

Abschlussbericht Teilprojekt 6

„Nanostrukturen für umwelt- freundliche Hybrid-Solarzellen“

Projektverbund

Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie

Auftraggeber

Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz
Rosenkavalierplatz 2
81925 München

Projektnehmer

Ludwig-Maximilians Universität (LMU)
Department Chemie
Prof. Dr. Thomas Bein, PD Dr. Dina Fattakhova-Rohlfing
Butenandtstr. 11 (Gerhard-Ertl-Gebäude)
81377 München
Web: <http://bein.cup.uni-muenchen.de/index>

Berichtszeitraum:

1. September 2013 bis 31. August 2016

finanziert durch
Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	2
1 Abstract.....	4
2 Einleitung.....	5
3 Aufgabenstellung	5
4 Planung und Ablauf der Arbeiten.....	5
5 Ergebnisse und Diskussion.....	7
5.1 Hybrid-Solarzellen mit neuartigen Perowskiten.....	7
5.2 TCO Nanostrukturen für bioelektronische Anwendungen	13
5.3 Biotemplatierung mit Nanozellulose	15
5.4 Metalloxidstrukturen für lichtgetriebene Wasserspaltung	16
6 Fazit und/oder Ausblick	19
Publikationen aus dem Projekt (*), sowie Zitate.....	20

Abkürzungsverzeichnis

ATO	Antimon dotiertes Zinnoxid
FA	Formamidinium
FTO	Fluor dotiertes Zinnoxid
I-U Kurven	Strom-Spannungskurven
MA	Methylammonium
PMMA	Polymethylmethacrylat
PSI	Photosystem I
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
TCO	transparentes leitfähiges Oxid

1 Abstract

Für eine effiziente, kostengünstige und umweltschonende Umwandlung von Sonnenenergie in Elektrizität ist die Erforschung von neuartigen Technologien und Materialien nötig. Als vielversprechend haben sich in diesem Bereich Hybrid-Solarzellen erwiesen, die aus einem ineinandergreifenden Netzwerk eines anorganischen Halbleiters und eines lichtabsorbierenden organischen Materials bestehen. Diese könnten eine Alternative gegenüber konventionellen Silizium-basierten Solarzellen, die hohe Energiemengen bei der Produktion benötigen, darstellen.

In den letzten Jahren ist eine neue, vielversprechende Materialklasse verstärkt von der Wissenschaftsgemeinschaft im Bereich der Solarzellen untersucht worden, und zwar die Alkylammonium-Bleihalogenid-Perowskite. Diese hybriden organisch-anorganischen Verbindungen mit der chemischen Formel $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sind eine kostengünstige und energiesparende Alternative zu Silizium in Solarzellen, die in großem Maßstab herstellbar sind und ausgezeichnete Lichtabsorptions- und Ladungstransporteigenschaften aufweisen. Im Rahmen des Forschungsvorhabens konnte eine neue Syntheseroute etabliert werden, es wurden detaillierte Einblicke in das Kristallisationsverhalten dieser Verbindungen erhalten, die Stabilität gegen Luftfeuchte wurde durch eine spezielle Oberflächenmodifikation erhöht und ein plausibler Weg zur Wiederverwertung verbrauchter Module konnte aufgezeigt werden.

Als Alternative zur Nutzung des Sonnenlichtes zur Erzeugung von Strom haben wir uns auch mit der fotoaktivierten Spaltung von Wasser zu Sauerstoff und Wasserstoff beschäftigt. Wir konnten zeigen, dass Nanopartikel aus eisendotiertem Nickeloxid eine 100-fach höhere katalytische Aktivität zur Erzeugung von Sauerstoff aufweisen, als das herkömmlich verwendete und teurere Iridiumoxid. Die zweite Teilreaktion, die Erzeugung von Wasserstoff, konnten wir mit Hilfe eines ternären Eisen-Chrom-Aluminiumoxids realisieren. Hierbei wurde die erreichbare Stromdichte durch Strukturierung des Oxides in einer meso- bzw. makroporösen Anordnung mehr als verdoppelt.

Mesoporöse Substrate aus transparenten und leitfähigen Oxiden eignen sich auch ideal als Matrix für bioelektronische Proteinkomplexe, wie zum Beispiel das Photosystem I. Die Effizienz der Umwandlung von auftreffendem Licht zu nutzbarer Energie wurde durch die Strukturierung im Vergleich zu flachen Elektroden um mehr als das 10-fache erhöht.

2 Einleitung

Die effiziente Umwandlung von Sonnenenergie ist eines der wichtigsten technologischen Ziele des 21. Jahrhunderts, um eine sichere Energieversorgung für die Menschheit bereitzustellen. Allerdings gibt es nach wie vor große Herausforderungen in Bezug auf die Gestaltung von nachhaltigen und wirtschaftlich skalierbaren Photovoltaikanlagen.

Hybrid-Solarzellen, die aus einem ineinandergreifenden Netzwerk eines anorganischen Halbleiters und eines lichtabsorbierenden organischen Materials bestehen, haben sich als vielversprechende alternative Technologie gegenüber konventionellen Silizium-basierten Solarzellen für die Umwandlung von Sonnenenergie in Elektrizität entwickelt. Dies liegt unter anderem an den geringen Materialkosten für solche Hybrid-Solarzellen, sowie an weniger energieintensiven Herstellungsprozessen. Des Weiteren bestehen sie oft aus nicht-toxischen und nachhaltigen keramischen Pigmenten und Metalloxiden, die auch heute schon alltäglich verwendet werden. Um das volle Potenzial dieser Technologie zu entfalten und damit hohe Wirkungsgrade der Solarzellen zu erzielen, müssen neuartige definierte Nano-Architekturen der anorganischen Halbleiter entwickelt werden, die eine bessere Kontrolle über das Zusammenspiel der beiden Komponenten in diesen Hybrid-Solarzellen ermöglichen.

Ein Highlight neuester Entwicklungen auf dem Forschungsgebiet der Hybrid-Solarzellen stellen Perowskit-basierte Solarzellen dar. Hier wurde in den Jahren 2012/2013 eine neuartige Klasse von salzartigen organisch-anorganischen Hybrid-Verbindungen in Photovoltaikanwendungen eingeführt, welche bereits jetzt aufgrund ihrer hervorragenden Umwandlungseffizienzen von Licht in Strom zu den großen Hoffnungsträgern zählt.

3 Aufgabenstellung

Im Projekt sollten u.a. effiziente poröse Metalloxid-Netzwerke mit kontrollierten Abmessungen und Eigenschaften der Nanomorphologie, wie etwa der Oberfläche oder Kristallinität der Materialien, und einer geeigneten chemischen Zusammensetzung entwickelt werden. Diese Parameter können aufeinander abgestimmt werden, um die Effizienz der Solarzellen zu optimieren. Dabei ist es besonders wichtig, umweltfreundliche, energiesparende, kostengünstige und wirtschaftlich skalierbare Ansätze zu verfolgen. Dies kann u.a. durch Einsatz von chemischen Niedrigtemperatursynthesen von günstigen und breit verfügbaren Metalloxiden, wie die des Titans, Zinks oder Nickels, und deren gemeinsame Verwendung mit hochverfügbaren, biologischen und biomimetischen Nanostrukturierungsmitteln („Templaten“) erreicht werden. Weiterhin sollten neuartige Perowskit-basierte organisch-anorganische Hybridmaterialien als Basis für effiziente Solarzellen untersucht werden.

