

Grätzelzelle

Energieforschung auf der Nanoebene

19.10.2009 – 31.10.2009

PPG 5

Michele Collodo, Andreas Glossner,
Karl-Christoph Gödel, Bastian Hacker,
Maria Obst, Alexander Wagner, David Winnekens
Tutor: Xiaoyue Jin

http://pp.physik.uni-erlangen.de/groups/ws0910/ppg5/ppg5_start.html

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theorie	3
2.1	Bändermodell und Halbleitertechnik	3
2.2	Funktionsweise der Grätzelzelle	4
3	Aufbau	5
3.1	Materialien, Beschaffung und Bau der Zelle	5
3.2	Versuchsanordnung	7
3.2.1	Wellenlänge	7
3.2.2	Leistung und Wirkungsgrad	9
4	Messungen und Ergebnisse	10
4.1	Wellenlänge	10
4.1.1	Ermittlung der LED-Helligkeiten	11
4.1.2	Wellenlängenempfindlichkeit der Grätzelzelle	12
4.2	Leistung und Wirkungsgrad	14
5	Fazit	17

Ziel dieses Projekts war es, eine funktionierende Grätzelzelle – eine alternative Form von Solarzellen – herzustellen und deren Eigenschaften zu untersuchen.

Unter Bestrahlung der Zelle mit einer hellen LED und Zwischenschaltung verschieden großer Widerstände konnte eine elektrische Leistung von bis zu 284 nW erzeugt werden, was einem Wirkungsgrad von knapp 1 ppm entspricht. Eine andere, mit rotem Farbstoff versehene Zelle, zeigte im Licht kurzwelliger LEDs eine deutlich höhere Empfindlichkeit als bei langwelligen LEDs.

1 Einleitung

Ein großes Problem der an sich viel versprechenden Solartechnik bleiben nach wie vor die enormen Kosten im Vergleich zur Energieerzeugung mit fossilen Brennstoffen. Die in den neunziger Jahren von Michael Grätzel von der EPFL Lausanne entwickelte und seitdem stetig verbesserte Farbstoffsolarzelle („Grätzelzelle“) ermöglicht im Vergleich zu herkömmlichen, siliziumbasierten Solarzellen eine relativ kostengünstigen Herstellung und könnte deswegen in Zukunft mit zur Lösung der Energieproblematik beitragen. Nicht zuletzt auf Grund dessen, aber auch weil eine solche Zelle mit vertretbarem Aufwand herzustellen ist, waren die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen an der Grätzelzelle Thema des ersten Projektpraktikumsversuchs.

2 Theorie

2.1 Bändermodell und Halbleitertechnik

Um die Funktionsweise von Solarzellen im Allgemeinen und der Grätzelzelle im Besonderen verstehen zu können, muss man sich zunächst mit dem Energiebändermodell aus der Quantenmechanik beschäftigen. Die Bänder entstehen durch Überlagerung der Energieniveaus der einzelnen, im Kristall dicht nebeneinander gelagerten Atome. Nahe bei den Atomrümpfen befinden sich die gebundenen Zustände. Wenig darüber entsteht durch Überlappung der Potentiale das Valenzband, in dem alle Plätze mit Elektronen besetzt sind. So kann sich ein Elektron nur lösen, wenn sich ein anderes Elektron genau in entgegengesetzter Richtung bewegt. Noch weiter von den Atomrümpfen entfernt liegen weitere, unbesetzte Energieniveaus übereinander. Hier können sich die Elektronen frei bewegen. Dieses Band wird daher Leitungsband genannt.

Zwischen Valenz- und Leitungsband befindet sich die verbotene Zone (Bandlücke), in der sich keine Elektronen befinden. Nach der Größe dieser Zone unterscheidet man Leiter, Halbleiter und Isolatoren. Bei einem Leiter gibt es keine verbotene Zone und Valenz- und Leitungsband gehen entweder ineinander über, oder im Valenzband sind nicht alle Plätze mit Elektronen besetzt. So kann problemlos Strom fließen. Isolatoren hingegen haben ein vollständig besetztes Valenzband und die Bandlücke ist so groß, dass sie selbst von hoch angeregten Elektronen nicht oder nur sehr schwer überwunden werden kann.

Auch bei Halbleitern ist das Valenzband voll besetzt, jedoch ist hier die verbotene Zone noch kleiner als etwa 10 eV. Es ist also für Elektronen, die durch hohe Temperaturen oder einfallende Photonen angeregt sind, möglich, die Lücke zu überspringen und sich im Leitungsband fortzubewegen. Werden hier nun in den

Kristall Fremdatome eingefügt (Dotierung), verändern sich dessen leitenden Eigenschaften. Werden Atome eingesetzt, die mehr Elektronen in der äußeren Schale haben als die des Kristalls (n-Dotierung), so gibt es „überschüssige“ Elektronen, die einfacher ins Leitungsband wechseln können. Solche Atome heißen Elektronendonatoren. Fügt man hingegen Fremdatome ein, die weniger Elektronen in ihrer äußeren Schale haben (p-Dotierung), entstehen Löcher, in denen leicht Elektronen aus dem Valenzband angelagert werden. Es gibt nun Elektronenfehlstellen, die Atome werden als Elektronenakzeptoren bezeichnet.

Bringt man nun einen p-dotierten und einen n-dotierten Halbleiter zusammen, diffundieren die überschüssigen Elektronen aus der n-Schicht zu den Fehlstellen in der p-Schicht, es bildet sich ein elektrisches Feld, das von der n- zur p-Seite gerichtet ist. Nun können durch das Anlegen einer äußeren Spannung verschiedene Funktionen, wie beispielsweise die Diode, erreicht werden. Schließt man den Pluspol an die p-Schicht und den Minuspol an die n-Schicht, betreibt man eine Diode in Durchlassrichtung. Die Bandlücke wird beinahe aufgehoben und Leitung ist möglich.

Bei umgekehrter Polung, also in Sperrrichtung, kann kein Strom fließen. Solche Dioden nennt man Photodioden, sie werden in herkömmlichen Solarzellen verwendet. Eine Grätzelzelle hingegen greift mehr auf Ideen der Natur zurück. Hier wird durch Imitation der natürlichen Photosynthese Energie erzeugt.

