

## Anlage 1

(zu Nr. 3.1 BNBest-BMBF 98)

### Abschlussbericht zu Nr. 3.1

(Beantwortung in Stichworten genügt nicht)

ZE: <b>Universität Bonn, Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie</b>	Förderkennzeichen: <b>16IN0679</b>
Vorhabenbezeichnung: <b>NanoSol</b>	
Laufzeit des Vorhabens: <b>01.10.2008 – 31.03.2012</b>	

## Abschlussbericht des Teilprojektes:

### Adaptierte organische p-dotierte Phasen für Solarzellen und Weißlichtquellen

im Rahmen des BMWi-Verbundprojektes NanoSol

#### I. Kurze Darstellung

##### 0. Motivation und Einführung

Trotz der sehr guten Wirkungsgrade bis zu 20% von Silizium-basierten Solarzellen und deren ausgesprochener Langlebigkeit ist die direkte Umwandlung von Sonnenlicht kritisch zu sehen, da die Herstellung von einkristallinem Silizium auch nach Jahrzehnten der Forschung teuer und die energieintensive Herstellung kaum eine Nutzung rechtfertigt. Deshalb sind der letzten Dekade viele neue Materialien und neue Solarzellenkonzepte eingehend untersucht worden [1]. Das viel versprechende Konzept der farbstoffsensibilisierten Solarzelle nutzt die herausragende Lichtabsorption aus und kann über ein Elektron-Loch-Paar elektrischen Strom erzeugen. Die bisher erfolgreichste Realisierung dieses Ansatzes basiert auf n-leitenden  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln, auf denen der Farbstoff angelagert wird und einem Elektrolyten, der den Löchertransport übernimmt. Diese sogenannten Grätzel-Solarzellen erreichten Wirkungsgrade ( $\eta$ ) von 10% [2]. Die Verwendung von Titan ist in mehrerlei Hinsicht eingeschränkt, da die Verfügbarkeit kritisch ist und da bei der Elektronenleitung zwischen den Partikeln eine große Anzahl von Sprüngen zwischen den einzelnen Partikeln nötig ist bis, die Elektrode erreicht wird [3]. Zinkoxid ist wie Titandioxid ein breitbandiger Halbleiter und verfügt über klare Vorteile, wenn man über die Anwendung in den Grätzelzellen nachdenkt [4,5]: Zink ist im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen auch in Deutschland gut verfügbar und langfristig günstig im Preis. Als Oxid kann es in unterschiedlichsten Nano-Morphologien abgeschieden werden. Die ZnO-Nanostrukturen, z.B. Drähte können auch bei weniger drastischen Bedingungen erhalten werden als die aus Titanoxiden [6].

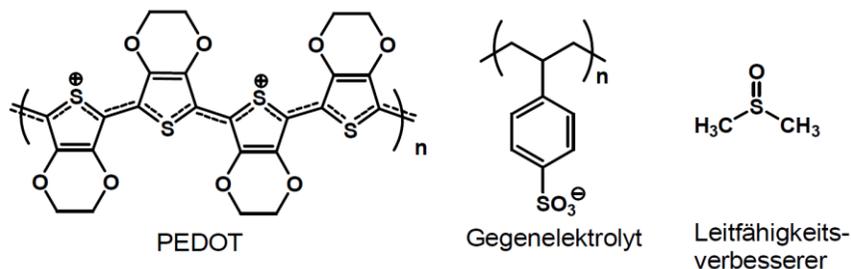
##### 1. Aufgabenstellung

Das Ziel des vorliegenden Teilprojektes war es, die organischen Komponenten und deren Entwicklung für die Herstellung neuartiger ZnO-Solarzellen und Weißlichtquellen auf der Grundlage von polymerbeschichteten Zinkoxid-Nanodrähten bereitzustellen. Die Farbstoffe sollten die Ruthenium-basierten Farbstoffe ersetzen und kompatibel mit dem ZnO-Substrat sein. Wesentliche Teilaspekte waren (1) Bereitstellung von Farbstoffen, (2) Herstellung von leitenden Polymer-Formulierungen, (3) Synthese

und Entwicklung von Elektrolytadditiven, (4) Herstellung und Entwicklung von Lochagenzien sowie (5) die Mitarbeit bei Charakterisierung und Tests erster ZnO-Nanodraht basierter Weißlichtquellen.

## 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde/ Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

In 2008/2009 wurden erste Vorversuche zu Solarzellen, die aus dem Materialkomposit ZnO-Nanodraht (n-Halbleiter) und Polymerbeschichtung (p-Leiter) bestehen, gemeinsam mit der AG Schade am EFZN der TU Clausthal durchgeführt. Hierzu wurden Polymere auf Polythiophen-Basis (PEDOT) eingesetzt. Bei diesen Polymeren handelt es sich bereits um ein kommerzielles Produkt der Firma HC Starck, die ebenfalls an dem geplanten InnoNet-Verbund beteiligt ist (umfangreicher Überblick zu Stoffeigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten: <http://www.clevios.com>, inzwischen ist es ein Produkt der Fa. Heraeus). Diese p-dotierten Polymere werden heute bereits zur antistatischen Behandlung von Gläsern und organische Leuchtdioden (OLEDs) eingesetzt. Der überragende Vorteil dieser Polymere sind die hohe Lichtstabilität sowie leichte Verfügbarkeit. Deshalb werden diese bereits breit bei verschiedenen opto-elektronischen Anwendungen eingesetzt. Eine Lichtstabilität dieser Verbindungen in OLEDs von mehreren tausend Stunden wird heute garantiert. Die bisher getesteten Polymermischungen beinhalten verschiedene Polymerlängen-Verteilungen sowie Zusätze an Gegenelektrolyten (Polystyrolsulfonate) und Leitfähigkeitsverbesserer (Dimethylsulfoxid).



**Abb. 1:** Strukturformeln der verwendeten Polymere und Zusätze.

Nachfolgend sind einige Publikationen mit diesen Polymeren aufgelistet (SCI-Finder (2. Juni 2008): 247 Patente seit 2001 mit PEDOT unter Lichteinwirkung; mehr als 500 Publikationen. In diesen Arbeiten wurde ebenfalls erfolgreich das organische Material hohen Strahlungsbelastungen ausgesetzt:

N. Stutzmann, et al. *Science* **299**, 1881 (2003); S. M. Lindner, et al. *Angew. Chem.* **118**, 3442 (2006); K. Meerholz, et al. *Angew. Chem.* **119**, 4467 (2007); Z. Bao, *Nature Materials* **3**, 137 (2004); A. Berntsen. *Opt. Materials* **9**, 125 (1998), speziell Seite 130 für Langzeitstabilität.