4 Planung und Ablauf der Arbeiten

Primärziel war die Entwicklung von anorganischen Nanostrukturen für den Bau von kostengünstigen und effizienten Hybrid-Solarzellen. Dazu wurden explizit Ansätze verfolgt, die umweltfreundlich, energiesparend, kostengünstig und skalierbar sind. Zur Herstellung von nanostrukturierten Metalloxiden wurden in der Gruppe entwickelte Selbstorganisationsprozesse

verwendet, die bei Standardumgebungsbedingungen ablaufen können und keine teuren und aufwendigen Methoden wie Hochvakuumverfahren, Reinraumprozessierung oder Nanolithographie benötigen. Dabei sollten u.a. kostengünstige und umweltfreundliche Materialien wie Titanoxid und Zinkoxid verwendet werden.

Zur Optimierung des Ablaufs unserer Forschungsvorhaben wurde die Entwicklung der Hybrid-Solarzellen in drei Abschnitte unterteilt:

1. Im ersten Schritt sollte gezielt die Optimierung der Metalloxid-Nanomorphologien und neuartiger Absorbermaterialien vorangetrieben werden.
2. Der zweite Schritt umfasste die Entwicklung und Herstellung von ineinandergreifenden Donor-Akzeptor Netzwerken auf Basis der zuvor entwickelten Nanostrukturen.
3. Schließlich sollte im dritten Schritt die Optimierung der kompletten Hybrid-Solarzellen abgeschlossen werden. Zusätzlich wurden auch weitere Materialien wie z.B. anorganische Iochleitende Substanzen und hybride organisch-anorganische Metalltrihalogenid Perowskite als Bestandteile der Solarzellen untersucht.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Hybrid-Solarzellen mit neuartigen Perowskiten

In jüngster Zeit ist eine neue Materialklasse in den Fokus der Solarzellforschung gerückt, und zwar die Alkylammonium-Bleihalogenid-Perowskite. Diese organisch-anorganischen Verbindungen (beispielhaft mit der chemischen Formel $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)) sind eine vielversprechende Alternative zu Silizium in Solarzellen, da sie günstig und einfach in einem großen Maßstab herstellbar sind. Im Rahmen unserer Forschungsanstrengungen konnte nun kürzlich erstmals gezeigt werden, dass dünne Filme aus diesen Materialien sehr kostengünstig durch Reaktionen in Flüssigkeiten erzeugt werden können und dass die Zugabe von Chlorid-Ionen es erlaubt, hocheffiziente Solarzellen daraus herzustellen.⁽¹⁾ Durch die beschriebene Dotierung mit Chlorid-Ionen im Vergleich zu Referenzzellen konnte der bereits sehr hohe photovoltaische Wirkungsgrad relativ um etwa 10 % erhöht werden. Dies wurde durch eine neue Synthesemethode ermöglicht, in der zunächst Bleiodid als Film auf ein Substrat aufgetragen wird und anschließend in einer Lösung zum photoaktiven Perowskiten umgewandelt wird (Abbildung 1c). Dieses Verfahren verbessert die Eigenschaften der Solarzellen dahingehend, dass die Lebenszeit der Ladungsträger erhöht wird und der serielle Widerstand verringert wird. Diese Ergebnisse wurden in einer internationalen Zusammenarbeit mit Prof. Henry Snaith (Oxford) erarbeitet.

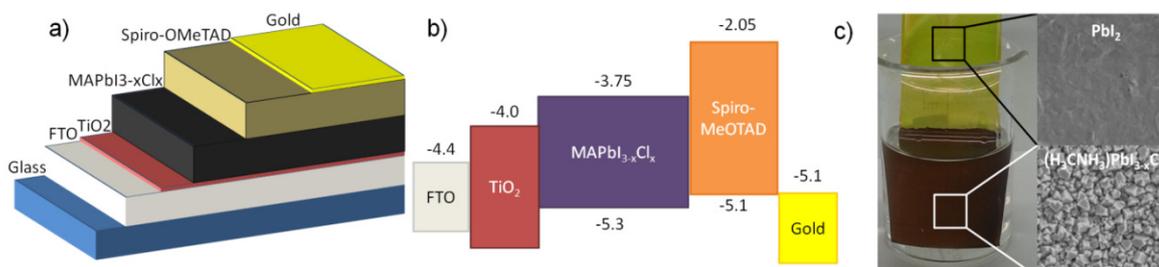


Abbildung 1 a) Schematischer Aufbau einer $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Hybrid-Solarzelle. b) Energieniveaus des Systems. c) Abbildung der Umwandlung eines PbI_2 Films in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ durch Eintauchen des Films in eine Lösung aus $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ und $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (rechts) zeigen ein deutliches Kristallwachstum und eine homogene Bedeckung der Oberfläche durch $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$.

Zudem konnte in weiterführenden Studien das Filmwachstum in Abhängigkeit von der Prozessierungstemperatur erforscht und damit der Einfluss der geometrischen Ausrichtung der Perowskitkristalle auf den Wirkungsgrad der Solarzellen gezeigt werden.⁽²⁾

Eine Modifizierung der Kristallstruktur durch Austausch der organischen Kationen ermöglichte des Weiteren die Gestaltung von stabileren Solarzellen, die durch eine angepasste Bandlücke eine deutlich erhöhte Spannung erzeugen können. Hierfür wurde sowohl das organische Kation als auch das anorganische Anion ersetzt, um die Verbindung Formamidinium-Bleibromid ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$) zu erhalten.⁽³⁾ Dieser Perowskit hat eine Bandlücke, die beinahe ideal für die Anwendung in Tandem Solarzellen ist. Im Gegensatz zu bisher bekannten

Perowskiten mit großer Bandlücke benötigt diese Struktur kein Gerüst aus Hochtemperaturgesintertem Titandioxid und erreicht trotzdem fast 7 % Effizienz bei 1,35 V Leerlaufspannung (Abbildung 2). Der Wegfall des Sinterschrittes ermöglicht darüber hinaus auch die Anwendung auf flexiblen Plastiksubstraten, was für eine mögliche industrielle Produktion im Druckverfahren enorm wichtig ist.

