

Zusammenfassung:

In dem Projekt wurde die lokale Kinetik der Farbstoffregeneration in farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit den Methoden des elektrochemischen Rastermikroskops untersucht. Dazu wurden Nanoelektroden präpariert und mit den Methoden der Scherkraftabstandkontrolle über nanopartikulären und porösen TiO₂ und ZnO Elektroden positioniert. Möglichkeiten und Limitierungen dieser Arbeitsweise und die Antwort der Sonden auf Beleuchtungswechsel wurden quantitativ ermittelt.

Hintergrund:

Durch ein Photon wird der Farbstoff in einen elektronisch angeregten Zustand befördert (1),



Dieser gibt das Elektron in das Leiterband des verwendeten Halbleiters ab. Der Farbstoff ist dann kationisch (2),



Das Kation wird durch den Redoxmediator regeneriert und steht einer erneuten Anregung zur Verfügung (3),



Es kommt das Redoxpaar Triiodid/Iodid zum Einsatz. Bei Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel ist $K = 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ für Reaktion (4).^[1] Das Gleichgewicht liegt deutlich auf Seiten des Triiodids.



An der Arbeitselektrode wird Triiodid zu Iodid reduziert. Der gemessene Strom ist also mit der Regenerationsrate der farbstoffsensibilisierten Solarzelle (*dye-sensitized solar cell*, DSSC) korreliert. Dazu konnten quantitative Zusammenhänge etabliert und sowohl an ZnO- als auch TiO₂-Elektroden für Arbeiten im Feedback-Modus experimentell bestätigt werden.^[2, 3]

Grundsätzlich lassen sich mit dem SECM Arbeiten im Feedback (FB)- und Generator/Kollektor-Modus durchführen, wobei beide Modi ihre spezifischen Vor- und Nachteile besitzen.

Generator/Kollektor-Experiment

Es wird Iodid zugesetzt, die Solarzelle generiert daraus Triiodid. In den aktiven Bereichen der DSSC, wird Iodid permanent zu Triiodid oxidiert. Dieser Vorgang ist unabhängig von der Position der Sonde. Es wird die Konzentration des gebildeten Triiodids an der Sonde gemessen, (Abb. 1B, Schritt 2). Der Vorteil der Arbeitsweise besteht in der höheren Empfindlichkeit, da es keine wesentlichen Hintergrundsignale gibt.

FB-Experiment

Um ein FB-Experiment zu realisieren wird eine Triiodid Lösung vorgelegt. Iodid, das für die Farbstoffregeneration benötigt wird, wird in-situ an der Sonde erzeugt (Abb. 1A, Schritt 1). Die untersuchte Reaktionen findet nur unter der Mikroelektrode statt. Die DSSC wird nun regeneriert (Abb. 1A, Schritt 3). Dabei reagiert das Iodid wieder zu Triiodid, welches dann zurück zum Sonde diffundiert (Abb. 1A, Schritt 4). Die Schleife ist geschlossen, in diesem Fall erhält man positiven Feedback. Dieser ist deutlich höher, als die gemessenen Ströme über der unbestrahlten inaktiven DSSC. Der Vorteil dieser Arbeitsweise besteht in der besseren lateralen Auflösung.

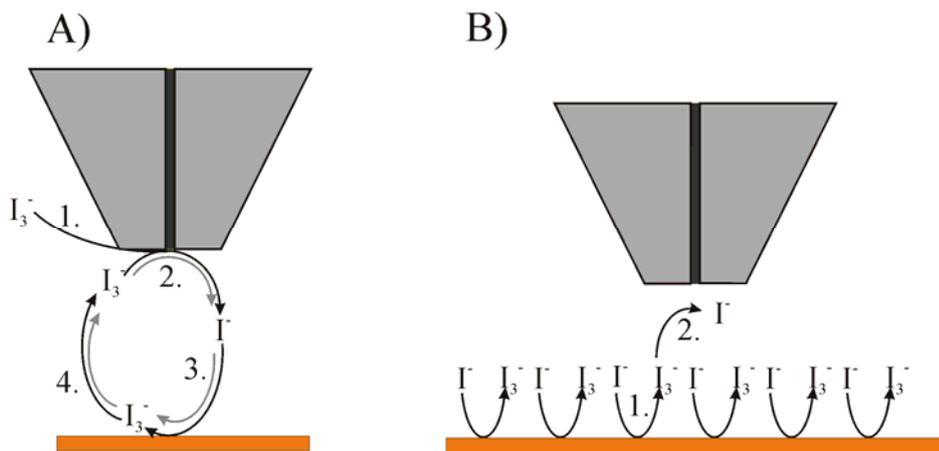


Abb. 1: A) Feedback-Experiment und B) Generator/Kollektor-Experiment.