Für die Voruntersuchungen zu ZnO-Nanodraht basierten Solarzellen wurden die Polymere der Firma HC Starck (technische Produkte: Clevios PH 500 und Clevios P500) mit Wasser und Leitfähigkeitsverbesserer vermischt und dann auf die Zinkoxiddrähte appliziert. Dieses erfolgte über Spray-Techniken bzw. durch einfaches direktes Aufbringen der Polymerlösung auf das ZnO-Nanodraht-Substrat. Anschließend erfolgte die Kontaktierung mithilfe von Leitsilber direkt auf dem Polymer bzw. auf dem ZnO. Der Bonner Arbeitskreis Waldvogel wollte als nächsten Schritt versuchen, die bisherigen Eigenschaften der PEDOT-Systeme durch molekulare Veränderung zu adaptieren, wobei die Lichtstabilität natürlich gewahrt werden muss. Ziel war vor allem die optimierte Anbindung an die ZnO-Phase durch Seitengruppenmodifikation der Monomere. Hierzu sollten die bestehenden Polythiophen-Polymere lediglich in der Peripherie modifiziert werden.

## 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeitsgruppe Waldvogel ist aufgrund der Berufung von Prof. Waldvogel nach Mainz 2010 teilweise an die JGU Mainz umgesiedelt. Das Teilprojekt wurde noch in Bonner Laboratorien zu Ende geführt und gliederte sich aufgrund der thematischen Beteiligung in folgende Arbeitspakete:

### **AP2 ZnO-Nanodraht/Polymer-Komposite**

Es sollten verschiedene Methoden zur Beschichtung von Nanodraht Arrays mit p-leitenden Polymeren erarbeitet, ungeeignete ausgeschlossen und das Komposit optimiert werden. Dabei hat der Aspekt der Elektrolytadditive eine besondere Bedeutung.

### **AP3 Spektrale Charakteristik/Stabilität**

Die Analyse der verwendeten Materialien hinsichtlich ihrer Absorptionseigenschaften bei kürzerer oder anhaltender Belichtung gibt Hinweise auf die zu erwartenden Leistungsfähigkeit von diesen Solarzellen unter Einwirkung von Sonnenlicht. Ein Ausbleichen der Farbstoffe sowie anderer organischer Komponenten ist ein bekanntes Phänomen, welches u.a. durch Titandioxid in Gegenwart von Sauerstoff oder Wasser katalysiert wird.

### **AP7 Systemzusammenführung**

Nach ersten Erfolgen in AP1 sowie AP2 war schon die Herstellung von Solarzellen geplant. Das sollte eine frühzeitige Überprüfung der verfolgten Ansätze erlauben und zeigt Problemstellungen auf, die bei der Einzelbetrachtung der Komponenten vielleicht noch nicht deutlich wurden.

### **AP8 Messung am Device**

In direktem Zusammenhang zu AP7 steht die intensive Charakterisierung der hergestellten Solarzellen. Dazu sollten Messstände zur Aufnahme von IV-Kennlinien unter simuliertem Sonnenlicht, Impedanz-Spektren, spektraler Fotospannung aufgebaut und mit geeigneter Auswerte-Software bestückt werden.

### **AP9 Dokumentation**

Die Zusammenfassung und Dokumentation der Ergebnisse ist ein wesentlicher Teil der Projektarbeit. In regelmäßigen Projekttreffen und Berichten sollte über die Fortschritte ausgetauscht und die wissenschaftlichen Erkenntnisse in Veröffentlichungen und Tagungsbeiträgen publiziert werden.

## **4. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Das Projekt wurde in enger Zusammenarbeit mit dem EFZN (Goslar) und mit PD Tobias Voss am Institut für Festkörperphysik (IFP) der Universität Bremen durchgeführt.

## **II. Eingehende Darstellung**

### **1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele**

Ziel des Teilprojektes war die Herstellung und Zuarbeit bei der Herstellung von Solarzellen auf der Basis von ZnO-Nanodrähten und einem p-leitenden Polymer, so genannten Hybrid-Solarzellen, in denen anorganische und organische Elemente vereinigt werden.

Dieser ausführliche Teil des Berichtes orientiert sich grob am zeitlichen Verlauf der durchgeführten Arbeiten und Experimente. Da in verschiedenen Entwicklungsstadien Hybrid-Solarzellen hergestellt wurden, erfolgt im Folgenden, um eine möglichst übersichtliche und nachvollziehbare Darstellung zu gewährleisten, die Vorstellung der verschiedenen Solarzellenergebnisse an entsprechender Position im Text und nicht in einem einzigen Abschnitt.

Die Darstellung der erzielten Ergebnisse gliedert sich in folgende Abschnitte:

- 1.1 Untersuchung der Korrosionswirkung von PEDOT/PSS-Gemischen auf ZnO-Nanodrähte
- 1.2 Korrosionstest an ZnO-Einkristallen
- 1.3 Neutralisierte PEDOT/PSS-Varianten
- 1.4 Farbstoffscreening für ZnO-basierte Solarzellen
- 1.5 Farbstoffsynthese für Solarzellen - Ankergruppen
- 1.6 Farbstoffentwicklung für Solarzellen
- 1.7 Lochagenzien für Weißlichtquellen
- 1.8 Morphologische Untersuchung der ZnO-Beschichtungen (REM)
- 1.9 Fazit