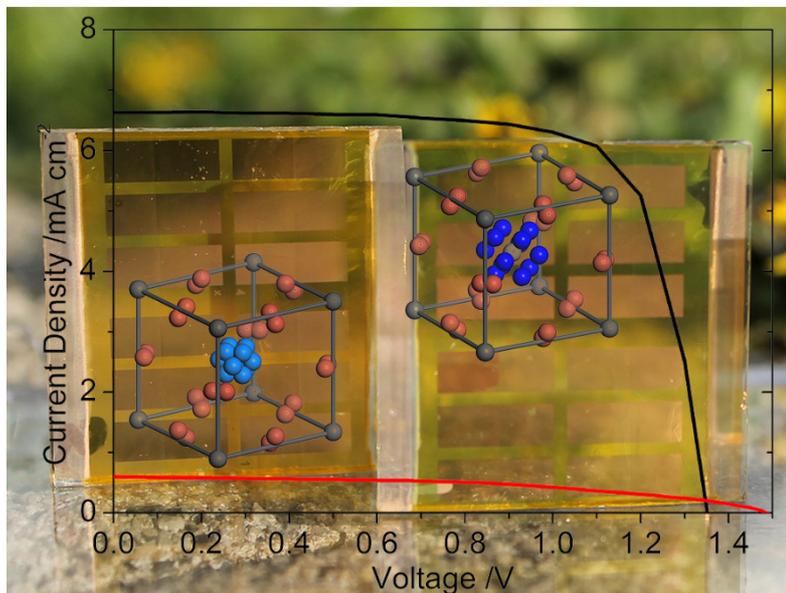


Abbildung 2: I - U -Kurven von Solarzellen basierend auf $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (rot) und $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$ (schwarz) mit den dazugehörigen Kristallstruktureinheitenzellen ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ links und $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$ rechts) und den entsprechenden Hybrid-Solarzellen im Hintergrund.

Ein grundlegendes Problem dieser Perowskitverbindungen ist die geringe chemische Stabilität unter den normalen Arbeitsbedingungen von Solarzellen. Zum einen unterliegt die Kristallstruktur bei erhöhten Temperaturen einer Phasenumwandlung, die die Effizienz der Solarzelle stark beeinflusst, zum anderen ist das Material nur bedingt stabil gegen Luftfeuchtigkeit.

Das Problem der Phasenumwandlung tritt besonders bei der Verbindung Formamidiniumbleiiodid (FAPbI_3) auf.⁽⁴⁾ In diesem Fall ist das Material bei Raumtemperatur nicht für Solarzellen geeignet und wird erst oberhalb von 120°C in eine photoaktive Form überführt. Im Vorhaben ist es gelungen, durch die Beimischung von geringen Anteilen Methylammonium ein Material zu erhalten, das keine Phasenumwandlung aufweist und seine Photoaktivität somit auch bei niedrigeren Temperaturen behält (Abbildung 3). Diese Mischphase konnte in einer sehr einfachen, nasschemischen Methode als dünner Film hergestellt werden und eignet sich somit hervorragend für die Fabrikation von Dünnschichtsolarzellen. Es konnte gezeigt werden, dass die Effizienz von Solarzellen, die diese Mischphase enthalten, etwa viermal so hoch ist, wie die des reinen Materials.

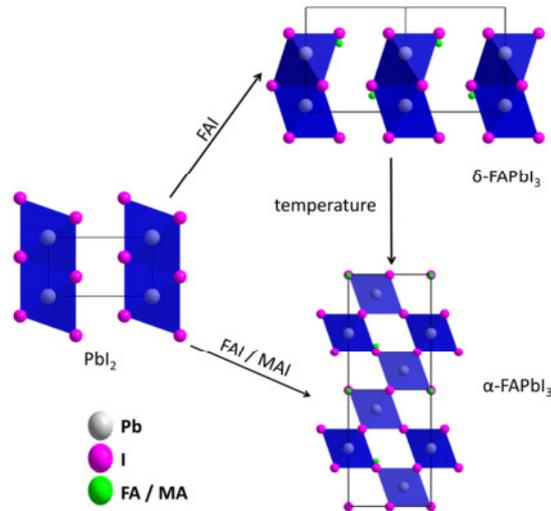


Abbildung 3: Photoaktives $\alpha\text{-FAPbI}_3$ kann entweder durch Erhitzen der δ -Phase erhalten werden oder durch Beimischen von geringen Mengen MA. Die Mischphase behält die photoaktiven Eigenschaften auch bei niedrigeren Temperaturen, während sich das reine $\alpha\text{-FAPbI}_3$ wieder zurück verwandelt.

Darüber hinaus wurde die Empfindlichkeit von Perowskitsolarzellen gegenüber Feuchtigkeit genauer untersucht. Es hat sich gezeigt, dass Solarzellen, die einer hohen Luftfeuchte ausgesetzt sind, sehr schnell an Effizienz verlieren. Es konnte gezeigt werden, dass das Perowskit Material hydratisiert wird und daher andere physikalische Eigenschaften aufweist, als die ursprüngliche Verbindung (Abbildung 4). Es ist jedoch möglich diese Hydratisierung rückgängig zu machen, indem man die Solarzellen einige Stunden in eine wasserfreie Atmosphäre einbringt. Die Solarzellen erhalten nach dieser Behandlung ihre ursprünglichen Eigenschaften zurück und erreichen die gleiche Effizienz wie vor der Hydratisierung. Dieses Verfahren kann jedoch nur erfolgreich angewendet werden, wenn die Zellen durch eine hohe Luftfeuchte beschädigt wurden. Bringt man sie in Kontakt mit flüssigem Wasser, werden die Solarzellen irreversibel zerstört.

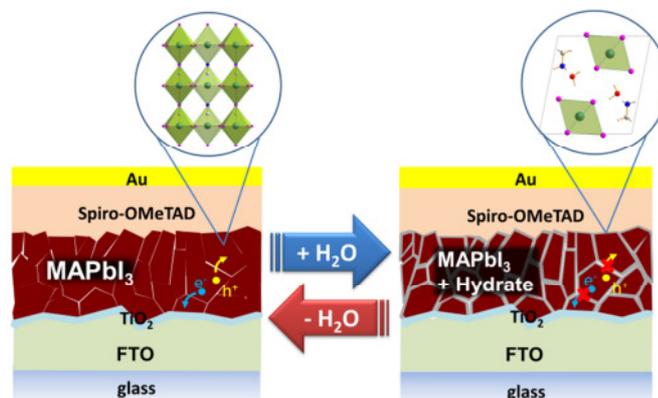


Abbildung 4: Reversible Hydratisierung von Perowskit Solarzellen

Ein innovativer Ansatz ist es, die Stabilität der Perowskit Solarzellen durch eine Oberflächenmodifikation zu erhöhen.⁽⁵⁾ Im Forschungsvorhaben ist es gelungen durch gezieltes Einbringen von langkettigen Fremdmolekülen eine wasserabweisende Oberfläche auf der aktiven Schicht zu schaffen (siehe Abbildung 5). Durch diese Behandlung behielten die untersuchten Solarzellen in einem Modellversuch selbst nach 20 Tagen bei 75 % relativer Luftfeuchte ihre chemische Integrität und verloren nicht an Wirkungsgrad. Im Gegensatz dazu waren Solarzellen ohne diese Schutzschicht nach einer Lagerung bei hoher Luftfeuchte nicht mehr funktionsfähig und zersetzten sich in Ihre Bestandteile.