2.2 Funktionsweise der Grätzelzelle

Die Grätzelzelle besteht aus zwei Elektroden (siehe Abb. 1)¹, typischerweise leitend beschichteten Glasplatten. Auf der einen Glasplatte wird als Halbleiter Titandioxid angebracht. Da hier aber die verbotene Zone eine Größe von 3.2 eV hat, wäre die Zelle nur für hochenergetische Photonen des Lichts empfindlich. Daher wird auf die TiO_2 -Schicht ein lichtempfindlicher organischer Farbstoff aufgebracht, dessen Elektronen auch von sichtbarem Licht angeregt werden können. Die Grätzelzelle wird deshalb auch als Farbstoffsolarzelle bezeichnet.

Die Gegenelektrode ist mit einem Katalysator, oft Platin, beschichtet, um die Übergabe der ausgelösten Elektronen zu erleichtern. Den Raum zwischen den beiden Elektroden füllt ein Elektrolyt, der in Redox-Reaktionen einerseits dem Farbstoff schnellen Nachschub an Elektronen liefert und andererseits an der Kathode wieder zurück reagiert. Hier wird häufig Iodkaliumiodid eingesetzt.

¹Abbildung erstellt von Karl Christoph Gödel

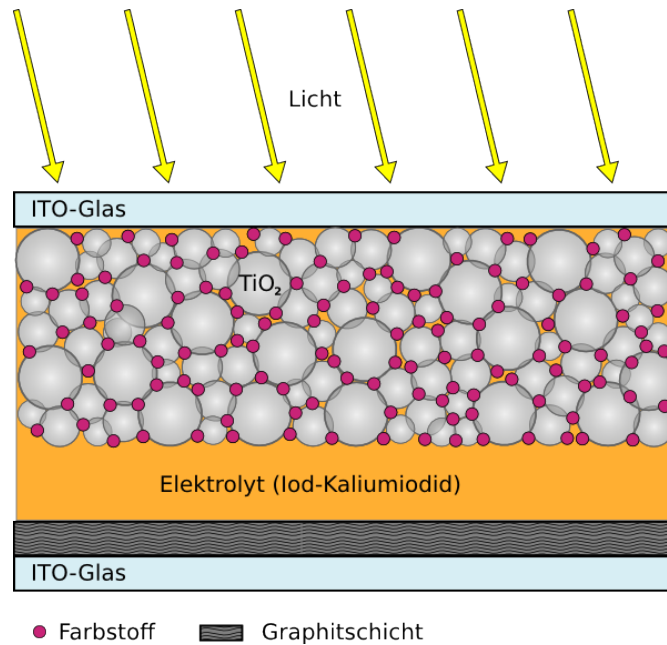


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Zelle

3 Aufbau

3.1 Materialien, Beschaffung und Bau der Zelle

Die Beschaffung der für den Bau benötigten Materialien stellte zu Beginn ein Problem dar. Insbesondere war es schwer, leitende und gleichzeitig transparente Elektroden zu bekommen. Die erste Möglichkeit, mit Gold beschichtet Glasplättchen zu verwenden, scheiterte an den zu geringen Ausmaßen der möglichen Trägerplatten. Zu lange Lieferzeiten und zu hohe Preise schlossen auch die Bestellung von industriell produzierten ITO-Gläsern (Indiumzinnoxid-Beschichtung) aus.

Das Institut der Physikalischen Chemie der Universität Erlangen stellte glücklicherweise mehrere mit Fluorzinnoxid (FTO) beschichtete Glasplatten zur Verfügung. Die leitend beschichteten, transparenten Glasplatten waren bereits auf eine Größe von $70 \times 20 \times 4$ mm zugeschnitten. Auf der leitenden Seite der Glasplatte konnte mit Hilfe eines Multimeters ein Widerstand von etwa $20 \frac{\Omega}{\text{cm}}$ gemessen werden.

Das Elektrolyt, eine Iod-Kaliumiodid-Lösung sowie verdünnte Salzsäure zum Anmischen der Titandioxidpaste, konnten ebenfalls von der Physikalischen Chemie bezogen werden.

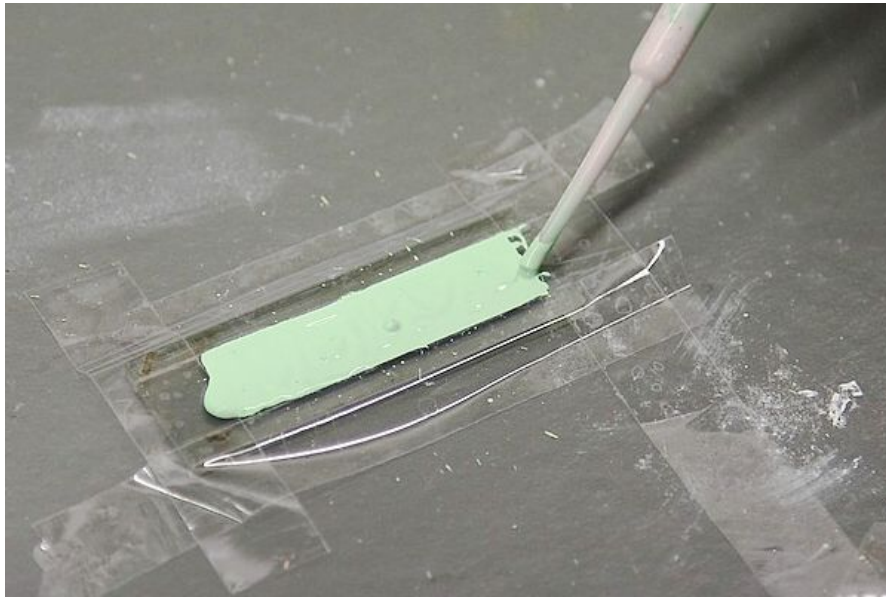


Abbildung 2: Aufbringen der eingefärbten Titandioxid Paste

Mit Hilfe einiger Herstellungstipps² wurde versucht die erste Zelle zu fertigen: Zu Beginn wurde das TiO_2 -Pulver in einem Mörser zermahlen und so lange verdünnte Salzsäure zugegeben, bis die entstandene Paste mit einer Plastikpipette aufgenommen werden konnte. Die Ränder der FTO-Elektroden wurden auf der leitenden Seite mit dünnem Klebeband abgeklebt und die Paste mit Hilfe eines Objektträgers zwischen die Klebebandränder einer Elektrode aufgebracht.