#### **1.1 Untersuchung der Korrosionswirkung von PEDOT/PSS-Gemischen auf ZnO-Nanodrähte**

Zinkoxid ist aufgrund des amphoteren Charakters eine korrosionslabile Substanz, die sich sowohl in starken Säuren als auch alkalischen Medien auflöst. Zusätzlich werden Zink-Ionen gerne von Chelatliganden komplexiert, so dass Metallkomplexzusätze wie der Rutheniumfarbstoff N719 ein gewisses Risiko für die Langzeitstabilität der ZnO-Strukturen darstellen. Das industriell verfügbare und elektrisch leitfähige Polymergemisch PEDOT/PSS weist als 5%ige wässrige Suspension einen pH-Wert von 3 auf. Bei der Anwendung auf ZnO-Nanodraht-Substrate für Solarzellen ergab sich ein signifikanter Anteil nicht funktionierender Bauteile. Von Frau Waltermann (AK Prof. Schade, Goslar) wurden eine Reihe von elektrochemisch hergestellten ZnO-Nanodraht-Substraten zu Verfügung gestellt, welche einer qualitativen Korrosionsuntersuchung unterzogen wurde. Die Korrosionslabilität von Zinkoxid wird durch den sehr sauren Gegenelektrolyten Polystyrolsulfonat verursacht. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ereignen sich deshalb Kurzschlüsse mit dem leitenden Grundmaterial. Dies gestaltet den Bau von Solarzellen auf der Basis von ZnO und PEDOT/PPS äußerst problematisch. Es zeigte sich, dass sich nur PEDOT/PPS-Gemische verarbeiten lassen, die einen pH-Wert von 2-3 aufweisen, da sonst die Polymerpartikel vorzeitig aggregieren und so eine Filmbildung unterbinden. Werden diese leitfähigen Polymere aufgebracht und

angetrocknet, dann kommt es zur Aufkonzentration des Gegenelektrolyten. Damit steigt die lokale Säurestärke, und das Zinkoxid erleidet eine vermehrte Auflösung durch Säureeinwirkung an jenen Stellen, an denen die PEDOT-Belegung auf dem Zinkoxid nicht ausreichend dicht ist. Dies ist in Abbildung 1 schematisch gezeigt. Sollte dies der Fall sein, dann sollte der Restelektrolyt zwischen und auf den PEDOT-Partikeln einen signifikant erhöhten  $Zn^{2+}$ -Gehalt aufweisen.

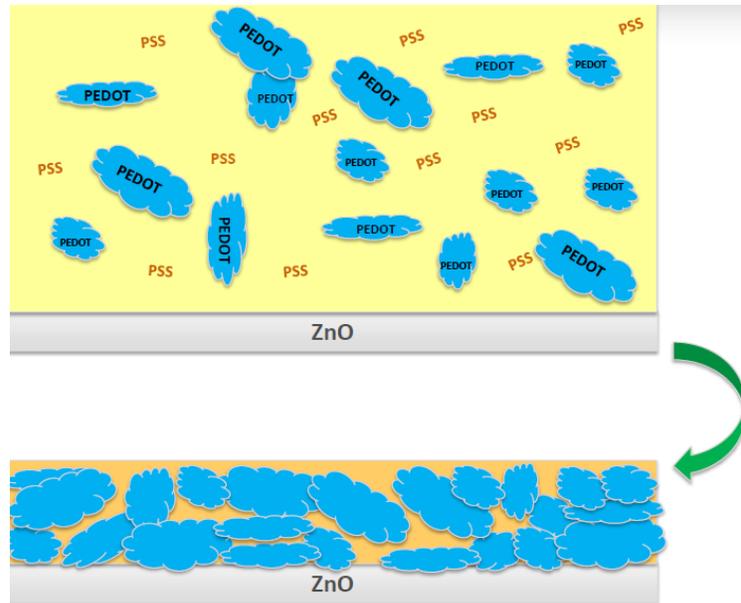


Abb. 1: Filmbildung PEDOT/PPS und die damit verbundene Konzentrationserhöhung des säurehaltigen Gegenelektrolyten (orange) durch Trocknung (grüner Pfeil).

Bei der Strukturierung des leitfähigen Polymerfilmes durch thermische Behandlung kommt es zur teilweisen Abseparierung von PSS. Diese Verbindung bildet Kanäle, deren Leitfähigkeit unter anderem auf Protonentransfer beruht. Da mit dem qualitativen Nachweis nur Bruchteile des aufgelösten Zinkoxids nachweisbar sind, wird die Korrosion an den ZnO-Nanodrähten ein viel größeres Ausmaß haben und für die Kurzschlüsse in einigen Bauelementen verantwortlich sein.

Von der Schade-Gruppe wurde eine Reihe von ZnO-Nanodraht-Substraten bereitgestellt, die mit einer unterschiedlichen Historie der Behandlung mit/ohne PEDOT/PPS sowie Beschichtungen versehen wurden. Diese wurden mit Wasser und Ethanol an der Oberfläche gespült, die Waschlösungen konzentriert, für die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) in verdünnter Salpetersäure gelöst und dann vermessen. Die Gewichtsänderung der Proben durch den Waschvorgang ist durch die Ablösung von Zinksalzen wie auch PSS verursacht und befinden sich im Bereich der Ungenauigkeit der zur Verfügung stehenden Waagen. Deshalb können die bestimmten Zinkgehalte hier nur qualitativ diskutiert werden.

Als Vergleichsprobe diente ein unbehandeltes ZnO-Substrat, das mit destilliertem Wasser und Ethanol gespült wurde. Die Waschlösung wurde auf 0.3 mL eingengt und dann in der Atomabsorptionsspektroskopie auf den Zinkgehalt vermessen. Eine vergleichbare ZnO-Probe wurde zunächst mit PEDOT/PSS (Clevios P) beschichtet und 2 h bei Raumtemperatur getrocknet. Über Nacht wurde diese Probe im Trockenschrank bei 120°C aufbewahrt. Hier wurden die gleichen Spülvorgänge durchgeführt, wobei sich das Polymer nicht löste. Die Waschlösungen wurden wie oben beschrieben behandelt und vermessen. Dabei zeigte sich, dass die Behandlung mit PEDOT/PSS über 2000-fach erhöhten Zinkspiegel führt (Abbildung 2). Als Referenz diente die obige Vergleichsprobe.

Probe	JWA 202r	JWA 202	JWA 203	JWA 204r	JWA 204	JWA 205	JWA 206r	JWA 207	JWA 208	JWA 209
Substrat	--	ZnO	ZnO	--	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO
Clevios P (PEDOT) gemischt mit	1:1 H <sub>2</sub> O	1:1 H <sub>2</sub> O	1:1 H <sub>2</sub> O	1:1:1 MeOH DMSO	1:1:1 MeOH DMSO	1:1:1 MeOH DMSO	--	1:1 H <sub>2</sub> O	1:1 H <sub>2</sub> O	1:1:1 MeOH DMSO
Trocknung	60 min 60 °C	60 min 60 °C	60 min 60 °C	75 min 60 °C	90 min 60 °C	90 min 60 °C	--	60 min 60 °C	60 min 60 °C	90 min 60 °C
Vorbehandlung N719	--	--	--	--	--	--	--	60 min 60 °C	60 min 60 °C	60 min 60 °C
relative Intensität für Zn	0 ±122	7730 ±791	8927 ±1585	86 ±107	4988 ±675	5433 ±897	141 ±119	2128 ±298	1686 ±351	1032 ±304

Abb. 2: Über AAS bestimmte Zinkgehalte der PEDOT/PPS-behandelten ZnO-Proben.