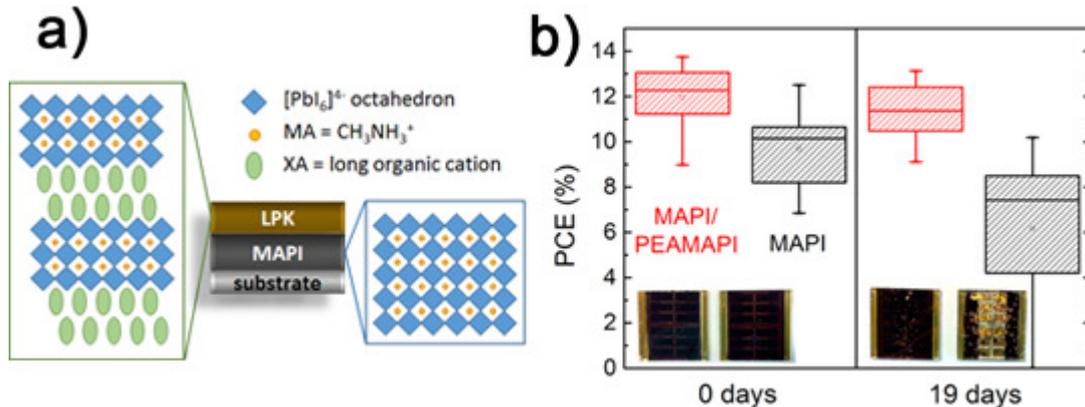


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Perowskitschicht mit eingelagerten langkettigen Molekülen an der Oberfläche (a) und Degradation der Perowskitfilme und Solarzelleffizienz bei hoher relativer Luftfeuchte (b).

Abgesehen von der enormen Verbesserung der Stabilität gegenüber Feuchte hat die im Projekt entwickelte Schutzschicht auch positive Auswirkungen auf die Solarzellcharakteristika. So erhöhen sich sowohl die Leerlaufspannung, als auch der Kurzschlussstrom merklich, was zu einer relativen Erhöhung des Wirkungsgrades um fast 10 % führt.

Ein weiteres fundamentales Problem der momentan benutzten Perowskitverbindungen ist ihr Bleigehalt. Um die Auswirkungen auf die Umwelt durch solche Solarzellen zu minimieren und sie nach Ende Ihrer Nutzungsdauer einem effizienten Recyclingprozess zuzuführen, wurde im Forschungsvorhaben ein Verfahren entwickelt um die fertigen Module wieder in ihre einzelnen Bestandteile zu zerlegen und die Rohstoffe zurückzugewinnen (siehe Abbildung 6a).⁽⁶⁾ Hierbei werden die einzelnen Schichten jeweils mit orthogonalen Lösemitteln behandelt, es wird also jeweils nur eine Schicht abgetragen. Das erleichtert eine anschließende Aufreinigung zur Wiederverwendung ungemein, so dass einfachste Reinigungsvorgänge ausreichen um ein wieder einsatzfähiges Material zu erhalten.

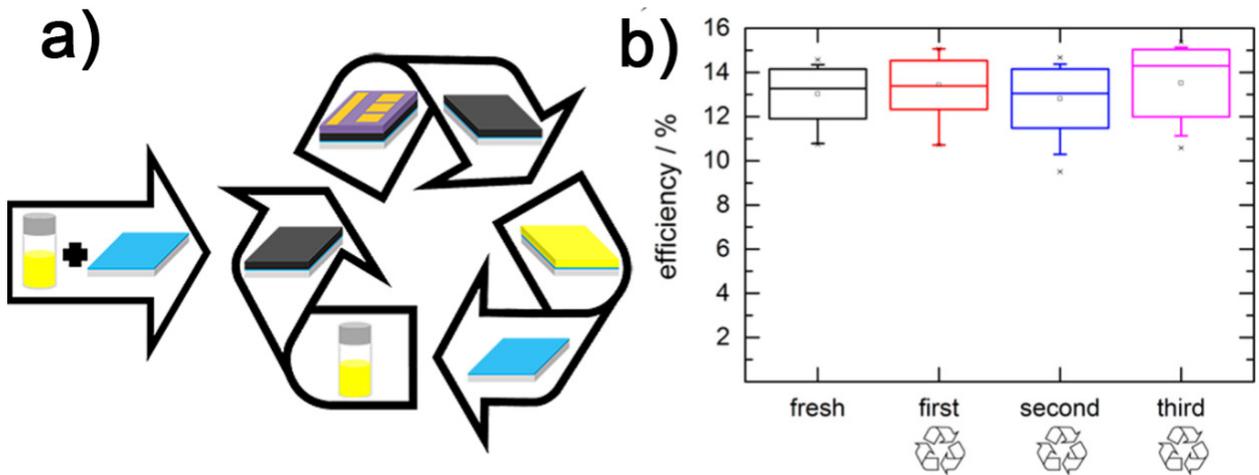


Abbildung 6: Schicht für Schicht Recycling von Perowskit Solarzellen (a) und Entwicklung der Solarzelleffizienz nach mehreren Recycling Schritten (b).

In ersten Versuchen hierzu konnten gezeigt werden, dass die Wiederverwendung des leitfähigen Substrates, ein Hauptkostenträger der Solarzellen, problemlos möglich ist ohne dabei irgendwelche Einbußen bei der Leistungsfähigkeit hinnehmen zu müssen (Abbildung 6b).

Eine weiterhin bestehende große Herausforderung für die Wissenschaft ist die Erforschung von alternativen Verbindungen, die ohne die Toxizität des Bleis eine ähnliche Leistung in Solarzellen erzielen und gleichzeitig die Stabilität der Verbindung gegenüber Feuchtigkeit und Luft gewährleisten. Einen passenden Ersatz könnten neuartige Verbindungen mit nicht-toxischem Bismut darstellen. Mit ihren 2D Strukturen lässt sich diese Verbindungsklasse über verschiedene Gegenionen modifizieren und könnte somit in mehreren Bereichen Anwendung finden. Die Verbindung $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (Abbildung 7) ist bereits mit hexagonaler Symmetrie bekannt. Die strukturell analoge hybride Verbindung $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ konnte in unserer Gruppe bereits erfolgreich synthetisiert werden und wird momentan für den Einsatz in Hybrid-Solarzellen optimiert.

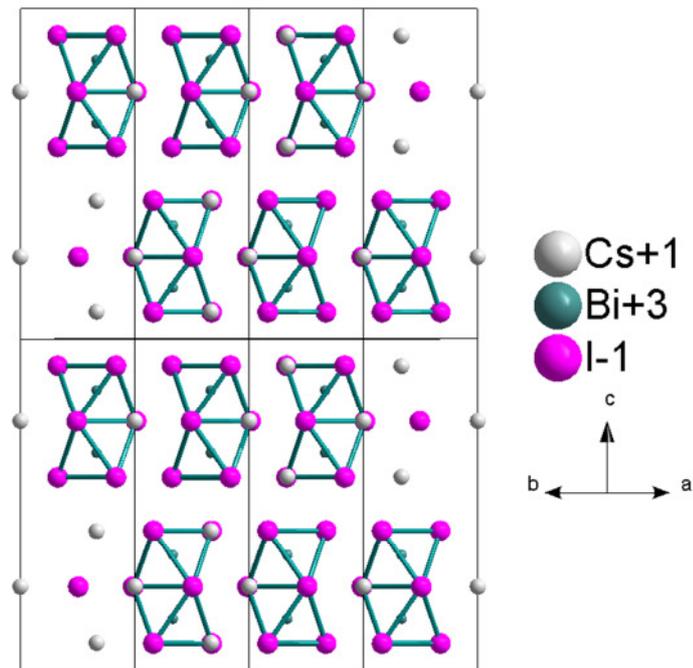


Abbildung 7: Kristallstruktur von $\text{Cs}_3\text{Bi}_3\text{I}_9$ mit hexagonaler Symmetrie und der Raumgruppe $P6_3/mmc$.

