



MAX-PLANCK-INSTITUT
FÜR KOHLENFORSCHUNG

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

IMPR  **SURMAT**

Farbstoffsensibilisierte Solarzellen auf Edelstahlsubstraten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

- Dr. rer. nat. -

Vorgelegt von

Sabine Josten

Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen

2024

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/81495

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20240228-115842-9

Alle Rechte vorbehalten.

Erstgutachter: Privatdoz. Dr. Frank Marlow
Zweitgutachter: Prof. Dr. Eckhard Spohr
Vorsitzende der Prüfungskommission: Privatdoz. Dr. Ursula Telgheder
Datum der mündlichen Prüfung: 23.01.2024

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben sehr viele Personen beigetragen, bei denen ich mich herzlich für ihr Engagement, ihre Zeit, Ausdauer und Geduld bedanken möchte. Mein Dank geht in erster Linie an PD Dr. Frank Marlow, der mich während des Projekts umfassend betreute, mir seine Infrastruktur zur Verfügung stellte und mit kritisch beratendem Blick stets zur Verfügung stand. Für die finanzielle Ermöglichung des Projekts bedanke ich mich bei Prof. Dr. Ferdi Schüth und der International Max Planck Research School SurMat. Des Weiteren geht mein Dank an meinen Zweitgutachter Prof. Dr. Eckhard Spohr für die Betreuung dieses Projekts und hierfür ebenso an Prof. Dr. Hartmut Wiggers. Dr. Tobias Teckentrup und Elke Lorenz danke ich für ihre Unterstützung des Projekts.

Den Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung danke ich für ein hervorragendes Arbeitsklima und die kollegiale Hilfsbereitschaft. Mein Dank geht hierbei insbesondere an Tillmann Koehler, Sebastian Leiting, Hendrik Köster, Ursula Petrat und Nico Tchorz für ihre Assisstenz bei der Solarzellenkonstruktion und -messung sowie die außergewöhnlich gute und produktive Zusammenarbeit. Dr. Jeganathan Akilavasan, Dr. Marco Rehosek, Tillmann Koehler, Elalyaa Mohamed und Dr. Sameh O. Abdellatif danke ich für die wissenschaftlichen Diskussionen und den drei zuletzt genannten ebenso für das gemeinschaftliche Publizieren. Tillmann Koehler danke ich darüber hinaus für sein aufmerksames Korrektorat. PD Dr. Frank Marlow und Sebastian Leiting danke ich für die UPS-Messungen und Sebastian Leiting und PD Dr. Claudia Weidenthaler für die Beratung und Durchführung von XPS-Messungen. Für eine Vielzahl an EDX- und SEM-Messungen bedanke ich mich bei Silvia Palm, Ursula Petrat, Hans-Josef Bongard und der Beratung durch Prof. Dr. Christian Lehmann. Ursula Petrat, Hans-Josef Bongard und David Klemm danke ich zudem für ihre außerordentlichen Mühen um EDX- oder SEM-Bilder der stählernen Oxidschicht in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zu erstellen. Bei Dr. Wolfgang Schmidt bedanke ich mich für die Hilfe, Beratung und Durchführung von XRD- und N₂-Sorptionsmessungen. Des Weiteren geht mein Dank an Frederik Winkelmann für die betreute Durchführung von TGA+MS-Messungen.

Für das Anfertigen spezieller Gerätschaften und Zuschnitte möchte ich mich bei den Mitarbeitern der instutseigenen Werkstätten, der Feinmechanik, hier insbesondere Wolfgang Kersten, der Glasbläserei und der Schlosserei bedanken. Den Drahtwebern Haver & Boecker danke ich für das Bereitstellen der Edelstahlgewebe, die als Substrat für die farbstoffsensibilisierten Solarzellen verwendet wurden.

Mein letzter, aber besonderer Dank geht an meine Familie, meinen Sohn Ian, Nico Tchorz, Ursula Petrat, Christoph Krause, Markus Ettwig, Jeny Smolka, Katharina Schaeffler, Marie Bruns, Dr. Jeganathan Akilavasan, sowie weitere Freunde und Trainingskollegen, die mich in den Jahren der Dissertation unendlich unterstützt haben und mir stets ein Lächeln auf das Gesicht zu zaubern wussten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Aufbau und Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle	3
2.2	Halbleiter Elektrolyt-Kontakt	6
2.3	Poröse TiO ₂ -Elektroden.....	9
2.4	Kapazitäten.....	11
2.5	Die <i>JU</i> -Kennlinie von DSSCs	14
2.6	Substrate für DSSCs	18
2.7	Stähle.....	19
3	Experimentelle Details	25
3.1	Materialien und Lösungen	25
3.2	Präparation von Elektroden, Proben und DSSCs.....	28
3.3	Untersuchungsmethoden und Auswertung.....	32
4	Ergebnisse	41
4.1	Morphologie und allgemeine Charakteristik von MM-DSSCs	41
4.2	Vergleich von verschiedenen Elektrodenmaterialien für DSSCs	49
4.3	Analyse der <i>JU</i> -Kennlinienhysterese.....	57
4.4	Charakterisierung von Edelstählen und Oxidschicht	64
5	Diskussion	78
5.1	Allgemeine Charakteristik von MM-DSSCs	78
5.2	Morphologie der TiO ₂ -Schichten.....	79
5.3	Diversität der Edelstähle.....	85
5.4	Edelstahlnetze als Substrat für DSSCs.....	93
5.5	Interpretation der Kennlinienhysterese	100
5.6	MM-DSSC-Modell	105
5.7	Applikative Aspekte	109
6	Zusammenfassung	111
7	Literaturverzeichnis	113
8	Abkürzungen	127
9	Formelzeichen	130
10	Anhang	134
10.1	Weitere experimentelle Details.....	135
10.2	Bestimmung verschiedener Oberflächengrößen	137

10.3	<i>JU</i> -Kennlinien und -Parameter.....	141
10.4	XPS-Resultate	145
10.5	SEM-, EDX- und lichtmikroskopische Untersuchungen.....	149
10.6	Stickstoffsorption	153
10.7	Zuordnung von Proben und Experimenten zu Abbildungen und Tabellen	154
10.8	Tabellarische Übersicht über die Konfiguration von ECCs und DSSCs.....	158
10.9	Liste der Publikationen	162
10.10	Eidesstattliche Erklärung	164

1 Einleitung

Der Energieverbrauch der Welt steigt mit Ausnahme der Jahre 2009 und 2020 seit 1982 kontinuierlich an¹. Gleichzeitig wird hauptsächlich Energie nicht regenerativer Quellen verwendet², deren Verbrauch zu CO₂-Emissionen führt und damit den menschengemachten Klimawandel mit zu verantworten hat³. Die atmosphärische CO₂-Konzentration lag bereits 2019 höher als jemals zuvor in den letzten zwei Millionen Jahren³. Aufgrund des Treibhauseffekts betrug der globale Temperaturanstieg von 2001 bis 2020 im Vergleich zu 1850 bis 1900 nicht nur 0,99 °C, sondern verläuft seit 1970 schneller als in jedweder 50-Jahres-Periode der mindestens letzten 2000 Jahre³. Eine daraus hervorgehende polwärts stattfindende Klimazonenverschiebung³ bringt das bisherige Klimasystem aus dem Gleichgewicht⁴. Dürren, Überschwemmungen, Gletscherschmelzen, Ernteauffälle, Artensterben, Krankheiten und Waldbrände sind nur einige der Folgen⁴. Der Klimawandel gestaltet die Welt bedeutend menschenfeindlicher⁴.

Um dieser Zukunft entgegenzusteuern, bedarf es einer Reduktion des Energieverbrauchs⁵ und eines Umschwenkens auf regenerative Energien. Bei einem weltweiten Energieverbrauch von 582 EJ (2019; ca. 18 TW)^{1, 6} im Jahr ist der Bedarf theoretisch mit der auf der Erde ankommenden Sonneneinstrahlung von 89000 TW problemlos zu decken⁵. Der Anteil erneuerbarer Energien betrug 2020 weltweit jedoch lediglich 5,7 %^{2, 6}. Dabei existiert mittlerweile ein breites Spektrum zur möglichen Nutzung von Solar-, Wind- oder Bioenergie, sowie Geothermie und Wasserkraft. Ausschlaggebender Punkt für das langsame Voranschreiten der erneuerbaren Energien sind unter anderem die damit verbundenen Kosten sowie Subventionen fossiler Energieträger.

Farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSCs, engl. *dye-sensitized solar cells*) bieten eine potentiell kostengünstige und umweltfreundliche Realisierung zur Umwandlung von Solarenergie⁷. Im Vergleich zu Siliziumsolarzellen (SiSCs, engl. *silicon solar cells*), welche nahezu den gesamten Solarzellenmarkt ausmachen⁸, benötigen DSSCs keine hochreinen⁹ und energiezehrenden Basismaterialien und operieren zudem besser unter diffusem Licht¹⁰. Das differente Funktionsprinzip von DSSCs^{11, 12} erlaubt die Verwendung von mesoporösen Halbleitern wie TiO₂, die aufgrund der Porosität zugleich eine vielfach größere Oberfläche bieten. Die höchste, publizierte Effizienz von DSSCs beträgt 13 % (AM 1,5G)¹³, ehe sich der applikative Fokus in den letzten Jahren auf den Innenraum und das Internet der Dinge richtete^{14, 15}. In Schweden bewirbt das Unternehmen *Exeger Powerfoyle*TM, eine DSSC-Folie, die in naher Zukunft in Produktion gehen soll¹⁶. Die zu SiSCs vergleichsweise niedrige Effizienz ist aufgrund der genannten Vorteile von DSSCs nicht von entscheidender Bedeutung. M. Grätzel schrieb 2005 zudem, dass eine 0,1 %ige Bedeckung der Erdoberfläche mit Solarzellen von 10 %iger Effizienz ausreichend würden, unseren aktuellen (2005) Energieverbrauch zu decken¹⁷.

Trotz allen Fortschritts und aller Erfolge werden DSSCs in kommerziellem Maßstab kaum produziert. Mögliche Ursachen sind umstrittene Stabilitätsprobleme¹⁸⁻²¹, ein unzureichendes Verständnis zur Funktionsweise von DSSCs²², der Preis einiger Komponenten und ein noch nicht perfektes Zusammenspiel aus Farbstoff, Elektrolyt und Anode²³.

Ziel dieser Arbeit ist die Realisierung von DSSCs auf gewobenen Edelstahlnetzsubstraten (MM, engl. *metal meshes*) anstelle von den standardgemäß verwendeten, fluordotierten zinnoxidbeschichteten Gläsern (FTO, engl. *fluorine-doped tin oxide*). Der Austausch des Substrats bringt Veränderungen mit sich, die sich sehr wahrscheinlich auf die Mechanismen der DSSC auswirken werden. Ein Beispiel ist der Weg des Ladungstransports. Ein weiteres Ziel ist es daher, diese geänderten Mechanismen zu

klären. Des Weiteren sollen durch den Substrataustausch die möglichen Anwendungsgebiete erweitert und die Kosten gesenkt werden. Diese beiden Punkte sind für die Motivation von Bedeutung, stellen jedoch keinen Zentralaspekt für diese Arbeit dar.

Nach der Realisierung von MM-DSSCs stellt sich zunächst die Frage nach deren Besonderheiten und Charakteristika im Vergleich zu FTO-DSSCs. Neben Fragen zu geometrischen Effekten bestehen ebenso welche zu materiellen, strukturellen und elektronischen Effekten. Der strukturelle Aufbau der MM-Arbeits Elektroden soll mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie verfolgt und um Stickstoffsorptionsmessungen ergänzt werden. Zur Klärung der elektronischen Eigenschaften von MM-DSSCs sollen insbesondere *JU*-Kennlinienmessungen in Arbeits- und Gegenrichtung durchgeführt werden. Bei der Frage nach materiellen und elektronischen Effekten sollen zusätzlich röntgenphotoelektronenspektroskopische, energiedispersive röntgenspektroskopische und elektrochemische Untersuchungen durchgeführt werden.

Zum Abschluss sollen Modelle zur Veranschaulichung von MM-DSSCs entworfen werden, die die geänderten Mechanismen erläutern. Anhand der Resultate soll zuletzt die Frage nach der Eignung von Stahlnetzen als Substrat für DSSCs beantwortet werden können.

2 Grundlagen

2.1 Aufbau und Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle

Farbstoffsensibilisierte Solarzellen sind im Allgemeinen nach dem Schema in Abb. 2.1 aufgebaut. Eine Arbeits- und eine Gegenelektrode sind über einen Elektrolyten und einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden¹⁷. Die Arbeitselektrode (WE, engl. *working electrode*) besteht zumeist aus einer 2-4 μm dicken Schicht kompakten TiO_2 (kpTiO₂) der Partikelgröße 200-300 nm²⁴, gefolgt von einer 8-20 μm ²⁵ dicken Lage mesoporösem TiO_2 (mpTiO₂) der Partikelgrößen von 15-30 nm²⁴ und mit einer Porosität von 50-60 %¹⁸. Auf der Oberfläche des mpTiO₂ ist eine Monoschicht Farbstoff^{25, 26} (FB), oft ein Rutheniumkomplex (u. a. in Nazeeruddin *et al.*²⁷, Marlow *et al.*²², Haque *et al.*²⁸, Ito *et al.*²⁹, Vijayakumar *et al.*³⁰, Onoda *et al.*³¹) wie z. B. N719, adsorbiert und durch geeignete Liganden an der Oberfläche verankert²⁶. Die Gegenelektrode (CE, engl. *counter electrode*) ist in der Regel platiniiert¹⁸. Als Rückkontakt werden zumeist leitende Oxidschichten auf Glas (TCOs, engl. *transparent conductive oxide*) als Substrate¹⁸ verwendet. Die Elektrolytlösung basiert in der Regel auf organischen Lösungsmitteln^{17, 18}, häufig Acetonitril, und enthält üblicherweise I^-/I_3^- als Redoxpaar^{18, 32, 33}.

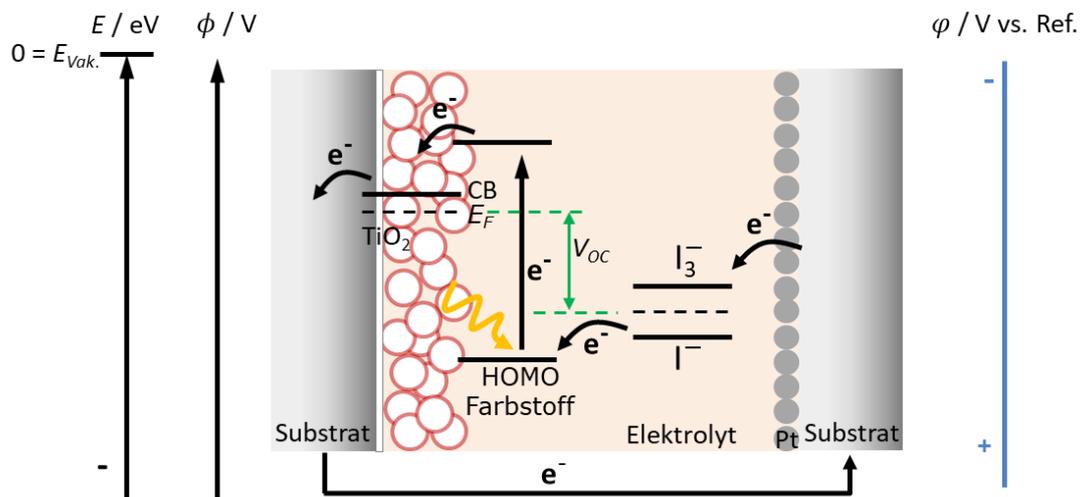


Abb. 2.1 Aufbau und Funktion einer DSSC nach M. Grätzel¹⁷ mit schematischen Energieniveaus des Redoxsystems nach H. Gerischer³⁴, kpTiO₂-Schicht nach K. Kalyanasundaram²⁴ und Definition der Photospannung^{17, 26, 35, 36}. Links Elektronenenergien E ^{37, 38}, Potentialskala ϕ ³⁹ und rechts Potential φ in der Elektrochemie³⁷.

Die Funktionsweise ist wie folgt zu beschreiben. Unter Beleuchtung absorbiert der Farbstoff Photonen wodurch Elektronen in den angeregten Zustand angehoben werden²⁴ (Abb. 2.1). Es folgt ein Elektronentransfer in das TiO_2 -Leitungsband²⁴⁻²⁶ (CB, engl. *conduction band*) und somit eine räumliche Ladungstrennung an der Grenzfläche von Elektrolyt, Farbstoff und Halbleiter¹¹. Anschließend werden die Elektronen über den Rückkontakt und den äußeren Stromkreis zur Gegenelektrode geleitet²⁴⁻²⁶. Dort nimmt das Redoxpaar unter der Reduktion von I_3^- zu I^- die Elektronen auf und schließt den elektrischen Kreis mit der Reduktion des oxidierten Farbstoffes und gleichzeitiger Oxidation des I^- zu I_3^- ^{18, 24-26}. Der unter Beleuchtung messbare Strom im Kurzschlusszustand wird Photostrom genannt⁴⁰ und die im Leerlauf vorliegende Spannung als Photospannung bezeichnet⁴⁰. Letztere wird als Differenz von Redoxpotential und dem Fermi-niveau des TiO_2 definiert^{17, 26, 35, 36}.

Zur Beschreibung der Lage der jeweiligen Energieniveaus werden üblicherweise verschiedene Skalen verwendet (Abb. 2.1). Die gebräuchlichste Skalierung resultiert aus der Bändertheorie der Festkörperphysik⁴¹ und stellt die Elektronenenergie in Referenz zum Vakuumniveau, der Energie eines freien Elektrons im Vakuum, dar³⁸. Die Potentialskala bezieht sich auf die potentielle Energie von Löchern und Elektronen⁴¹ und wird in der Elektrochemie in Referenz zu einer Referenzelektrode angegeben⁴².

Als Halbleiter wird in DSSCs für gewöhnlich TiO₂ in der Anatas-Struktur verwendet¹⁷. Die Valenz- und Leitungsbandkanten werden von O2p- und Ti3d-Orbitalen gebildet⁴³ und oberhalb von 915 °C lagert sich Anatas in die thermodynamisch stabilere Form Rutil um⁴⁴. Zu den gängigen Alternativen zu TiO₂ zählen u. a. ZnO^{17, 36}, SnO₂³⁶ und Nb₂O₅¹⁷. Die im Vergleich zu Rutil um 0,2 eV größere Bandlücke von Anatas mit 3,2 eV⁴⁵ und die höhere Lage des Leitungsbandes⁴⁵ können zu einer erhöhten Photospannung führen⁴⁶ und sind mitunter Grund der bevorzugten Verwendung von Anatas in DSSCs. Interessanterweise konnten Park *et al.* im Vergleich zu Rutil keine erhöhte Photospannung finden, aber einen erhöhten Photostrom⁴⁷. Diesen erklärten sie über eine größere TiO₂-Oberflächengröße pro Volumeneinheit bei Anatas und damit eine größere Menge adsorbierter Farbstoffes⁴⁷.

TiO₂ ist ein eigendotierter n-Halbleiter, dessen Dotierung bereits bei Raumtemperatur und -druck⁴⁸ aus dem Verlust von Sauerstoff^{48, 49} und der Reduzierung damit verfügbarer Kationenstellen resultiert⁴⁹. In der Gitterstruktur äußert sich dies durch punktuelle wie netzwerkartige Sauerstofffehlstellen V_O^{••} und interstitielle Ti-Atome⁴⁹. In der Kröger-Vink-Notation liegt das Defektgleichgewicht⁴⁸



vor⁴⁸. Die Konzentration der Sauerstofffehlstellen bestimmten Hanzu *et al.* an TiO₂-Nanoröhren unter der Annahme von Anatas auf einen Gehalt von 1,1 %⁴⁸. Diese verteilen sich einer DFT-Studie nach vornehmlich im Gebiet unterhalb der Anatasoberfläche⁵⁰.

Nach Hanzu *et al.* werden die frei werdenden Elektronen zur Kompensation der geladenen Sauerstofffehlstellen ins Leitungsband injiziert⁴⁸. M. A. Henderson hingegen beschreibt die Besetzung von Ti3d-herrührenden Zuständen in der Bandlücke unterhalb der Leitungsbandkante als Resultat der im Inneren des TiO₂ entstehenden Defekte⁴⁹. Diebold *et al.* konnten diese Zustände experimentell nachweisen⁵¹. Eine Behandlung mit molekularem Sauerstoff behebt die Defektzustände⁵².

Der Leitungsmechanismus von injizierten Elektronen im TiO₂ ist nicht vollständig geklärt. Es wird sowohl von einer diffusiven Ausbreitung im Leitungsband^{53, 54}, als auch dem Fangen und Freilassen⁵⁵ durch Fallenzustände^{17, 55} ausgegangen. Dabei werden mehr als 90 % der Elektronen gefangen, weniger als 10 % befinden sich im Leitungsband⁵⁶.