Die Werte der relativen Intensitäten ergeben sich als Durchschnitt von jeweils sechs Messungen, wobei eine signifikante Streuung der Werte zu beobachten ist. Ein Substrat ohne ZnO (**JWA-202r**) dient als Referenz. Ein Kontrollversuch mit einem organischen Lösungsmittelgemisch und PEDOT/PPS auf einem Zn-freien Untergrund liefert ebenfalls einen im Rahmen der Fehlergrenzen reproduzierbaren Wert (**JWA-204r**). Unter den applizierten Waschbedingungen (jeweils 25 mL H<sub>2</sub>O, pH 6.7) scheinen sich von dem nackten ZnO-Material aufgrund des amphoteren Charakters Spuren abzulösen (**JWA-206r**). Die Behandlung mit einer rein wässrigen PEDOT/PPS-Lösung scheint eine enorme Korrosionswirkung zu haben (**JWA-202** und **JWA-203**). Wird die Clevios P-Lösung mit einem organischen Lösungsmittel und DMSO als Leitfähigkeitsverbesserer appliziert, so kann trotz der höheren Trockentemperatur der Zinkspiegel signifikant gedenkt werden (**JWA-204** und **JWA-205**). Eine Vorbehandlung mit dem Ruthenium-haltigen Farbstoff N719 senkt sowohl bei Behandlung mit wässrigen Deckelektrolyten (**JWA-207** und **JWA-208**) als auch mit der organischen Verdünnung (**JWA-209**) den Anteil von Zinksalzen im abwaschbaren Bereich deutlich. Obwohl nur die Zinkkonzentration auf der Oberfläche gemessen wurde, weisen diese Ergebnisse eindeutig den Weg, wie die ZnO-Nanodrähte mit einer gezielten Beschichtung von Carboxylaten vor einer Korrosionswirkung im gewissen Umfang bewahrt werden können (siehe Abbildung 3).

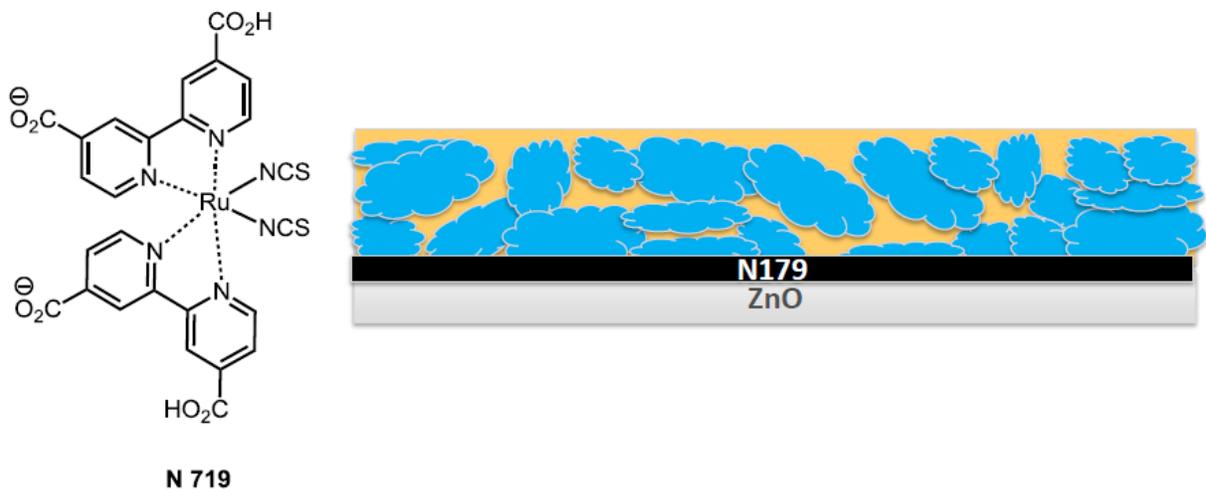


Abb. 3: Zwischenschicht von Carboxylat-haltigem Farbstoff, der molekular an die ZnO-Schicht adsorbiert und so die Korrosionswirkung deutlich verringert.

Ein überraschendes Ergebnis war, dass in allen Clevios P-haltigen Proben extrem hohe Eisensignaturen gefunden wurden. Nach einer Recherche stellte sich heraus, dass diese Eisenverunreinigung durch die oxidative Kupplung der Monomere mit Eisen(III)-chlorid (siehe Abbildung 4) im Zuge des Herstellungsprozesses von PEDOT in der Polymerformulierung landet und auf diese Weise auf die ZnO-Proben aufgebracht wurden.

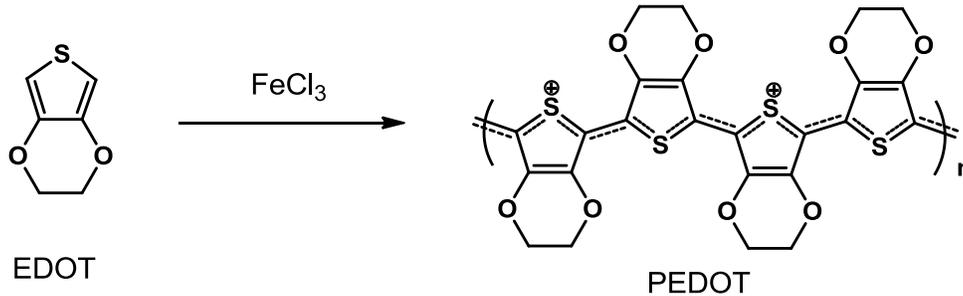


Abb. 4: Technische Herstellung von PEDOT-Formulierungen.

Da als Lochleiter dann unter anderem Eisensalze in hoher Konzentration auftauchen, mag dies bei der Anwendung von Solarzellen kontraproduktiv sein, da der Elektronentransfer beeinflusst wird und vor allem eine Kopplung mit dem paramagnetischen Eisen zu unerwünschten Spininversionen in den angeregten Farbstoffen führen kann. Deshalb kann man daraus folgern, dass wässrige PEDOT/PPS-Lösungen wenig geeignet sind.