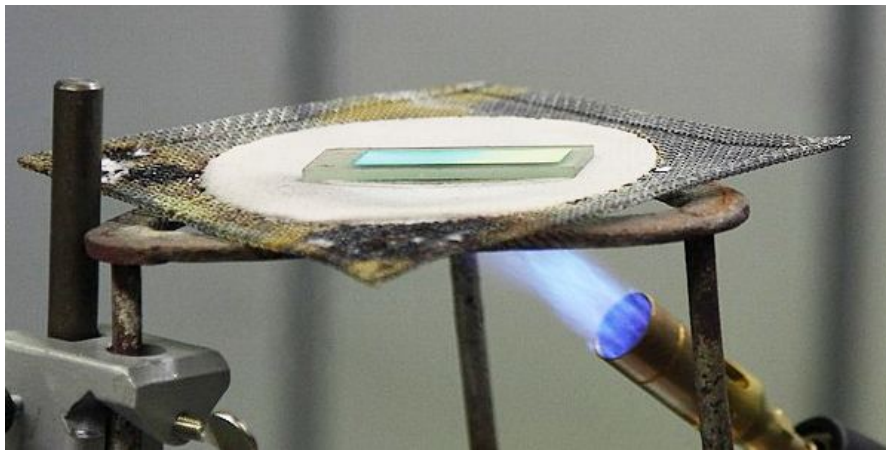


Abbildung 3: Sintern der Zelle mit dem Gasbrenner

²<http://www.physik.uni-bielefeld.de/didaktik/Experimente/Solar1.pdf>

Um die Oberfläche des TiO_2 zu vergrößern, wurde versucht die Elektrode mit einem Gasbrenner zu sintern (Abb. 3). In mehreren Versuchen mit verschiedenen Brennern und Heißluftgeräten gelang es jedoch nicht, die Schicht so zu präparieren, dass anschließend der aufgebraute Farbstoff in das TiO_2 eindringen konnte. So war die Zelle nicht funktionsfähig. Aus diesem Grund wurde der Farbstoff nun direkt beim Anmischen der TiO_2 -Paste zugegeben und die Schicht nur leicht angetrocknet.

Die zweite leitende Glasplatte wurde mit einem Graphit-Propanol-Gemisch (anstatt des Platins) versehen und das Propanol verbrannt, um eine gleichmäßige, dünne Graphit-Schicht zu erhalten. Leider löste das Elektrolyt in der fertigen Zelle das Graphitpulver. Deshalb wurde das Graphit nun mit einem weichen Bleistift auf die FTO-Glasplatte aufgebracht. Die Klebestreifen der mit TiO_2 beschichteten Elektrode wurden entfernt, die der anderen Elektrode wurden als Isolator belassen.

Die beiden Platten wurden leicht versetzt übereinander gelegt und mit Hilfe von Klammern fixiert. In einem letzten Schritt wurde mit Hilfe einer Spritze die Iod-Kaliumiodid-Lösung eingebracht, die sich durch den Kapillar-Effekt gleichmäßig verteilte.

Auf diese Weise wurden fünf Grätzel-Zellen mit verschiedenen Farbstoffen (zweimal E 124 - Cochenillrot A, E 131 - Patentblau, E 110 - Gelborange S, E 131 + E 110 - grün) hergestellt. Für die Messungen wurden jedoch nur die beiden Zellen mit der roten Farbe verwendet, da die beiden anderen kaum messbare Signale erzeugten.

3.2 Versuchsanordnung

3.2.1 Wellenlänge

Das erste Ziel war die Bestimmung der Abhängigkeit der Leistung der Zelle von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts. Zunächst wollten wir dieses Spektrum mit einem Gitter erzeugen. Die ersten Versuche mit einem Aufbau aus Baustrahler, Linse und Gitter auf einer optischen Bank hatten jedoch bereits gezeigt, dass die zu erwartende Lichtstärke des aufgefächerten Spektrums viel zu schwach für eine Messung sein würde. Außerdem wurden die einzelnen Linien des Spektrums viel zu schwach aufgefächert, so dass nicht nur ein Farbbereich auf die breitere Zelle treffen würde. Auch der Ersatz des Gitters durch ein Prisma konnte diese Probleme nicht lösen.

Deshalb haben wir uns entschlossen, die verschiedenen Farbbereiche durch LEDs unterschiedlicher Wellenlänge darzustellen. Hierbei kam ein Verbund aus zehn ver-



Abbildung 4: Die fertige Zelle

schiedenen LEDs des Modells Luxeon K2 von Philips³ zum Einsatz, welcher bereits früher von einem Gruppenmitglied gebaut wurde.

Es wurden drei weiße sowie sieben farbige LEDs verwendet (Tabelle 1), wobei die roten bis amberfarbenen LEDs mit 700 mA, die restlichen mit 1000 mA bestromt wurden. Die LEDs sind einzeln dimmbar, wurden jedoch stets bei maximaler Leuchtstärke betrieben. Um den Abstrahlwinkel von 140° einzuschränken kam zusätzlich eine Linse⁴ mit einer Halbwertsbreite von 10° zum Einsatz.

Um eine Vergleichsmessung, wie die Wellenlängenabhängigkeit, genau durchführen zu können, muss der Aufbau bei jeder Einzelmessung genau gleich sein. Dafür wurde die Grätzelzelle in eine Halterung aus Klemmen und Stativstangen eingespannt. Der Verbund aus LEDs wurde entlang der Grundplatte des Aufbaus unter die Zelle geschoben. Zwischen LED und Zelle kam eine Blende mit Öffnungsdurchmesser 1,8 cm zum Einsatz, um in etwa den Teil des Lichtkegels zu nutzen, der auch vom Luxsensor empfangen wird. Eine weitere Stativstange markierte dabei die Stelle, an der sich die momentan verwendete LED befinden musste, um jeweils genau senkrecht unter Zelle positioniert zu sein. Der vertikale Abstand LED - Zelle betrug dabei ca. 12 cm.

