



Sicherheitshinweis

Mit dem Herunterladen bzw. Ausdrucken dieses Praktikumsskriptes erklären Sie sich bereit, die folgenden Versuche unter eigener Verantwortung und nur mit ausreichendem chemischem Wissen und geeigneten Schutzvorrichtungen durchzuführen!

Der Autor kann für jegliche Personen- und Sachschäden durch mögliche Fehlversuche nicht haftbar gemacht werden!

Das Praktikumsskript befindet sich auf den folgenden Seiten.



*Dr. Andreas Woyke,
Dr. Udo Führ,
Florian Kraft*

Die Photozelle nach GRÄTZEL – Aufbau und Funktionsweise

Gestaltung: Eckhard Schneider, Florian Kraft

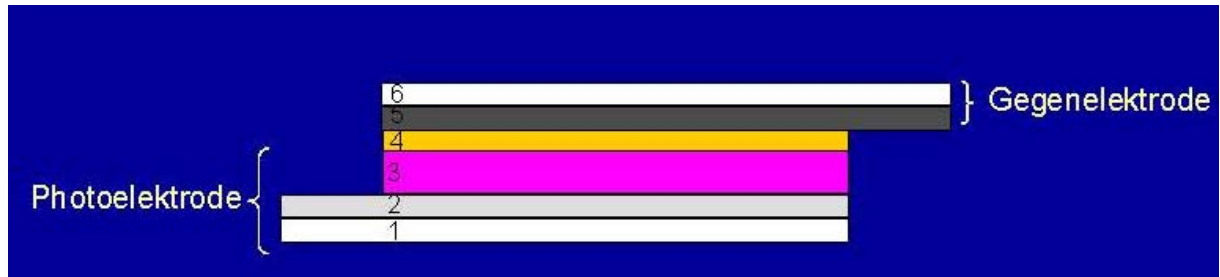
letztmalige Überarbeitung: 15.08.2007

© Science Forum an der Universität Siegen
Didaktik der Chemie
Adolf-Reichwein-Straße 2, 57068 Siegen
www.science-forum.de

1. Aufbau und Funktionsweise einer Grätzel-Zelle

Im Gegensatz zu herkömmlichen Solarzellen basiert die Grätzel-Zelle nicht auf Silizium. In einer Solarzelle kommen dem Silizium zwei wichtige Aufgaben zu: Es liefert die Elektronen und befördert diese dank seiner elektrischen Leitfähigkeit zu den Elektroden. Bei einer Grätzel-Zelle gibt es für diese Aufgaben zwei verschiedene Stoffe, nämlich zum einen Titandioxid und zum anderen einen meist organischen Farbstoff.

Schematischer Aufbau einer Grätzel-Zelle:



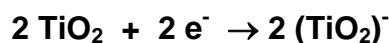
- 1 – Glasplatte
- 2 – elektrisch leitfähige Schicht aus Antimon-dotiertem Zinn(IV)-oxid
- 3 – mit Anthocyan-Farbstoff sensibilisierte Schicht aus Titandioxid (Minuspol der Zelle)
- 4 – Elektrolyt-Lösung aus Kaliumiodid und Iod
- 5 – Graphit-Schicht (positiver Pol der Zelle)
- 6 – zweite Glasplatte

Die Funktionsweise einer Grätzel-Zelle lässt sich mit folgenden miteinander verknüpften Teilschritten erklären:

1. Durch einfallende Lichtstrahlen werden in den Farbstoff-Molekülen (Fs)¹ Elektronen energetisch angeregt und auf ein höheres Energieniveau gebracht, welches sich oberhalb der Leitungsbandkante des Titandioxids befindet.



2. Aus dem angeregten Zustand der Farbstoff-Moleküle werden die Elektronen auf das Leitungsband des Titandioxids übertragen.