## 1.2 Korrosionstest an ZnO-Einkristallen

Von der Fa. Grillo wurden uns makroskopische ZnO-Einkristalle (1-7 mm) zur Verfügung gestellt, mit denen umfangreiche Korrosionsversuche durchgeführt wurden. Das Aufbringen von PEDOT/PSS (Clevios P) auf diese Oxidkristalle bildet einen gut anhaftenden Film, der sich im Ultraschallbad wieder entfernen lässt, aber makroskopisch kaum eine Veränderung der Oxidoberfläche mit sich bringt. Zwar können mikroskopische Trübungsstellen ausgemacht werden, doch sind diese Ergebnisse nicht belastbar genug, um eine eindeutige Schlussfolgerung zur Korrosionswirkung zu erlauben.

## 1.3 Neutralisierte PEDOT/PSS-Varianten

Basierend auf der obigen Korrosionsuntersuchung, wurde die wässrige Lösung von PEDOT/PSS (Clevios P) mit Tetraethylammoniumhydroxid in Wasser auf pH 7 gebracht. Dies bringt jedoch in der Anwendung einige gravierende Nachteile: Zum einen ist eine solche Polymersuspension nicht lange stabil. Es bildet sich ein tiefblauer Niederschlag, welcher sich nicht mehr in Lösung bringen lässt. Zum anderen scheinen die Polymere zu großen Kügelchen zu wachsen und erzeugte Filme weisen keine ausreichende Leitfähigkeit mehr auf. Ein nachträgliches Homogenisieren mittels Ultraschall und Ultramilling ergab ebenfalls keine nutzbare Filmbildung mehr. Entweder wurde kein kompakter Film erhalten oder dieser wies zu hohe Ohmsche Widerstände auf, so dass die Leitfähigkeit jenseits jeglicher praktikablen Anwendung war. Deshalb wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

## 1.4 Farbstoffscreening für ZnO-basierte Solarzellen

Zunächst wurde eine Vielzahl von organischen Farbstoffen hergestellt oder sofern gut verfügbar eingekauft und für ein Screening zur Verfügung gestellt. Diese Kollektion umfasste Derivate von Phenoxazinen, Thianthrenen, Acridinen, Fluoronen, Triarylmethanen, Indanthrenen, Azobenzolen, Pyrenen sowie Perylenen. Die meisten dieser Verbindungen ließen sich entweder nicht gut als alkoholische Lösung

aufbringen oder ergaben keinen messbare Beschichtungen. Auffallend war hier, dass es günstig ist Farbstoffmoleküle zu haben, die Carboxygruppen tragen. Verbindungen mit Sulfaten oder Sulfonaten wie auch kationischen Gruppen sind gänzlich ungeeignet.

### 1.5 Farbstoffsynthese für Solarzellen - Ankergruppen

Eine Reihe von Perylentetracarbonsäurederivaten wurde hergestellt und den Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt. Nachfolgend ist eine Reihe von Substanzen aufgelistet. Es handelt sich in allen Fällen um anionische Chromophore, da diese über Salzbrücken an die entsprechenden ZnO-Oberflächen gebunden werden sollten. In diesem Projekt sind nur Carboxylate und keine Phosphonate realisiert worden.

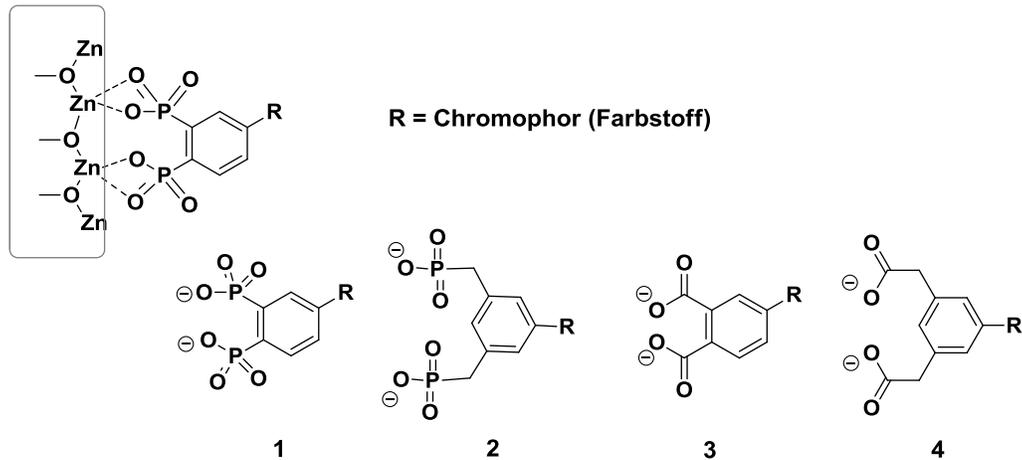


Abbildung 5: Anbindung der Farbstoffe in Form von Salzbrücken.

Da die Zinkcarboxylate und –phosphonate als schwerlösliche Verbindungen gelten, sollte ein kompakter Überzug durch Tauchimprägnierung möglich sein. Hierzu wurden die Farbstoffe als Tetraalkylammoniumsalze bereitgestellt (Abbildung 5), da diese in Ethanol gut löslich sind. Ein minimaler Verlust von dekorierenden Gegenionen der ZnO-Oberfläche Nanodrähte sollte so möglich sein. In Abbildung 6 ist die schematische Beschichtung gezeigt. So wurde auch eine erhöhte Stabilität gegenüber dem amphoteren Zinkoxid erwartet.

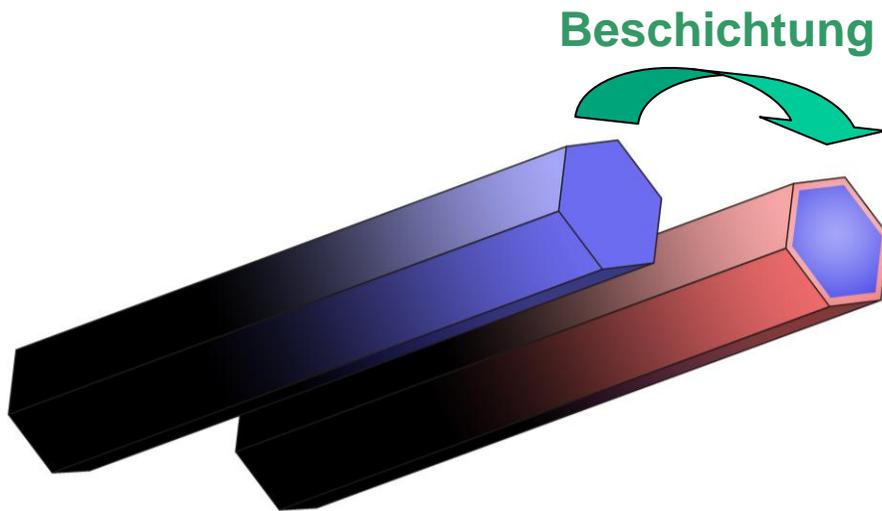


Abbildung 6: Schutz der Nanodrähte durch direkte Beschichtung mit ionischen Farbstoffen.