Ziel des Vorhabens war es, eine lateral aufgelöste der Abbildung der Regenerationsgeschwindigkeiten an DSSC zu erreichen. Dazu mussten Nanoelektroden präpariert, über den rauen Photoanoden mit einem *Shear force*-Aufbau positioniert und entsprechende Abbildungen vermessen werden.

Herstellung der und Auswahl der Sondenelektroden

Die verwendeten Elektroden mittels eines Laserspinner hergestellt. Dafür werden Quarzkapillaren verwendet, in die ein Platindraht eingefädelt wird, dessen Durchmesser 25 μm beträgt. Nach dem Verschmelzen und Auseinanderziehen werden die Kapillaren gekappt. Dabei erhält man gewöhnlich eine Verteilung unterschiedlicher Elektodengrößen zwischen 20 nm und 2 μm Durchmesser. Um gegebenenfalls vorhandene Verunreinigungen zu beseitigen, werden die Elektroden in 0.5 M mit Argon entgaster Schwefelsäure zyklisiert. Die Durchmesser lassen sich aus den Diffusionsgrenzströmen mit reversiblen Redoxpaaren, wie z.B. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, abschätzen.

$$r_T = \frac{i_{T,\infty}}{4nFDc^*} \quad (5)$$

Diese Elektroden lassen sich auch über Scherkräfte positionieren. Genaue Untersuchungen zeigten jedoch, dass diese Positionierung nur in einem engen Abstandsbereich von 300-500 nm zuverlässig arbeitet. Dies hat wichtige Konsequenzen für den Bereich von Geschwindigkeitskonstanten, die mit der Technik im Feedback-Modus untersucht werden können. Man kann dies als kinetisches Fenster veranschaulichen (Abb. 2). Bei einer Geschwindigkeitskonstante von 0.1 cm s^{-1} erscheint eine Reaktion bei Messung mit einer Elektrode mit $r_T = 5 \mu\text{m} = 5000 \text{ nm}$ diffusionskontrolliert schnell, bei Messung mit einer Elektrode mit $r_T = 200 \text{ nm}$ wie eine völlig inerte Probe, da die Regenerationsgeschwindigkeit

an der Probe nicht mit der sehr effektiven Diffusion zu einer Nanoelektrode konkurrieren kann. Die entsprechenden Zusammenhänge und Konsequenzen für Abbildungsexperimente wurden in einer Publikation zusammengefasst.^[4]

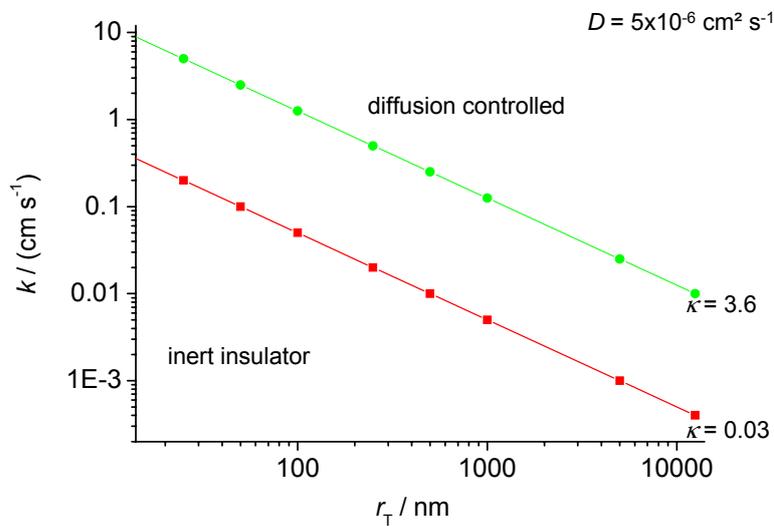


Abb. 2: Darstellung des kinetischen Fensters bei SECM-Feedback-Aufnahmen.