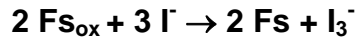


Dieser Ladungstransfer konkurriert insbesondere mit zwei Deaktivierungsprozessen.² Um einen effektiven Ladungstransfer zu erreichen, ist es erforderlich, dass die Geschwindigkeitskonstante des Ladungstransfers mindestens 100mal größer ist als die für die Deaktivierung des Farbstoffs. Mit ausgewählten Farbstoffen erzielt man heute bereits Ausbeuten von etwa 90 %.

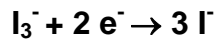
¹ Bei den Originalzellen von Grätzel et al. handelt es sich um einen Ruthenium-bipyridinyl-Farbstoff, bei unseren selbstgebaute Zellen werden Anthocyan- oder Chlorophyll-Farbstoffe verwendet.

² Möglich sind strahlungslose Rekombination durch Stöße der angeregten Farbstoff-Moleküle mit Nachbar-Molekülen im Grundzustand, aber auch strahlende Rekombination durch Emittieren der aufgenommenen Energie in Form von Licht ($\text{Fs}^* \rightarrow \text{Fs} + h\nu$).

3. Ein Fluss der Elektronen kommt nun dadurch zustande, dass der Elektronenverlust des Farbstoffs durch die Oxidation des Iodids aus der Elektrolyt-Lösung zu Triiodid ausgeglichen wird.