5.2 TCO Nanostrukturen für bioelektronische Anwendungen

In der Gruppe von Dina Fattakhova-Rohlfing konnten erfolgreich makroporöse transparente leitfähige Indium-Zinnoxidfilme unter Verwendung des effizienten Selbstassemblierungsverfahrens von Indium-Zinnhydroxid (ITO) Nanopartikeln⁽⁷⁾ und nanoskaligen Kugeln aus Polymethylmethacrylat (PMMA)⁽⁸⁾ hergestellt werden (Abbildung 8). Die resultierenden Nanomorphologien basieren auf kristallinen Nanopartikeln und weisen eine höhere Kristallinität und bessere Ladungstransporteigenschaften als herkömmliche Filme auf, die mit Sol-Gel Verfahren hergestellt wurden.⁽⁹⁾ Diese makroporösen Architekturen sind aufgrund ihrer hohen zugänglichen Oberfläche besonders interessant für das Einlagern von voluminösen Gastmolekülen und daraus folgende optoelektrochemische und photovoltaische Anwendungen. So konnte im Projekt gezeigt werden, dass die Immobilisierung von Cytochrom C und Hämoglobin in den Poren des makroporösen Netzwerks zu 12 bzw. 10 mal höheren Strömen führt als die Verwendung flacher Substrate.

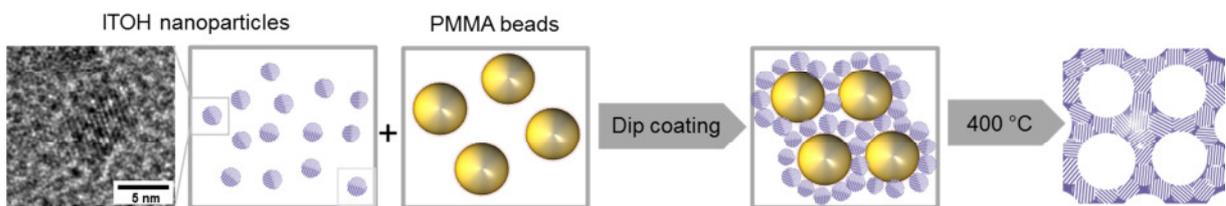


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Herstellung makroporöser Indium-Zinnoxid Filme mittels der Selbstassemblierung von kolloidalen ITOH Nanopartikeln und PMMA Kugeln.

Aufgrund ihrer unvergleichlichen Effizienz und ihrer natürlichen Herkunft und Umweltverträglichkeit rücken biologische Systeme zunehmend in den Fokus der Forschung zu erneuerbaren Energien. Einige dieser Systeme, zum Beispiel das Photosystem I (PSI), das in Pflanzen für die Photosynthese mitverantwortlich ist, setzen nahezu jedes absorbierte Photon in nutzbare Energie um. Ein großes Hindernis auf dem Weg zur effektiven Nutzung solcher Systeme ist die Entwicklung einer künstlichen Umgebung, die es erlaubt die biologischen Bausteine elektrisch zu kontaktieren und gleichzeitig deren Funktion nicht einschränkt.

Als solche Umgebung wurde im Projekt ein poröses Netzwerk aus Zinndioxid, das mit Antimon dotiert wurde (ATO), genutzt. Hierfür wurden in einem ersten Schritt Nanopartikel der Verbindung in einer solvothermalen Reaktion erzeugt, die später durch Vermischen mit amphiphilen Blockpolymeren in einer hierarchischen Struktur angeordnet wurden. Hierbei bilden die Polymere Mizellen, um die sich die Nanopartikel anordnen können (siehe Abbildung 9). Durch einen darauffolgenden Heizschritt werden die organischen Bestandteile ausgebrannt und nur die poröse Struktur aus ATO verbleibt auf dem Substrat.⁽¹⁰⁾

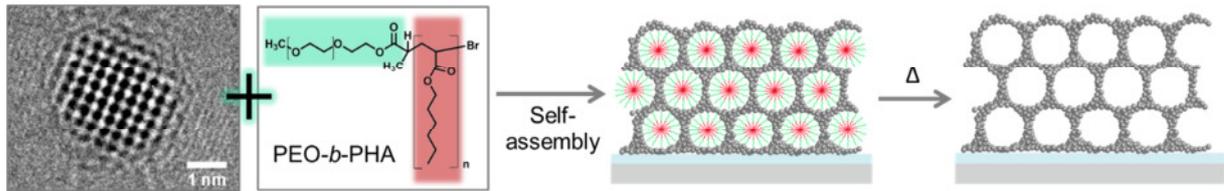


Abbildung 9: Verdampfungsinduzierte Anordnung von ATO Nanopartikeln um die Micellen aus amphiphilen Polymeren.

Durch Einlagern von PSI in dieses Netzwerk wird es elektronisch an das ATO gekoppelt und kann so kontaktiert werden. Unter Beleuchtung kann der Strom, der in der Natur zum Aufbau von Zellmaterial genutzt wird, auf diese Weise gemessen und quantifiziert werden. Unsere Untersuchungen haben ergeben, dass eine perfekt auf den jeweiligen Proteinkomplex abgestimmte Porosität des ATO Materials die Stromausbeute im Vergleich zu einfachen flachen Schichten um mehr als das 10-fache erhöht. Unsere Forschung leistet somit einen wichtigen Beitrag, um die effiziente Nutzung von natürlich verfügbaren photoaktiven Proteinkomplexen zu ermöglichen und dem Konzept der biogenen Solarzellen näher zu kommen.

5.3 Biotemplatierung mit Nanozellulose

Eine weitere Möglichkeit zur Templatierung der oben genannten transparenten leitfähigen Oxide (TCO) ist die Verwendung von neuen Templatsystemen wie z.B. formbeständige biokompatible Strukturbildner zur einfachen Erzeugung von hochporösen Titandioxidfilmen.⁽¹¹⁾ Dazu wird in diesem Projekt nanokristalline Zellulose aus "grüner" Zellulose gewonnen, die in der Natur reichlich und nachhaltig verfügbar ist. Nanozellulose ist besonders attraktiv, da sie eine anisotrope Stäbchenform aufweist und die Fähigkeit besitzt, sich selbst in geordneten Strukturen zu organisieren. Im Projekt konnten poröse Titandioxid-Schichten mit wohldefinierten anisotropen länglichen Poren und hoher Oberfläche realisiert werden (Abbildung 10). Hierbei kann sowohl die Porengröße durch eine entsprechende Templatgröße, als auch die Kristallitgröße der Porenwände sehr genau auf die unterschiedlichen Anforderungen der TCO Filme eingestellt werden. Durch die vorhandenen Poren ergibt sich eine sehr hohe zugängliche Oberfläche, die damit effiziente Diffusionskanäle bereitstellt und sich daher sehr gut für den Einsatz in Hybrid-Solarzellen eignet.