### 1.6 Farbstoffentwicklung für Solarzellen

Perylentetracarbonsäurederivate weisen für organische Solarzellen einen günstigen spektralen Bereich auf und sind überdies extrem lichtstabil. Zusätzlich können zwischen den zusammenlagernden Farbstoffmolekülen die photonischen Anregungen nahezu verlustfrei weitergeleitet werden. Basierend auf den Arbeiten von Langhals und Mitarbeitern (*Chem. Ber.* **1991**, 125, 529.) wurde eine Reihe von bekannten Verbindungen hergestellt. Der Fokus liegt auf ionischen Verbindungen, welche die ZnO-Nanodrähte umschließen.

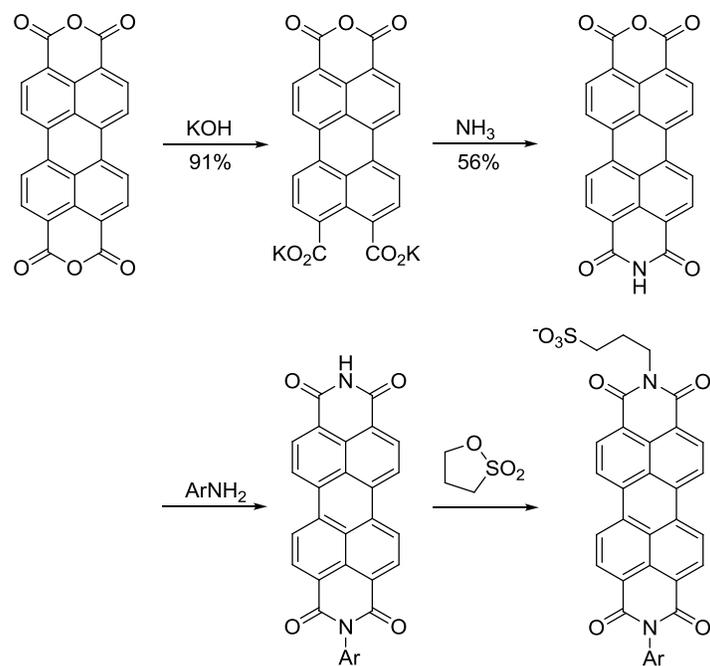


Abbildung 7: Synthese anionischer Perylentetracarbonsäurefarbstoffderivate.

Aufgrund des amphoteren Charakters von Zinkoxid sollten die Farbstoffe als neutrale und organisch lösliche Tetrabutylammoniumsalze zur Verfügung gestellt werden. Die Farbstoffformulierungen wurden so gewählt, dass diese in Ethanol applizierbar sind. Einige dieser Substanzen sind an die Forschungsgruppen von Voss und Schade geliefert worden. Wie in Abb. 6 schematisch gezeigt wird, sollen diese Substanzen sich ionisch um die ZnO-Nanodrähte legen und somit das empfindliche Material zusätzlich vor Korrosion schützen.

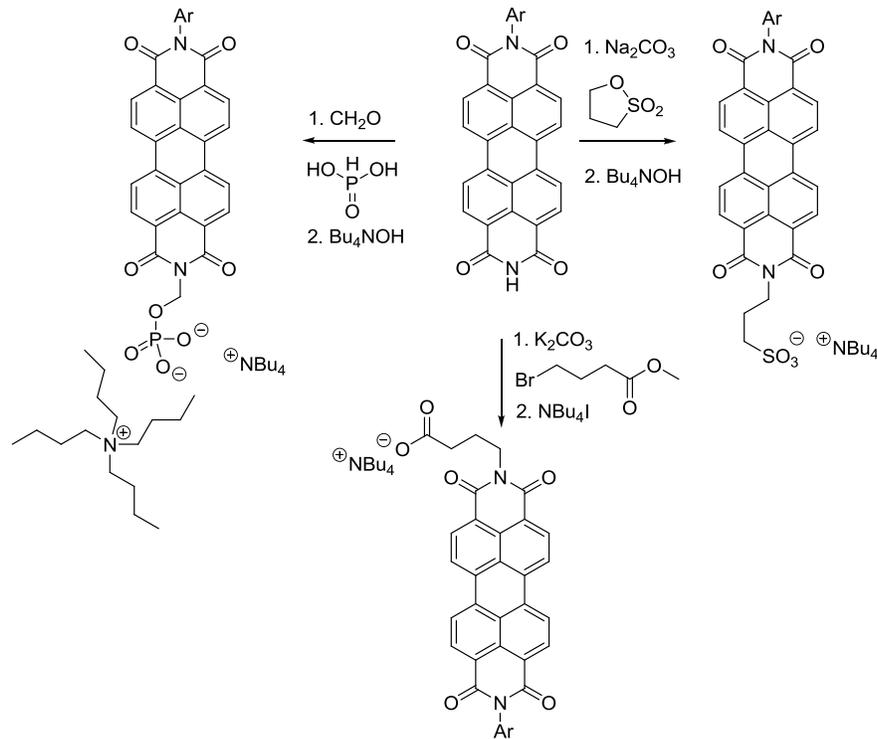


Abbildung 8: Farbstoffderivate mit Tetrabutylammonium-Gegenionen.