Für die Untersuchung der DSSC ergab sich daher die Notwendigkeit, Elektroden mit $r_T \approx 1 \mu\text{m}$ herzustellen. Dies konnte bisher nur durch Herstellung größerer Mengen an Mikroelektroden und Auslese der Elektroden erreicht werden. Andererseits wurde versucht, diese prinzipiellen Limitierungen durch Arbeiten im Generator/Kollektor-Modus zu umgehen.

Ergebnisse

Für den FB-Modus werden äquimolare Mengen an Iodid und Iod als Arbeitslösung verwendet. Die Einstellung der korrekten Konzentrationen wird über ein CV verfolgt. Dabei ist das Verhältnis von anodischem Strom zu kathodischen Strom 1:2.^[5] In Abb. 3 ist das CV einer äquimolaren Iodid und Iod Lösung gezeigt.

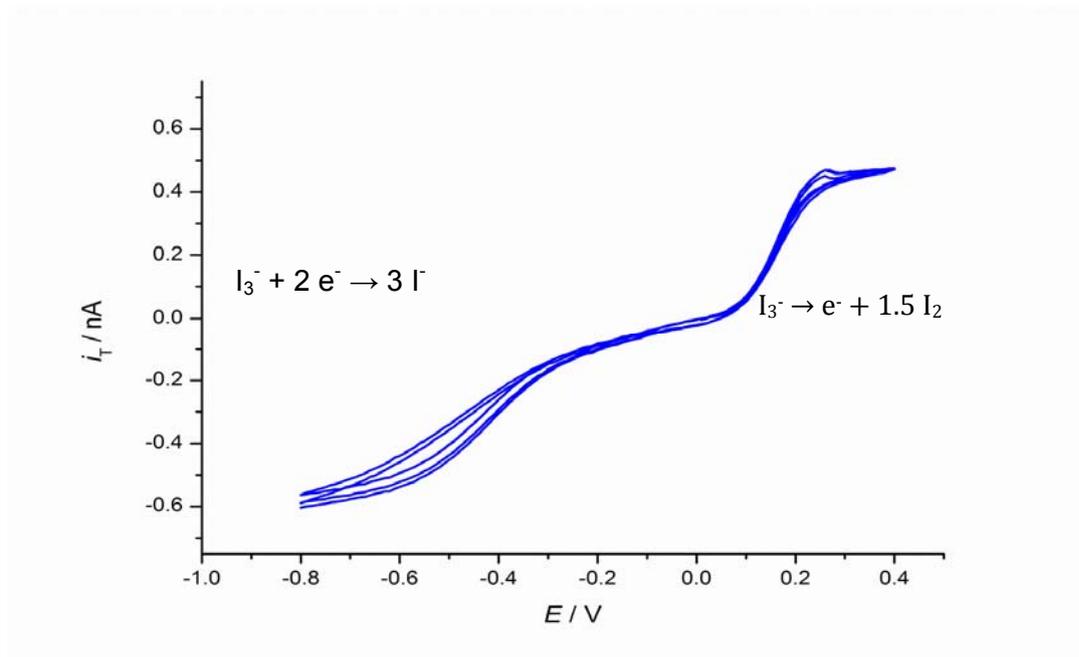


Abb. 3: CV einer 0.1 mM $[I_3^-]$ Lösung, $r_T = 5.25 \mu\text{m}$ und gegen Pt-Quasireferenzelektrode.

Feedback-Experiment mit reguliertem Abstand

Eine Unterscheidung der Licht/Schatten-Grenze ist aufgrund des gemessenen Signals möglich. Das Signal im beleuchteten Bereich ($x < 400 \mu\text{m}$) ist höher als im unbeleuchteten Bereich. In diesem Fall wurde mit Aluminiumfolie ein Teil der Zelle abgeschattet (Abb. 5). Es zeigen sich leichte Unterschiede in Abhängigkeit von der Koordinate. Aus Abb. 4 ist außerdem zu entnehmen, dass das Signal abbricht, wenn die Beleuchtung abgestellt wird. Die Kantenschärfe, die etwas über die mögliche Auflösung aussagt, ist durch die starke Lichtstreuung in dem nanoporösen Material stark verbreitert.

Die Topographie kann deutlich aufgelöst werden. Eine Differenzierung innerhalb der beleuchteten Regionen ist nicht erkennbar.