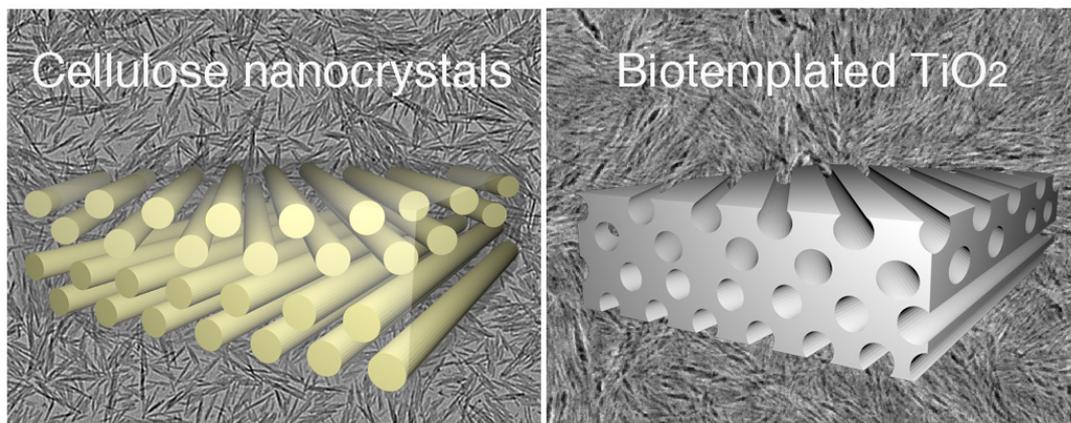


Abbildung 10: Schema der Zellulosenanokristalle und der resultierenden porösen Titandioxidstruktur.

5.4 Metalloxidstrukturen für lichtgetriebene Wasserspaltung

Die oben beschriebenen transparenten und leitfähigen Oxide sind auch ein wichtiger Bestandteil von elektrochemischen Zellen für die photoaktivierte Spaltung von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff. Sie dienen hierbei als leitfähiges Substrat und können mit unterschiedlichen Materialien bedeckt werden, die sowohl als Absorberschicht für Sonnenlicht, als auch als Katalysatoren für die Wasserspaltung dienen. Im Projekt wurde sich hierbei hauptsächlich auf die Erforschung unterschiedlicher Metalloxidverbindungen konzentriert, insbesondere auf die Auswirkungen von Nanostrukturierung und Dotierung.

Es konnte gezeigt werden, dass die Photoaktivität von Eisenoxid in Form von Hämatit, das als Gast in einem porösen Wirtsmaterial wie zum Beispiel Antimon-dotiertem Zinnoxid eingelagert ist, unter bestimmten Voraussetzungen viermal so hoch ist wie für einen Hämatit Film, der nur aus ungeordneten Kristalliten besteht (Abbildung 11). Hierbei zeigte sich auch, dass die Leitfähigkeit des Substrats einen großen Einfluss auf die endgültige Effizienz des Systems hat. So funktioniert ein undotierter makroporöser Zinnoxid Film zum Beispiel nicht als ladungsträgerleitende Elektrode. Erst durch die oben diskutierte Antimon-Dotierung lässt sich die Wasserspaltungsreaktion beobachten.

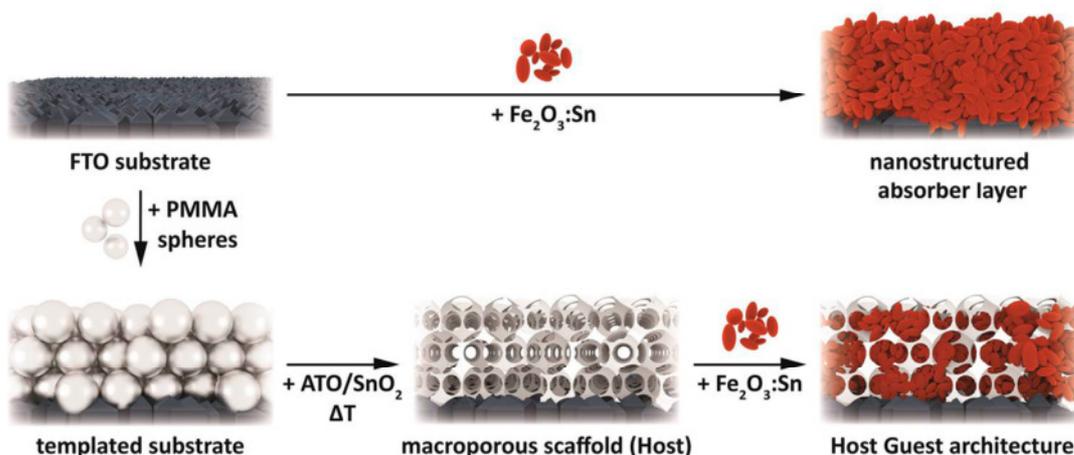


Abbildung 11: Herstellung von nanostrukturierten Zinn-dotierten Hämatit Filmen (oben) und makroporösen Hämatit/ATO Wirt-Gast Systemen.

Des Weiteren wurde im Projekt herausgefunden, dass die katalytische Aktivität von Nickeloxid in Form von Nanopartikeln für die Produktion von Sauerstoff gegenüber größeren Agglomeraten stark erhöht ist.⁽¹²⁾ Begründet ist das durch die dramatisch vergrößerte Oberfläche und die demzufolge höhere Anzahl an katalytisch aktiven Zentren. Um die verfügbare Oberfläche weiter zu maximieren wurden die Nanopartikel auf mesoporöse Substrate aufgebracht. So wurde eine Umsatzzahl, also die Anzahl der Reaktionen an einem katalytischen Zentrum pro Zeiteinheit, von $0,55 \text{ s}^{-1}$ beobachtet. Dieser Wert ist 30-mal höher als zum Beispiel der für Iridiumoxid, einem der effizientesten Katalysatoren für dieselbe Reaktion.

Durch die Dotierung der NiO Nanopartikel mit 10 % Eisenatomen konnte diese ohnehin schon sehr hohe katalytische Aktivität weiter verbessert werden (Abbildung 12). So wurde die zur Sauerstofferzeugung nötige Überspannung um 50 mV reduziert und dadurch die Um-

satzzahl bei 300 mV Überspannung von $0,55 \text{ s}^{-1}$ auf $1,9 \text{ s}^{-1}$ erhöht, was in etwa einer Vervielfachung der Menge des erzeugten Sauerstoffes entspricht.⁽¹³⁾

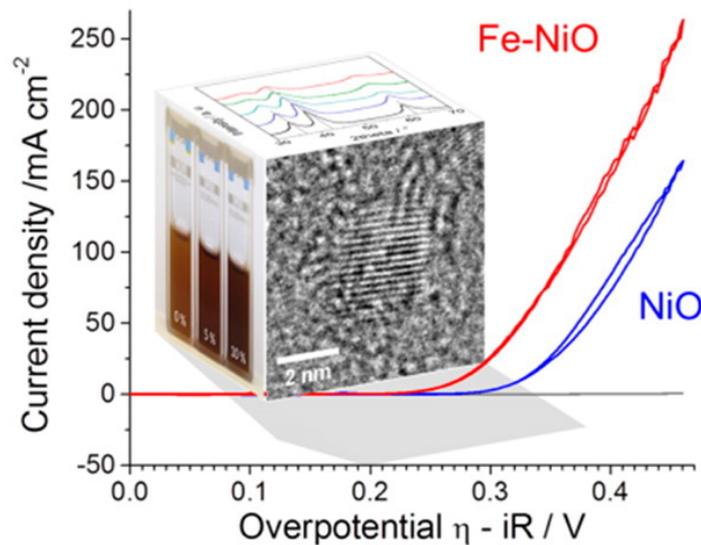


Abbildung 12: Dotierung von Nickeloxid Nanopartikeln mit Eisenatomen erhöht die katalytische Aktivität und damit den gemessenen Photostrom der sauerstoff-erzeugenden Elektroden.

