2006*, Nizza, Frankreich (06/2006).

Photocatalytic and photoelectrochemical activity of mesoporous TiO₂ films electrodeposited from basic titanate solution

K. Wessels, M. Maekawa, J. Rathousky, M. Wark, T. Oekermann, *LNQE Nanoday 2006*, Leibniz Universität Hannover (09/2006).

Electrodeposition of highly porous TiO₂ films for photochemical applications using benzoquinone derivatives as templates

K. Wessels, T. Oekermann, J. Rathousky, M. Wark, J. Caro, *INSIDE PORES 2nd International School and Workshop*, Thessaloniki, Griechenland (02/2007).

K. Wessels, T. Oekermann, J. Rathousky, M. Wark, J. Caro, *19. Deutsche Zeolithtagung*, Leipzig (03/2007).

Structure-directed Electrodeposition: A useful Tool for the Preparation of Porous Metal Oxide Films for Dye-sensitized Solar Cells

K. Wessels, C. Boeckler, Y. Selk, M. Wark, J. Caro, T. Oekermann, *2nd International Conference On The Industrialisation of DSC*, St. Gallen, Schweiz, (09/2007).

K. Wessels, C. Boeckler, Y. Selk, M. Wark, J. Caro, T. Oekermann, *LNQE Nanoday 2007*, Leibniz Universität Hannover (09/2007).

Photoelectrochemical properties of highly porous TiO₂-films electrodeposited from Ti-alkoxide solutions

K. Wessels, M. Minnermann, T. Oekermann, *17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS 17)*, Sydney, Australien, (07/2008).

Enhancement of photocatalytical activity by gold nanostructures in ordered mesoporous titania films

I. Bannat, K. Wessels, T. Oekermann, M. Wark, *17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS 17)*, Sydney, Australien, (07/2008).

7.3.4 Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum: 17.01.1981
Geburtsort: Heide (Holstein)
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung

08/1987 bis
07/1991: Grundschule Maria-Jessen Schule, Nordhastedt

08/1991 bis
06/2000: Gymnasium Heide-Ost, Heide (Holstein)
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

10/2000 bis
08/2005: Dipl. Chemie an der Leibniz Universität Hannover

09/2002: Diplomvorprüfung in anorganischer, organischer,
physikalischer Chemie und Physik

02/2005: Diplomprüfung in anorganischer, organischer,
physikalischer und technischer Chemie

02/2005 bis
08/2005: Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie und
Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover zum
Thema: Elektrochemische Abscheidung von Titandioxid
unter dem Einfluss strukturdirigierender Agenzien

Berufliche Laufbahn

- 10/2005 bis heute: Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Leibniz Universität Hannover
- 03/2006: Zweiwöchiger Forschungsaufenthalt bei Dr. Rathousky am Heyrovsky Institut in Prag, Tschechien
- 02/2008 bis
03/2008: Sechswöchiger Forschungsaufenthalt in der Arbeitsgruppe von Prof. Minoura und Prof. Yoshida an der Faculty of Engineering an der Universität Gifu, Japan
- 12/2008: Disputation zur Erlangung des akademischen Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

Auszeichnungen

- Buchpreis 2000 für den besten Chemie-Abiturienten vom Fond der Chemischen Industrie im Jahrgang 2000 am Gymnasium Heide-Ost.
- Preis für die beste Posterpräsentation während der EMRS 2006 im Symposium J, E-MRS Spring Meeting 2006, Nizza, Frankreich.

Hannover, den 29.12.2008