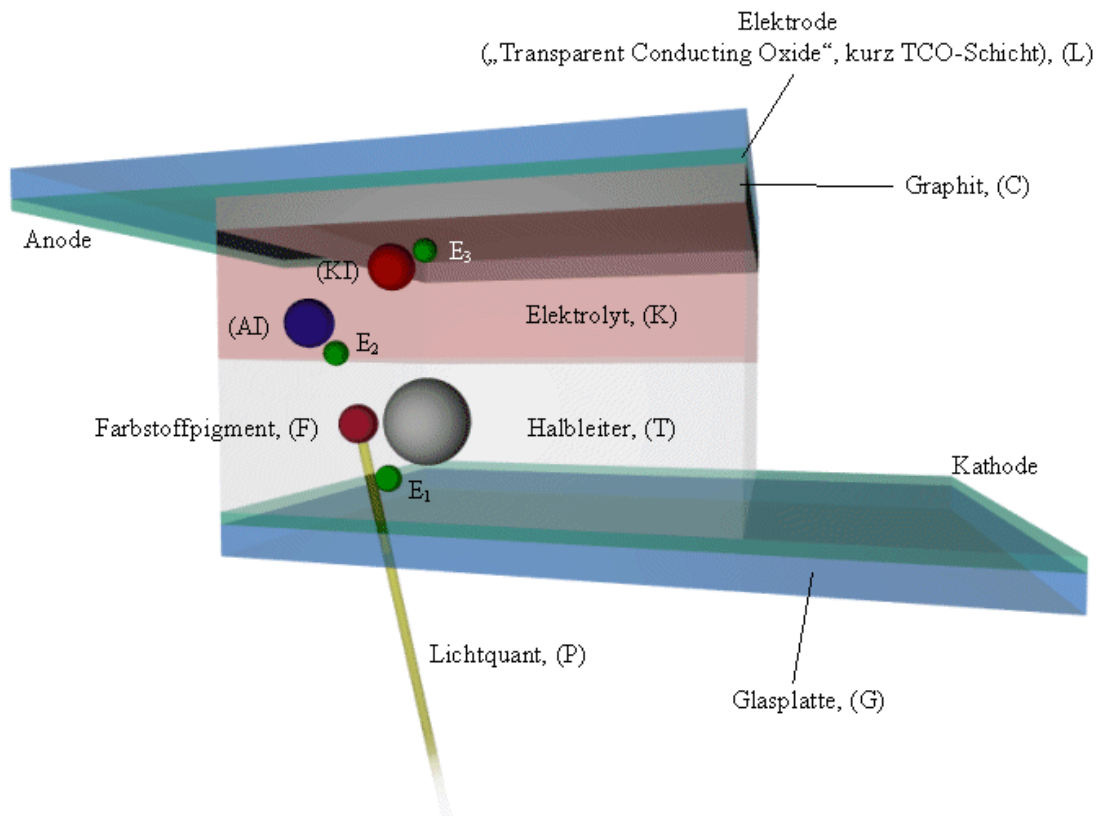


4. Die Gegenelektrode³ wiederum liefert Elektronen und ermöglicht so die Reduktion des Triiodids zu Iodid.



5. Ein Stromfluss kommt zustande, indem das Titandioxid die in Schritt 2 erhaltenen Elektronen ($(\text{TiO}_2)^-$) wieder zur Verfügung stellt.

Schematische Darstellung des Aufbaus einer Grätzel-Zelle:



³ Im Experiment die Graphit-Schicht, in den Originalzellen von Grätzel et al. werden Gold- oder Platin-Elektroden verwendet.

2. Erläuterungen zu den Teilschritten beim Bau einer Grätzel-Zelle

2.1. Auftragen einer leitfähigen Schicht auf eine Glasplatte

Eine Antimon-dotierte Schicht aus Zinn(IV)-oxid lässt sich leicht selbst herstellen, indem man eine Lösung von Zinn(IV)-chlorid-Pentahydrat und Antimon(III)-oxid in salzsaurem Methanol auf Glasplatten aufsprüht, die im Muffelofen auf ca. 550 – 600 °C erhitzt wurden. Das Zinn(IV)-chlorid-Pentahydrat wird dabei unter Bildung von Zinn(IV)-oxid und Chlorwasserstoff zersetzt.



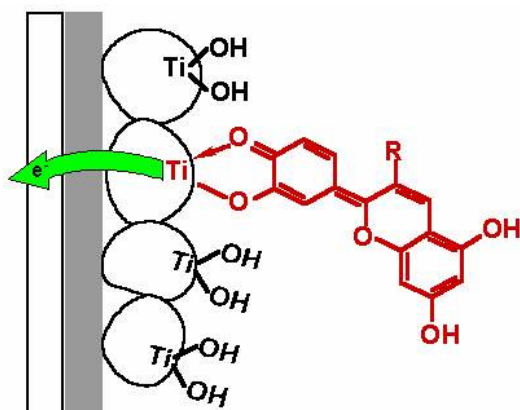
Durch den Zusatz des Antimon(III)-oxids erreicht man, dass Antimon-Atome in das Kristallgitter des Zinn(IV)-oxids eingelagert werden und man so einen p-dotierten Halbleiter erhält.

2.2. Aufbringen der Halbleiter-Schicht aus Titandioxid

Das Titandioxid ist das eigentliche Elektrodenmaterial einer Grätzel-Zelle. Der hohe energetische Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband von 3 eV (Elektronenvolt) bedingt, dass es nicht besonders geeignet für photovoltaische Anwendungen ist. Deshalb sensibilisiert man die Titandioxid-Schicht im dritten Schritt mit einem geeigneten Farbstoff. Entscheidend hierfür ist eine große Oberfläche der auf das Glas aufgebrachten Schicht und die Ausbildung möglichst stabiler Wechselwirkungen zwischen dem Farbstoff und dem Titandioxid. Zum Herstellen einer streichfähigen Paste verrührt man pulverförmiges Titandioxid mit verdünnter Salpetersäure; die erhaltene Paste verteilt man auf der vorbehandelten Glasplatte, welche anschließend in einem Ofen bei ca. 450 °C gesintert wird. Durch die Sinterung vergrößert man die Oberfläche der Schicht, so dass eine gute Absorption des Farbstoffs ermöglicht wird.