In der selben Höhe wurde, versetzt zur Zelle, auch ein LUX-Sensor befestigt,

³http://www.led-tech.de/produkt-pdf/luxeon/DS51_Luxeon_K2.pdf

⁴Datenblatt: <http://www.farnell.com/datasheets/16887.pdf>

Tabelle 1: Daten der verwendeten LEDs

	Farbe	λ_{Peak} [nm]	FWHM [nm]	typ. Lichtstrom [lm] (Bin)
LED1	rot	627 ± 18	20	75 (R)
LED2	orange	$617 \pm 3,5$	20	100 (S)
LED3	amber	590 ± 7	14	75 (R)
LED4	grün	530 ± 20	35	100 (U)
LED5	cyan	505 ± 15	30	80 (T)
LED6	blau	470 ± 20	25	27 (P)
LED7	royal-blau	455 ± 15	20	475 mW (Q)
LED8	kalt-weiß	6500 ± 3500 K	n/a	120 (V)
LED9	neutral-weiß	4100 ± 600 K	n/a	120 (V)
LED10	warm-weiß	3000 ± 500 K	n/a	100 (U)

um eine Messung der jeweiligen Leuchtkraft der LEDs zu ermöglichen. Auch hier markierte eine Stativstange die Messposition. Zum Auslesen des Sensor wurde das CASSY-LAB verwendet, welches die Messwerte über 1000 ms gemittelt anzeigte.

Die Messung der von der Zelle gelieferten Spannung erfolgte zum Einen durch ein direkt an die Zelle angeschlossenes Multimeter, sowie durch ein weiteres Multimeter, dessen Signal jedoch zunächst einen Messverstärker durchlief. Der Aufbau ist auch auf dem Foto (Abb. 5) dargestellt.

Bei der Messung wurde jeweils zwei Minuten gewartet, bis sich die Messwerte eingependelt hatten.

3.2.2 Leistung und Wirkungsgrad

Der zweite Teil der Messung umfasste die Bestimmung der Leistung der Solarzelle in verschiedenen Widerstandsbereichen. Hierbei wurde nur die LED Nr. 7 (Farbe Blau) verwendet, da sie die höchsten Spannungen geliefert hat. Außerdem kam eine neue Grätzelzelle zum Einsatz, da die Zelle der ersten Messung bereits eingetrocknet war.

Der Aufbau der LEDs wurde leicht angepasst. Neben einem geringeren Abstand der Lichtquelle von der Zelle, ersetzte eine Linse die Lochblende zum Fokussieren des Lichtstrahls (Abb. 6).

Die Messung der Strom- und Spannungswerte wurde mit einem Multimeter bzw. einem Amperemeter durchgeführt. Der Einsatz eines Messverstärkers war hierbei nicht möglich, da die anschließend am Multimeter abzulesenden Werte sehr starke Schwankungen aufwiesen und einen willkürlichen Offset enthielten.

Der Aufbau, wie auch die verwendeten Bauteile sind wiederum im Schaltplan (Abb. 7), sowie dem Foto illustriert.

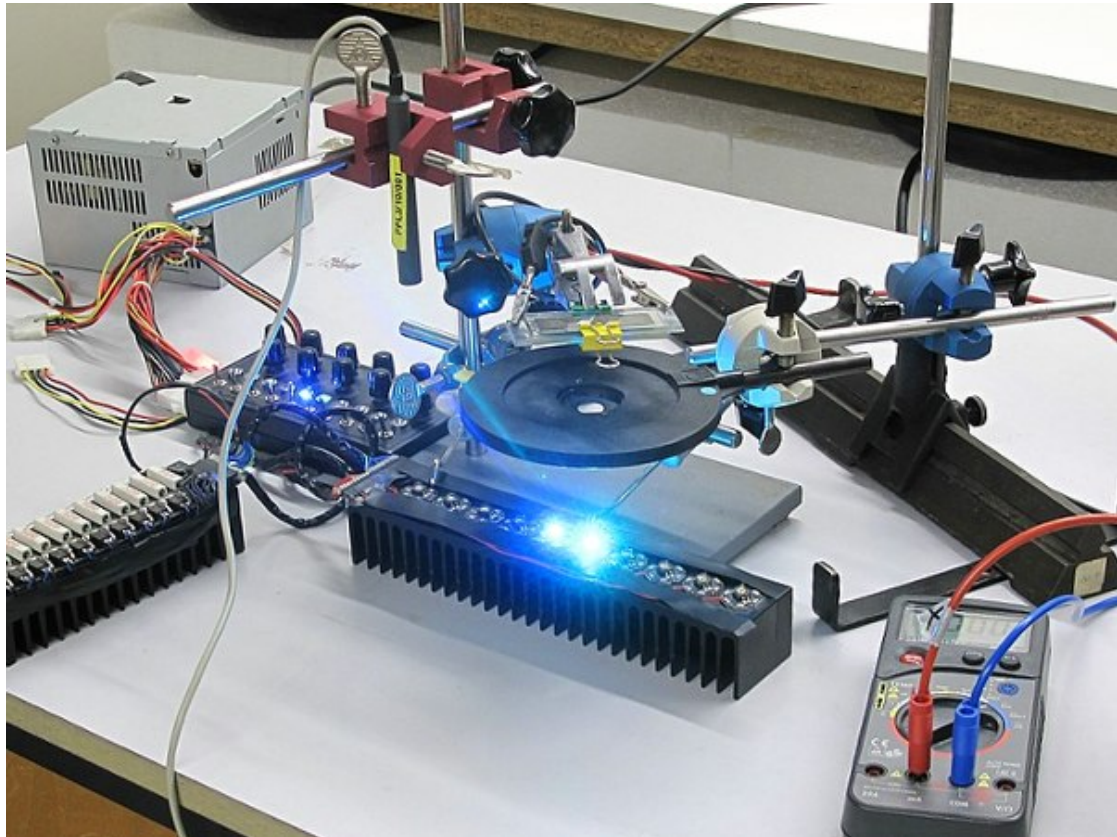


Abbildung 5: Aufbau zur Messung der Wellenlängenabhängigkeit. Der Luxsensor ist die graue vertikale Sonde. Die Zelle befindet sich über der Blende.