Aus dem Leitungsband und dem Substrat heraus können Elektronen zurück in freie Zustände des HOMO (engl. *highest occupied molecule orbital*) des Farbstoffes oder mit I₃⁻-Ionen rekombinieren^{18, 32, 46, 57}. Die Rekombination aus dem Rückkontakt heraus kann mit einer Schicht kompakten TiO₂ reduziert werden, ist aber für gängige DSSCs mit I⁻/I₃⁻-basiertem Elektrolyt nicht zwangsweise nötig⁵⁷. Ein Schutz vor dieser Rekombination liegt bei standardmäßigen DSSCs in Arbeitsrichtung nur bedingt, aber verstärkt in Gegenrichtung (DSSC-Betriebsweisen s. u.) vor⁵⁸. Nichtsdestotrotz wird eine kompakte TiO₂-Schicht gemessen an den Publikationen zu DSSCs selten verwendet (u. a. in Marlow *et al.*²²,

Abdellatif *et al.*¹⁰, Yu *et al.*⁵⁹, Nonomura *et al.*⁶⁰, Vijayakumar *et al.*³⁰, Fan *et al.*⁶¹) und ihr Nutzen konnte bei FTO- sowie Stahlsubstraten in Form einer Photostromerhöhung nachgewiesen werden^{30, 59-61}. Verluste in der Photospannung treten hingegen durch benötigte Überspannungen für Ladungsträgertransferprozesse in Erscheinung^{9, 36, 62}. Diese betragen in etwa 600-700 mV^{9, 36, 62}.

In Abb. 2.2 ist der Fluss von Ladung im Dunkeln veranschaulicht. Die Betriebsweisen werden durch das Anlegen einer externen Spannung unterschieden. In Arbeitsrichtung (a) liegt an der Arbeitselektrode der negative Pol an, in Gegenrichtung (b) der positive. In Arbeitsrichtung werden unter niedrigen angelegten Spannungen Elektronen vom TCO in den Elektrolyten injiziert und das Triiodid zum Iodid reduziert⁶³:



Unter höheren angelegten Spannungen verschiebt sich das Quasi-Fermi-Niveau zum TiO₂-Leitungsband und die Elektronen fließen über dieses zum TiO₂-Elektrolyt-Grenzfläche, wo sie das Triiodid reduzieren⁶³. Das entstandene Iodid diffundiert in beiden Fällen zur Gegenelektrode und wird dort oxidiert⁶³:



Der Dunkelstrom in Gegenrichtung ist insbesondere von Bedeutung, da dies die Funktionsweise der DSSC bei Verschattung darstellt^{63, 64}. Der Leitungsmechanismus unterscheidet sich bedeutend durch den Ladungsweg an der Arbeitselektrode. Das TiO₂ wird als passive Schicht betrachtet⁶⁴, welche in Gegenrichtung blockiert⁶⁵ und über die daher wahrscheinlich kein relevanter Elektronentransport erfolgt⁶⁴. Der Ladungstransfer findet an der Grenzfläche von TCO und Elektrolyt statt⁶⁴. Der Farbstoff spielt dabei eine elementare Rolle⁶⁵⁻⁶⁷. Sastrawan *et al.* schreiben ihm eine katalysierende Wirkung zu⁶⁴, Pumiglia *et al.*, bezeichnen ihn als Brückenelement⁶⁸ und die Grätzel-Gruppe interpretiert aus ihren Ergebnissen eine ambipolare⁶⁵, netzwerkartig und lateral Ladung leitende Molekülschicht⁶⁷, in die in Gegenrichtung Löcher aus dem Rückkontakt injiziert werden⁶⁶. Der Ladungstransport von Löchern erfolgt dabei über die –NCS Liganden, der von Elektronen über die Bipyridyl-Liganden⁶⁷.

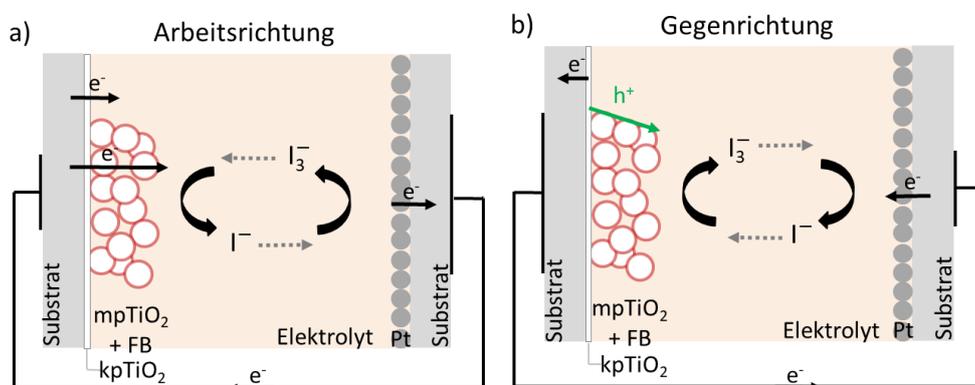


Abb. 2.2 Dunkelströme in DSSCs in Arbeits- (a) und Gegenrichtung (b). Abbildungen nach Beschreibungen von Mastroianni *et al.*⁶³, Sastrawan *et al.*⁶⁴, Wang *et al.*^{65, 67} und Bisquert *et al.*⁶⁶.

2.2 Halbleiter | Elektrolyt-Kontakt

Dem Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt kommt bei DSSCs doppelt Bedeutung zu. Er liegt sowohl am Kontakt von Elektrolyt und TiO_2 , als auch von Elektrolyt und Trägermaterial vor. In diesem und dem nachfolgenden Kapitel werden diese Kontakte daher ausführlicher behandelt. Kontakte zweier Komponenten a und b werden in dieser Arbeit auch a|b geschrieben.

Die elektronische Funktionsweise von DSSCs wird standardgemäß über ein angepasstes Bändermodell erklärt. Der Kontakt von Elektrolytlösung (EL) und n-Halbleiter (n-HL) ist in Abb. 2.3 dargestellt. In (a) liegt noch kein Kontakt vor und die Fermi-Niveaus entsprechen denen der jeweiligen Phasen. Das Fermi-Niveau des Redoxsystems (RS) lässt sich aus dem Redoxpotential φ_{RS} der Elektrolytlösung berechnen und wird konventionsgemäß relativ zur Wasserstoffelektrode bestimmt^{37, 38}:

$$E_{F,RS} = -4,5 \text{ eV} - e\varphi_{RS}. \quad (2.4)$$

Das Redoxpotential stellt sich nach der Nernst-Gleichung³⁷ ein:

$$\varphi_{RS} = \varphi_{RS}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \right]. \quad (2.5)$$

Dabei bezeichnen c_{Ox} und c_{Red} die jeweiligen Konzentrationen des oxidierten bzw. reduzierten Zustandes des Redoxsystems³⁷, φ_{RS}^0 das Standardelektrodenpotential⁴², R die Gaskonstante, T die Temperatur, F die Faraday-Konstante und z die Anzahl der ausgetauschten Elektronen⁴².

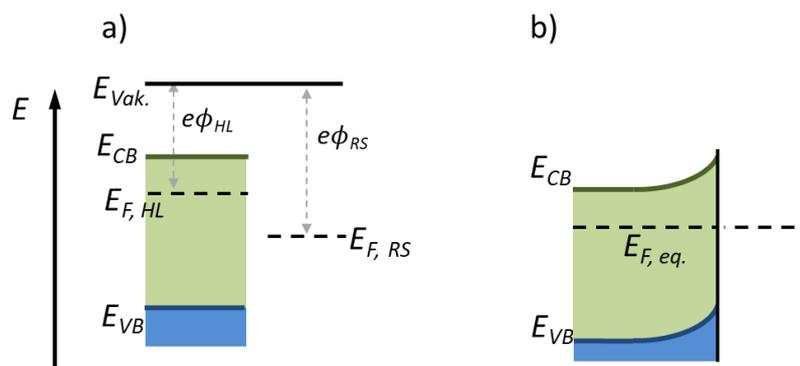


Abb. 2.3 Energieniveaus von Redoxpaar und n-Halbleiter vor (a) und bei (b) Kontakt³⁷ mit Austrittsarbeiten ϕ nach J. Nelson⁴⁰ und R. Gross und A. Marx⁴¹.

Beim Kontakt von Halbleiter und Elektrolyt findet ein Ladungsausgleich zwischen den beiden Phasen statt und es stellt sich ein Gleichgewichtsniveau $E_{F,eq.}$ ein⁴² (Abb. 2.3b). Durch die Verschiebung des Fermi-Niveaus im Halbleiter kommt es zu einer Bandverbiegung. Diese fällt in Abhängigkeit von der ursprünglichen Lage des Fermi-Niveaus im Halbleiter gegenüber dem Redoxpotential nach oben oder unten aus^{69, 70}. In Abb. 2.3b ist der Fall für einen n-Halbleiter mit Bandverbiegung nach oben veranschaulicht. Die Immobilität der Gitteratome des Halbleiters bedingen, dass sich bei $\phi_{RS} > \phi_{HL}$ eine Verarmungs- und bei $\phi_{RS} < \phi_{HL}$ eine Anreicherungsschicht im Halbleiter ausbildet^{70, 71} (Abb. 2.4).

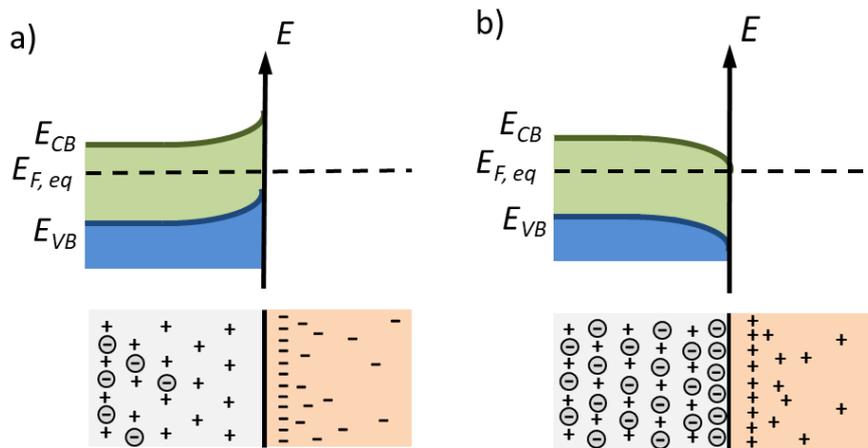


Abb. 2.4 Ausbildung einer Verarmungs- (a) und Anreicherungsschicht (b) im Halbleiter bei n -HL|RS (a) und p -HL|RS (b). Nach H. Gerischer⁷¹ und M. Grätzel⁷⁰.

Das in Abb. 2.3a und b dargestellte Bändermodell ist für den Kontakt von Halbleiter und Redoxpaar, sowie Halbleiter und Metall (M) gültig^{37, 40}. Das Redoxpotential entspräche dabei dem Fermi-Niveau des Metalls. Ein Unterschied zwischen HL|M (auch Schottky-Kontakt⁴¹) und HL|RS liegt in dem sich ausbildenden elektrischen Feld in der Grenzschicht. Dieses befindet sich, aufgrund der Leitfähigkeit des Metalls^{37, 42}, für HL|M nahezu vollständig auf der Seite des Halbleiters^{37, 42} und beträgt im Metall nur wenige Å^{37, 41}. Beim Kontakt von Halbleiter und Elektrolyt bildet sich an der Grenzfläche eine elektrolytische Doppelschicht aus, bestehend aus starrer Helmholtz- und diffuser Gouy-Chapman-Schicht^{42, 70}, und der Potentialabfall verteilt sich auf beide Seiten³⁷ (Abb. 2.5). Die Helmholtzschicht hat in der Regel eine Dicke von 0,4-0,6 nm³⁷ bei konzentrierten Elektrolyten⁷², während es bei typischen Raumladungszonen im Halbleiter etwa 100 nm⁷² sind.

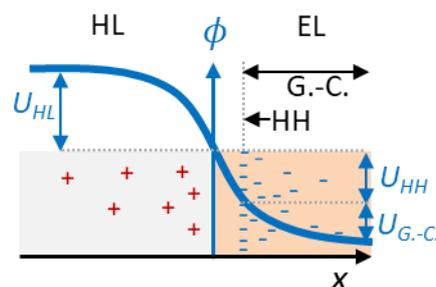


Abb. 2.5 Potentialverlauf $\phi(x)$ von n -HL|RS in Anlehnung an K. Rajeshwar³⁷ mit HH = Helmholtzschicht, G.-C. = Gouy-Chapman-Schicht und Ortskoordinate x .

Beim Anlegen einer Spannung U_{bias} an n -HL|RS verbiegen sich die Bänder des Halbleiters in Gegenrichtung stärker nach oben (Abb. 2.6a), während in Arbeitsrichtung eine Verringerung der Verbiegung bis hin zu deren Umkehr erfolgt³⁷ (Abb. 2.6b). Der Verlauf des Fermi-Niveaus in Abb. 2.6 ist vom HL|M-Kontakt von R. Gross und A. Marx übernommen⁴¹. K. Rajeshwar zeichnete hier kein durchgängiges Fermi-Niveau unter angelegter Spannung ein³⁷. Das Strom-Spannungs-Verhalten ist in Abhängigkeit von den Austrittsarbeiten $e\phi$, d. h. der Lage des Fermi-Niveaus der jeweiligen Phasen, ohmsch ($\phi_{HL} > \phi_{M/RS}$) oder diodenartig, d. h. gleichrichtend ($\phi_{HL} < \phi_{M/RS}$)⁴¹.

Anstelle durch das Anlegen einer Spannung können bei einigen Kontakten energetische Differenzen durch Beleuchtung verursacht werden. Verantwortlich sind hierfür photoaktive Materialien. Bei der DSSC wird das TiO_2 -Fermilevel beispielsweise durch den Elektroneneintrag aus dem Farbstoff nach oben verschoben⁵⁵, wodurch die als Photospannung bezeichnete Potentialdifferenz zum Redoxpotential entsteht^{17, 26, 35, 36}.

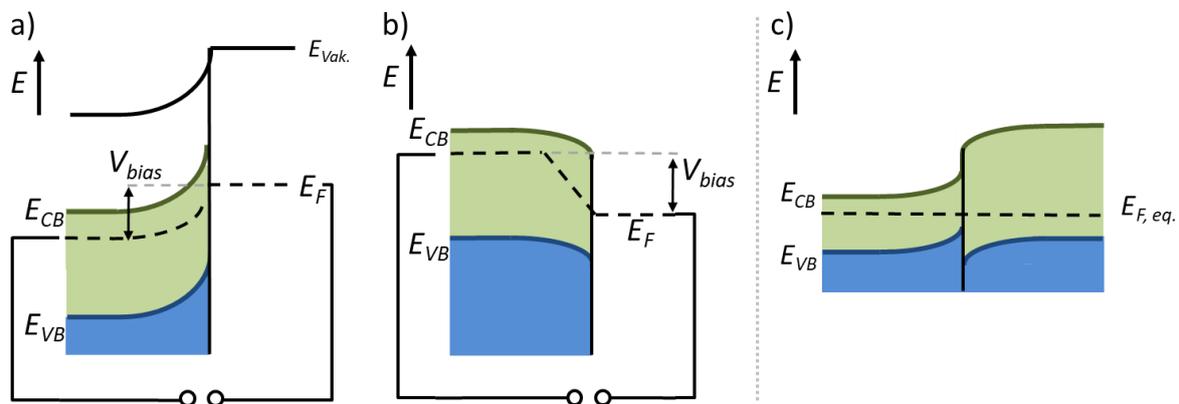


Abb. 2.6 Bandverbiegungen im Halbleiter eines HL|M- oder HL|RS-Kontaktes je nach angelegter Spannung in Gegen- (a) und Arbeitsrichtung (b). Bändermodell eines Heterokontaktes ohne Spannung (c). In (a) ist der Verlauf des Vakuumniveaus dargestellt. (a) und (b) nach K. Rajeshwar³⁷ und R. Gross, A. Marx⁴¹, (c) nach J. Nelson⁴⁰.

In dieser Arbeit kommt durch den Kontakt von Edelmetalloxidschicht (s. Kapitel 2.7) und TiO_2 ein HL|HL-Heterokontakt zustande. Verschiedene Materialien besitzen in der Regel verschieden große Bandlücken und Austrittsarbeiten³⁷. Da für die Oxidschicht mehrere Parameter nicht bekannt sind, ist das in Abb. 2.6c abgebildete Bändermodell einer Heterostruktur rein exemplarisch zu verstehen. Sowohl im Leitungs- als auch im Valenzband sind Diskontinuitäten⁴⁰ am Kontakt zu erkennen. Diese beeinflussen die am Kontakt entstehenden elektrischen Felder⁴⁰. In der genannten Abbildung ist die Triebkraft für Elektronen verbessert, die für Löcher aufgrund der im Valenzband entstandenen Barriere verschlechtert⁴⁰. Letzteres ist ein gewöhnliches und viel diskutiertes Phänomen an Heterokontakten und kann zu erhöhten Rekombinationsraten führen⁴⁰.

An der Oberfläche von Festkörpern kann es darüber hinaus zu zusätzlichen Zuständen kommen³⁷. Aufgrund des plötzlichen Endes des Kristallgitters sind die dortigen Atome gezwungen sich im Vergleich zum Materialinneren anders zu koordinieren^{37, 73}. Die elektronische Struktur kann dadurch an der Oberfläche abweichen und zu Oberflächenzuständen in der Bandlücke führen³⁷. Bei TiO_2 sind hier bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung kaum Unterschiede zur elektronischen Struktur zum Materialinneren zu erwarten⁷³. Bei nicht stöchiometrischem, ggf. mit Elektronen beschossenem oder hoch erhitztem TiO_2 hingegen werden Sauerstofffehlstellen verursacht, deren freie Elektronen donorartig ins TiO_2 injiziert und damit eine Anreicherungsschicht nahe der Oberfläche ausgebildet wird⁷³. Dies wiederum bewirkt eine Bandverbiegung nach unten⁷³.

2.3 Poröse TiO₂-Elektroden

Das in DSSCs vorliegende TiO₂ ist zum Sicherstellen der Partikelkonnektivität gesintert¹⁷ (450-500 °C²⁴), nanokristallin (vgl. Kapitel 2.1), und daher kein, wie in den Kontaktmodellen vorigen Kapitels berücksichtigter, Einkristallhalbleiter. Da *n*-Halbleiterpartikel in der Größenordnung von 1-25 nm bei Kontakt mit dem Elektrolyten sehr stark bis vollständig an Elektronen verarmen^{35, 72}, kommt es zu nahezu keiner Bandverbiegung⁷² (Abb. 2.7b) und es kann keine Verarmungszone ausgebildet werden⁷⁰.

Darüber hinaus werden in der Literatur verschiedene Vorstellungen diskutiert. So können die Nanopartikel zwischen Partikeloberfläche und -innerem nur einen Teil der angelegten Spannung abfangen⁷⁴. Bei 25 nm-Partikel sind es beispielsweise maximal 16 mV⁷⁵. Ein weiterer Potentialabfall erfolgt zwischen FTO und nanokristallinem TiO₂ innerhalb weniger 10 nm⁷⁶. Über die Existenz und Ausdehnung elektrischer Felder, die auch bei der Ladungstrennung assistieren könnten⁷⁰, herrscht in der Literatur noch keine klare Aussage. In älteren Publikationen wie von K. Schwarzburg und F. Willig⁷⁶ und M. Grätzel⁷⁰, wird die Meinung vertreten, elektrische Felder wären hauptsächlich nicht vorhanden^{70, 76}. M. Grätzel begründet dies mit der dafür zu kleinen Partikelgröße des nanokristallinen TiO₂^{26, 70}. In einem jüngeren Statement entwickelte M. Grätzel die Theorie weiter und geht von einem elektrischen Feld an der TiO₂-Oberfläche aus¹⁷. S. Rühle und T. Dittrich schreiben dem kompakten TiO₂ ein makroskopisches, elektrisches Feld zu, während nanoporöses TiO₂ ohne kompakte Unterschicht weitgehend feldfrei ist⁷⁷. Sie folgern daraus einen sehr starken Potentialabfall innerhalb der ersten Partikellagen am FTO|TiO₂-Kontakt⁷⁷. Cao *et al.*⁷⁴ und Bisquert *et al.*⁷⁵ schreiben weiter von einer Aufteilung des gesamten Potentialabfalls (über die DSSC) über den TiO₂|RS-Kontakt und den Halbleiterpartikeln dicht am (FTO)-Rückkontakt^{74, 75}.

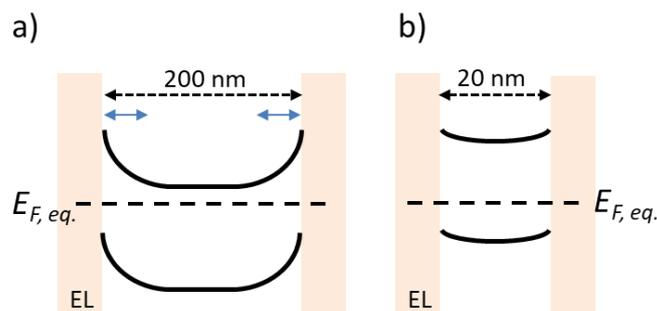


Abb. 2.7 Unterschiede im Bandverhalten eines makroporösen (a) und nanoporösen (b) *n*-Halbleiters im Kontakt mit einem Redoxpaar, nach J. J. Kelly *et al.*⁷². Die blauen Pfeile markieren die Verarmungszone.