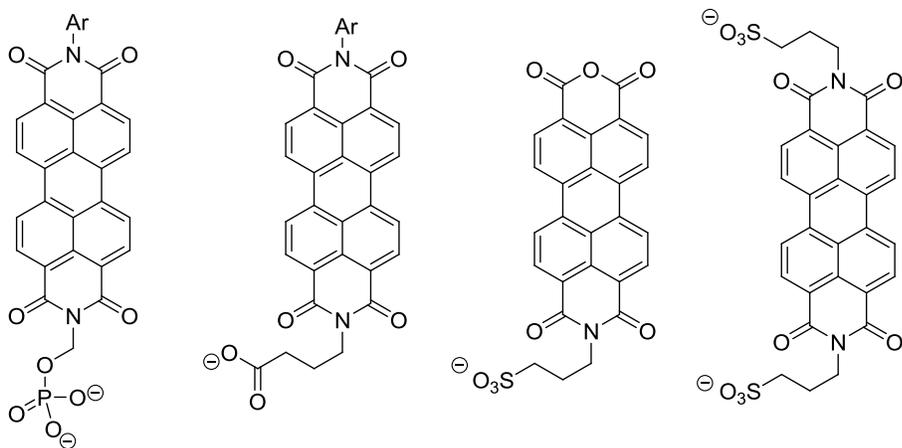


Abbildung 9: Bereitgestellte Farbstoffe (als Tetrabutylammonium-Salze geliefert)

## 1.7 Lochagenzien für Weißlichtquellen

Triarylamine stellen sehr effiziente Lochagenzien dar, da diese leicht in die Triarylammoniumyl-Systeme überführbar sind. Nachfolgend ist die chemische Synthese gezeigt, die zu einem dendritischen Lochagenz führt. Die einzelnen Synthesestufen sind gut beherrschbar.

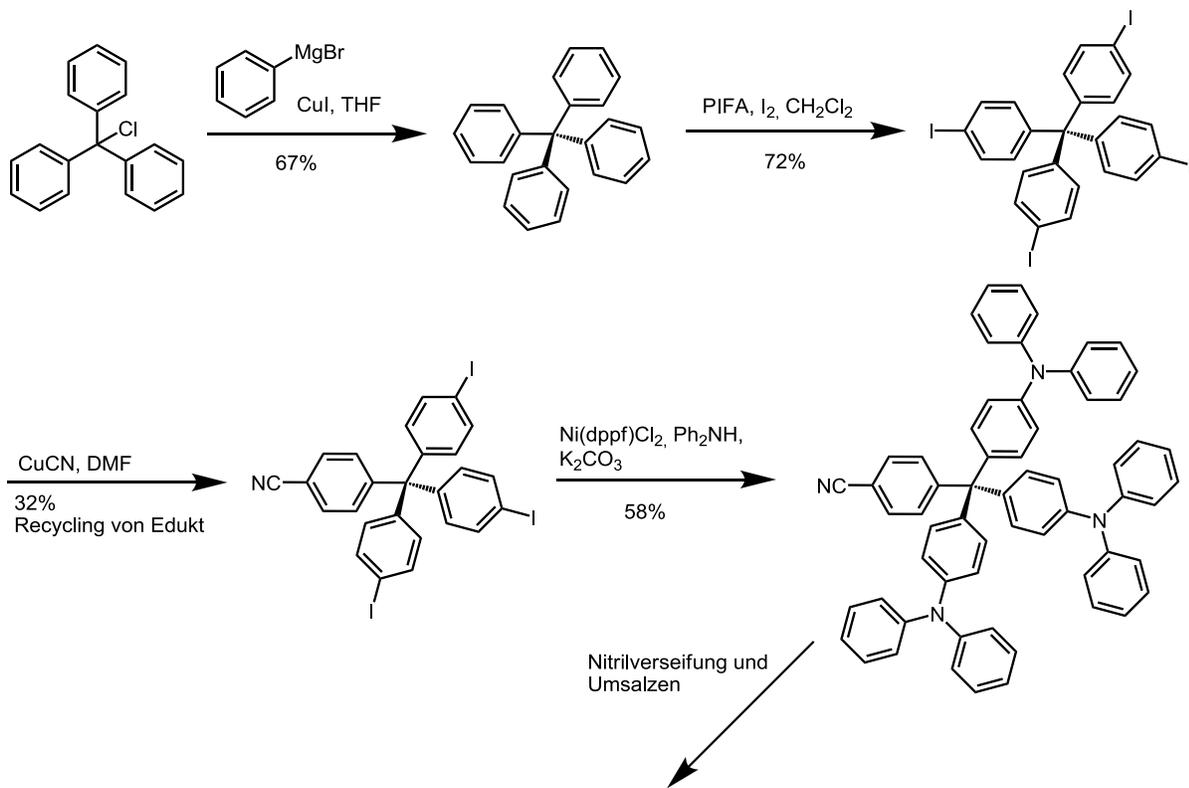


Abbildung 10: Syntheseweg zu einem dendritischen Lochagenz.

### 1.8 Morphologische Untersuchung der ZnO-Beschichtungen (REM)

Mithilfe der Beschaffung des Rasterelektronenmikroskops konnte die Beschichtung der Nanodrähte gezeigt werden. Monomolekulare Beschichtungen konnten nicht aufgelöst werden, wohingegen die Bedeckung mit Polymermaterial gut sichtbar wurde und so geeignete Rückschlüsse gezogen werden konnten.