Um mehrere Paare an Messwerten zu erhalten, wurde wie zu sehen ist, ein regelbarer Widerstand zwischengeschaltet und die Messung mit verschiedenen Kombinationen der Widerstände durchgeführt. Leider hatte auch das Amperemeter einen Eigenwiderstand. Dieser hat allerdings die Messmethode nicht nachhaltig beeinflusst (\rightarrow vgl. Ergebnisse).

4 Messungen und Ergebnisse

4.1 Wellenlänge

Zur Ermittlung der Wellenlängenabhängigkeit der Zelleistung wurde eine einfachere Schaltung verwendet, da hier nur die relativen Werte interessant sind. Hierzu wurde die Spannung direkt an der Zelle abgegriffen. Eine sinnvolle Stromstärkemessung stand uns bei diesem Versuch noch nicht zur Verfügung, aber da die Spannung weit von einem Sättigungsniveau entfernt war, lassen sich daraus

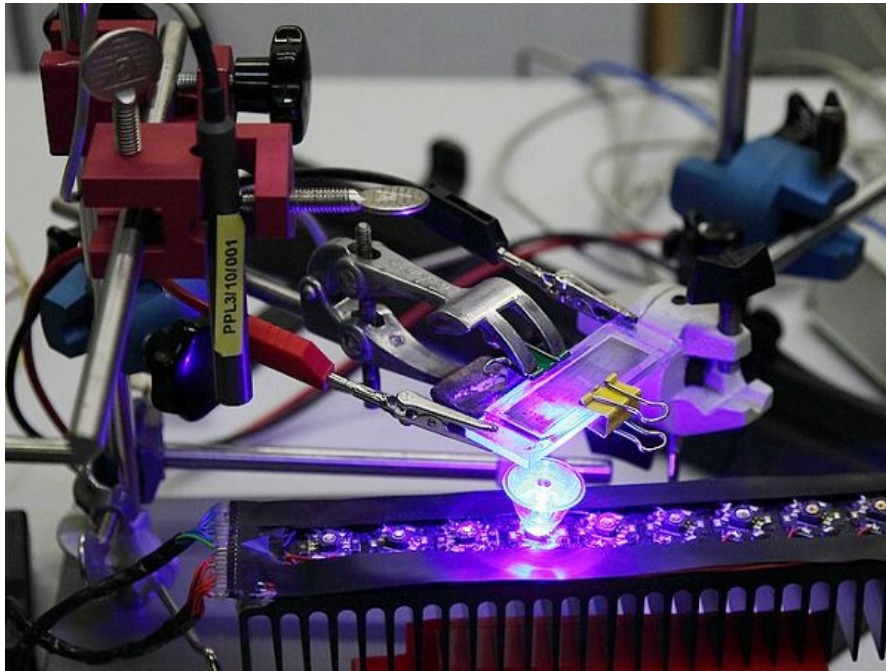


Abbildung 6: Aufbau zur Messung der Leistung

brauchbare Werte für die erzeugte Zelleistung ableiten. Die Spannungswerte lagen mit ca. 2 mV gefährlich nahe am minimal messbaren Signal von 0,1 mV, weshalb das Multimetersignal nur zur Kalibration der Mittelwerte verwendet wurde und genauere – jedoch verschobene – Werte vom Messverstärker abgelesen wurden. Während der Messung wurde mehrfach die Dunkelspannung ohne Beleuchtung abgelesen, die vom Anfang bis zum Ende der Messung von $U_0 = 1,9$ mV bis 1,6 mV abdriftete. Da uns hier nur das vom Licht erzeugte Signal interessiert, wurde zu jedem Messzeitpunkt der linear interpolierte Dunkelspannungswert subtrahiert. Die Netto-Spannungswerte jeder Leuchtdiode sind in Tabelle 2 eingetragen. Die grüne Leuchtdiode LED4 wurde aus den Messdaten herausgenommen, weil ihre Leuchtkraft wegen fehlerhafter elektrischer Ansteuerung unterhalb des messbaren Bereichs lag.

4.1.1 Ermittlung der LED-Helligkeiten

Die Wellenlängenabhängigkeit der Photozellenempfindlichkeit kann nur dann ermittelt werden, wenn auch die tatsächlich eingestrahlte Beleuchtungsstärke bekannt ist. Hierzu dient die Vergleichsmessung mit dem Cassy-Luxmeter. Doch auch dieses hat eine eigene Wellenlängenabhängigkeit. Auf der Herstellerseite von Leybold heißt es dazu: „Der Photometerkopf besteht aus einem Si-Photoelement mit I-Filter zur Anpassung des Photoelements an die spektrale Empfindlichkeit des

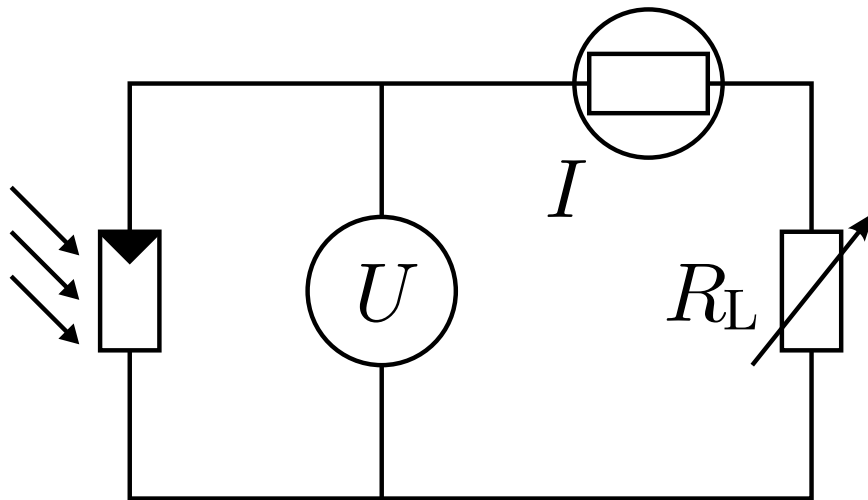


Abbildung 7: Schaltkreis zur Leistungsmessung. Das Amperemeter hatte einen signifikanten Eigenwiderstand.