Im Vergleich zum im vorigen Kapitel beschriebenen HL|RS-Kontakt ist an porösen Elektroden für DSSCs eine Schicht Farbstoff an der Oberfläche der TiO₂-Partikel adsorbiert. Hierzu finden zumeist Rutheniumkomplexe, wie der in Abb. 2.8 dargestellte Farbstoff N719, Verwendung (vgl. Kapitel 2.1). Über den Sauerstoff der Liganden in funktionalen Gruppen wie Carboxylat, Phosphonat oder Hydroxamat kann der Farbstoff fest mit Titan-Ionen koordinieren und so verankert werden²⁶. Unter Beleuchtung führt die Anregung des *Metall*->*Ligand*-Ladungstransfers zu einer Verschiebung der Elektronendichte hin zu den Liganden¹⁷ und weiter zur Injektion von Elektronen in das TiO₂-Leitungsband^{17, 25}. Bei Verwendung adäquater Farbstoffe können Quantenausbeuten von über 90 % erreicht werden¹⁷.

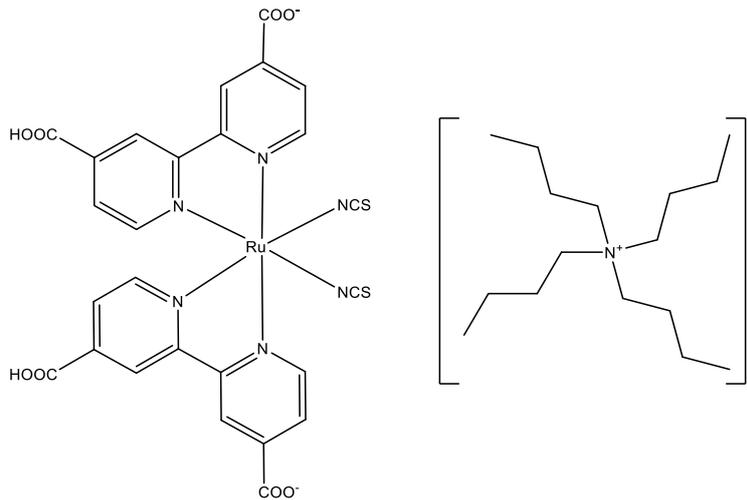


Abb. 2.8 Struktur von N719⁷⁸.

Bei der Verankerung sorgen transferierte Protonen von den Carbonsäuregruppen zur TiO_2 -Oberfläche, für die Ausbildung einer Dipolschicht und eines elektrischen Feldes auf den TiO_2 -Partikeln¹⁷.

Im Zusammenhang mit DSSCs wird in der Literatur weiterhin ein Kationeneffekt diskutiert. Es ist bekannt, dass Kationen in aprotischen Lösungsmitteln des Elektrolyten die TiO_2 -Oberfläche determinieren^{79, 80} und neben den Einlagerungsreaktionen von Li ⁸¹⁻⁸⁴ und Na ⁸⁵ weitere Kationeneffekte an TiO_2 stattfinden⁸⁶⁻⁹³. Liu *et al.* berichten von DSSCs mit steigenden Photoströmen und zugleich sinkenden Photospannungen bei kleiner werdenden Kationenradien⁹¹. Den Effekt führten sie auf den Potentialabfall an der Helmholtzschicht zurück⁹¹. Adsorbierte Kationen beeinflussen das Potential des Leitungsbandes und führen zu einer Bandkantenverschiebung, die für kleinere Kationen aufgrund der größeren Triebkraft zwischen Leitungsband und angeregtem Farbstoff in höheren Photoströmen resultiert⁹¹. Kelly *et al.* beobachteten denselben Photostrom- und Photospannungseffekt und vermuten eine bessere Überlappung mit den Farbstoffakzeptorzuständen⁹³. Neuere Erkenntnisse legen eine enge Interaktion von Kation, Iodid und Farbstoff nahe, beeinflusst von der effektiven Ladungsdichte des Kations⁹⁰. Pelet *et al.* schreiben hierzu, dass durch Kationen die Adsorption von I^- -Ionen und (I^- , I^-)-Ionenpaaren gefördert wird⁸⁹, während Kislenco *et al.* die Ursache adsorbierter Kationen genau umdrehen und eine adsorbierte Schicht Lösungsmittel als Basis mit adsorbierten I^- -Ionen als Defekten annehmen, die Kationen elektrostatisch anziehen⁹². Weiterhin nehmen Kationen signifikanten Einfluss auf die I^- -Verteilung an der Oberfläche und daher auf die Farbstoffregenerationskinetik⁹².

2.4 Kapazitäten

Durch den Kontakt zweier Materialien und dem darauffolgenden Ladungsausgleich können sich von den Grenzflächen aus Kapazitäten ausbilden. So liegen an n -HL|RS beispielsweise mehrere in Serie geschaltete Kondensatoren vor^{37, 42}. Hierzu gehören die Kapazität der Verarmungsschicht im Halbleiter (C_{HL}) und der elektrolytischen Doppelschicht (C_{EDL}), letztere bestehend aus starrer Helmholtz-^{37, 42} (C_{HH}) und diffuser Gouy-Chapman-Schicht⁴² ($C_{G.-C.}$). Letztgenannte muss nur in verdünnten Elektrolytlösungen berücksichtigt werden⁴², während C_{HH} genau genommen zwei in Serie geschaltete Kondensatoren darstellt⁴²:

$$\frac{1}{C_{HH}} = \frac{1}{C_{Dipol}} + \frac{1}{C_{i\ddot{a}HH}} \quad (2.6)$$

Mit C_{Dipol} als der Kapazität der Dipolschicht und $C_{i\ddot{a}HH}$ als der Kapazität zwischen innerer und äußerer Helmholtzschicht⁴².

Die Kapazität der Verarmungsschicht im Halbleiter kann im Bereich $C_{HH} > C_{HL}$ ⁷⁰ über elektrochemische Impedanzspektroskopie³⁷ nach der Mott-Schottky-Relation⁴⁵

$$\frac{1}{C_{HL}^2} = \frac{2}{N_D e \epsilon_0 \epsilon_r} \left(U - U_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2.7)$$

mit Donorzustandsdichte N_D , Boltzmannkonstante k_B , Flachbandpotential U_{fb} ³⁷, Permittivität des Vakuums ϵ_0 und der Dielektrizitätskonstante ϵ_r ⁴⁵ bestimmt werden. Diese Methode findet ebenfalls für die Bestimmung der Doppelschichtkapazität Verwendung, um problematische Überlagerungen von kapazitiven und faradayschen Strömen zu umgehen⁴². Letztere entstehen beispielsweise durch elektrochemische Reaktionen oder allgemein dem Ladungsaustausch zwischen Elektrode und Elektrolytlösung⁴². Andernfalls lässt sich die Doppelschichtkapazität nur in elektrochemisch inerten Lösungen, d. h. unter Ausschluss eines Ladungsaustauschs zwischen Elektrode und Elektrolyt – und damit faradayscher Ströme – oder als differentielle Doppelschichtkapazität⁴²

$$C_{dEDL} = \frac{dQ}{d\varphi} \quad (2.8)$$

aus dem Kapazitätsladestrom⁴²

$$J_c = \frac{dQ(\varphi)}{dt} = C_{dEDL} \frac{d\varphi}{dt} \quad (2.9)$$

mit Potentialanstieg $\frac{d\varphi}{dt}$, Ladung Q und Potential φ bestimmen⁴². Die differentielle Doppelschichtkapazität hängt von verschiedenen Parametern wie Temperatur, Konzentration und Zusammensetzung der Elektrolytlösung, der Metallart und dem Elektrodenpotential ab. An glatten Metalloberflächen beträgt sie 5-50 μFcm^{-2} ⁴², nach Conway *et al.*, D. C. Grahame (1947) und R. Parsons (1954) zitierend, 15-50 μFcm^{-2} in wässrigen und weniger in nicht wässrigen Lösungen⁹⁴. An rauen Oberflächen kann eine bis zu 1000-fach höhere Kapazität erreicht werden⁴². Weiterhin verhält sich der Lade-/Entladestrom eines idealen Kondensators ($C = \text{konst.}$) nach Gleichung (2.9) proportional zur Vorschubgeschwindigkeit $v = \frac{d\varphi}{dt}$ ⁹⁵.

Parallel zur Doppelschichtkapazität können Pseudokapazitäten auftreten⁹⁴. Diese sind faradayscher Natur und entstehen, wenn durch faradaysche Ladungstransferprozesse viel Ladung ausgetauscht

wird, die im Gegensatz zu kapazitiven Prozessen potentialabhängig sind⁹⁴. Zu Pseudokapazitäten zählen (i) 2-dimensionale Abscheidungen von Adatomordnungen auf der Elektrodenoberfläche (z. B. Cu auf Pt, Pb auf Au, H auf Rh oder Pt), (ii) Redoxprozesse in flüssigen oder festen Lösungen in denen das Elektrodenpotential φ als Funktion des Logarithmus' von konvertierten Reduktanden oder Oxidanten des Redoxsystems beschreibbar ist und (iii) Chemisorption von Anionen an der Elektrodengrenzfläche mit teilweise faradayschem Ladungsaustausch⁹⁴. Einlagerungsreaktionen wie die von Lithiumkationen, stellen beispielsweise einen solchen Fall dar⁹⁴. Pseudokapazitäten können etwa ein 10- bis 100-faches mehr als die parallel vorliegende Doppelschichtkapazität betragen⁹⁴.

Die Kapazität eines mesoskopischen Systems, wie poröses TiO₂, kann nicht adäquat mit dem Modell des Plattenkondensators beschrieben werden⁹⁶. M. Büttiker *et al.* entwarfen 1993 ein Modell für mesoskopische Kondensatoren, indem sie mesoskopische Platten über eine schmale Leitung mit einem Teil des makroskopischen Systems verbanden (Abb. 2.9) und zwischen elektrochemischem und elektrostatischem Kondensator unterschieden⁹⁷.

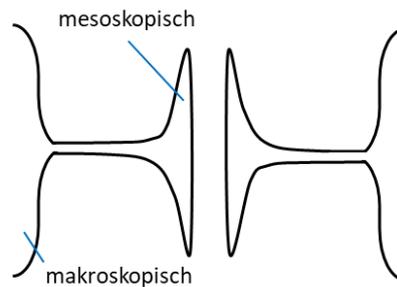


Abb. 2.9 Mesoskopische Kondensatorplatten in Kontakt mit einem Teil des makroskopischen Systems nach M. Büttiker *et al.*⁹⁷.

Die elektrochemische Kapazität C_{μ} definierten Büttiker *et al.* als zwei in Serie geschaltete Elemente, bestehend aus dem elektrostatischen Kondensator C_e und der (thermodynamischen) Zustandsdichte rechts und links der mesoskopischen Kondensatorplatten⁹⁷. Bisquert *et al.* nahmen die grundlegende Idee auf und arbeiteten sie für DSSCs um⁹⁸. Am Kontakt TCO|TiO₂ diskutierten sie unter der Bedingung einer festgepinnten Leitungsbandkante die vorliegende Kapazität als chemische⁹⁸

$$C_{ch} = \frac{e^2}{k_B T} n_0 \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_{F0}}{k_B T}\right) \quad (2.10)$$

mit Elektronenzustandsdichte n_0 im Gleichgewicht und Dunkeln, Quasi-Fermi-Niveau E_{Fn} ⁹⁸, und E_{F0} , in Anlehnung auf die verwiesene klassische Zustandsdichteverteilung⁹⁸, angenommen als das Fermi-Niveau im Gleichgewicht. Aus dieser Beziehung geht eine exponentielle Abhängigkeit der chemischen Kapazität vom Potential des Substrats hervor⁹⁸. Durch das Laden der Halbleiteroberfläche werden Abweichungen in der Potentialdifferenz der Helmholtzschicht verursacht⁹⁸. Die Gesamtkapazität C berechnet sich daher zu⁹⁸

$$C = \frac{1}{\frac{1}{C_{ch}} + \frac{1}{C_{HH}}} \quad (2.11)$$

In einer anderen Publikation berücksichtigten F. Fabregat-Santiago *et al.* eine weitere Kapazität am Kontakt n -HL|RS⁹⁹.

Die Kapazitäten, als auch Widerstände, werden üblicherweise mittels Impedanzspektroskopie bestimmt (u. a. in Sarker *et al.*¹⁰⁰, F. Fabregat-Santiago *et al.*^{99,101}).

2.5 Die JU -Kennlinie von DSSCs

JU -Kennlinien sind die verbreitetste Methode DSSCs zu charakterisieren und diese auf ihre Tauglichkeit zu prüfen. Üblicherweise wird bei DSSCs nur der JU -Kennlinienbereich $U_{DSSC} = 0 \text{ V} \dots U_{OC}$ mit $J > 0 \text{ A}$ gemessen und ausgewertet. Das entspricht dem in Abb. 2.10a rot markierten Bereich vom Photostrom J_{SC} bis zur Photospannung U_{OC} . Nur ein Betrieb zwischen diesen beiden Punkten führt zu einem Energiegewinn⁴⁰. Die maximale Leistung kann am Punkt MPP (engl. *maximum power point*) entnommen werden⁴⁰.

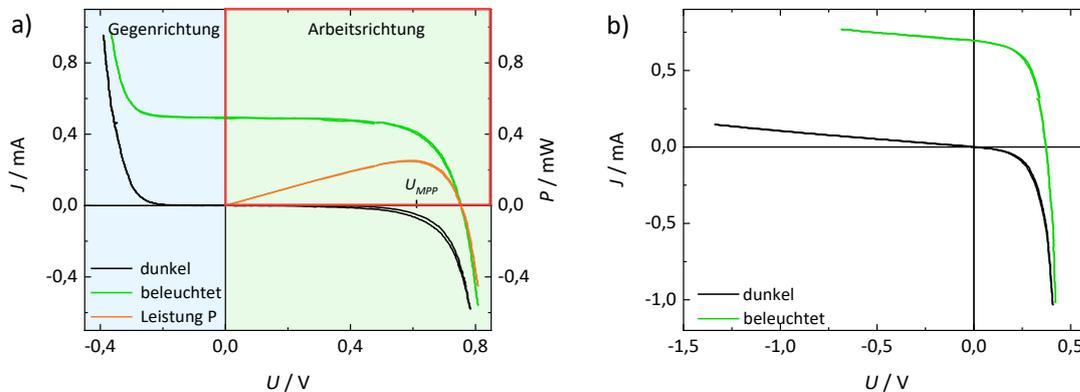


Abb. 2.10 JU -Kennlinie und Leistungsfunktion einer DSSC (a) und JU -Kennlinie einer SiSC (b).

Einige wenige Forscher untersuchten entgegen dem verbreiteten Brauch der reduzierten JU -Kennlinienbetrachtung zusätzlich den rückwärtigen JU -Kennlinienbereich^{63, 68, 102} ($U < 0 \text{ V}$). Die sogenannte Gegenrichtung erlangt bei (Teil-)Verschattungen in Modulen (Reihenschaltung von DSSCs) von Bedeutung^{63, 64, 103}, da hier DSSCs entgegen der Arbeitsrichtung gepolt werden^{64, 103, 104}. Eine Polung in Gegenrichtung wirkt sich schädlich auf die Leistung und Stabilität von DSSC-Modulen aus^{63, 102}.

Besonderheiten der Kennlinie können bei standardgemäßen DSSCs (d. h. die Iodidkonzentration beträgt etwa eine Größenordnung mehr als die des Triiodids) in Gegenrichtung im Bereich hoher Potentiale durch eine Diffusionslimitierung^{63, 105, 106} oder auch Injektions- oder Kollektionslimitierung¹⁰⁵ auftreten. Weiterhin sind ungewöhnliche Peak-ähnliche Formen^{100, 107} oder Hysteresen¹⁰⁰ bei zu hohen Vorschubgeschwindigkeiten (Tian *et al.*: größer 2 V/s ¹⁰⁷, Sarker *et al.*: größer $0,1 \text{ V/s}$ ¹⁰⁰) bekannt. Das Phänomen führen Sarker *et al.* auf das kapazitive Verhalten der mesoporösen TiO_2 -Schicht oder diffusen Pseudokapazität der Elektrolytlösung zurück¹⁰⁰. Tian *et al.* argumentieren ebenfalls mit den Kapazitäten der TiO_2 | Farbstoff | Elektrolyt-Grenzfläche¹⁰⁷.

Für die Beschreibung der JU -Kennlinie einer DSSC existiert keine gemeinhin anerkannte Gleichung. Als gebräuchlich hat sich der Ausdruck⁵⁴

$$J(U) = J_{SC} - J_0 \left(e^{qU/k_B T m} - 1 \right) \quad (2.12)$$

mit Photostrom J_{SC} , Sättigungsstrom J_0 , Idealitätsfaktor m , Ladung q , Spannung U , Temperatur T und Boltzmannkonstante k_B von Södergren *et al.*⁵⁴ erwiesen. Die Gleichung stimmt mit der für Si-Solarzellen verwendeten Gleichung nicht-idealer Dioden überein⁴⁰. Der zweite Term wird bei Si-Solarzellen dem Dunkelstrom

$$J_{dark}(U) = J_0(e^{qU/k_B T m} - 1) \quad (2.13)$$

zugeschrieben⁴⁰. Die additive Überlagerung von Photo- und Dunkelstrom zur Abbildung des Gesamtstroms ist formell nicht ganz korrekt, da J_{dark} unter Beleuchtung nicht exakt mit dem Dunkelstrom ohne Beleuchtung übereinstimmt⁴⁰. Da sie für viele Photovoltaikmaterialien aber eine vernünftige Näherung darstellt, wird sie auch bei DSSCs verwendet⁴⁰.

Wie in Abb. 2.10 ersichtlich, unterscheiden sich die Formen der JU -Kennlinien von DSSC (a) und Si-Solarzelle (b) in Gegenrichtung bedeutend. Eine Beschreibung der DSSC-Kennlinie mit derselben Gleichung wie für Si-Solarzellen ist folglich nicht korrekt. Södergren *et al.* haben bei ihrer Herleitung für Gleichung (2.13) die DSSC offensichtlich nur in Durchlassspannung, d. h. in Arbeitsrichtung, betrachtet⁵⁴.

Abb. 2.11a zeigt das zu Gleichung (2.13) gehörige Ersatzschaltbild einer idealen Diode ($m = 1$). Für die Darstellung realer Festkörpersolarzellen werden gängig ein Serien- R_S und Shuntwiderstand R_{Sh} hinzugefügt⁴⁰ (Abb. 2.11b). Die Diodengleichung ändert sich zu ($m = 1$)⁴⁰:

$$J(U) = J_{SC} - J_0(e^{q(U+JR_S)/k_B T} - 1) - \frac{U + JR_S}{R_{Sh}} \quad (2.14)$$

Der Serienwiderstand verkörpert den Widerstand, der dem Stromfluss durch die verwendeten Materialien, wie u. a. an den Kontakten, entgegen gesetzt wird und stellt insbesondere bei hohen Stromdichten ein Problem dar⁴⁰. Der Shuntwiderstand symbolisiert Verlustströme und wird bei schwach gleichrichtenden Elementen zum Problem⁴⁰. Für einen möglichst hohen Strom sind sehr kleine Serien- und sehr große Shuntwiderstände erwünscht⁴⁰ (vgl. Gl. (2.15)). Da die JU -Kennlinie von DSSCs im Gegensatz zu Festkörpersolarzellen in Gegenrichtung keinen ausgedehnten (annähernd) linearen Bereich aufweist, sondern in eine S-Form übergeht (vgl. Abb. 2.10), wird der Shuntwiderstand in dieser Arbeit als scheinbarer Shuntwiderstand R_{Sh0} bezeichnet und aus den Messwerten um $U = 0$ V bestimmt.

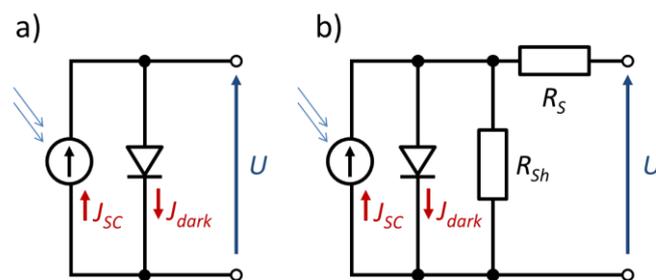


Abb. 2.11 Ersatzschaltbilder einer idealen Diode (a), mit Serien- und Shuntwiderstand (b) nach J. Nelson⁴⁰.

Zur weiteren Modifikation und besseren Darstellung realer Festkörpersolarzellen ist es z. T. üblich ergänzende Elemente wie weitere Dioden^{108, 109} hinzuzufügen. Nach diesem Prinzip gehen Forscher auch an DSSCs vor. Han *et al.* entwarfen beispielsweise anhand von elektrochemischer Impedanzspektroskopie und JU -Kennlinienmessungen ein Ersatzschaltbild mit einer Warburg-Impedanz für die Diffusion der Redoxspezien¹¹⁰ (Abb. 2.12a). Die Summe der Widerstände R_h , R_1 und R_3 haben eine hohe Übereinstimmung mit dem Serienwiderstand¹¹⁰.