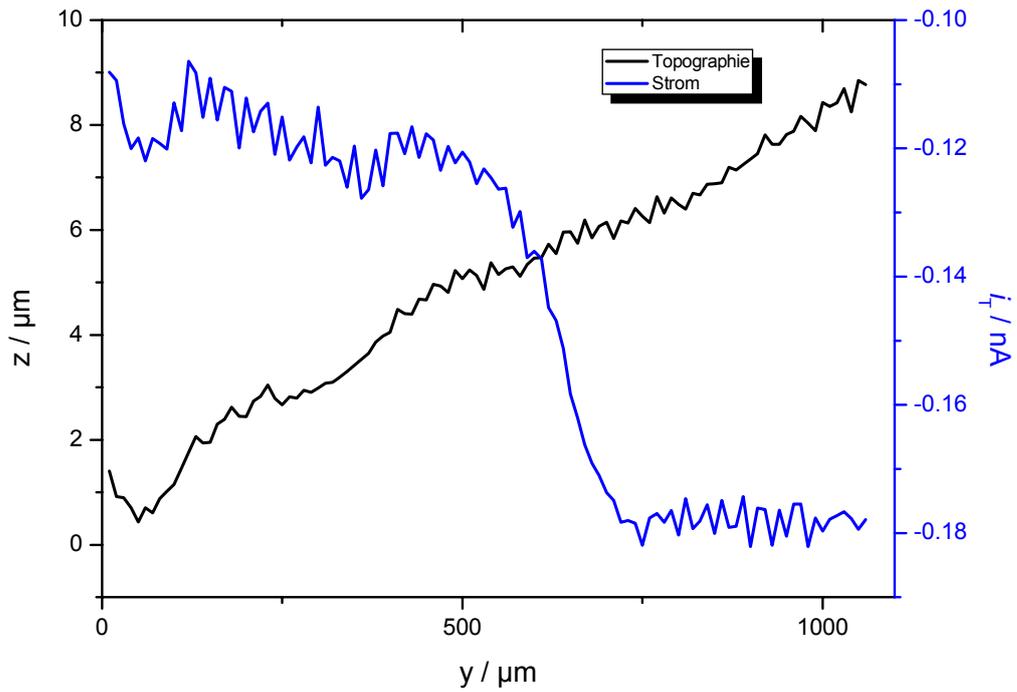


Abb. 4: FB-Linienscan über eine TiO₂/D35-DSSC,^[6] [I₃⁻] = 0.1 mM, r_T = 5.25 μm, E_T = -0.7 V gegen QRE Pt, konstanter Arbeitsabstand. Der linke Teil der Probe (y < 600 μm) ist abgeschattet.