2.3. Photosensibilisierung der Halbleiter-Schicht mit einem Farbstoff

Geeignete Farbstoffe für die Photosensibilisierung der Titandioxid-Schicht sind Anthocyan- oder Chlorophyll-Farbstoffe. Beide Gruppen von Farbstoffen können stabile Titan-Komplexe bilden. Bei einem Anthocyan-Farbstoff stellt man sich die Wechselwirkung wie folgt vor:



Die Energiebarriere zwischen dem HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) und dem LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) ist bei Anthocyanen deutlich geringer als die Bandlücke beim Titandioxid. Die energetische Anregung kann demnach auch durch energieärmeres Licht, also etwa durch rotes Licht erfolgen. Anthocyan-Farbstoffe absorbieren dennoch rotes Licht schlechter als blaues, was zu geringeren Spannungen bei der Bestrahlung einer photoelektrochemischen Zelle führt.

2.4. Aufbringen der Elektrolyt-Lösung

In einer wässrigen Lösung aus Kaliumiodid und Iod liegt ein Redoxsystem aus Iodid- und Triiodid-Ionen vor:

Iodid wird unter Abgabe von zwei Elektronen zu Triiodid oxidiert: $3 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2 \text{e}^-$

Triiodid wird unter Aufnahme von zwei Elektronen zu Iodid reduziert: $\text{I}_3^- + 2 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{I}^-$

Der Oxidationsschritt kompensiert den Elektronenmangel, der durch die Abgabe von Elektronen aus dem Titandioxid-Gitter entstanden ist. Von der Graphit-Elektrode werden wiederum Elektronen auf das Triiodid übertragen, so dass ein kontinuierlicher Stromfluss ermöglicht wird.

2.5. Die Graphit-Elektrode

Die mit Graphit-Staub präparierte zweite Glasplatte dient als Gegenelektrode, Graphit unterstützt außerdem als Katalysator die Redoxvorgänge in der Elektrolyt-Lösung.

3. Bau einer Grätzel-Zelle im Schülerexperiment

Experiment 1: Beschichtung der Glasplatten

Chemikalien: Antimon(III)-oxid, Zinntetrachlorid, Methanol, konz. Salzsäure (als Lösung vorbereitet)



Geräte: 6 Glasplatten (Objektträger) pro Schülergruppe, Zerstäuber, Transformator, 2 Kabel mit Krokodilklemmen, Amperemeter, Muffelofen, Metallplatten, Kupfer-Elektroden

Durchführung:

1. Legen Sie 6 Objektträger auf Metallplatten und lassen Sie diese von einem Betreuer im Muffelofen bei 550-600°C für 10-15 Min. erwärmen.
2. Nun werden die heißen Glasplatten mit der vorbereiteten⁴ Lösung aus Antimon(III)-oxid, Zinntetrachlorid, Methanol und konz. Salzsäure besprüht. Führen Sie diesen Schritt unter Aufsicht eines Betreuers durch.
3. Testen Sie nach dem Abkühlen der Platten deren Leitfähigkeit in folgender Weise: Bauen Sie einen einfachen Stromkreis aus einer Spannungsquelle (Gleichstrom), einem Amperemeter und zwei Kupfer-Elektroden. Es liegt eine elektrische Leitfähigkeit der Glasplatten vor, wenn eine deutliche Stromstärke I gemessen werden kann.

Experiment 2: Aufbringen der Titandioxid-Schicht (sintern)

Chemikalien: Titandioxid, verd. Salzsäure (c= 0,001 mol/l)



Geräte: Mörser, Glasstab, Messzylinder, Tesafilm, drei Glasplatten aus Versuch 1, eine unbehandelte Glasplatte

Durchführung:

1. Verrühren Sie 6 g Titandioxid unter Zugabe von wenig verdünnter Salzsäure im Mörser zu einem Brei.
2. Fixieren Sie die beschichtete Glasplatte mit Tesafilm auf einem Blatt Papier.
3. Geben Sie auf die Mitte der beschichteten Fläche mit dem Glasstab etwas Titandioxid-Brei und verteilen Sie mit dem unbehandelten Glas den Brei dünn und gleichmäßig über die gesamte beschichtete Glasplatte.
4. Die drei Glasplatten werden anschließend für 8 min im Muffelofen bei 450 - 500°C gesintert.