Giannuzzi *et al.* schlugen im Gegensatz zu numerischen Herangehensweisen einen rein elektrischen Ansatz vor¹⁰³. Zur Abbildung des rückwärtigen JU -Zweiges fügten sie dem Ersatzschaltbild eine zweite Diode in entgegengesetzter Richtung hinzu (Abb. 2.12b) und stellten damit die Kennliniengleichung

$$J(U) = J_{SC} - J_{0,FD} \left(\exp \left(\frac{q(U + JR_S)}{m_{FD} k_B T} \right) - 1 \right) + J_{0,RD} \left(\exp \left(- \frac{q(U + JR_S)}{m_{RD} k_B T} \right) - 1 \right) - \frac{U + JR_S}{R_{sh}} \quad (2.15)$$

auf¹⁰³. FD und RD stehen für die Zweige Arbeits- (FD) und Gegenrichtung (RD)¹⁰³. Diese Gleichung benötigt weniger physikalische und chemische Parameter als die Gleichungen numerischer Herangehensweisen¹⁰³.

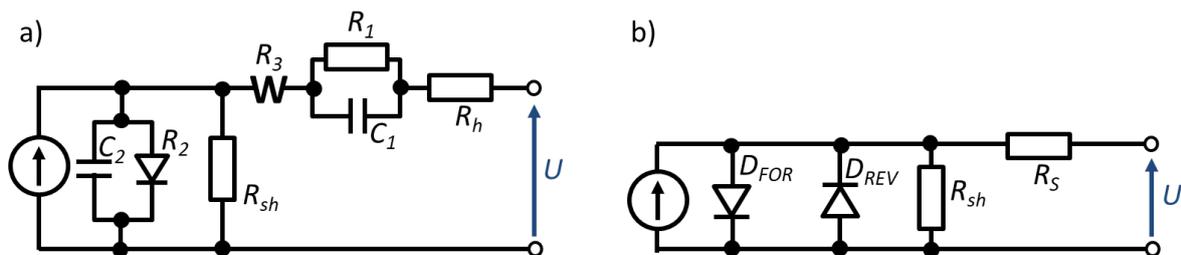


Abb. 2.12 Ersatzschaltbilder für DSSCs von Han *et al.*¹¹⁰ (a) und von Giannuzzi *et al.*¹⁰³ mit D = Diode (b).

Neben den bisher genannten JU -Kennlinienparametern Photostrom J_{SC} , Photospannung U_{OC} , Serienwiderstand R_S , Shuntwiderstand R_{sh0} und dem Punkt MPP maximaler Leistung, existiert die sogenannte Schwellspannung U_{th} . Diese wird äußerst selten^{63, 111} in Publikationen erwähnt und darf nicht mit der Zerstörungsspannung einer DSSC verwechselt werden. In der Festkörperphysik wird unter der Schwell- oder Durchbruchspannung jene Spannung verstanden, bei der beispielsweise ein pn -Kontakt in Sperr- bzw. Gegenrichtung plötzlich wieder Strom leitet und zerstört wird¹¹². Normalerweise betragen die Spannungen je nach Dotierungsgrad mehrere bis über 100 V¹¹². Oberflächendefekte¹¹³ oder lokale Inhomogenitäten¹¹⁴ können diese Spannung herabsetzen¹¹³. Bei DSSCs liegt der Bereich plötzlich ansteigenden Stroms in Gegenrichtung bei $U_{DSSC} < 1$ V^{63, 64, 105, 115} (vgl. Abb. 2.13). Da die Steigung der darauf folgenden Kennlinie in Gegenrichtung weitaus weniger steil als die von z. B. Si-Solarzellen ist⁶⁴, wird aus dem Schnittpunkt von U -Achse und linearer Regression, gefolgt von Extrapolation der linearen Region, die Schwellspannung bestimmt⁶³ (Abb. 2.13). Diese kann bei DSSCs von verschiedenen Faktoren beeinflusst werden, wie beispielsweise dem verwendeten Farbstoff⁶³, der I_2^- - und I^- -Konzentration¹⁰⁵. Die TiO_2 -Beschichtung führt gegenüber dem blanken Substrat zu einer Verschiebung⁶³.

Der spannungsabhängige Punkt der Zerstörung ist bei DSSCs nicht genau bekannt. Mastroianni *et al.* berichten von zerstörten DSSCs um $U_{DSSC} = -1,65$ V¹¹¹. Anstelle einer Zerstörungsspannung definierten sie einen Spannungspunkt in Gegenrichtung, an dem der entgegen gerichtete Strom die Größe des Photostroms erreicht, und wählten diesen als ihren Arbeits- und Referenzpunkt für ihre Untersuchungen¹¹¹.

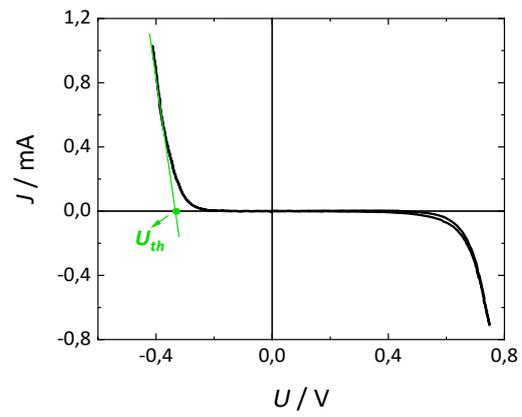


Abb. 2.13 Bestimmung der Schwellspannung an einer JU -Kennlinie.

2.6 Substrate für DSSCs

Das Substrat von DSSCs nimmt interessanterweise Einfluss auf das *JU*-Kennlinienverhalten und damit auf die Performance. Ebenso spielen daran vorgenommene Modifikationen, wie z. B. Beschichtungen unter dem TiO_2 , eine Rolle. Onoda *et al.*³¹ und Park *et al.*¹¹⁶ stellten dies eindrucksvoll in Kennliniengrafiken ihrer Publikationen dar. Fang *et al.* demonstrierten das entsprechende Verhalten an Gegenelektroden¹¹⁷.

In der DSSC-Konstruktion hat sich die Verwendung von FTO als Substrat etabliert^{18, 24}. Eine Dünnschicht des dotierten Oxids auf Glas bringt die Vorteile hoher Transparenz für sichtbares Licht und IR-Strahlung sowie einen guten Schutz gegenüber Sauerstoff und Wasser mit sich²⁴. Glas ist jedoch schwer, der FTO-Flächenwiderstand trotz dem im Leitungsband gelegenen Fermi-Niveaus^{118, 119} mit $5\text{-}15 \Omega/\square$ hoch²⁴ und die FTO-Gläser machen einen hohen Anteil der Gesamtkosten von DSSCs (16-64 %^{24, 117, 120, 121}) aus. Der hohe Flächenwiderstand bedingt in der Anwendung den Einsatz zusätzlicher Silberleitungen, welche wiederum vom Elektrolyten abgeschirmt werden müssen und die effektive Fläche damit um etwa 25 % reduzieren²⁴. Ein Vorteil von FTO, u. a. gegenüber seinem Pendant Indium-dotierten Zinnoxid (ITO, engl. *indium-doped tin oxide*), ist die Stabilität seines Flächenwiderstandes gegenüber der für die TiO_2 -Partikel notwendige Kalzinierungstemperatur von $450\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ ^{24, 122-124}.

In der Literatur wurden verschiedene Alternativen zu FTO-Glas erprobt. Darunter Ti ¹²⁵⁻¹²⁷, Stähle^{30, 116, 128-130}, flexibles Glas¹²⁴ und Polymere¹³¹ in verschiedenen Formen wie Folien^{127-129, 132, 133}, Netze^{30, 134, 135}, Bleche¹²⁵ und kabel- oder drahtartige Konstruktionen^{61, 126, 134, 136}. Ein Vorteil runder WE-Konstruktionen (Drähte, gewebte Netze, Kabel) liegt in der annähernden Unabhängigkeit vom Sonnenstand¹³⁴. Fan *et al.* gingen gar so weit zu behaupten, die Netzgeometrie und das darauf befindliche mpTiO_2 -Schicht könnten das einfallende Licht in einer zickzackähnlichen oder komplexeren Art und Weise durch die gesamte Arbeitselektrode verteilen¹³⁵.

Stahl bringt als Rückkontakt die Vorteile eines geringeren^{31, 117} und temperaturstabilen Flächenwiderstands³¹ mit sich. Darüber hinaus ist Stahl nicht zerbrechlich, biegsam, einfach zu formen und kann daher zu sehr dünnen und leichten Folien gewalzt oder Netzen gewebt werden, die im Gegensatz zu schweren FTO-Gläsern potentiell als DSSC-Substrat im Weltall zur Anwendung kommen könnten²⁴. Stahl ist darüber hinaus in zahlreichen Varianten verfügbar und profitiert von lang etablierten Fertigungsprozessen. Das macht ihn zu einem potentiell kostengünstigen Kandidaten. Ein Nachteil von Stahl könnte eine Korrosionsanfälligkeit gegenüber dem hoch korrosiven I^-/I_3^- -Redoxpaar sein, das die meisten Metalle³² oder auch Inconel 600 und einige Edelstähle¹³⁷ angreift. Aufgrund seiner langsamen Rekombinationskinetik mit TiO_2 wird das standardgemäße I^-/I_3^- -Redoxpaar aber gerne verwendet³². Eine mögliche Alternative könnten hier neuere Cu-basierte Komplexe als Redoxelement bieten^{14, 138}.

2.7 Stähle

Stahl allgemein

Stähle fallen in die Klasse eisenhaltiger Metalllegierungen, in denen das Eisen den höchsten Massenanteil stellt, warmumformbar sind¹³⁹ und in der Regel maximal 2 % Kohlenstoff¹⁴⁰ enthalten. Die Gefüge basieren, bis auf Zementit Fe_3C ¹⁴¹⁻¹⁴³, auf den Phasenstrukturen des reinen Eisens^{141, 142}:



mit krz = kubisch-raumzentriert und kfz = kubisch-flächenzentriert. Unter Einlagerung interstitieller¹⁴³ Kohlenstoffatome werden die neuen Phasen Ferrit¹⁴¹⁻¹⁴³ ($\alpha\text{-Fe/C}$), Austenit¹⁴¹⁻¹⁴³ ($\gamma\text{-Fe/C}$) und δ -Ferrit^{141, 143} ($\delta\text{-Fe/C}$) gebildet.

Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramme dienen der Vorhersage der zu erwartenden Phasen bei der Abkühlung von Schmelzen, in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt¹⁴⁴. Bei sehr schneller Abkühlung (auch Abschrecken) hingegen wird eine ausreichende Diffusion zur thermodynamischen Gleichgewichtseinstellung verhindert¹⁴³. Austenit kann daher durch Unterkühlung diffusionslos¹⁴³ in kohlenstoffhaltiges, metastabiles α -Eisen, Martensit^{141, 142}, überführt werden. Die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit kann durch das Legieren des Stahls mit Metallen wie Nickel, Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram¹⁴² oder auch Stickstoff¹⁴³ und Wasserstoff¹⁴³ so weit herabgesetzt werden, dass metastabiler Austenit erhalten bleibt^{142, 143}. In entsprechend bezeichneten martensitischen^{139, 142, 145} und austenitischen^{139, 142, 145} Stählen liegen entsprechend genannte metastabile Phasen vor¹⁴². Die mögliche Ausdehnung des Austenitgebiets veranschaulicht das Schaeffler-Diagramm¹⁴³ in Abb. 2.14. Die Nickel- und Chromäquivalente werden nach H. Berns und W. Theisen¹⁴³ mit

$$\text{Ni-Äquivalent} = \% \text{Ni} + 30 * (\% \text{C} + \% \text{N}) + 0,5 \% \text{Mn} \quad (2.17)$$

und

$$\text{Cr-Äquivalent} = \% \text{Cr} + 1,4 * \% \text{Mo} + 1,5 * \% \text{Si} + 0,5 * \% \text{Nb} + 2 * \% \text{Ti} \quad (2.18)$$

berechnet¹⁴³. Die jeweilige Lage der in dieser Arbeit verwendeten Edelstähle ist in Abb. 2.14 farblich markiert.

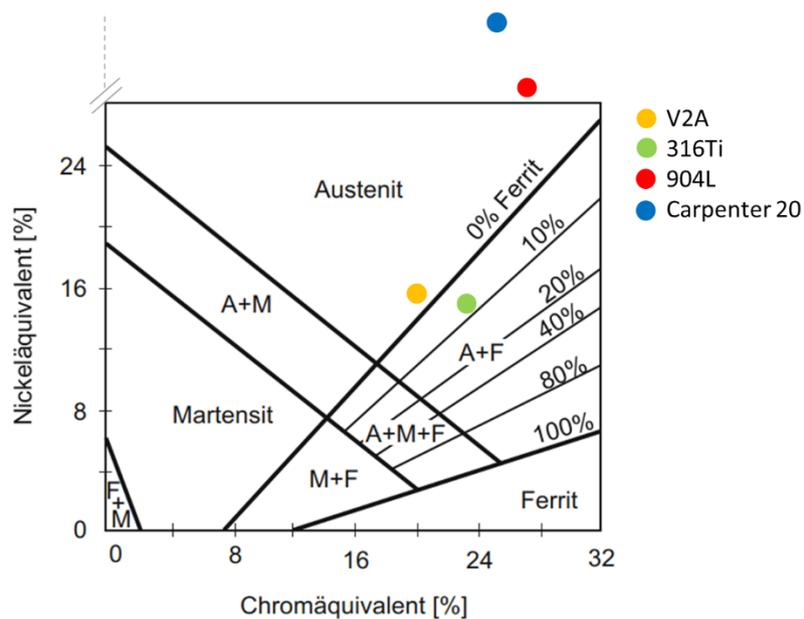


Abb. 2.14 Schaeffler-Diagramm nach H. Berns und W. Theisen¹⁴³.

Beim Legieren werden kleinere Legierungselemente wie Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff interstitiell in die Gitterlücken des Eisens eingelagert¹⁴³, während größere Legierungselemente Fe-Atome im Gitter substituieren¹⁴³. Die grundlegende Löslichkeit von Fremdatomen im Eisengitter wird durch deren Atomdurchmesser und bevorzugte Struktur (krz/kfz) bestimmt¹⁴³. So löst sich Molybdän (krz) bei erhöhter Temperatur zu 31 % in α -Eisen, aber nur zu 1,7 % in γ -Eisen¹⁴³. Nickel (kfz) hingegen löst sich zu 6 % in α -Fe und zu 100 % in γ -Fe¹⁴³. Allgemein gilt, dass beim Abkühlen zunehmend die Löslichkeit der Fremdatome reduziert wird und es zur Ausscheidung von neuen, nichtmetallischen (z.B. Carbide, Oxide, Nitride) oder intermetallischen (Verbindungen mit z.B. Fe oder anderen Metallen) Mischphasen kommt¹⁴³. Dem Legieren kommt beim Stahl insbesondere beim Einstellen der gewünschten Eigenschaften und dem Korrosionsschutz Bedeutung zu^{143, 146, 147}.

Nach der Erzeugung werden viele Stähle mittels Wärmebehandlungen gezielt ihrem Einsatzzweck angepasst. Beim Glühen – dem Erwärmen, Halten der Temperatur und Abkühlen¹⁴⁸ – finden korrigierende Prozesse wie eine Reduktion von Fehlern in Richtung des Gleichgewichtszustands statt, während das Härten den entgegengesetzten Prozess beschreibt und Fehlern zum Erhöhen der Härte erzeugt¹⁴³. Anlassen bezeichnet eine Wärmenachbehandlung bereits wärmebehandelter Stähle und setzt sich ebenfalls aus Erwärmen, Halten und zweckentsprechendem Abkühlen zusammen¹⁴⁸. Der vom Abschrecken verspannte¹⁴⁶ Martensit wird dabei entfestigt¹⁴⁹, entspannt und die Härte mit zunehmender Anlasstemperatur zunächst verringert^{143, 146}. Bei Temperaturen um 300 °C kommt es jedoch zur Blauversprödung¹⁴³ und oberhalb von 450 °C tritt in Gegenwart von den Legierungselementen Molybdän, Vanadium, Niob, Chrom und Wolfram durch die Bildung von Sondercarbiden das Sekundärhärten ein^{143, 150}. Die Versprödung ist im Allgemeinen irreversibel und nahezu zeitunabhängig¹⁴⁹, kann durch geeignete Legierungselemente wie Silizium, Aluminium oder Nickel¹⁵¹ aber hinausgezögert werden¹⁴³. Beim langsamen Abkühlen kann es zudem zur Anlassversprödung kommen¹⁴⁸.

Kategorisierung

Stähle werden in der DIN EN 10020 in drei Kategorien eingeteilt: unlegierte, nichtrostende und andere legierte Stähle¹⁴⁰. Zwischen unlegierten und legierten Stählen wird in der Norm durch festgelegte Elementgehalte unterschieden¹⁴⁰. Diese sind beispielsweise 0,3 % für Chrom, Nickel oder Kupfer, 1,65 % für Mangan, 0,08 % für Molybdän, 0,6 % für Silizium und 0,05 für Titan¹⁴⁰. Für das Einordnen als legierten Stahl genügt das Überschreiten eines einzelnen Grenzwerts¹⁴⁰. Weiterhin wird zwischen Qualitäts- und Edelstählen unterschieden¹⁴⁰. Die Grenzwerte sind hier beispielsweise 0,5 % für Chrom, Nickel oder Kupfer, 1,8 % für Mangan, 0,1 % für Molybdän und 0,12 % für Titan¹⁴⁰.

Edelstähle sind zumeist für Wärmebehandlungen vorgesehen und können durch eine genaue Einstellung der chemischen Zusammensetzung und durch besondere Herstellungsbedingungen in ihren Eigenschaften zweckmäßig angepasst werden^{140, 146}. Sie weisen eine höhere Reinheit als Qualitätsstähle auf und zeichnen sich durch eine feinere Körnung und besonders niedrige Gehalte nichtmetallischer Einschlüsse aus^{140, 146}. Der Maximalgehalt von Phosphor und Schwefel liegt beispielsweise bei 0,025 % (Stückanalyse)¹⁴⁰.

Der Schichtaufbau von Stahl

Auf einigen Metallen bilden sich in oder an bestimmten Umgebungsmedien dünne Schutzschichten an der Oberfläche aus^{142, 152}. Diese bestehen aus den Reaktionsprodukten des Metalls und seiner Umgebung, sind zumeist oxidisch, dicht¹⁵² und verhindern eine weitere Reaktion zwischen den beiden Medien^{142, 152}. Der Vorgang wird Passivierung^{141, 142, 152} und die Schutzschicht im Folgenden Oxidschicht genannt.

Bei Eisen besteht diese bis 570 °C im Inneren hauptsächlich¹⁴⁷ aus Magnetit (Fe_3O_4 , *p*-Typ¹⁴³), und außen aus Hämatit (Fe_2O_3 ^{143, 147}, *n*-Typ¹⁴³). Oberhalb von 570 °C kommt die Ausbildung von Wüstit (FeO , *p*-Typ¹⁴³) als innerste^{147, 150} und mit einem Anteil von etwa 95 %¹⁴⁷ als dickste Schicht hinzu¹⁴³. Unterhalb von 570 °C zerfällt diese wieder zu Eisen und Magnetit¹⁵⁰. Der Oxidationsvorgang ist im allgemeinen diffusionsgesteuert^{143, 147, 153} und findet ebenso an Stahloberflächen statt^{143, 147}.

Die gemeinhin anerkannte Schichtfolge der verschiedenen Schichten bei Stahl ist in Abb. 2.15 an Edelstahl anhand der Elemente Eisen, Chrom, Nickel und Molybdän beispielhaft veranschaulicht. Das Stahlinnere bildet den Kern und die Masse des Stahls¹⁵⁴. Die Elemente liegen metallisch vor¹⁵⁴. Daran schließen sich eine dünne metallische Zwischenschicht¹⁵⁴, darauf die innere und zum Schluss die äußere Oxidschicht, letztere auch Hydroxidschicht genannt, an¹⁵⁵.

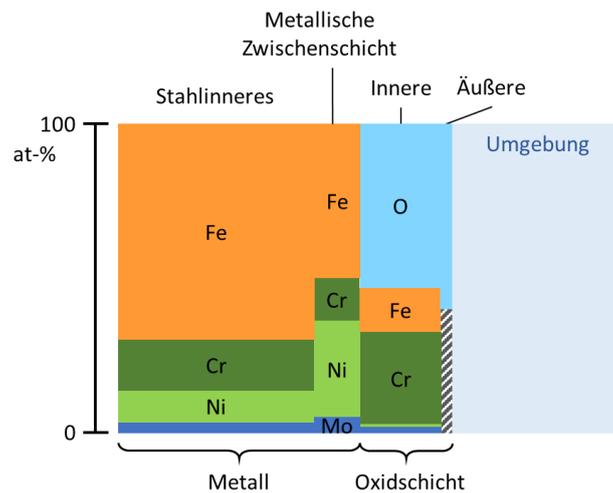


Abb. 2.15 Beispielhafter Aufbau des Schichtsystems von Edelstahl unter Berücksichtigung der Elemente Eisen, Chrom, Nickel, Molybdän und Sauerstoff. Metalle in Anlehnung an C.-O. A. Olsson und D. Landolt¹⁵⁶ und I. Olefjord und B.-O. Elfström¹⁵⁴, Sauerstoff in Anlehnung an H. Berns und W. Theisen¹⁴³, Olefjord *et al.*¹⁵⁷ und E. Macherauch und H.-W. Zoch¹⁵⁰.