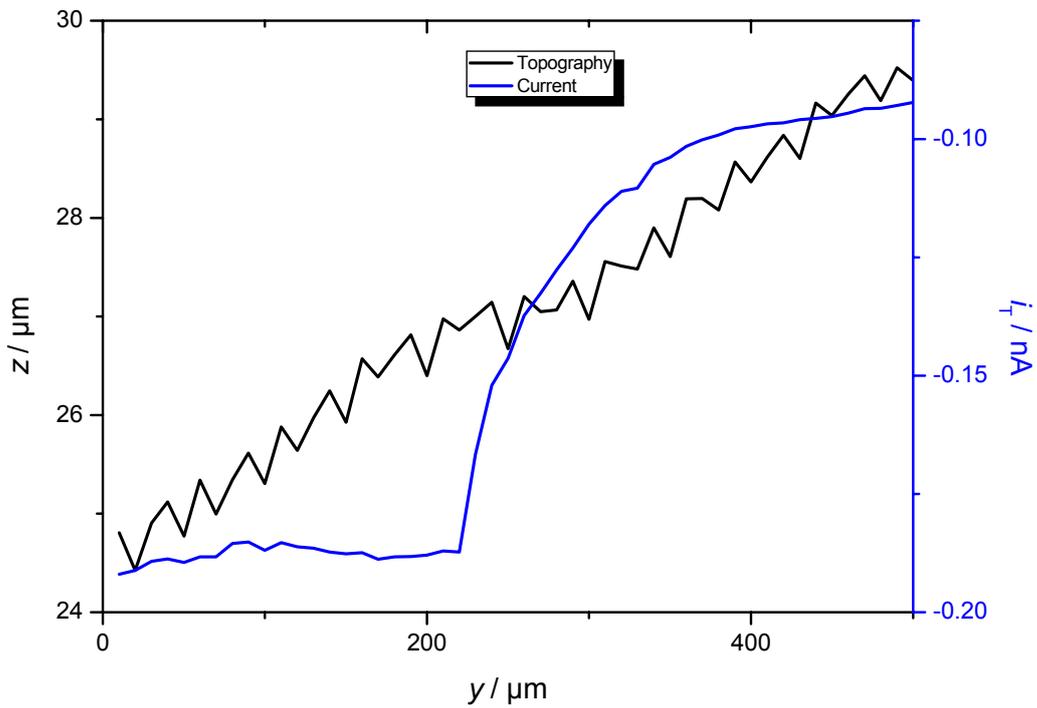


Abb. 5: FB-Linienscan über eine TiO₂/D35-DSSC, [I₃⁻] = 0.1 mM, r_T = 5.25 μm, E_T = -0.7 V gegen QRE Pt, konstanter Arbeitsabstand. Während des Scans wurde die Beleuchtung bei y = 230 μm abgestellt.

Generator/Kollektor Experiment mit reguliertem Abstand

Es wird Iodid als Mediatorlösung verwendet. Dieses wird in den beleuchteten Bereichen der DSSC zu Triiodid oxidiert und äußert sich in hohen Reduktionsströmen an der Sonde (blaue Abbildungsteile). Der Stromunterschied zwischen aktiven und nicht aktiven Bereichen ist sehr deutlich. Allerdings ist eine Differenzierung einzelner Regionen im Bereich der beleuchteten Teile nur andeutungsweise zu erkennen.

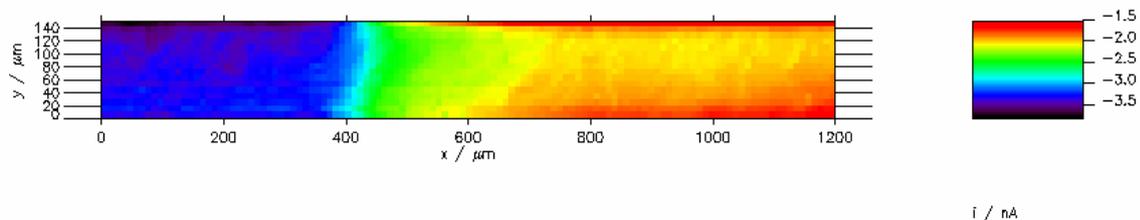


Abb. 6 Generator/Kollektor-Bild einer DSSC, $v = 15 \mu\text{m/s}$, $r_T = \text{ca. } 2.5 \mu\text{m}$, Schrittweite $10 \mu\text{m}$, 2 mM I^- in 0.1 M TBAPF_6 in Butyronitril, konstanter Arbeitsabstand. Grenze des beleuchteten Bereichs bei $x = 400 \mu\text{m}$.

Diskussion

Eine deutliche Differenzierung innerhalb der beleuchteten Regionen konnte bisher nicht gezeigt werden. Allerdings legt die schnelle Reaktion der FB-Signale die Verwendung von Modulationstechniken nahe, um die Empfindlichkeit zu erhöhen. Im Generator/Kollektor-Modus können Regionen mit etwa $50 \mu\text{m}$ Durchmesser in den beleuchteten Regionen differenziert werden. Dies könnte für die Untersuchung großflächiger Module bereits eine interessante Größenordnung darstellen, wenn die Reproduzierbarkeit von Beschichtungsverfahren untersucht wird. Für die Untersuchung einzelner Kristallite in elektrochemisch abgeschiedenen nanoporösen ZnO-Elektroden ist diese Auflösung jedoch nicht ausreichend.

Es konnte gezeigt werden, dass der FB direkt abbricht, wenn die Beleuchtung abgestellt

Literaturliste

- [1] V. A. Macagno, M. C. Giordano, A. J. Arvía, *Electrochim. Acta* **1969**, *14*, 335.
- [2] U. M. Tefashe, M. Rudolph, H. Miura, D. Schlettwein, G. Wittstock, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7533.
- [3] U. M. Tefashe, K. Nonomura, N. Vlachopoulos, A. Hagfeldt, G. Wittstock, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4316.
- [4] U. M. Tefashe, G. Wittstock, *C. R. Chimie* **2013**, *16*, 7.
- [5] Y. Shen, K. Nonomura, D. Schlettwein, C. Zhao, G. Wittstock, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 5832.
- [6] D. P. Hagberg, X. Jiang, E. Gabrielsson, M. Linder, T. Marinado, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7232.