Ein weiteres im Projekt untersuchtes Material ist Eisen-Chrom-Aluminium Oxid. Im Gegensatz zu der oben besprochenen Verbindung wirkt dieses Oxid als Elektrode zur Wasserstoff-ferzeugung. Die ungewöhnliche Zusammensetzung von $\text{Fe}_{0,84}\text{Cr}_{1,0}\text{Al}_{0,16}\text{O}_3$ wurde im Rahmen einer Kooperation mit einer amerikanischen Gruppe mittels kombinatorischer Methoden als Optimum bestimmt. Diese Verbindung wurde in einer Sol-Gel Synthese in Form von Nanopartikeln mit einer Größe von 2 bis 6 nm hergestellt. Entweder wurden durch direktes Aufbringen auf ein flaches Substrat mesoporöse Schichten erhalten oder eine makroporöse Elektrode wurde genutzt um einen Film mit größeren Poren herzustellen.⁽¹⁴⁾ Bei der Analyse der beiden unterschiedlichen Probenkonfigurationen war eine deutliche Verbesserung der Fotoaktivität für die makroporöse Elektrode zu beobachten (**Abbildung 13**). Unter Beleuchtung mit standardisiertem Sonnenlicht konnte der gemessene Photostrom bei einer Überspannung von 500 mV mehr als verdoppelt werden. Wir führen das auf die erhöhte Grenzfläche zwischen den oxidischen Nanopartikeln und dem Elektrolyten und einer damit verbundenen Verbesserung des Abtransports der Ladungsträger zurück.

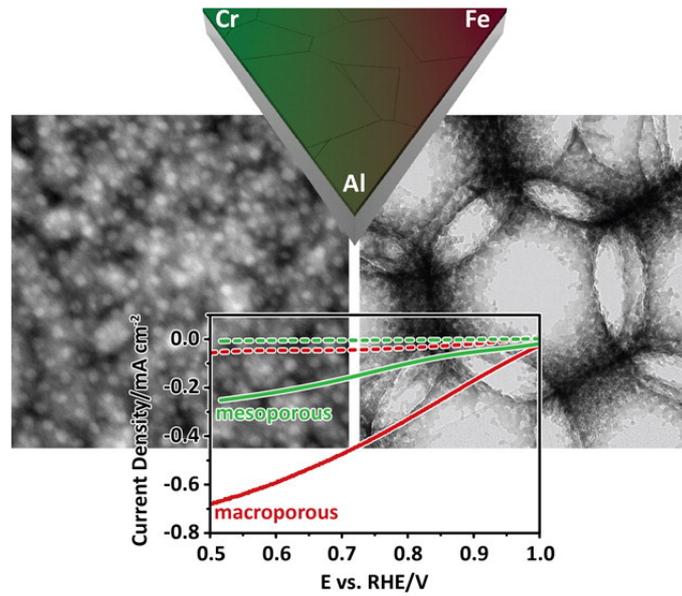


Abbildung 13: SEM Aufnahmen von mesoporösen (links) und makroporösen (rechts) Filmen aus $\text{Fe}_{0.84}\text{Cr}_{1.0}\text{Al}_{0.16}\text{O}_3$ und die jeweiligen gemessenen Fotoströme (Mitte).

6 Fazit

Im Rahmen des Projektverbundes UMWELTnanoTECH hat sich dieses Projekt mit der Untersuchung und der Synthese von hybriden Perowskit Solarzellen, der Herstellung von porösen transparenten Elektroden und mit unterschiedlichen Katalysatoren für die lichtgetriebene Wasserspaltung beschäftigt.

Es konnte eine neue Niedrigtemperatur Synthese für Perowskit Solarzellen etabliert werden, mit der Wirkungsgrade von 15 % erzielt werden können. Darüber hinaus wurde die Zusammensetzung der aktiven Schicht variiert, um die Bandlücke und damit auch die Farbe der Perowskite zu beeinflussen. Um einige intrinsische Probleme, wie Phasenumwandlungen und Instabilität gegenüber Feuchtigkeit, die den Nutzen von Perowskit Solarzellen einschränken können, genauer zu untersuchen wurde sich im Detail mit dem Kristallisationsmechanismus und auch mit den Abläufen bei der Degradation auseinandergesetzt. So konnte Phasenumwandlungen vorgebeugt werden, indem unterschiedliche organische Kationen in der Struktur eingebracht wurden. Das Problem der Instabilität gegenüber Feuchtigkeit konnte durch ein gezieltes Einbringen von langkettigen Molekülen in die obersten Lagen der aktiven Schicht gelöst werden. Für eine großflächige Anwendung dieser Art von Solarzellen ist es unabdingbar, den Einfluss auf die Umwelt so gering wie möglich zu halten. Hierfür wurde sowohl ein Vorschlag für einen effizienten Recycling Prozess gemacht, als auch alternative Materialien vorgeschlagen, die auf das toxische Blei verzichten.

Für die Synthese von transparenten leitfähigen Oxiden wurden Nanopartikel aus Antimon-dotiertem Zinnoxid in einer solvothermalen Synthese hergestellt. Diese konnten dann entweder direkt zu mesoporösen Strukturen gesintert werden, oder unter Zuhilfenahme von Templaten wie nanoskaligen Kunststoffkügelchen, Nanozellulosestäbchen oder weichen Polymer Mizellen in einer makroporösen Anordnung fixiert werden. Diese Elektroden eignen sich auf Grund ihrer hohen internen Oberfläche sehr gut um biologische Komplexe wie Cytochrom C, Hämoglobin oder Photosystem I einzulagern und elektronisch zu kontaktieren. In allen Beispielen konnte eine Vervielfachung der Aktivität im Vergleich zu unstrukturierten Elektroden beobachtet werden.

Eine alternative Anwendung dieser porösen Elektroden ist als Substrat für Metalloxid-Nanopartikel zur photoaktivierten Wasserspaltung in Wasserstoff und Sauerstoff. Es konnte zum Beispiel gezeigt werden, dass Nanopartikel aus Eisen-dotiertem Nickeloxid eine mehr als 100-fach erhöhte katalytische Aktivität zur Erzeugung von Sauerstoff aufweisen als konventionell verwendete Elektroden aus Iridiumoxid. Für die zweite Teilreaktion, die Erzeugung von Wasserstoff, wurde sich mit einem neuartigen ternären Eisen-Chrom-Aluminiumoxid auseinandergesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die erreichbare Stromdichte durch Strukturierung in einer porösen Anordnung mehr als verdoppelt werden kann.