Die chemische Zusammensetzung der drei letztgenannten Schichten variiert je nach Umgebung¹⁵⁴ und ist in der Abbildung daher exemplarisch zu verstehen. In der metallischen Phase weichen die Elementkonzentrationen vom Stahlinneren ab¹⁵⁴. Bereits geringe Zuschläge (< wenige %) von Nickel, Kupfer, Zinn oder Kobalt reichern sich hier an und stellen eine Diffusionsbarriere dar¹⁴⁷.

In der inneren Oxidschicht reichern sich Oxide von Chrom^{143, 158-160}, Silizium¹⁴³, Aluminium¹⁴³ und Molybdän¹⁵⁹ an. Chrom, Silizium und Aluminium wachsen mit steigendem Gehalt zu sauerstoffdiffusionshemmenden^{147, 150} Cr_2O_3 -, Fe_2SiO_4 - oder Al_2O_3 -Schichten heran¹⁴³, die eine oxidische Diffusionsbarriere bilden¹⁵⁵. Der Chromgehalt (der Kationen)¹⁵⁹ muss für eine stabile Oxidschicht dabei mindestens 50 %^{159, 161} betragen. Ab einem Gehalt von > 12-13 % Chrom bei Fe-Cr-Legierungen^{146, 152} und ab einem Gehalt von > 18 % Chrom und > 8 % Nickel bei Fe-Cr-Ni-Legierungen gilt ein Stahl als korrosionsbeständig¹⁵².

An äußerster Stelle befindet sich schließlich eine dünne Hydroxid-^{155, 156} oder auch Salzschrift¹⁵⁵. In dieser liegen hauptsächlich Chrom- und Eisenhydroxide in unterschiedlicher Gewichtung vor^{157, 162}. Wang *et al.* fanden neben diesen aber auch Molybdän¹⁶³.

Von außen betrachtet kann durch das Aufwachsen der Oxidschicht also ein völlig vom Stahlinneren verschiedenes Material erzeugt werden.

Die Verteilung und der Mechanismus von Molybdän in Stahl sind nicht eindeutig geklärt¹⁵⁵. Der überwiegende Teil der Literatur tendiert zur Präsenz von Mo^{4+} in der inneren Oxidschicht^{155, 160} und Mo^{6+} in der Hydroxidschicht^{155, 160}. Olefjord *et al.* fügten hier die Bedingung niedriger Potentiale im Passivbereich hinzu¹⁶⁰. Mo^{6+} kann sowohl anionisch (Molybdat) als auch kationisch (Oxid) vorliegen¹⁵⁵, während Mo^{4+} überwiegend als MoO_2 und Oxyhydroxid auftritt^{155, 157}. In einer neueren Publikation von Wang *et al.* wurden beide Oxidationszustände als nur in der Hydroxidschicht präsent beschrieben¹⁶³.

Weitere Legierungselemente von in dieser Arbeit verwendeten Stählen sind Titan, Stickstoff und Kupfer. Stickstoff hat Austenit-stabilisierende Eigenschaften und wirkt in Kombination mit Molybdän korrosionshemmend^{143, 164}. Titan bindet Kohlenstoff und wird zur Unterdrückung interkristalliner Korrosion zulegiert¹⁴³. Kupfer schützt gegen Korrosion¹⁵⁶, verleiht Stählen einen antibakteriellen Charakter und bildet als ϵ -Cu einen Niederschlag auf der Oxidschicht aus¹⁶⁵.

Der Schichtstruktur der Oxidschicht wird eine selektive ionische Permeabilität nachgesagt¹⁶⁶. In der äußeren Schicht liegen dem Modell nach ein Sauerstoffüberschuss bzw. Metallionenvakanzen vor, in der inneren Schicht umgekehrt¹⁶⁶. Die innere Schicht wird aufgrund fixierter positiver Ladung kationenselektiv und die äußere Schicht anionenselektiv genannt¹⁶⁶. Von außen nach innen weist die Oxidschicht damit das Verhalten eines ionischen Gleichrichters auf^{166, 167}. In Rückbezug zur Halbleiterttheorie können die beiden Schichten n - oder p -typisiert sein, die Zuordnung (innen/außen) ist bis heute jedoch nicht eindeutig geklärt und so sind in Publikationen sowohl pn -¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ (innen/außen) als auch np -Strukturen^{170, 171} gefunden oder zugrunde gelegt worden^{167, 171}.

Metalle in korrosiver Lösung

Je nach Potential liegt ein in Lösung vorliegendes Metall im aktiven, passivierten oder transpassiven Zustand vor⁴² (Abb. 2.16). Im aktiven Bereich, beginnend am Korrosions-¹⁵⁷ ($\varphi_0 = \varphi_{Korr}$) oder auch Ruhepotential $\varphi_0 = \varphi(j=0)$ ⁴², findet eine anodische Metallauflösung statt, bis bei steigendem Potential das Löslichkeitsprodukt der entsprechenden Hydroxide oder Oxide überschritten wird und sich eine deckende Schicht von wenigen Monolagen bis zu einigen 100 nm manifestiert⁴². Am sogenannten Flade-Potential φ_F fällt der Strom schlagartig auf einen geringen Reststrom im passiven Bereich ab⁴². Im transpassiven Bereich steigt der Strom zumeist aufgrund von Sauerstoffabscheidung wieder an⁴². Die Strom-Spannungskurve hängt stark vom gewählten Metall und der Elektrolytlösung ab⁴². So kann auch eine ungehinderte Metallauflösung vorkommen⁴². Korrosionspotentiale gelten in Richtung negativerer Potentiale als unedler, Richtung positiverer Potentiale hingegen als edler¹⁵⁷. Bei Überlagerung von anodischer Metallauflösung und kathodischer Sauerstoff-, Wasserstoff- oder Elektrolytreduktion kann es zur stromlosen Passivierung des Metalls kommen und das messbare Korrosionspotential drückt ein Mischpotential aus den Ruhepotentialen von Metall und Oxidans aus⁴². Dieses muss nicht mittig liegen⁴².

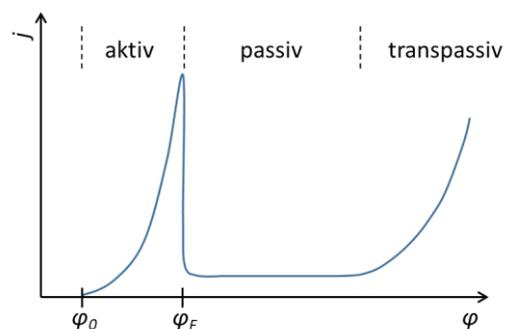


Abb. 2.16 Klassischer Strom-Spannungs-Verlauf einer Metalloberfläche bei anodischer Metallauflösung und Passivierung nach C. H. Hamann und W. Vielstich⁴².

Die Oxidschichtdicke

Die Dicke von Oxidschichten beträgt auf Stählen etwa 1-3 nm¹⁵⁶ und wird bei der Oxidation an Luft auch Zunder genannt¹⁴³. Zur Beschreibung der Schichtdicke existieren in Abhängigkeit von der Zeit verschiedene Modelle. So stellt H. Hilbrans ein parabolisches Zeitgesetz auf¹⁵³

$$d_{ssO}^2 = 2kt = k''t \quad (2.19)$$

mit Oxidschichtdicke d_{ssO} , Zunderkonstante k , Zeit t und praktischer Zunderkonstante k'' ¹⁵³. Diesem Wachstum stimmen E. Macherauch und H.-W. Zoch nur bei höheren Temperaturen zu und unterscheiden bei niedrigen Temperaturen zwischen (invers) logarithmischen und einem asymptotischen Modell¹⁵⁰. H. Berns und W. Theisen wiederum stellen mit¹⁴³

$$d_{ssO} = ct^{q_z} \quad (2.20)$$

und Zunderrate q_z ($1/3 < q_z < 1$)¹⁴³ ein leicht davon abweichendes Gesetz vor. Das Legieren mit anderen Elementen kann das Oxidschichtwachstum stark verlangsamen¹⁴⁷.

Die Oxidschicht steht im Austausch mit der Umgebung und muss daher als dynamisch betrachtet werden¹⁵⁶. Zusammensetzung und Schichtdicke werden u. a. vom Potential, dem pH-Wert, der Temperatur und den chemischen Spezies wie Chloride oder Sulfate beeinflusst¹⁵⁶.

In Lösungen wächst die Oxidschichtdicke von Stählen^{157, 160} oder Eisen¹⁷² jenseits des Fladepotentials ($\varphi > \varphi_f$) linear mit zunehmendem angelegten Potential an und variiert im Gesamten nur um wenige Nanometer^{157, 160, 172}. I. Olefjord und L. Wegrelius fanden heraus, dass sich das Oxidschichtwachstum nur auf die innere Oxidschicht bezieht und die Hydroxidschicht in ihrer Dicke von 0,4 nm unverändert bleibt¹⁶⁰. Der Eisenanteil in der Oxidschicht nimmt bei höheren Potentialen zu, die Anteile von Chrom und Molybdän ab¹⁶⁰. Die gesamte Oxidschichtdicke beträgt je nach angelegtem Potential und Material für Stahl und Eisen 0,5-6 nm^{157, 160, 163, 172}. Im aktiven Bereich ist hingegen keine oder nur eine äußerst dünne Oxidschicht zu erwarten¹⁵⁵.

Dickere Oxidschichten treten insbesondere unter dem Einfluss höherer Temperaturen auf. Für eine Nickellegierung fanden G. Pajonk *et al.* beispielsweise eine 7,1 nm dicke Oxidschicht bei 300 °C, die auf 15,3 nm bei 500 °C, 34,8 nm bei 700 °C und 81,7 nm bei 900 °C anwuchs¹⁷³. An Stahl konnte B. Kämmerer beim Abtragen (Sputtering) angelassener Proben ebenso eine zunehmende Ausdehnung der Oxidschicht bei zunehmend höheren Temperaturen im Intervall von 200-600 °C feststellen¹⁶². Für Eisen ist oberhalb von 700 °C ein Wachstum mehrerer 100 µm in wenigen Stunden möglich¹⁴⁷.

Die Oxidschichtdicke steht in Zusammenhang mit der durch Anlassen hervorgerufenen optischen Stahlverfärbung¹⁷⁴. Solche Anlauf- oder Anlassfarben hängen unter anderem von der Zusammensetzung des Materials, der Temperatur und dem umgebenden Medium ab¹⁷⁵. Die Dicke der farbigen Oxidschicht lässt sich nach Freiburg *et al.* auf etwa ein Zehntel der Komplementärfarbe der Verfärbung abschätzen¹⁷⁴. Eine Oxidschicht gelber Anlauffarbe beträgt mit Violett (Spektralfarbe) als komplementärer Farbe daher etwa 40 nm. Diesen Zusammenhang bestätigten Pajonk *et al.* an Cr₂O₃-Schichten, fanden für NiO jedoch um bis zu 4 nm dickere Schichten¹⁷³. In einer anderen Publikation fanden Pajonk *et al.* an 18-10 CrNi-Stahl für eine orangene Verfärbung eine dem Modell nach etwa 10 nm zu geringe Schichtdicke¹⁷⁶ und auch bei Somervuori *et al.* gibt es Abweichungen bei 1.4301-Stahl¹⁷⁷. Die Oxidschichtdicke kann nach Freiburg *et al.*¹⁷⁴ folglich nur grob abgeschätzt werden.

3 Experimentelle Details

Im Folgenden werden die experimentellen Vorgehensweisen, Techniken und Methoden erläutert. Sie basieren auf den in der Arbeitsgruppe *Nanostrukturen und optische Materialien* von F. Marlow etablierten Methoden und wurden für die Edelstahlnetze modifiziert. Wichtige Veränderungen werden gesondert betont.

3.1 Materialien und Lösungen

Chemikalien

Als Lösungsmittel wurden *iso*-Propanol (Fluka, > 99,9 % / Merck GmbH, LC-MS), Ethanol (Riedel de-Haen, ≥ 99,8 % / Merck GmbH, gradient grade for LC), α -Terpineol (Sigma-Aldrich, > 96 % (FCC, FG)) und 3-Methoxypropionitril (3-MPN, Sigma-Aldrich, ≥ 98 % (GC) oder Alfar Aesar, 99 %) ohne Aufreinigung verwendet. Eine Zugabe von Essig- (J. T. Baker, 99-100 %) und Salzsäure (J. T. Baker, 37-38 % / Normadose™ Prolabo) erfolgte nur in katalytischen Mengen. Von Sigma-Aldrich stammen außerdem Anatas (99,7 % tmb, < 25 nm Partikelgröße, 45-55 m²/g, 3,9 g/mL¹⁷⁸), Ethylcellulose (*extent of labeling* 48 % ethoxyl), Benzimidazol (98 %), Guanidiniumthiocyanat (GuSCN, ≥ 99 %), 1-Methyl-3-propylimidazoliumiodid (MPII, ≥ 98 % (HPLC)) und Lil (99 %). Der Farbstoff N719 (Di-tetrabutylammonium-cis bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II), ≥ 90 % HPLC, 95 % NMR) wurde von Solaronix erworben. Titan(IV)-isopropylat (98+%) stammt von Acros Organics, Iod von Fisher Scientific und NaI (99 %) von abcr GmbH.

Elektrodensubstrate

Je nach Experiment wurden Edelstahlnetze (MM, engl. *metal mesh*), Edelstahlbleche (MS, engl. *metal sheet*; 316Ti, $d = 1,1$ mm, NEMET GmbH), Edelstahldrähte (316Ti, $d = 150$ μ m, Edelstahlzieherei Hillesheim GmbH) oder FTO-Gläser ($d = 0,23$ cm; Widerstand 7 Ω /sq, TEC 7, Sigma-Aldrich) verwendet. Die Konfiguration und chemische Zusammensetzung der Stahlgewebe sind in Tab. 3.1 nach Herstellerangaben aufgelistet. Die Wahl von Maschenweite und Drahtstärke erfolgte nach Verfügbarkeit. Der Stahltyp wurde nach Verfügbarkeit und bekannter Eignung zum Einsatz in Meerwasser ausgewählt.

Tab. 3.1 Klassifizierung und chemische Zusammensetzung der Metallgewebe von HAVER & BOECKER¹⁴⁵. Für die chemische Zusammensetzung von Carpenter20 verwies HAVER & BOECKER auf HPAloys¹⁷⁹.

	AISI			
	304 (V2A)	316Ti	904L	Carpenter 20Cb-3
Werkstoffnummer	1.4301	1.4571	1.4539	2.4660
Maschenweite / μm	200	315	265	200
Drahtstärke / μm	125	200	160	125
Temperaturbeständigkeit / $^{\circ}\text{C}$	450	500	500	o. A.

Element	Elementgehalt / m-%			
C	$\leq 0,07$	$\leq 0,08$	$\leq 0,02$	$\leq 0,07$
Si	$\leq 1,0$	$\leq 1,0$	$\leq 0,7$	$\leq 1,0$
Mn	$\leq 2,0$	$\leq 2,0$	$\leq 2,0$	$\leq 2,0$
N	$\leq 0,11$	-	$\leq 0,15$	o. A.
Cr	17,5-19,5	16,5-18,5	19,0-21,0	19,0-21,0
Cu	-	-	1,2-2,0	3,5
Mo	-	2,0-2,5	4,0-5,0	2,0-3,0
Ni	8,0-10,5	10,0-13,0	24,0-26,0	32,0-38,0
Andere	-	Ti = 5 x C bis 0,7	-	P: 0,045 S: 0,035

Lösungen und Pasten

Lösung für die Kompaktschicht (kpTiO_2): Zu *iso*-Propanol wurden unter Rühren und Ar-Schutzgasatmosphäre Titan(IV)-isopropylat (MM-DSSCs: 11,7 mM; MS-/FTO-DSSCs: 0,222 M) und 2-molariger Salzsäure (MM-DSSCs: 4,7 mM_{HCl}; MS-/FTO-DSSCs: 4,4 mM_{HCl}) gegeben.

Suspension und Paste für die mesoporöse TiO_2 -Schicht (mpTiO_2): Aus 35,15 g α -Terpineol-Ethylcellulose, 9 g Anatas, 1,5 mL Essigsäure und 14,3 mL *iso*-Propanol wurde mit einem Mischsystem (30 Minuten, 2000 rpm; TOPITEC® WEPA) eine Suspension bereitet. Die Herstellung der mpTiO_2 -Paste für FTO-DSSCs erfolgte analog aus 6 g α -Terpineol-Ethylcellulose, 6 g Anatas und 0,5 mL Essigsäure. Die α -Terpineol-Ethylcellulose-Mischung wurde aus 47 g bei 70 $^{\circ}\text{C}$ geschmolzenem α -Terpineol unter schrittweisem Hinzufügen von 3 g Ethylcellulose, kontinuierlichen Homogenisieren durch Rühren und anschließendem Auskühlen präpariert.

Farbstofflösung: In Ethanol wurden 0,5 M N719 unter Rühren im geschlossenen Gefäß gelöst.

Aus Gründen von Arbeits-, Kosten- und Zeitaufwänden wurden die mpTiO_2 -Suspension, die mpTiO_2 -Paste, die kpTiO_2 -Lösung und die Farbstofflösung nicht für jedes Experiment neu präpariert, sondern mehrfach verwendet. Die mpTiO_2 -Suspension unterlag einem Sedimentationsprozess und bildete bei Standzeit einen Bodensatz aus. Dieser konnte durch ein Homogenisieren vor Gebrauch der Suspension gelöst werden (vgl. Tab. 10.1, Anhang 10.1). Ein geringer Masseverlust im Verlauf des Gebrauchs (Abb. 10.1, Anhang 10.1) ist vermutlich auf die Verdunstung von *iso*-Propanol zurückzuführen.

Die Elektrolytlösungen orientieren sich an der Rezeptur „Electrolyte 1“ von Barnes *et al.*¹⁸⁰: In 3-MPN wurden 0,05 M Iod, 0,3 M Benzimidazol, 0,05 M GuSCN und 0,8 M MPII gelöst. Verschiedene

Elektrolytlösungen B13-1_xxXX sind mit xx = 1 ... 100 % als dem prozentualen Anteil des Fremdkations XX = Li, Na gegenüber MPI⁺ codiert. Die Standardrezeptur B13-1_20Li dieser Arbeit enthält anstelle von 0,8 M MP_{II} folglich 0,8 M XI, davon 80 % MP_{II} und 20 % LiI. Bei einer Angabe von 100XX enthält die Elektrolytlösung zu 100 % das genannte Kation. Die Lösungen wurden für jedes Experiment frisch zubereitet, für mindestens 48 h gerührt, dunkel gelagert und vor jedem Gebrauch kurz aufgerührt. Für den Photostrom spielte der Zeitpunkt der Zugabe des MP_{II} eine entscheidende Rolle. Elektrolytlösungen mit MP_{II} als letztem Ingredienz werden als „aktiv“ und solche mit MP_{II} als erstem Ingredienz, gefolgt von 3-MPN, als „passiv“ bezeichnet. Mit wenigen Ausnahmen, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, wurde ausschließlich die aktive Variante verwendet. In demselben Kapitel wird auf die Variante B13-1_xxXX_L (L = „*light*“) Bezug genommen. Diese wurde ohne die Zusätze GuSCN und Benzimidazol präpariert.

3.2 Präparation von Elektroden, Proben und DSSCs

MM-Arbeits Elektroden

Stahlgewebe des Außenmaßes 0,5 cm x 0,9 cm und mit Kontaktierungsdraht (Abb. 3.1a) wurden wie folgt vor der Beschichtung gereinigt: Die Substrate wurde für 30 Minuten in verdünnte Labosol-Lösung gegeben, anschließend mit vollentsalztem Wasser ab gespült, für 30 Minuten in eine EtOH-NaOH-Lösung gegeben, danach mit vollentsalztem Wasser ab gespült und darauf im Stickstoffstrom getrocknet. Die Stahlgewebe wurden anschließend in einer speziell entwickelten Halterung (Abb. 3.1b) fixiert und in einer Klimakammer (WK-340/40, Firma Weiss Umwelttechnik GmbH) bei 22 °C und 25-30 % rH mit einem Tauchziehgerät (10 mm/s ab, 15 s halten, 10 mm/s auf; T 02/303 T_O_P Oberflächen GmbH) mit kpTiO_2 -Lösung beschichtet. Die Trocknung der kpTiO_2 -Schicht erfolgte bei 120 °C (1,5 K/min, 1 h) unter Umgebungsluft im Ofen (Nabertherm, L5/ 11/S27, Abkühlungskurve s. S. Josten (2023)¹⁸¹). Die mpTiO_2 -Schicht wurde im Anschluss durch Tauchziehen in der Klimakammer und zu denselben Bedingungen aufgetragen und im Ofen unter Umgebungsluft kalziniert (120 °C, 3 K/min, 20 min; 450 °C, 5 K/min, 15 min).