Abbildung 11: Aufgebautes Phenom (FEI) LOT-Oriel

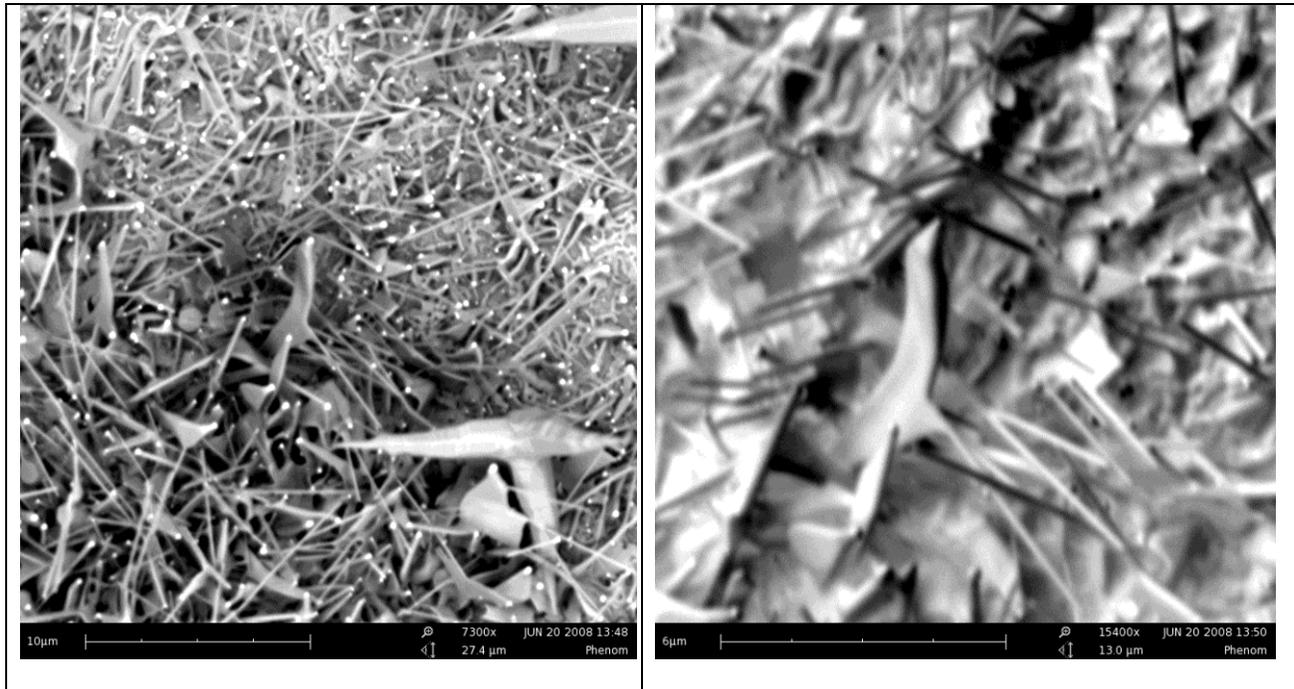


Abbildung 12: ZnO-Nanodrahnte, links: nativ; rechts: nach Behandlung mit wenig Farbstoff (Nilrot) und PEDOT/PSS

## 1.9 Fazit

Zinkoxid stellt ein sehr interessantes Material für Solarzellen dar, jedoch entpuppt sich die Arbeitsweise mit den typischen organischen Substanzen wie sie auch in der Grätzel-Zelle mit Titandioxid Anwendung als schwierig. Vor allem die enorme Korrosionswirkung von PEDOT/PSS-Beschichtungen erwies sich als fatal. Eine Lösungsstrategie beinhaltet die Oberflächenreaktion von ZnO mit z.B. Carboxylaten dar, welche eine separierende Zwischenschicht erzeugen und so die Korrosion merklich reduzieren. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass in diesem preiswerten Oxidmaterial viel Potenzial steckt. Allerdings würden die Schwächen des Materials aufgedeckt und eine Reihe von Grundlagenproblematiken angestoßen, welche unter anderem jetzt in Folgeforschungsprojekten behandelt werden.

## 2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Abgerechnete Personalkosten: 108.234,48 EUR

Von den beantragten 26 Vollzeit-PM wurden 22.5 Vollzeit-PM zur Durchführung des Projektes benötigt. Aus organisatorischen Gründen wurden während des Projektverlaufs unterschiedliche Mitarbeiter mit der Projektbearbeitung betraut. Die Mittelbereitstellung erforderte und der Projektverlauf erlaubte, zu Beginn des Projektes die Einstellung eines Mitarbeiters zunächst zu verzögern. Dadurch konnte direkt das beantragte Elektronenmikroskop beschafft werden

Abgerechnete Investitionen: 71.400 EUR

Hierbei handelt es sich um das Desktop-Elektronenmikroskop, welches wie beantragt beschafft wurde. (s. auch Belegliste)

### **3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die Mittelbereitstellung erforderte und der Projektverlauf erlaubte, zu Beginn des Projektes auf die Einstellung eines Mitarbeiters zunächst zu verzichten. Dadurch konnte direkt das beantragte Elektronenmikroskop beschafft werden.

Zu jedem Zeitpunkt im Verlauf des Projektes wurde stets versucht im Rahmen der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten einen angemessenen Mittelweg zwischen Zeitaufwand und Nutzen notwendiger Messungen oder Parameterstudien zu gehen.

### **4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Der wichtigste Nutzen dieses Projektes ist in der Grundlagenbereitung bei der Verwendung von ZnO als n-dotiertes Material zu sehen. Die aufgeworfene Problematik der Korrosion wird den Einsatz von ZnO-Nanostrukturen beschränken und initiierte eine DFG Forschergruppe (FOR 1616), die sich u.a. mit der Lösung dieser Problematik beschäftigt und März 2012 die Arbeit aufnahm. Die Nennung des Projektträgers und Projektnummer bei Publikationen im nationalen und internationalen Bereich ist gewährleistet.

Eine Patentanmeldung gab es bislang nicht.

### **5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Da sich viele Arbeitskreise weltweit mit dem Bau von Solarzellen beschäftigen ist es sicherlich eines der turbulentesten Forschungsbiete. Die Arbeitsgruppe von Prof. Takashi Sagawa an der Universität Kyoto hat Hybrid-Solarzellen mit ZnO-Nanodrähten von mehr als 1% erreicht [35]. Damit wird gezeigt, dass viel Entwicklungspotenzial bei ZnO vorhanden ist, jedoch sind TiO<sub>2</sub>-basierte Systeme mit den Farbstoffen von Prof. Müllen bei über 5% Wirkungsgrad angekommen.

### **6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6**

H. El-Shaer, A. Dev, J.-P. Richters, S. R. Waldvogel, J. Waltermann, W. Schade, T. Voss:  
*Hybrid LEDs based on ZnO-nanowire array*; *physica status solidi (b)* Volume 247, Issue 6, pages 1564–1567, June 2010

J. Waltermann, K.-M. Günther, S. Kontermann, S. R. Waldvogel and W. Schade:  
*Electrical and photoelectrical measurements on ZnO-Nanowires coated with PEDOT:PSS for Dye Sensitized Solar Cells*; *Proceedings MRS Fall Meeting in Boston, U.S.A. 2010*  
(*Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1303* © 2011 Materials Research Society DOI:10.1557/opl.2011.499)

zusammen mit Julia Waltermann geplant:

*Corrosion of ZnO by PEDOT:PSS*; *Applied Physics Letters* (2012)

## 7. Literatur

- [ 1 ] M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4, 145-153 (2003)
- [ 2 ] M. Grätzel, *Nature (London)* 414, 338 (2001)
- [ 3 ] N. Kopidakis, K. D. Benkstein, J. van de Lagemaat and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* 107, (2003)
- [ 4 ] Y. Zhu and Y. Zhou, *Appl. Phys. A* 92, 275–278 (2008)
- [ 5 ] R. Tena-Zaera, J. Elias, G. Wang and C. Lévy-Clément, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007)
- [ 6 ] I. Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias and C. Lévy-Clément, *Appl. Phys. Lett.* 89, 203117 (2006)