Auges. Er hat eine \cos -Anpassung.“⁵ Genaue Tabellen werden aber nicht zur Verfügung gestellt. Die Winkelabhängigkeit spielt im vorliegenden Fall keine Rolle, da die Einstrahlung senkrecht zur Photozelle verlief. L-Filter blocken in der Regel nur Licht unterhalb von 400 nm und oberhalb von 700 nm und sind dazwischen gleichmäßig durchlässig. Um tatsächlich Lux zu messen, müsste der Sensor in etwa eine wellenlängenabhängige Empfindlichkeit wie die des Auges⁶ aufweisen. Siliziumdioden, wie die im Sensor verbaute, haben aber durchaus verschiedene Wellenlängenabhängigkeiten. Die meisten der im Internet gefundenen Datenblätter zeigen eine höhere Effizienz bei großen Wellenlängen, mit einem Maximum um 800 nm herum. Photodioden, die dem Auge mehr ähneln, scheinen aber zu existieren. In Frage kommt z.B. ein Spektrum wie das der Silizium Photodiode S1133 von Hamamatsu⁷. Die Spektren sind in Abb. 8 gezeichnet.

4.1.2 Wellenlängenempfindlichkeit der Grätzelzelle

Nimmt man nun die Si-Diodenempfindlichkeitskurve als Schätzung für die Sensorempfindlichkeit V her, so ergibt sich für die tatsächliche Helligkeit Φ einer LED in Abhängigkeit vom gemessenen Signal E_{mess} :

$$E_{\text{mess}}(\lambda) = \Phi(\lambda) \cdot V(\lambda) \quad \Rightarrow \quad \Phi(\lambda) = \frac{E_{\text{mess}}(\lambda)}{V(\lambda)}$$

⁵<http://www.leybold-didactic.de/phk/a.asp?a=666243&L=1>

⁶<http://www.cvr1.org>

⁷http://sales.hamamatsu.com/assets/pdf/parts_S/S1087_etc.pdf

Tabelle 2: Messwerte zur Wellenlängenabhängigkeit. Die Wellenlängen der Leuchtdioden sind der Herstellerbeschreibung entnommen.

#	λ [nm]	U [mV]	E [klux]
LED1	627	0.258	1.79
LED2	617	0.324	1.65
LED3	590	0.202	0.486
LED5	505	2.738	1.698
LED6	470	5.148	1.965
LED7	455	6.550	2.031
LED8	6500 K	4.652	2.796
LED9	4100 K	2.514	2.152
LED10	3000 K	2.026	2.136

Die relative Farbempfindlichkeit ergibt sich nun einfach aus U/Φ . Die so berechneten und auf 1 normierten Werte sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die Energieeffizienz

Tabelle 3: Tatsächliche LED-Helligkeiten Φ und relative Effizienz der Photozelle

#	λ [nm]	Φ/Φ_{\max}	E/E_{\max}
LED1	627	0.843	0.047
LED2	617	0.734	0.067
LED3	590	0.193	0.159
LED5	505	0.711	0.588
LED6	470	0.919	0.855
LED7	455	1.000	1.000

der Grätzelzelle lässt nun eine eindeutige Wellenlängenabhängigkeit erkennen, die für kleine Wellenlängen deutlich höher ist. Insgesamt waren nicht genügend verschiedene Spektralbereiche zur Messung vorhanden um Sprünge oder genauere Details erkennen zu können. Aber es kann leicht nachvollzogen werden, dass eine monotone Abhängigkeit vorhanden ist, und höherenergetische Photonen deutlich mehr zur Leistung beitragen.

Die Unsicherheit der Energieeffizienzwerte ist trotz aller Bemühungen relativ groß, aber nicht quantifizierbar, da sie direkt von der Diode des Cassy-Luxsensors abhängt. Effektiv wird die Ergebniskurve direkt proportional mit der Detektorcharakteristik multipliziert. Wurde z.B. eine weniger augenähnliche Diode verbaut, die bei großen Wellenlängen empfindlicher ist, so würde sich auch unsere Kurve dort nach oben verschieben und nicht mehr ganz so steil sein. Der Effekt wäre aber höchstwahrscheinlich nicht groß genug um den Trend umzukehren, da dieser ziemlich eindeutig hervortritt. Die Erkenntnis bleibt: Die Grätzelzelle liefert bei höherenergetischen Photonen deutlich mehr Leistung.

Trägt man die relative Energieausbeute der Grätzelzelle nach der Photonenen-

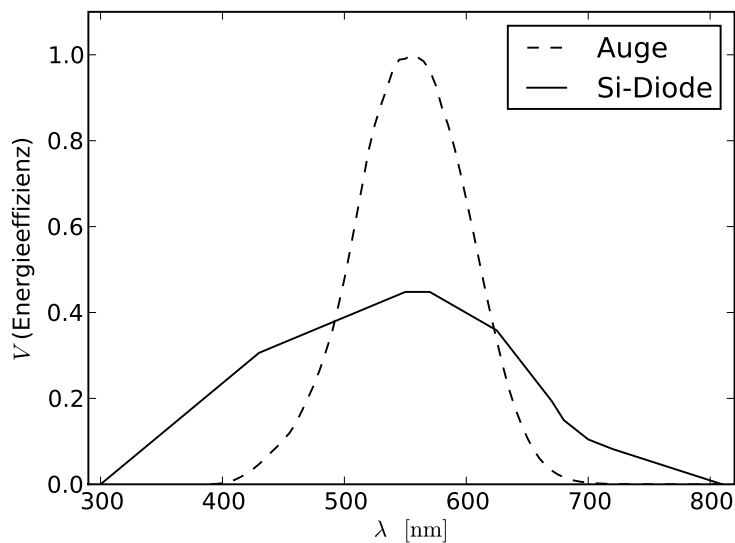


Abbildung 8: Energieeffizienz des menschlichen Auges und einer Si-Photodiode in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Ordinate ist nicht auf Einheiten normiert.

ergie auf, zeigt sich ein beinahe linearer Zusammenhang, obwohl dies von uns durch kein theoretisches Modell gefordert war. Sehr schön zeigt sich, dass die Zelle erst ab einer Mindestenergie

$$E_{\min} = 1,96 \text{ eV}$$

Energie liefert. Dies ist ein Beweis dafür, dass die Schwellenenergie von TiO_2 von 3,2 eV durch den Farbstoff heruntergesetzt wurde.