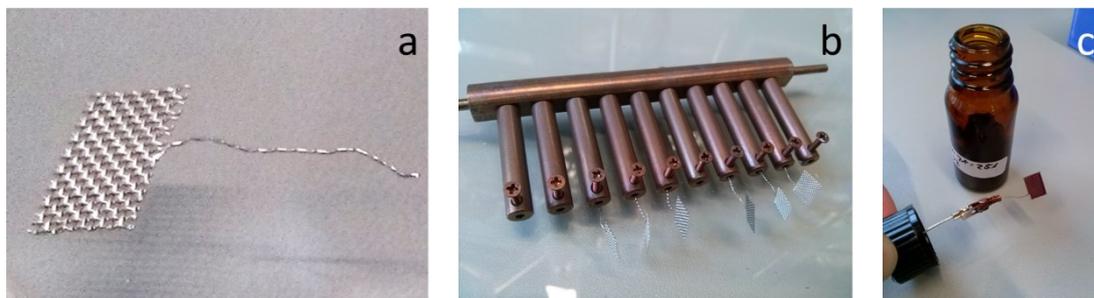


Abb. 3.1 Zugeschnittene Metallnetzelektrode mit Kontaktierungsdraht (a), Stahlhalterung für das Tauchziehverfahren (b) und Vorrichtung zur Farbstoffadsorption (c).

Vor der unmittelbaren Adsorption von Farbstoff erfolgte das Entfernen oberflächlich adsorbierten Wassers im Ofen unter Umgebungsluft (90 °C, 2,3 K/min, 30 min). Zur Farbstoffadsorption wurden die noch warmen Elektroden mit einer Krokodilklemme fixiert, für 30 Minuten in eine N719-Farbstofflösung getaucht (Abb. 3.1c) und abschließend im Stickstoffstrom getrocknet.

Anlassmodifizierte Elektroden wurden nach dem Waschen im Ofen (120 °C, 3 K/min, 20 min; 450 °C, 5 K/min, x min mit x = 15, 60, 120) vorbehandelt, bis zur vollständigen Auskühlung im Ofen belassen und anschließend wie oben beschrieben mit TiO_2 und Farbstoff beschichtet.

FTO- und MS-Arbeits Elektroden

FTO-Gläser und Metallbleche wurden analog zu den Metallnetzen gereinigt. Die Aufbringung der kpTiO_2 -Lösung erfolgte regulär per Rotationsbeschichtung (1000 rpm/s, 10 s 500 rpm, 60 s 3000 rpm, 250 μL ; SPS Semiconductor Production Systems, SPIN150), für einige Experimente aber auch mit dem Tauchziehverfahren (s. o.). Nach der analogen Trocknung im Ofen an Umgebungsluft (120 °C, 1,5 K/min, 1 h) folgte die Auftragung der mpTiO_2 -Schicht mit dem Siebdruckverfahren (Gewebeinheit 80 T; 0,5 cm x 0,9 cm) und anschließender Kalziniierung im Ofen unter Umgebungsluft (120 °C, 3 K/min, 20 min; 450 °C, 5 K/min, 15 min). Die Farbstoffbeschichtung erfolgte, abgesehen von der Fixierung, analog zu jener der MM-Elektroden.

Gegenelektroden

Stahlgewebe (Außenmaß 0,5 cm x 0,9 cm) und FTO-Gläser wurden wie oben beschrieben gereinigt und im Sputterer (LOT Q150T S mit Turbomolekularpumpe, 20 mA) mit 1 nm Platin beschichtet, Stahlnetze beidseitig.

Anlassmodifizierte Proben

Gereinigte (s. o.) Stahlnetze und -bleche wurden im Ofen verschiedenen Anlassprozeduren unterworfen: (i) eine Stunde bei 120 °C (1,5 K/min), (ii) Programm (i) erweitert um 15 Minuten bei 450 °C (120 °C, 3 K/min, 20 min; 450 °C, 5 K/min, 15 min) am Folgetag, (iii) 15 Minuten bei 450 °C (120 °C, 3 K/min, 20 min; 450 °C, 5 K/min, 15 min) und (iv) x Minuten bei 450 °C (120 °C, 3 K/min, 20 min; 450 °C, 5 K/min, x min mit x = 15, 60, 120). Die Proben blieben anschließend jeweils bis zur vollständigen Auskühlung im Ofen.

Montage von MM-DSSCs

MM-DSSCs wurden zu einem Stapel aufgeschichtet (Abb. 3.2) und in einer Heißpresse (Lotus Press LTS 12S 3229) bei 110 °C (3 Minuten) verschmolzen. Neben den Elektroden wurden Polypropylenfolie (PP-Folie, $d = 30 \mu\text{m}$) und Parafilm® „M“ von Bemis® zur Abdichtung und ein Abstandshalter (Franz Eckert GmbH, Polypropylen, 150 μm Maschenweite, Durchbruchfläche 34 %) zwischen den Elektroden verwendet. Die Schichtreihenfolge betrug: PP-Folie|Parafilm|WE|Al-Stab, Abstandshalter, Luer-Lock-Kanüle|CE|Parafilm|PP-Folie. Bei der Formgebung dienten zwei hausgefertigte Formplatten (Abb. 3.3a). Der Aluminiumstab diente als Platzhalter für die Elektrolytinjektion und wurde nach der Verklebung im noch warmen Zustand herausgedreht. Eine fertig verklebte MM-DSSC ist in Abb. 3.3b gezeigt.

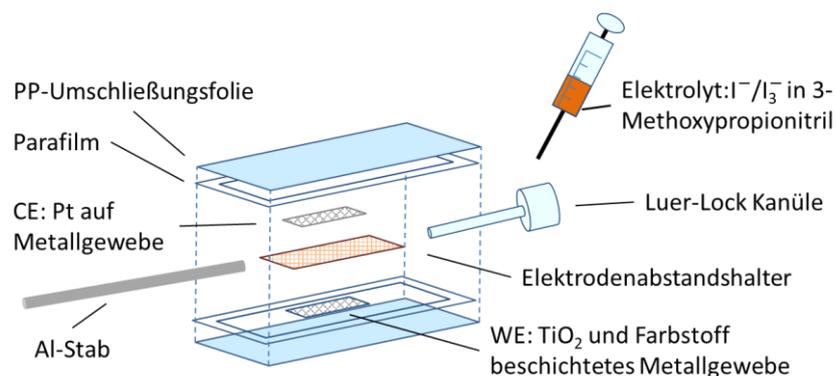


Abb. 3.2 Schematische Aufbau einer MM-DSSC.

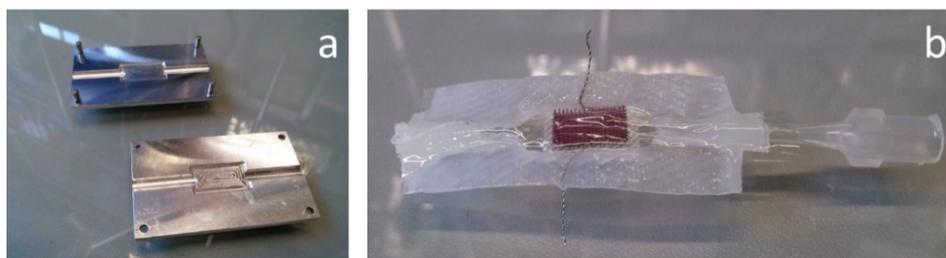


Abb. 3.3 Formplatten für die Verklebung von MM-DSSCs in der Heißpresse (**a**) und eine MM-DSSC nach der Verklebung (**b**). Der Al-Stab ist bereits entfernt worden.

MM-DSSCs wurden im Anschluss aus technischen Gründen¹⁸¹ auf Glsträgern montiert. Hierfür wurden auf einen Tropfen Zweikomponentenkleber (UHU Plus sofortfest) die Kontaktierungsdrähte gelegt und mit einem Tropfen Heißkleber versiegelt (Abb. 3.4).

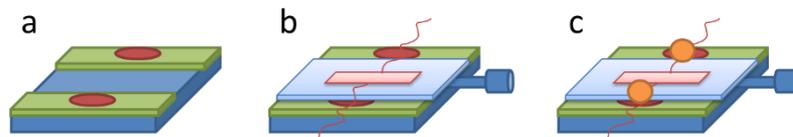


Abb. 3.4 Aufbringung der MM-DSSC auf ein Glassubstrat. Glsträger mit Zweikomponentenkleber (rote Spots) **(a)**, aufgelegter MM-DSSC **(b)** und Versiegelung mit Heißkleber (orangene Kugeln) **(c)**.

Nach dem Aushärten des Zweikomponentenklebers (15 Minuten) erfolgte die Elektrolytinjektion direkt über die Kanüle durch Anschluss der Spritze. Die Kanüle wurde anschließend mit einer Kappe verschlossen und das im Parafilm offen hinterlassene Ende des Al-Stabs mit einem Lötkolben (150 °C, WeTekom) verschmolzen.

Montage von FTO- und MS-DSSCs

FTO- und MS-DSSCs wurden gemäß Abb. 3.5 geschichtet und in der Heißpresse bei 110 °C für drei Minuten verklebt. Die verwendete Surlynfolie entsprach Meltonix 1170-60 (DuPont Surlyn®) von Solaronix in der Stärke 60 µm. Nach Abkühlung erfolgte die Elektrolytinjektion über die Löcher in einer der FTO-Elektroden durch eine Spritze mit Edelstahlkanüle und die Löcher wurden mit Surlyn und einem Stück Deckglas mit einem Lötkolben versiegelt.

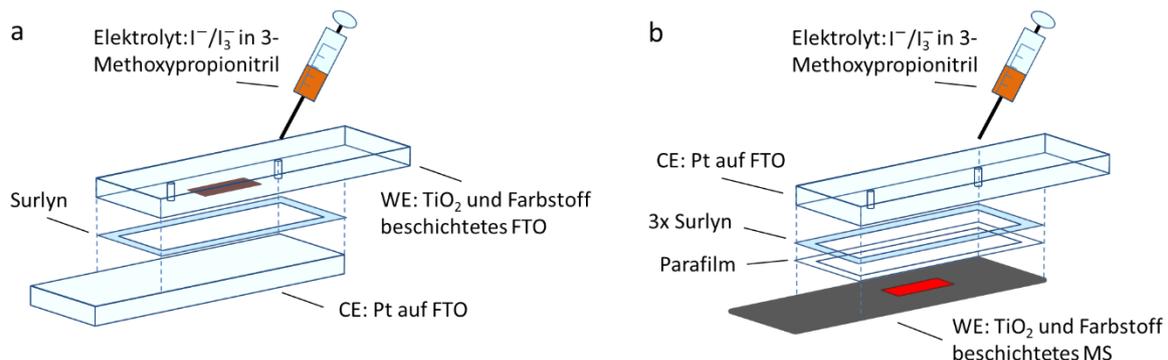


Abb. 3.5 Konstruktion von FTO- **(a)** und MS-DSSCs **(b)**.

Montage von Hybrid-DSSCs

Hybrid-DSSCs wurden entsprechend Abb. 3.6 konstruiert und stellen die Kombination von FTO-Glas und Stahlnetzen dar. Die Verklebung erfolgte analog den anderen DSSCs für drei Minuten bei 110 °C in der Heißpresse unter Verwendung von nur einer Formplatte. Der Aluminiumstab wurde im noch heißen Zustand nach der Verklebung gezogen. Die Elektrolytinjektion erfolgte nach dem Abkühlen über die Kanüle. Die Hybrid-DSSC wurde anschließend mit Kappe und Verschmelzen des Parafilms am hinterlassenen Loch des Al-Stabes mit einem Lötkolben verschlossen.

Die Spezifizierung der WE als Stahlnetz und der CE als FTO-Glas in Abb. 3.6 ist exemplarisch und wurde auch in entsprechender Vertauschung realisiert.

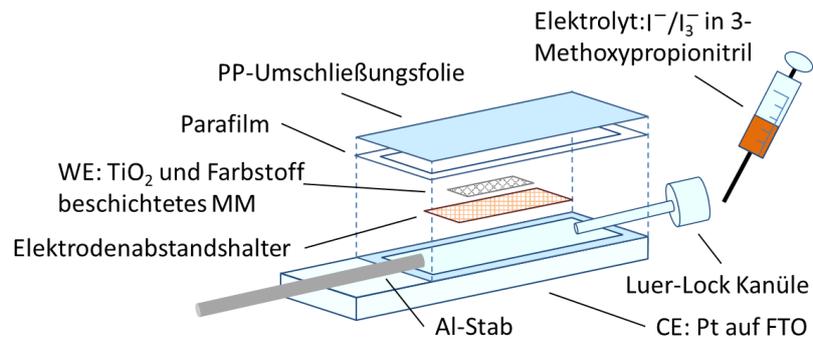


Abb. 3.6 Konstruktion einer Hybrid-DSSC.

Die Konstruktion von elektrochemischen Zellen (ECCs, engl. *electrochemical cell*) erfolgte unter Verwendung einer blanken, d. h. nicht TiO_2 -beschichteten, Arbeitselektrode analog den erläuterten Montagen.

Fertig konstruierte und mit Elektrolyt befüllte DSSCs sind in Abb. 3.7 zu sehen.

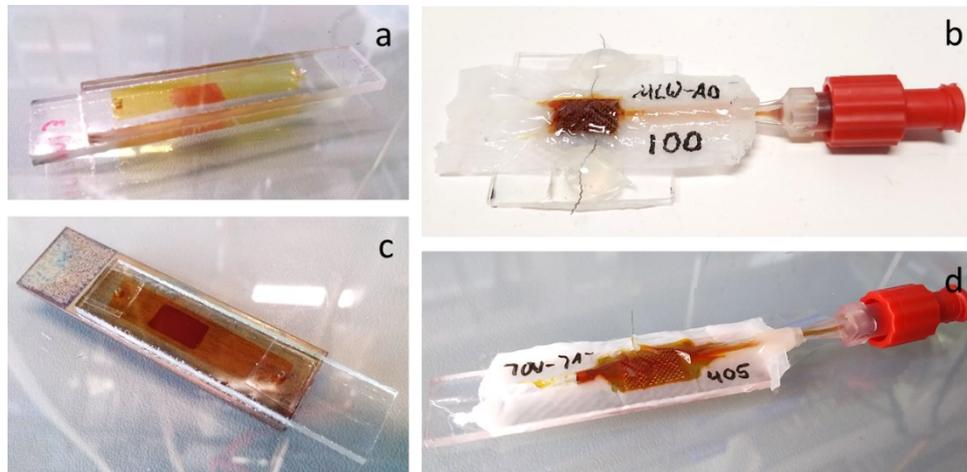


Abb. 3.7 Mit Elektrolyt befüllte und versiegelte DSSCs. FTO-DSSC (a), MM-DSSC (b), MS-DSSC (c) und Hybrid-DSSC (d).

3.3 Untersuchungsmethoden und Auswertung

JU-Kennlinien

Die Messungen erfolgten an einem hausentwickelten Messstand (Abb. 3.8b) mit einer Energiesparlampe (Osram Dulux, 20W/286, 220-240 V, 200 mA, 50/60 Hz, Hg) als Lichtquelle. Ein Wärmefilter (KG-5, 3 mm, Edmund Optics; Transmissionsspektrum s. Denis Rainko (2014)¹⁸²) wurde direkt unterhalb dieser fest in die Apparatur integriert und um einen lose auf der zu messenden DSSC aufgelegten UV-Filter (ITOS, SCHOTT, GG420, Transmissionsspektrum s. S. Josten (2023)¹⁸¹) ergänzt. Die Solarzellen befanden sich während der Messungen, mit einem Stück weißen Papier als Reflektor unterlegt, fest verschraubt in einer Halterung (Abb. 3.8a). Die Beleuchtungsintensität der Apparatur, gemessen am Kurzschlussstrom, wurde von Sameh O. Abdellatif über Vergleichsmessungen auf 17,8 % des AM 1.5-Spektrums der Sonne bestimmt¹⁰.

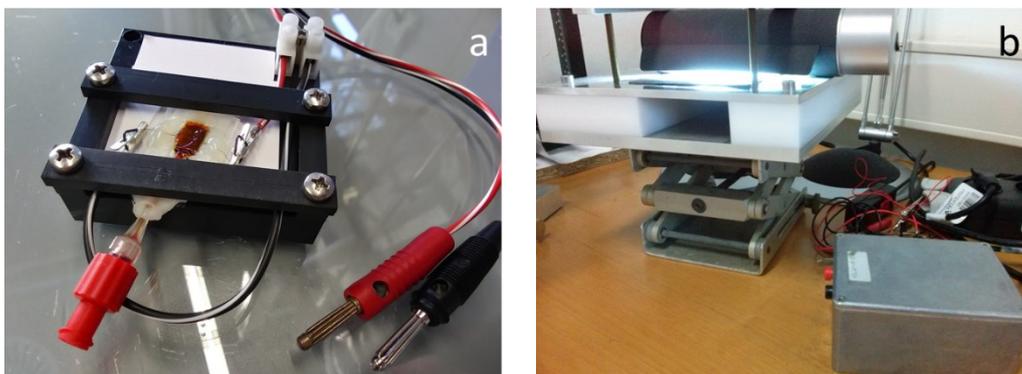


Abb. 3.8 MM-DSSC in einer MM-DSSC-Halterung **(a)** und Solarzellenmessstand mit Lichtquelle von oben, sichtbarem Einschubfach für die DSSC-Halterungen und USB-Box unten rechts **(b)**.

Die Messung erfolgte über zwei hausgegeschriebene LabVIEW-Messprogramme (Kennlinienmessung_20180716 V2.07 beta 3 extended.vi von H. Köster¹⁸³, einige wenige ältere Messungen mit Kennlinienmessung_25.01.2014-9.0.vi¹⁸⁴) und einer Messbox mit Datenerfassungskarte (NI USB 6009). Die Verschaltung ist in Abb. 3.9 gezeigt und beinhaltet einen analogen Ausgang A00+, Erdpotential GND-, die analogen Eingänge AI1 und AI0, Generatorspannung U_{appl} , gemessene Spannung U_A über dem Arbeitswiderstand $R_A = 1 \text{ k}\Omega$ und Spannung U_{DSSC} und Widerstand R_{DSSC} über der Solarzelle. Die Ströme und Spannungen der Solarzelle wurden somit zu

$$U_{DSSC} = U_{appl} - U_A \left(1 - \frac{50 \Omega}{R_A} \right) \quad (3.1)$$

$$J_{DSSC} = \frac{U_A}{R_A} \quad (3.2)$$

berechnet.

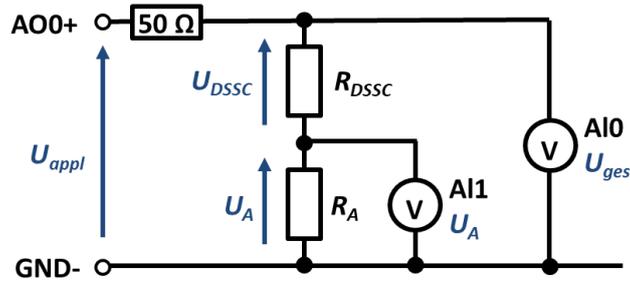


Abb. 3.9 Ersatzschaltbild für die *JU*-Kennlinienmessung nach B. Merkel¹⁸⁴.

Die erfassten Datenpunkte der LabVIEW-Version Kennlinienmessung_20180716 V2.07 beta 3 extended.vi sind Abbild des arithmetischen Mittels über die letzten 70 von 80 gemessenen Werten. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 0,072 V/s, die Schrittweite 0,01 V, die Frequenz 666,67 Hz und die angelegte Maximalspannung $U_{max} = 1,4$ V. In Version Kennlinienmessung_25.01.2014-9.0.vi erfolgte die arithmetische Mittelung zur Datenpunktabbildung aus den letzten 40 von 50 gemessenen Werten, die Schrittweite betrug 0,01 V, die Erfassungsrate 1000/s und die angelegte Maximalspannung $U_{max} = 1,5$ V. Die Vorschubgeschwindigkeit belief sich im Mittel auf etwa 0,08 V/s, war über die Messung aber zeitlich nicht symmetrisch verteilt.

Der verwendete Messaufbau ermöglichte nur das Anlegen einer positiven Spannung, weshalb die Kontakte für eine umgekehrte Polarisierung vertauscht werden mussten. Es wird unterschieden zwischen Arbeits- (FD, engl. *forward direction*) und Gegenrichtung (RD, engl. *reverse direction*), sowie Vorwärts- (FS, engl. *forward scan*) und Rückwärtsscan (BS, engl. *backward scan*) im Dunkeln (d) und unter Beleuchtung (i, engl. *illuminated*). Vorwärts- und Rückwärtsscan bezeichnen die Teilmessungen in FD und RD unter steigender (FS, $U_{appl} = 0$ V ... U_{max}) und fallender (BS, $U_{appl} = U_{max}$... 0 V) angelegter Spannung. Der gesamte Messablauf sah wie folgt aus: 3x FD_d, 3x RD_d, 3 Minuten Beleuchtung, 3x FD_i, 3x RD_i.