⁴ Die Lösung ist wie folgt herzustellen: Man löst unter Rühren 1g Antimon(III)-oxid in einem Gemisch aus 3 ml konzentrierter Salzsäure und 17 ml Methanol (Lösung 1). Ferner erwärmt man eine Mischung aus 25 g Zinntetrachlorid und 6 ml Methanol unter Rühren auf 50°C (bis sich das Salz vollständig gelöst hat, Lösung 2). Schließlich gibt man 3 ml von Lsg. 1 zu Lsg. 2.

Experiment 3: Aufbringen des Farbstoffes (sensibilisieren)

- Chemikalien:**
- a. Farbstoff aus Früchten: Kirschen bzw. andere rote Früchte
 - b. Farbstoff aus grünen Blättern: z. B. Spinatblätter, Sand, Aceton;
 - c. Farbstoff aus Früchtetee: Tee, dest. Wasser



- Geräte:**
- Glasplatten aus Versuch 2
 - a. für den Farbstoff aus Kirschen: Mörser mit Pistill, Becherglas (BG) 150 ml
 - b. für den Farbstoff aus Blättern: Mörser mit Pistill, Trichter mit Filterpapier, BG 150
 - c. für den Farbstoff aus Tee: BG 200, Bunsenbrenner, Dreifuß mit Drahtnetz

Durchführung:

- a. Farbstoff aus Früchten:
Zerkleinern Sie einige Kirschen im Mörser und geben Sie den Saft in das Becherglas.
- b. Farbstoff aus Blättern:
Verreiben Sie die Spinatblätter in einem Mörser mit Sand und geben Sie anschließend etwa 10 ml Aceton hinzu, damit das Blattgrün aus den Blättern heraus gelöst wird. Dekantieren Sie die Lösung vom Sand und den Blättern ab und sammeln Sie diese in dem BG.
- c. Farbstoff aus Tee:
Erhitzen Sie in einem BG dest. Wasser mittels Brenner zum Sieden und geben Sie anschließend den Tee hinzu

Die jeweilige Farbstofflösung wird mit einer Pasteurpipette vorsichtig auf die gesinterten Titandioxid-Elektroden gegeben, danach trocknet man die Glasplatten vorsichtig mit einem Fön.

Experiment 4: Aufbringen des Elektrolyten

- Chemikalien:** Iod-Kaliumiodid-Lösung



- Geräte:** Glasplatten aus Versuch 3, Pipette

- Durchführung:** Geben Sie mit einer Pipette einige Tropfen der Iod-Kaliumiodid-Lösung auf die Titandioxid-Schicht (beschichtete Glasplatten aus Versuch 3) und trocknen Sie anschließend vorsichtig mit einem Fön.

Experiment 5: Herstellung der Graphit-Elektrode

Chemikalien: Graphitpulver

Geräte: die drei übrigen Glasplatten aus Versuch 1

Durchführung:

Bringen Sie durch Bestreuen vorsichtig eine dünne Graphit-Schicht auf drei der in Experiment 1 beschichteten Platten.