4.2 Leistung und Wirkungsgrad

Zur Leistungsmessung wurden die Strom- und Spannungswerte der Zelle mit einer spannungsrichtigen Schaltung nach Abb. 7 bei verschiedenen Lastwiderständen gemessen. Die Lastwiderstände waren über eine Kombinationsbox einstell- und ablesbar. Das Voltmeter hatte mit $10 \text{ M}\Omega$ genügend Eigenwiderstand um die Messung nicht zu beeinflussen. Das Amperemeter hatte jedoch wegen der hohen benötigten Empfindlichkeit einen signifikanten Eigenwiderstand von

$$R_I = 5,22 \pm 0,03 \text{ k}\Omega \quad R = R_I + R_L .$$

Die Ableseungenauigkeit durch die begrenzte Anzeigegenauigkeit und Messwertschwankungen betrug:

$$\Delta R_L = 1\% R \quad \Delta U = 1 \text{ mV} \quad \Delta I = 0,2 \mu\text{A}$$

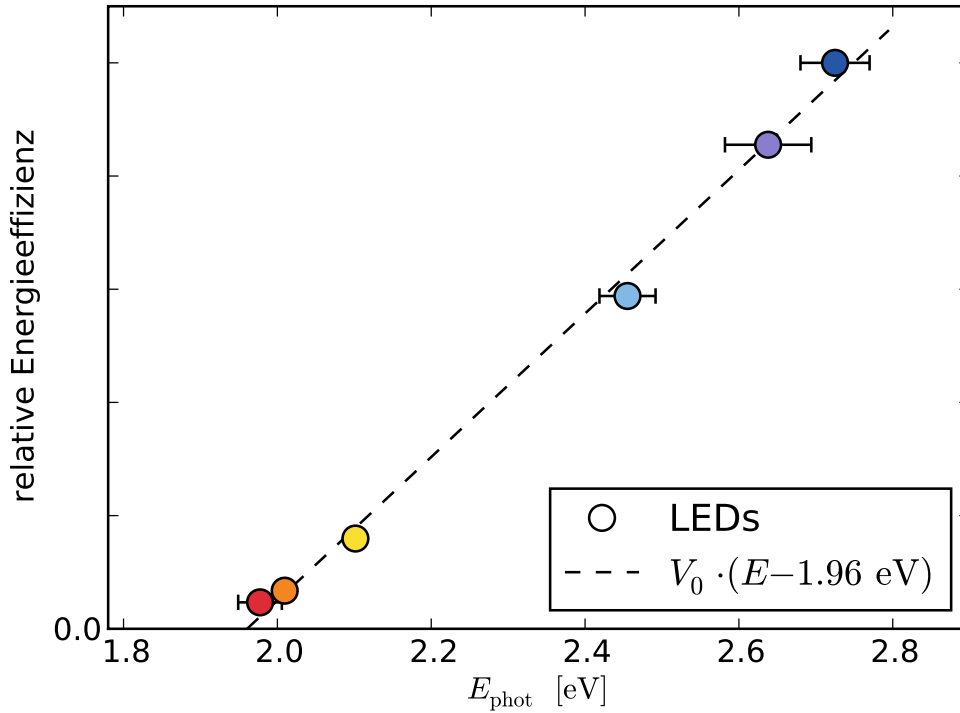


Abbildung 9: relative Energieeffizienz der Grätzelzelle in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Jeder Datenpunkt wurde mit der Referenzmessung des Luxsensors und der Effizienzkurve für die Siliziumdiode kalibriert.

Die größte Ungenauigkeit lag also im Messen der winzigen Ströme. Diese haben sowohl einen Einzelfehler, als auch einen korrelierten Offsetfehler von $0,1 \mu\text{A}$, also insgesamt bis zu 6%.

Der Leistungsverlauf zeigt ein Maximum bei mittleren Widerständen (im Bereich des Eigenwiderstandes der Zelle). Bei geringen Widerständen wird der Großteil der Leistung in der Zelle selbst freigesetzt und bei hohem Widerstand sorgt der geringe Stromfluss für eine schlechte Leistungsausbeute. Abb. 10 zeigt den Verlauf der Leistung zusammen mit dem Modell einer widerstandsbehafteten Spannungsquelle. Der theoretische Leistungsverlauf wäre hier:

$$P(R) = U_{\text{Last}} \cdot I = U_{\text{Last}} \cdot \frac{U_{\text{Zelle}}}{R + R_{\text{Zelle}}}$$

$$= \left(U_{\text{Zelle}} \cdot \frac{R}{R + R_{\text{Zelle}}} \right) \cdot \frac{U_{\text{Zelle}}}{R + R_{\text{Zelle}}} = U_{\text{Zelle}}^2 \cdot \frac{R}{(R + R_{\text{Zelle}})^2}$$

Auf die Messdaten wurden nun die Zellspannung U und der Eigenwiderstand R_{Zelle} gefittet. Die best-fit Werte sind:

$$U = 135 \pm 3 \text{ mV} \quad R_{\text{Zelle}} = 16,0 \pm 0,7 \text{ k}\Omega \quad P_{\text{max}} = 284 \pm 4 \text{ nW}$$

Tabelle 4: Messwerte zur Leistungsbestimmung

R_L [k Ω]	R [k Ω]	U [mV]	I [μ A]	P [nW]
0	5,2	34,5	6,2	214
1	6,2	38,0	5,9	224
5	10,2	52,4	5,1	267
10	15,2	66,0	4,3	284
15	20,2	75,1	3,7	278
20	25,2	82,3	3,2	263
25	30,2	88,8	2,9	258
30	35,2	93,3	2,6	243
35	40,2	96,5	2,4	232
40	45,2	99,7	2,3	229

Die Spannung erreicht hier einen sehr zufriedenstellenden Wert im 0,1 V Bereich, also in der Größenordnung kommerzieller Zellen. Der Innenwiderstand von ca. 16 k Ω ist jedoch viel zu groß um eine vernünftige Leistung zu erzeugen. Hierdurch konnte die Zelle im Endeffekt auch nicht wirklich „unter Last“ getestet werden und die tatsächliche Leistungsfähigkeit von Grätzelzellen entzieht sich unserer Untersuchung.