Publikationen aus dem Projekt (*), sowie Zitate

- (1) "Solution Deposition-Conversion for Planar Heterojunction Mixed Halide Perovskite Solar Cells", P. Docampo, F. Hanusch, S. D. Stranks, M. Döblinger, J. M. Feckl, M. Ehrensperger, N. K. Minar, M. B. Johnston, H. J. Snaith and T. Bein, *Advanced Energy Materials*, **2014**, 4, <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201400355>.
- (2) "Influence of the orientation of methylammonium lead iodide perovskite crystals on solar cell performance", P. Docampo, F. C. Hanusch, N. Giesbrecht, P. Angloher, A. Ivanova and T. Bein, *APL Materials*, **2014**, 2, 81508, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4890244>. (*)
- (3) "Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on Formamidinium Lead Bromide", F. C. Hanusch, E. Wiesenmayer, E. Mankel, A. Binek, P. Angloher, C. Fraunhofer, N. Giesbrecht, J. M. Feckl, W. Jaegermann, D. Johrendt, T. Bein and P. Docampo, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2014**, 5, 2791-2795, <http://dx.doi.org/10.1021/jz501237m>. (*)
- (4) "Stabilization of the Trigonal High-Temperature Phase of Formamidinium Lead Iodide", A. Binek, F. C. Hanusch, P. Docampo and T. Bein, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2015**, 1249-1253, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00380>. (*)
- (5) "Hybrid Perovskite/Perovskite Heterojunction Solar Cells", Y. Hu, J. Schlipf, M. Wussler, M. L. Petrus, W. Jaegermann, T. Bein, P. Müller-Buschbaum and P. Docampo, *ACS Nano*, **2016**, 10, 5999-6007, <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.6b01535>.
- (6) "Recycling perovskite solar cells to avoid lead waste", A. Binek, M. L. Petrus, N. Huber, H. Bristow, Y. Hu, T. Bein and P. Docampo, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2016**, 8, 12881-6, <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.6b01535>. (*)
- (7) "Assembly of mesoporous indium tin oxide electrodes from nano-hydroxide building blocks", Y. Liu, G. Štefanić, J. Rathouský, O. Hayden, T. Bein and D. Fattakhova-Rohlfing, *Chemical Science*, **2012**, 3, 2367-2374, <http://dx.doi.org/10.1039/C2SC20042B>.
- (8) "Formation of Interpenetrating Hierarchical Titania Structures by Confined Synthesis in Inverse Opal", B. Mandlmeier, J. M. Szeifert, D. Fattakhova-Rohlfing, H. Amenitsch and T. Bein, *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, 133, 17274-17282, <http://dx.doi.org/10.1021/ja204667e>.
- (9) "Macroporous indium tin oxide electrode layers as conducting substrates for immobilization of bulky electroactive guests", Y. Liu, K. Peters, B. Mandlmeier, A. Müller, K. Fominykh, J. Rathousky, C. Scheu and D. Fattakhova-Rohlfing, *Electrochimica Acta*, **2014**, 140, 108-115, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468614010305>.
- (10) "Nanostructured Antimony-Doped Tin Oxide Layers with Tunable Pore Architectures as Versatile Transparent Current Collectors for Biophotovoltaics", K. Peters, H. N. Lokupitiya, D. Sarauli, M. Labs, M. Pribil, J. Rathouský, A. Kuhn, D. Leister, M. Stefik and D. Fattakhova-

Rohlfing, *Advanced Functional Materials*, **2016**, DOI: 10.1002/adfm.201602148,
<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201602148>.

(11) "Tailoring the morphology of mesoporous titania thin films through biotemplating with nanocrystalline cellulose", A. Ivanova, B. E. Kayaalp, J. Rathousky, D. Fattakhova-Rohlfing and T. Bein, *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136, 5930-7,
<http://dx.doi.org/10.1021/ja411292u>.

(12) "Ultrasmall Dispersible Crystalline Nickel Oxide Nanoparticles as High-Performance Catalysts for Electrochemical Water Splitting", K. Fominykh, J. M. Feckl, J. Sicklinger, M. Döblinger, S. Böcklein, J. Ziegler, L. Peter, J. Rathousky, E.-W. Scheidt, T. Bein and D. Fattakhova-Rohlfing, *Advanced Functional Materials*, **2014**, 24, 3123-3129,
<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201303600>.

(13) "Iron-Doped Nickel Oxide Nanocrystals as Highly Efficient Electrocatalysts for Alkaline Water Splitting", K. Fominykh, P. Chernev, I. Zaharieva, J. Sicklinger, G. Stefanic, M. Döblinger, A. Müller, A. Pokharel, S. Böcklein, C. Scheu, T. Bein and D. Fattakhova-Rohlfing, *ACS Nano*, **2015**, 9, 5180-8, <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b00520>. (*)

(14) "Nanostructured ternary FeCrAl oxide photocathodes for water photoelectrolysis", I. Kondofersky, A. Müller, H. K. Dunn, A. Ivanova, G. Stefanic, M. Ehrensperger, C. Scheu, B. A. Parkinson, D. Fattakhova-Rohlfing and T. Bein, *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, 138, 1860-7, <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b08040>.

Buchkapitel

F. C. Hanusch, M. L. Petrus, P. Docampo (2015). „Towards Optimum Solution-processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells”. in E. da Como, F. de Angelis, H. Snaith and A. Walker (Eds.), *Unconventional Thin Film Photovoltaics: Organic and Perovskite Solar Cells*. Cambridge, UK.

Konferenzbeiträge

Nanostructured architectures of transparent conducting oxides for bioinspired optoelectronics
International Materials Research Congress 2016, Cancun, Mexiko.

Control of Perovskite Crystal Growth by Methylammonium Lead Chloride Templating,
HOPV 2016, Swansea, UK.

Nanostructured lithium cobalt oxide as cathode material for lithium ion batteries
E-MRS 2016, Warschau, Polen.

Nanostructured Materials for Electrochemical Applications
ICNNFC 2016, Prag, Tschechien.

Porous architectures of transparent conducting electrodes for bioinspired optoelectronics
E-MRS 2016, Lille, Frankreich.

Perovskite Solar Cells: Impact of Structure and Morphology
4th Congress on Organic and Printed Photovoltaics, 2015, Würzburg, Deutschland

Over 6% MAPbBr₃ perovskite solar cells employing organic contacts
HOPV 2015, Rom, Italien.

Stabilization of the trigonal high temperature formamidinium lead iodide phase
HOPV 2015, Rom, Italien.

Porous architectures of transparent conducting oxides assembled from nanocrystals
MRS 2015, San Francisco, USA.

tert-Butanol solvothermal synthesis of ultrasmall metal oxide nanocrystals
MRS 2015, San Francisco, USA.

A long-term view on perovskite optoelectronics
PSCO 2015, Lausanne, Schweiz.

Nanostructured p-type ternary oxides for photoelectrochemical water splitting
DZT 2015, Oldenburg, Deutschland.

Transparent conducting electrodes with a periodic porous architecture
E-MRS 2014, Lille, Frankreich.

Low temperature solution based synthesis of thin film MAPbI₃ perovskite solar cells
HOPV 2014, Lausanne, Schweiz.