Experiment 6: Test der Grätzel-Zelle

Geräte: Glasplatten aus Versuch 4 und 5, 2 Klemmen, 2 Kabel, Spannungsmessgerät, Kupfer-Elektroden, Stativmaterial, Kartonstück, Lichtquelle

Durchführung:

1. Legen Sie die beiden unterschiedlichen Glasplatten etwa zur Hälfte übereinander und befestigen Sie diese mit geeignetem Stativmaterial.
2. Bestrahlen Sie die so erhaltene Photozelle mit einer Lampe.
3. Messen Sie nun die durch die Grätzel-Zelle erzeugte Spannung U . Bauen Sie dazu einen Stromkreis aus einem Voltmeter, der Grätzel-Zelle (als Gleichspannungsquelle) und den beiden Kupfer-Elektroden. Berühren Sie mit den Elektroden die beschichteten Seiten der Glasplatten; berücksichtigen Sie dabei die Polung.
4. Notieren Sie die gemessene Spannung in Ihrem Skript. Die Ergebnisse der Gruppen werden später zusammengetragen und besprochen.
5. Versuchen Sie auch einmal, die Lichtzufuhr zu variieren. Zum Abdunkeln der Photozelle liegt ein Kartonstück bereit. Wie ändert sich die vorliegende Spannung?

Verwendete Quellen:

- P. W. Atkins, Physikalische Chemie, Weinheim, 1988.
- C. Bohrmann / M. Twellmann / M. W. Tausch, Vom galvanischen Element zur Solarzelle. Lichtgetriebene elektrochemische Prozesse im Chemieunterricht, Naturwissenschaften im Unterricht – Chemie 66 (2001), 266-270.
- Ch. Gerthsen / H. Vogel, Physik, Berlin / Heidelberg, 1995.
- A. F. Hollemann / E. Wiberg / N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Berlin, 1985.
- B. O'Regan / M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, Nature 353 (1991), 737-739.
- G. P. Smestad / M. Grätzel, Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-sensitized Nanocrystalline Energy Converter, Journal of Chemical Education 75 (1998), 752-756.
- <http://www.theochem.uni-duisburg.de/DC/material/hightech.htm>

Sicheres Arbeiten im Labor

1. Im Labor darf weder gegessen noch getrunken werden!
2. Jacken und Taschen dürfen nicht ins Labor mitgenommen werden!
3. Trage beim Experimentieren immer Kittel und Schutzbrille!
4. Lies vor jedem Experiment genau die Versuchsanleitung, frage bei Problemen deinen Betreuer. Lasse den Versuchsaufbau stets von deinem Betreuer kontrollieren!
5. Gehe sorgfältig und sachgerecht mit allen Dir überlassenen Geräten um!
6. Halte die Laborräume sauber!
7. Wasche Dir nach dem Verlassen des Labors unbedingt die Hände!
8. Verfahre ebenso, wenn Du beim Experimentieren mit Chemikalien in Kontakt gekommen bist!
9. Mache bei den verwendeten Chemikalien auf keinen Fall eine Geschmacksprobe!
10. Prüfe den Geruch einer Chemikalie stets durch Zufächeln!
11. Halte ungenutzte Abzüge geschlossen!
12. Für Notfälle sind alle Laborräume mit Augenduschen, Notduschen, Verbandskästen und Telefonen versehen.



Sicherheitsdatenblatt der verwendeten Chemikalien:**Zinn(IV)-chlorid-Pentahydrat:**

- R 34 Verursacht Verätzungen.
 R 52/53 Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
 S 7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
 S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
 S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
 S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Antimon(III)-oxid:

- R 40 Irreversibler Schaden möglich.
 S 22 Staub nicht einatmen.
 S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.

Methanol:

- R 11 Leichtentzündlich.
 R 23/24/25 Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
 R 39 Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
 S 7 Behälter dicht geschlossen halten.
 S 16 Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen.
 S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
 S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).

Salzsäure (konz.):

- R 34 Verursacht Verätzungen.
 R 37 Reizt die Atmungsorgane.
 S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
 S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen.
 S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).

Iod:

- R 20/21 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
 R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen.
 S 23.2 Dampf nicht einatmen.
 S 25 Berührung mit den Augen vermeiden.
 S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Aceton:

- R 11 Leichtentzündlich.
 R 36 Reizt die Augen.
 S 9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
 S 16 Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen.
 S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.