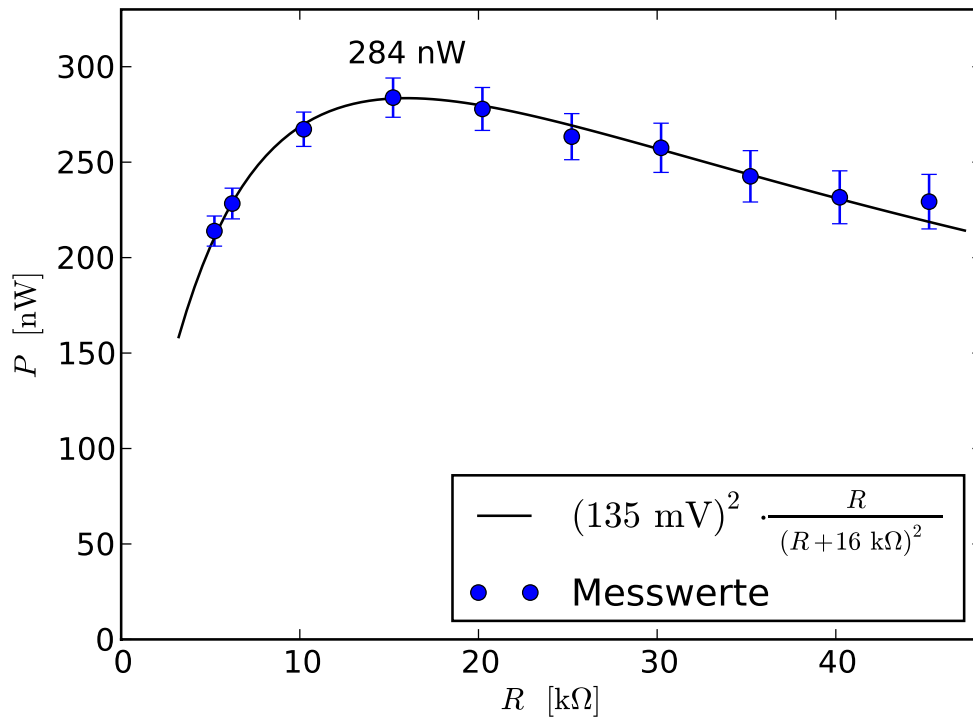


Abbildung 10: Leistungskurve in Abhängigkeit vom äußeren Widerstand. Auf die Daten wurde das Modell einer widerstandsbehafteten Spannungsquelle gefittet.

Die eingestrahle Leistung in diesem Versuchsteil ermittelt sich aus der verwendeten Leuchtdiode. Diese emittiert unter optimalen Bedingungen eine Leistung von 475 mW⁸. In unserer Anwendung kann der Wert allerdings wegen der erhöhten Chiptemperatur und bereits vorhandener Degradation auf 400 mW geschätzt werden. Der Transmissionsgrad der verwendeten Linse⁹ liegt bei 85%, der Halbwerts-Öffnungswinkel bei 10°. Die bestrahlte Fläche der Grätzelzelle beträgt 1,5 cm × 1,5 cm und befindet sich in einem Abstand vom 5 cm zur LED, es kann also angenommen werden, dass der gesamte Lichtstrom auf die Zelle gebündelt wird, wodurch sich die eingestrahle Leistung also zu 340 mW ergibt. In Relation zur ermittelten Leistung der Zelle liegt der tatsächlich erreichte Wirkungsgrad also bei

$$\eta = 8 \cdot 10^{-7} .$$

5 Fazit

In diesem ersten Projekt zeigte sich bereits, wie schwierig das Beschaffen aller benötigten Bauteile ist, bevor überhaupt erst Versuche durchgeführt werden können. Im Falle der Grätzelzelle betraf das insbesondere die leitenden Glasplatten, weil solche allein aus physikalischen Prinzipien nicht ohne weiteres funktionieren. An dieser Stelle möchten wir uns besonders bei Dr. Vito Sgobba aus der Physikalischen Chemie bedanken, durch dessen Hilfe wir letztendlich doch alle Materialien zur Verfügung hatten.

Der entscheidende Erfolg war dann, dass unsere gebauten Zellen ab dem zweiten Versuch tatsächlich einen lichtabhängigen Strom lieferten, denn damit bestätigte sich die Funktionsfähigkeit des Prinzips als Solarzelle. Die Abhängigkeit der Leistung von der Lichtwellenlänge trat schöner zum Vorschein als wir es ursprünglich erwartet hatten. Der Wirkungsgrad von rund 0,0001% ist dagegen etwas gering ausgefallen, wenn man bedenkt, dass mit dem gleichen Prinzip schon bis zu 11% erreicht worden sein sollen. Hier war offensichtlich irgendein Detail am Aufbau nicht optimal abgestimmt. Weitere Untersuchungen konnten wir dazu aber nicht unternehmen.

Wenn noch mehr Zeit zur Verfügung gewesen wäre, hätten wir also reichlich Spielraum bei der Optimierung der Effizienz gehabt. Doch auch so kann man die Versuche schon als erfolgreich betrachten. In Zukunft darf man gespannt sein, wie weit die Grätzelzelle ihr Potential unter Beweis stellen wird, um vielleicht irgendwann sogar die konventionelle Photovoltaikzelle abzulösen.

⁸vgl. http://www.led-tech.de/produkt-pdf/luxeon/DS51_Luxeon_K2.pdf, bei der verwendeten LED handelt es sich um die L XK2 PR14 Q00

⁹Fraen FHS-HNB1-LB01-H, Datenblatt siehe <http://www.farnell.com/datasheets/16887.pdf>