Die erste Messung wurde unmittelbar nach dem Befüllen der DSSC mit Elektrolytlösung durchgeführt. Eine zweite Messung folgte wenige Stunden später, die dritte am Folgetag mit einer Differenz von etwa 20-24 h zur Initialmessung, die vierte nach wenigen Tagen und die fünfte nach weiteren drei Tagen.

Zum Einlesen und Auswerten der *JU*-Kennlinien wurde ein von A. Hullermann¹⁸⁵ adaptiertes und eigenständig umfassend umgeschriebenes und erweitertes Excel-Makro verwendet. Die ausführliche Codierung ist im Anhang von Laborbericht SJ-9 V2¹⁸⁶ hinterlegt. In dieser Arbeit werden die *JU*-Parameterberechnungen nur im Kurzen anhand von Tab. 3.2 erläutert. Die Abkürzungen der Indices stehen für Kurzschluss (SC, engl. *short circuit*), offener Stromkreis (OC, engl. *open circuit*), Serien- (S), scheinbarer Shunt- (sh0) und Schwell- (th, engl. *threshold*). Die Variablen b und m beschreiben den y-Achsenabschnitt (b) und die Steigung (m) bei linearer Regression (lin. Regr.) oder Zweipunktbestimmung.

Weitere, den *JU*-Parametern beigefügte Indices liegen in der Messtechnik und dem Auftreten der Hysterese in der Kennlinie begründet. Für die Arbeit werden im Folgenden die Indices und Symbole gemäß Tab. 3.3 verwendet. Eine Veranschaulichung der in dieser Arbeit gebrauchten Kennlinienparameter zeigt Abb. 3.10.

Entgegen der üblichen Handhabung werden die Photoströme in dieser Arbeit mit Ausnahme von Abb. 4.1 (Kapitel 4.1) in absoluter Größe angegeben und nicht auf die Solarzellenfläche normiert. Dem liegt zugrunde, dass bei MM-DSSCs verschiedene Bezugsflächen gewählt werden können. Weiterhin kann die Parallelfäche bei FTO- und MS-DSSCs photoaktiv sein (Abb. 4.15a, Kapitel 4.2 und Abb. 10.10, Anhang 10.3) und auch hier sind keine genauen Werte hinreichend bekannt.

Tab. 3.2 Zusammenfassung der Bestimmung von JU -Kennlinienparametern aus den JU -Kennlinienmessungen.

JU-Parameter	Symbol	Berechnung
Photostrom	J_{SC}	Zweipunktbestimmung mit $x_1 < 0 < x_2$ und $J_{SC} = J_x - \frac{\Delta J}{\Delta U} U_x$
Photospannung	U_{OC}	Zweipunktbestimmung mit $y_1 < 0 < y_2$ und $U_{OC} = \frac{b}{m}$
Serienwiderstand	R_S	Lin. Regr. über die 20 letzten Datenpunkte vor und nach Erreichen von $U_{appl} = U_{max}$ mit $R_S = \frac{1}{m}$.
Shuntleitwert	G_{sh0}	$G_{sh0} = m$ aus lin. Regr. im Bereich $U_{DSSC} = -0,15 \text{ V} \dots x \text{ V}$. Im Dunkeln ist $x = 0$, unter Beleuchtung ist $x_{max} = 0,15$. Bei MM- und MS-DSSCs werden aufgrund der Hysterese die ersten 5 Datenpunkte ausgelassen.
Schwellspannung	U_{th}	Lin. Regr. über die 20 letzten Datenpunkte vor und nach Erreichen von $U_{appl} = U_{max}$ mit $U_{th} = \frac{b}{m}$.
Füllfaktor	FF	Bestimmung über $FF1 = \frac{MPP1}{J_{SC2}U_{OC1}}$ und $FF2 = \frac{MPP2}{J_{SC1}U_{OC2}}$.

Tab. 3.3 Weitere Indices und Symbole für JU -Kennlinienparameter.

Indices	Symbol	Bedeutung
+	β	Arbeitsrichtung ($U_{DSSC} \geq 0 \text{ V}$)
-	Ξ	Gegenrichtung ($U_{DSSC} \leq 0 \text{ V}$)
1	γ	Vorwärtsscan ($U_{appl} = 0 \text{ V} \dots U_{max}$)
2	X	Rückwärtsscan ($U_{appl} = U_{max} \dots 0 \text{ V}$)
d		Dunkel
i		Beleuchtet

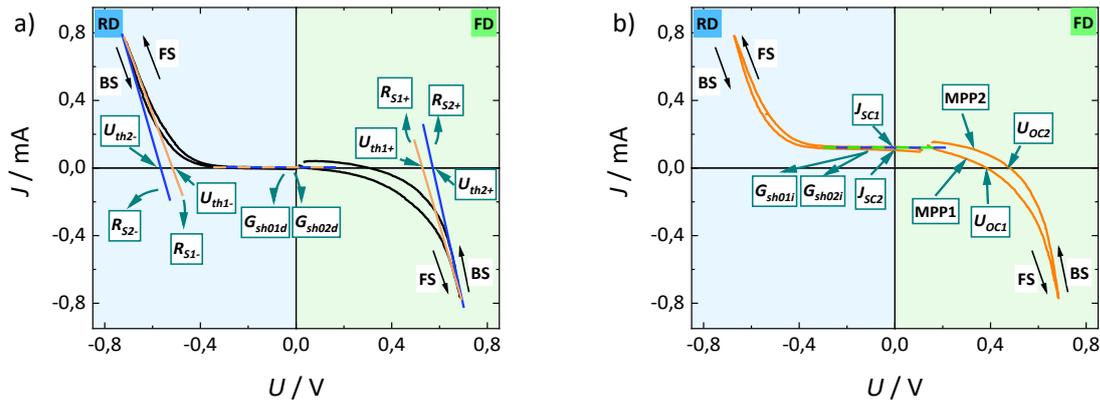


Abb. 3.10 Veranschaulichung der verwendeten JU -Kennlinienparameter.

Aus den jeweils drei aufeinanderfolgenden Messungen einer DSSC ergaben sich entsprechend drei Werte je Parameter. Diesen wurde der Median entnommen. Anschließend erfolgte mit den zwei weiteren, kompositionell identischen DSSCs eine erneute Medianbestimmung. Der auf diese Weise erhaltene Median gilt als Repräsentant, während die Mediane der anderen beiden DSSCs als Fehlerbalken in die Grafiken eingingen. Bei MM-DSSCs und -ECCs entfällt der Median zumeist auf die zweite, zuweilen aber auch auf die dritte der aufeinanderfolgenden Messungen.

JU -Kennlinienmessungen mit mehrfacher Wiederholung in FD oder RD zeigen, dass bei den JU -Parametern eine Entwicklung vorliegt (Abb. 3.11). Wie im Beispiel zu sehen, tendieren die Parameter (X_1, X_2), beispielsweise R_{S1+} und R_{S2+} , auf einen asymptotischen Wert zu. Dieser ist nicht für jeden Parameter und jede ECC- oder DSSC-Konstruktion derselbe. Die Aussagen aller Parameter des Index '2' ist in der Regel aber ebenso den Parametern des Index '1' zu entnehmen. Aufgrund der höheren Präzision der Parameter $X_{x2(+/-)}$ fokussiert sich diese Arbeit auf jene Parametern. Die einzige Ausnahme bildet der Photostrom, der in Kapitel 4.2 erläutert wird. Alle nicht relevanten Grafiken der Parameter mit dem Index '1' und J_{SC2} stehen im elektronischen Laborjournal zur Verfügung¹⁸¹.

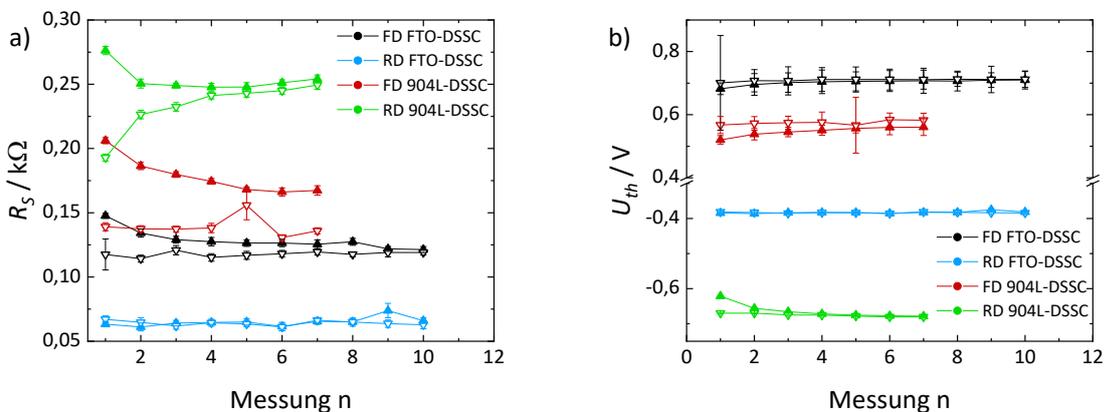


Abb. 3.11 JU -Kennlinienparametern an FTO- und 904L-DSSCs bei aufeinanderfolgenden Messungen. Die Fehlerbalken entsprechen dem Fehler der linearen Regression.

Beim Messen der JU -Kennlinien wurden selten konkrete Spannungen (wie $U = 0; 0,05; 0,1 \dots 0,65$ V) erfasst, anhand derer man die Ströme verschiedener DSSCs hätte adäquat vergleichen können. Für die Hystereseanalyse wurden daher über die Äste FS und BS je ein Polynom neunten Grades nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus eingepasst. Eine Regressionsanalyse nach Gleichung 2.13 erwies

sich aufgrund nicht unerheblicher Abweichungen beim Einpassen der Exponentialfunktion im Hysteresebereich als unzureichend (s. Abb. 10.2, Anhang 10.1). Die Polynomregression ging zum Teil mit hohen Fehlerwerten der Koeffizienten hoher Grade einher, konnte durch manuelle Überprüfung der Methode aber auf eine Sicherheit von $98,7\% \pm 0,3\%$ bestimmt werden und fand daher Anwendung. Auf Basis der Regressionspolynome und aus der Mittelung von Lade- und Entladekurve erfolgte die Berechnung der Parameter Hysteresengröße $\Delta_H J$ und gemitteltem Strom J_M in Abhängigkeit von der Zellspannung:

$$\Delta_H J(U) = |J_{BS}(U) - J_{FS}(U)| \quad (3.3)$$

$$J_M(U) = \frac{J_{BS}(U) + J_{FS}(U)}{2} \quad (3.4)$$

Die Hysteresenfläche A_H wurde nach

$$A_{H, FD} = \int_{U_1}^{U_2} (J_{BS} - J_{FS}) dU \quad (3.5)$$

mit U_1 als der DSSC-Spannung bei $U_{appl} = 0$ V und U_2 der DSSC-Spannung bei $U_{appl} = U_{max}$ bestimmt. Für Scans in Gegenrichtung erfolgte die Flächenberechnung des entsprechenden Pendants.

Da bei MM-DSSCs scheinbar ein geringer Stromfluss ohne Beleuchtung gemessen wird, wurde dieser aus der dem eingepassten Polynom der Dunkelkurve bei $U_{DSSC} = -0,05$ V berechnet und wird als J_{SC-d} bezeichnet. Eine Entnahme am Kurzschlusspunkt ($U_{DSSC} = 0$ V) ist aufgrund der Hysterese nicht möglich.

Für Grafiken von JU -Kennlinien wurden die dritten Messungen der jeweiligen Dreifachmessungen in jeder Messrichtung mit oder ohne Beleuchtung gewählt. Ausnahme bilden Abbildungen zur Veranschaulichung messtechnischer Effekte. Hier sind mehrere Messungen je Richtung abgebildet.

Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahmen (SEM, engl. *scanning electron microscopy*) erfolgten in der Regel am Hitachi TM3030Plus Tabletop Microscope (SE-, BSE-Detektor, 5 kV, 15 kV, Auflösung 5x-30000x, digitaler Zoom bis 120000x). Die Proben wurden hierfür auf einen Leit-Kohlenstoffaufkleber („Leit-Tab“) von Plano geklebt und nicht weiter behandelt. Eine Ausnahme bilden die in Spurr-Harz eingegossenen Proben. Diese wurden nach dem Aushärten des Harzes geschliffen und poliert (Minitech 233, Presi). SEM-Aufnahmen von mit der Ionenfräse (Ion Milling System, Hitachi E-3500) geschnittenen Proben erfolgten am Hitachi S-5500. Energiedispersive röntgenspektroskopische Untersuchungen (EDX, engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) wurden am Hitachi TM3030Plus Tabletop Microscope mit eingebautem Silikon-Drift-Detektor (Detektionsbereich 30 mm², AZtecOneXplore, Oxford Instruments) durchgeführt. Die Proben wurden wie für SEM-Untersuchungen auf ein C-Leit-Tab gelegt und nicht weiter behandelt. Für den Stahltyp 904L wurden die ermittelten Elementanteile von vier Einzelmessungen gemittelt und für die anderen drei Stahltypen wurden die Elementgehalte der Summenspektren weiterverwendet.

Für das EDX-Mapping in Kapitel 4.4 erfolgte mit ImageJ die Bestimmung der Farbintensitäten entlang mehrerer Linien der Breite „50“, welche in Abb. 3.12 am Beispiel von Chrom gezeigt sind. Ebenso wurde das Programm zur TiO₂-Schichtdickenbestimmung (kpTiO₂, mpTiO₂) an Aufnahmen

präparierter Querschnitte und für das Vermessen scheinbar nicht mpTiO₂-beschichteter Flächen auf Edelstahlnetzen (Anhang 10.2) verwendet.

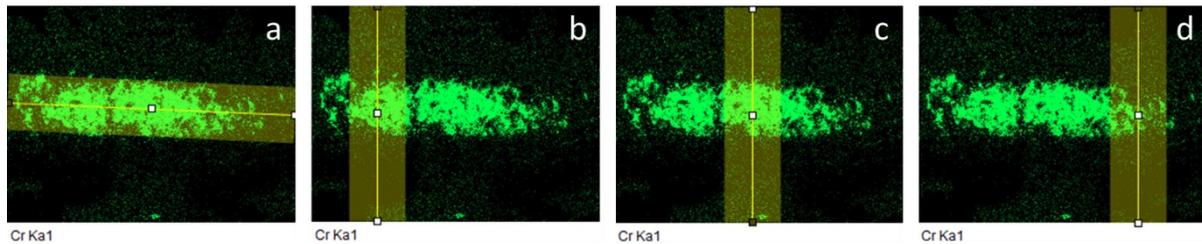


Abb. 3.12 Auswertung des EDX-Mappings. Gezeigt sind die ausgemessenen Positionen Horizontal (a), Vertikal1 (b), Vertikal2 (c) und Vertikal3 (d) mit Linienbreite „50“.

Lichtmikroskopie

Untersuchungen erfolgten am Mikroskop Japan (Nikon) und einem universellen Großfeldmikroskop (Leitz Wetzlar). Die Proben wurden extern beleuchtet (SCHOTT KL 1500 LCD) und Aufnahmen mit einer Okularkamera (Bresser, MikrOkular Full HD) gemacht. Zum besseren Einfangen von Farben erfolgten einige wenige Aufnahmen mit einem Mobiltelefon (LG K30) durch das Okular des Mikroskops Japan.

Lichtbildaufnahmen

Fotografien erfolgten mit Mobiltelefonen (LG K30, Oneplus 3T) und wurden zur besseren und realistischeren Farbdarstellung, wenn nötig, regulär mit +20 % Helligkeit und +20 % Kontrast nachbearbeitet.

N₂-Sorption

Messungen zur Oberflächengrößenbestimmung erfolgten am 3-Flex von Micromeritics bei 77 K. TiO₂-beschichtete 904L-Stahlnetze wurden ausgegast (90 °C, 5 h) und bis zur Messung unter Vakuum gehalten. Die Auswertung erfolgte mit Micromeritics MicroActive 5.02. Die Oberflächengröße wurde nach der BET-Methode im linearen Bereich der Adsorptionskurve bestimmt, das Porenvolumen und die Porengrößen aus der Desorptionskurve nach Barrett-Joyner-Halenda und die äußere Oberflächengröße via t-plot. Ein schrittweises Auswägen der 904L-Stahlnetze vor und nach den einzelnen TiO₂-Beschichtungen erfolgte mit einer Analysenwaage (Sartorius CPA225D).

Röntgen- und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie

Photoelektronische Untersuchungen (XPS, engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*; UPS, engl. *ultraviolet photoelectron spectroscopy*) erfolgten an einem kundenspezifischen Spektrometer von SPECS GmbH mit hemisphärischem Energieanalysator (PHOIBOS 150 1D-DLD). Die monochromatisierte Al K α -Röntgenstrahlungsquelle ($E = 1486,6$ eV) wurde bei 15 kV und 200 W betrieben. Bei kurzen Scans wurden 20 eV als sogenannte Passenergie gewählt, bei Übersichtsspektren 50 eV. Der Druck in der Analysenkammer betrug 5×10^{-9} mbar. Die Proben wurden vor den Messungen nach der Standardprozedur gereinigt (vgl. MM-Arbeitselektroden, Kapitel 3.2), aber nicht zeitnah gemessen. Während der Untersuchungen befanden sie sich auf einem Leit-Tab. Messungen an den Proben wurden zunächst ohne weitere Vorbehandlung vorgenommen. Im Anschluss folgte eine Materialabtragung durch Argon-Sputtering (IQE 12-38, Specs GmbH, 3 kV, 160 s, $1,7 \times 10^{-7}$ mbar) und

die Messungen wurden wiederholt. Für UPS-Analysen diente eine UVS 10-35 (Specs GmbH) als Strahlungsquelle.

Zyklovoltammetrie und LSV

Zum besseren Verständnis der angewendeten Methodiken werden die Grundlagen der Zyklovoltammetrie (CV, engl. *cyclic voltammetry*) und des einmaligen Potentialdurchlaufs (LSV, engl. *linear sweep voltammetry*) im Folgenden kurz erläutert.

Eine Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode (RE) werden in eine Elektrolytlösung getaucht⁴². Der Abstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode wird dabei möglichst klein gehalten, um das Potential der Arbeitselektrode präzise zu erfassen⁴².

Beim Messen wird an der Arbeitselektrode schrittweise ein Potential angelegt und erhöht (anodischer Potentiallauf)^{42, 69}. Nach dem Erreichen des vorgegebenen Umkehrpotentials wird dieses auf dieselbe Methode schrittweise reduziert (kathodischer Potentiallauf)^{42, 69}. Daraus ergibt sich in der Zyklovoltammetrie ein dreieckförmiger Spannungsverlauf über der Zeit (Abb. 3.13a)^{42, 69}. Beim einmaligen Potentialdurchlauf wird nur einer der beiden Äste gemessen^{42, 69}.

Während der Messung vergleicht ein Potentiostat die Istspannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode mit der Sollspannung und gleicht die Istspannung mit einem Strom durch die Messzelle an⁴². Das daraus resultierende Zyklovoltammogramm (ZV, Abb. 3.13b) gibt Aufschluss über die Vorgänge an der Arbeitselektrode^{42, 69}. Ein voller Zyklus besteht aus je einem anodischen und kathodischen Potentiallauf^{42, 69}.

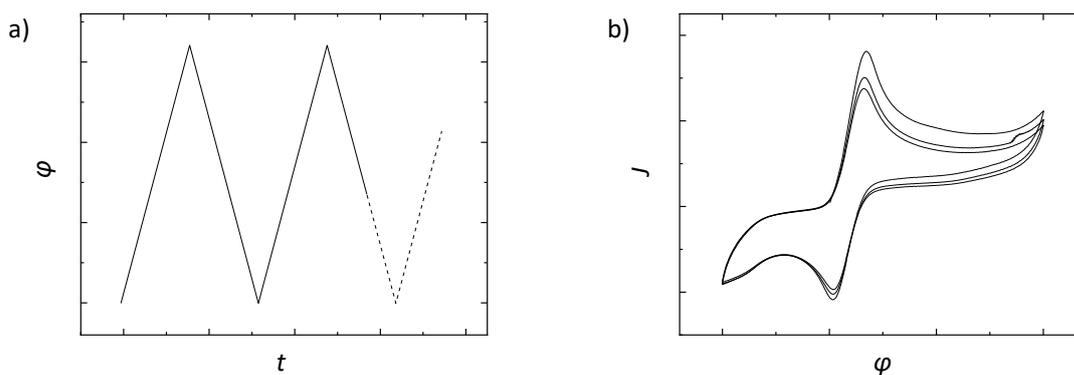


Abb. 3.13 Verlauf von Potential und Zeit bei der Zyklovoltammetrie **(a)** und beispielhaftes Zyklovoltammogramm von 1 mM Ferrocen in 3-MPN an mit Pt beschichteten 904L-Elektroden **(b)**.

In im Gleichgewicht befindlichen Redoxsystemen laufen Oxidation und Reduktion gleichermaßen ab, sodass von außen kein Strom messbar ist⁴². Die gleich großen Stromdichten der jeweiligen Reaktion werden auch Austauschstromdichten genannt⁴². Beim Anlegen einer Spannung wird das System aus dem Gleichgewichtszustand gebracht⁴². Die zugehörige Strom-Spannungskurve ergibt sich aus der Überlagerung beider Teilstromdichten (j^+ , j^-) und wird mit der Butler-Volmer-Gleichung

$$j = j^+ + j^- = j_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT}\right) \right) \quad (3.6)$$

mit R der universellen Gaskonstante, F der Faradaykonstante, n der Anzahl ausgetauschter Elektronen, j_0 der Austauschstromdichte und α dem Durchtrittsfaktor beschrieben⁴². Letzterer liegt zwischen 1 und 0 und beschreibt die Gewichtung zwischen Hin- und Rückreaktion einer Redoxreaktion⁴².

Wird die Stromdichte logarithmiert über der Spannung aufgetragen, können der Durchtrittsfaktor und die Austauschstromdichte nach der Tafelschen Geraden

$$\eta = A + B \lg(j) \quad (3.7)$$

oder

$$\eta = \frac{2,3 \cdot RT}{(1 - \alpha)nF} \lg(j_0) - \frac{2,3 \cdot RT}{(1 - \alpha)nF} \lg(j) \quad (3.8)$$

berechnet werden⁴².

Die elektrochemischen Messungen erfolgten am Potentiostaten Autolab B. V. PGSTAT204, AUT51289, von Metrohm mit dem Programm Nova 2.1.

Die Arbeits- und Gegenelektroden wurden identisch zu denen für JU -Kennlinienmessungen präpariert. Als Gegenelektroden dienten platinierete 904L-Netze, als Referenzelektrode Pt-Draht. Aufgrund der RE-Wahl liegt keine Referenz zur elektrochemischen Potentialskala vor und statt Potentialen werden entsprechend Spannungen gehandhabt. Eine Referenz durch eine $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ -Elektrode oder Ferrocen war aus Stabilitäts-, Löslichkeits- und Reaktionsgründen nicht möglich. Der Elektrolyt entsprach B13-1_20Li mit einem Volumen von 13 mL. Um die Gegebenheiten von DSSCs/ECCs möglichst nah nachzustellen, wurde der Elektrolyt nicht entlüftet. Die Wahl der Spannungsbereiche orientierte sich an JU -Kennlinienmessungen identischer ECCs und betrug im speziellen $-0,85 \text{ V} \dots 0,85 \text{ V}$ (V2A, 316Ti), $-0,8 \text{ V} \dots 0,75 \text{ V}$ (904L), $-1,15 \text{ V} \dots 0,8 \text{ V}$ (Carpenter20) und $-0,75 \text{ V} \dots 0,65 \text{ V}$ (FTO).

Für Initialmessungen im Anschluss an die Präparation wurde nach dem Eintauchen der Elektroden in die Elektrolytlösung dem System 10 Minuten Zeit gegeben ein Gleichgewicht zu finden. Es folgten mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,05 \text{ V/s}$ in Zwei- (RE in Lösung, aber nicht angeschlossen) und Dreielektrodenanordnungen Messungen analog zum oben beschriebenen Vorgehen für JU -Kennlinienmessungen (3x FD, 3x RD). Anschließend erfolgte ein anodischer Potentiallauf ($0,002 \text{ V/s}$). Arbeits- und Gegenelektroden sowie Elektrolytlösungen wurden nach der Messung in braunen Schraubdeckelgläsern im Dunkeln aufbewahrt. Die Elektroden befanden sich dabei im hängenden Zustand wie zur Farbstoffbeschichtung (vgl. Abb. 3.1c). Jeder Arbeitselektrode waren eine eigene Elektrolytlösung und Gegenelektrode zugeordnet. 24 Stunden nach der Initialmessung wurden Elektrolytlösung und Elektroden in die Messzelle transferiert, 15 Minuten ruhen gelassen und anschließend gemessen: drei durchgängige ZV-Zyklen in Zweielektrodenanordnung; weiterhin in Dreielektrodenanordnung: drei durchgängige ZV-Zyklen, 3x FD + 3x RD, ein anodischer Potentiallauf und drei durchgängige ZV-Zyklen.

Die Messungen angelassener blanker Arbeitselektroden orientierten sich an denen der nicht angelassenen. Da diese Messungen in derselben Elektrolytlösung erfolgten, wurden abwechselnd frische blanke und angelassene 904L-Elektroden gemessen. Die frischen blanken 904L-Elektroden dienten als Referenz und zur Kontrolle der Elektrolytlösung zur Sicherung der Ergebnisqualität. Die

Messreihenfolge erfolgte in der Reihenfolge: anodischer Potentiallauf, je drei ZV-Zyklen in FD und RD, ein anodischer Potentiallauf und abschließend drei durchgängige ZV-Zyklen.

In dieser Arbeit ist aufgrund der Pt-Quasireferenz⁶⁹ $\varphi = -U$. Auswertungen erfolgten mit Origin 2019b. Die Potentialbereiche zur Bestimmung der Tafelgeraden wurden für negative Potentiale nach bestmöglicher Anpassung ($R^2 > 0,999$) gewählt. Für positive Potentiale erfolgte eine Orientierung an der Linearen von FTO. Hier waren alle $R^2 > 0,997$.

4 Ergebnisse

4.1 Morphologie und allgemeine Charakteristik von MM-DSSCs

Allgemeine Charakteristik

MM-DSSCs unterscheiden sich in sechs Punkten wesentlich von klassischen FTO-DSSCs. Dabei handelt es sich um (i) ein deutlich geringeres Gewicht von $5,4 \text{ kg/m}^2$ (ohne Kanüle und Verschlusskappe) im Vergleich zu FTO-DSSCs mit $11,8 \text{ kg/m}^2$, (ii) die potentielle Flexibilität, (iii) die Ausbildung einer deutlichen Hystereseschleife in der JU -Kennlinie (Abb. 4.1), (iv) eine niedrigere Photospannung und einen niedrigeren Photostrom (hellblaue Pfeile), (v) die Verschiebung der JU -Kennlinie zu niedrigeren Spannungen (dunkelblaue Pfeile), sowie (vi) den schnelleren Verlust von Photostrom (Abb. 4.2a).

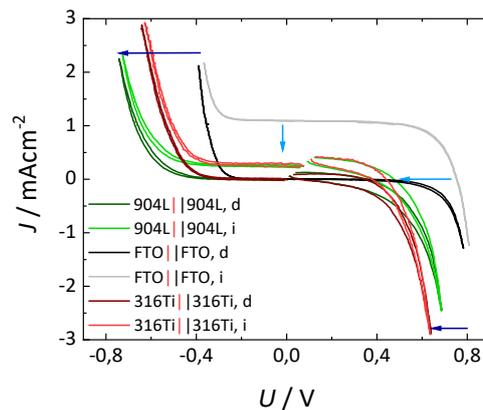


Abb. 4.1 Vergleich typischer JU -Kennlinien von FTO- und MM-DSSCs. Die Stromdichte bezieht sich auf die beleuchtete, plane, theoretische mpTiO_2 -Fläche.

Abgesehen von der deutlichen Hysterese weisen MM-DSSCs den grundlegenden JU -Kennliniencharakter herkömmlicher FTO-DSSCs auf (Abb. 4.1). MM-DSSCs verlieren schneller an Photostrom, während die Photospannungen der beiden DSSC-Typen ähnliche Verläufe zeigen und relativ stabil bleiben (Abb. 4.2). Im Zeitraum von der Elektrolytinjektion bis 24 h später verändern sich die JU -Kennlinienparameter schnell (Abb. 10.7, Anhang 10.3). Bei dieser Zeitspanne handelt es sich um eine Formierungsphase, der sich eine langsamer entwickelnde Phase anschließt. Der Zeitpunkt für bestmögliche Vergleiche zwischen MM-DSSCs verschiedener Versuche liegt daher im Fenster von 20-24 h nach der Präparation und Elektrolytinjektion, in der die Formierung abgeschlossen ist, die Degeneration aber noch nicht merklich begonnen hat. Messungen an FTO- und MS-DSSCs zeigen ein ähnliches Verhalten¹⁸¹.

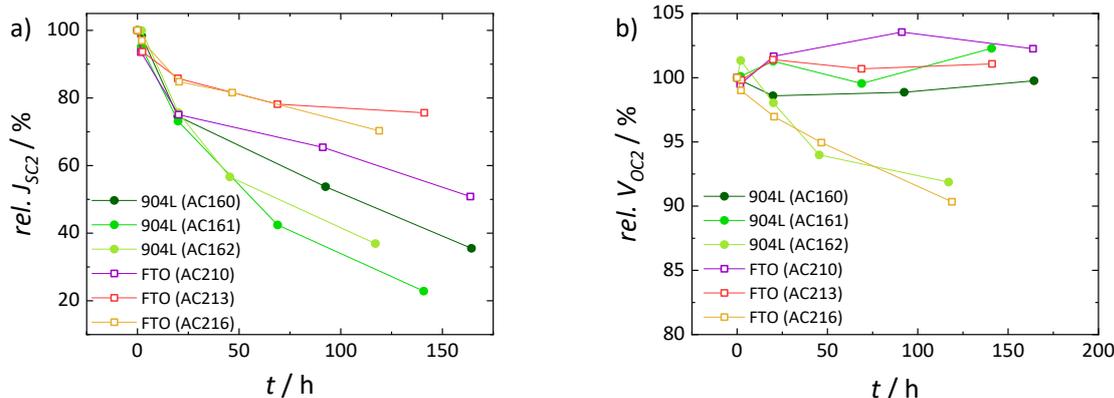


Abb. 4.2 Üblicher, zeitlicher Verlauf von relativem Photostrom **(a)** und relativer Photospannung **(b)** von jeweils drei 904L- und FTO-DSSCs.

Die Hysterese bedingt viele verschiedene JU -Kennlinienparameterwerte in Abhängigkeit von der Betriebsweise. Durchschnittliche Parameterwerte von Standard-904L-DSSCs sind in Tab. 4.1 aufgeführt.

Tab. 4.1 Aus der JU -Kennlinie von 904L-DSSCs nach 20-24 h abgeleitete durchschnittliche Parameterwerte und deren Abweichungen (Datenstreuung).

Parameter	FS	BS
J_{SC} / mA	$0,06 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$
U_{OC} / V	$0,33 \pm 0,04$	$0,44 \pm 0,03$
FF	$0,50 \pm 0,03$	$0,83 \pm 0,12$
$G_{sh0, d} / \mu\text{S}$	$16,1 \pm 8,4$	$22,8 \pm 3,5$
$G_{sh0, i} / \mu\text{S}$	$19,9 \pm 9,4$	$34,0 \pm 4,2$
$R_{S+, d} / \text{k}\Omega$	$0,18 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$
$R_{S-, d} / \text{k}\Omega$	$0,25 \pm 0,05$	$0,19 \pm 0,04$
$U_{th+, d} / \text{V}$	$0,54 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,02$
$U_{th-, d} / \text{V}$	$-0,62 \pm 0,03$	$-0,65 \pm 0,03$

Aufgrund der verschiedenen Geometrien von Stahlnetzen und FTO-Glas oder Metallblechen wurden verschiedene Flächengrößen der verwendeten Substrate berechnet (s. Anhang 10.2) und sind in Tab. 4.2 einander gegenübergestellt. ‚Total‘ bezieht sich auf die absolute Oberfläche und ‚Aktiv‘ bezeichnet die beleuchtete mpTiO_2 -Fläche abzüglich der auf dieser Seite befindlichen Parallelfäche (Erläuterung Parallelfäche s. Kapitel 4.2; Abb. 4.14). Letztere wurde bei 904L-DSSCs im Totalen auf $5,6 \text{ mm}^2$ bestimmt, gerundet und wird ebenso bei den anderen Stahltypen erwartet. ‚Unbeleuchtet‘ fasst alle unter Beleuchtung verschatteten und toten Flächen zusammen.

Tab. 4.2 Geometrische Verhältnisse und Oberflächengrößen der jeweiligen Substrate (5 x 9 mm²). Die Parallelfächengröße von 904L-Stahl resultiert aus einer Abschätzung an zwei 904L-Proben. Für die anderen Stahlnetze werden ähnliche Größen erwartet.

Substrat	Drahtdurchmesser / μm	Maschenweite / μm	Oberfläche / mm^2			
			Total	Aktiv	Bel. Parallel	Unbeleuchtet
316Ti	200	315	110	41	(3)	66
V2A, Carpenter20	125	200	109	41	(3)	65
904L	160	265	106	40	3	63
FTO, MS	-	-	255	45	210	0
MS _{fit}	-	-	121	45	76	0

Die aktiven Flächen der jeweiligen Substrate unterscheiden sich unwesentlich. FTO- und MS-DSSCs verfügen im Gegensatz zu MM-DSSCs über eine große Parallelfäche, die potentiell zum Photostrom beitragen kann. MM-DSSCs weisen eine verdunkelte und teilweise tote Oberfläche auf, deren Größe die der aktiven Fläche überragt. Mit einem schwachen Reflektor aus weißem Karton unter der MM-DSSC-Rückseite (CE-Seite) konnte der entgegengesetzte Strom der verschatteten Rückseite reduziert und der Photostrom geringfügig gesteigert (9,2 %) werden (Abb. 4.3), was die Bedeutung der verschatteten und möglicherweise auch toten Fläche zeigt.

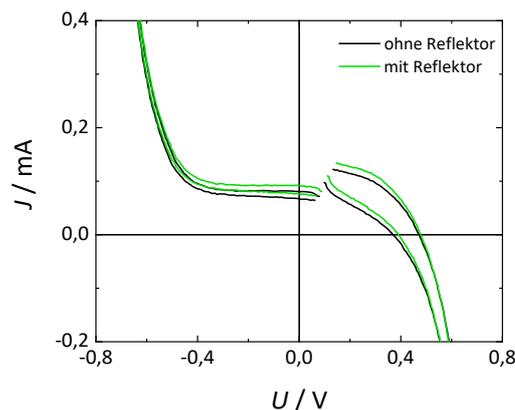


Abb. 4.3 Ein schwacher Reflektor unterhalb der MM-DSSC-Rückseite erhöht den Photostrom etwas.

Beim Austausch der Kationen in der Elektrolytlösung B13-1_100XX konnte ein dem der Literatur ähnlicher Kationeneffekt gefunden werden⁹¹. Wie in der Literatur beschrieben (vgl. Kapitel 2.3), nimmt der Photostrom mit abnehmendem Kationenradius zu und zugleich liegt ein Anstieg der Schwellspannung mit Zunahme der Kationengröße vor (Abb. 4.4a). Die Schwellspannung ist weitgehend proportional zur Photospannung (Abb. 4.4b), weshalb die Kationeneffekte auf letztere übertragen werden können. Dieser Effekt ist unabhängig vom Substrattyp und von Modifikationen, beispielsweise der Variation des Kationentyps in der Elektrolytlösung (Kationen), dem Aufbringen oder Weglassen der kpTiO_2 -Schicht (kpTiO_2) und der Durchführung oder dem Auslassen einer Anlassvorbehandlung (Anlassen). FTO-DSSCs zeigen lediglich einen abweichenden linearen Anstieg bei

größeren Spannungen. Aufgrund der Hysterese im Bereich der Photospannung bietet die Schwellspannung den verlässlicheren Parameter.

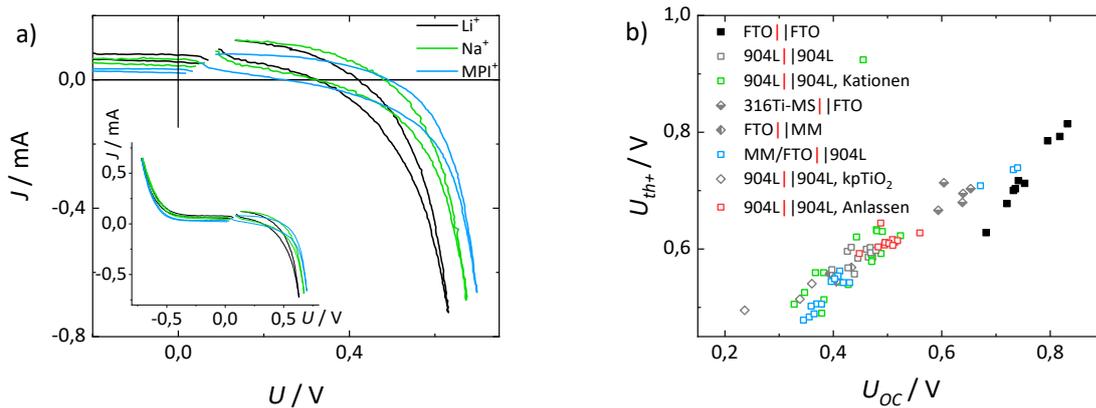


Abb. 4.4 JU -Kennlinien von 904L-DSSCs mit verschiedenen Kationen des Iodids (a) und Zusammenhang von Schwellspannung U_{th+} und Photospannung U_{OC} (b).

Bei DSSCs liegt eine komplexe HL-HL-RS-Grenzfläche vor. Für ein besseres Verständnis elektronischer Effekte und Wechselwirkungen zwischen Elektrolyt und den jeweiligen Schichten bei MM-DSSCs, wurden JU -Kennlinien aus den verschiedenen Stadien der Arbeitselektrode während der DSSC-Präparation aufgenommen, sowie mit einem durch Sputtering 10 nm Pt-modifizierten Rückkontakt. Blanke 316Ti-Arbeitselektroden zeigen Halbleitercharakter (Abb. 4.5a). Wie die JU -Kennlinien anderer MM-ECCs belegen (Abb. 10.8, Anhang 10.3) ist das kein Zufall. Bei Beschichtung mit kpTiO_2 und auch mpTiO_2 sind in Arbeitsrichtung deutliche Verschiebungen und Verformungen zu erkennen. Der Farbstoff zeigt hier keine Auswirkung. In Gegenrichtung unterscheiden sich blanke und kpTiO_2 -beschichtete Arbeitselektroden. Die Kennlinien von blankem und $\text{kpTiO}_2+\text{mpTiO}_2$ -beschichtetem 316Ti-Stahl überlagern sich und der Farbstoff verursacht eine deutliche Verschiebung zu positiveren Spannungen. An DSSCs mit Pt-Modifikation war eine JU -Kennlinienanomalie festzustellen (b).

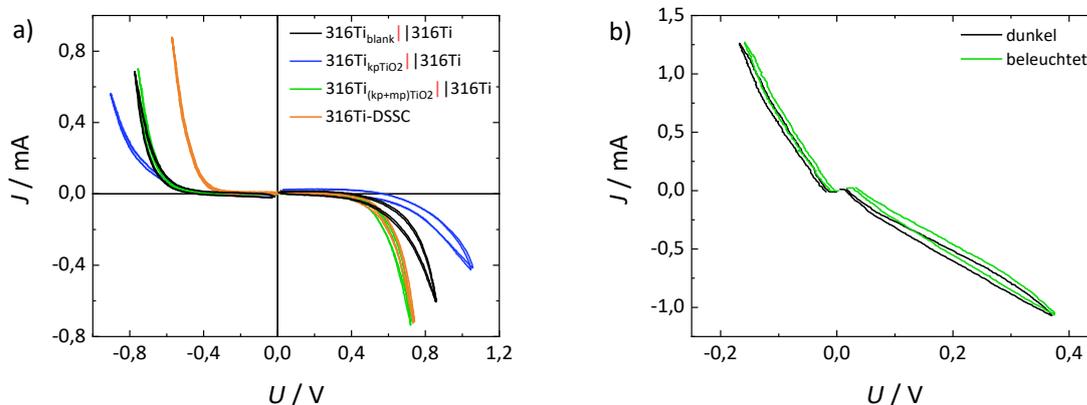


Abb. 4.5 JU -Kennlinien ohne Beleuchtung von ECCs mit WEs aus verschiedenen Stadien der DSSC-Präparation (a) und von einer DSSC mit Pt-modifiziertem WE-Substrat (b).

Die Kompaktschicht

Die Kompaktschicht spielt in der Abschirmung des Substrats vom Elektrolyten und der Unterbindung von Rekombinationen eine bedeutende Rolle. Ein Übertragen der Beschichtungsprozedur von planen FTO-Gläsern auf die komplizierte Geometrie von Stahlnetzen ist nicht trivial und war mit einer Rezepturänderung verbunden. Die Ergebnisse sind nachfolgend gezeigt. Im Sekundärelektronenbild der Elektronenmikroskopie zeugen nur gelegentlich auftretende Frakturen von der Gegenwart jener Schicht (Abb. 4.6a-c). Im Elektronenbild der rückgestreuten Elektronen sind weiter schlierenartige Verdunkelungen lokaler Verdickungen zu erkennen (d). Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde ein Querschnitt eines in Kunstharz gegessenen, kpTiO_2 -beschichteten 904L-Stahlnetzes erstellt (e). Die Kompaktschicht ist nicht sicher erkennbar, die dunkle Linie zwischen Edelstahl und Epoxidharz wird dem Schatten losgelösten Harzes zugeordnet. Anhand von sechs Bestimmungen kann die Beschichtungsdicke auf dünner als $< 400 \text{ nm}$ geschätzt werden. Wie in Kapitel 5.2 ausführlicher diskutiert, wird eine dünnere Schichtdicke als auf FTO-Gläsern ($77,5 \text{ nm}^{187}$) erwartet.

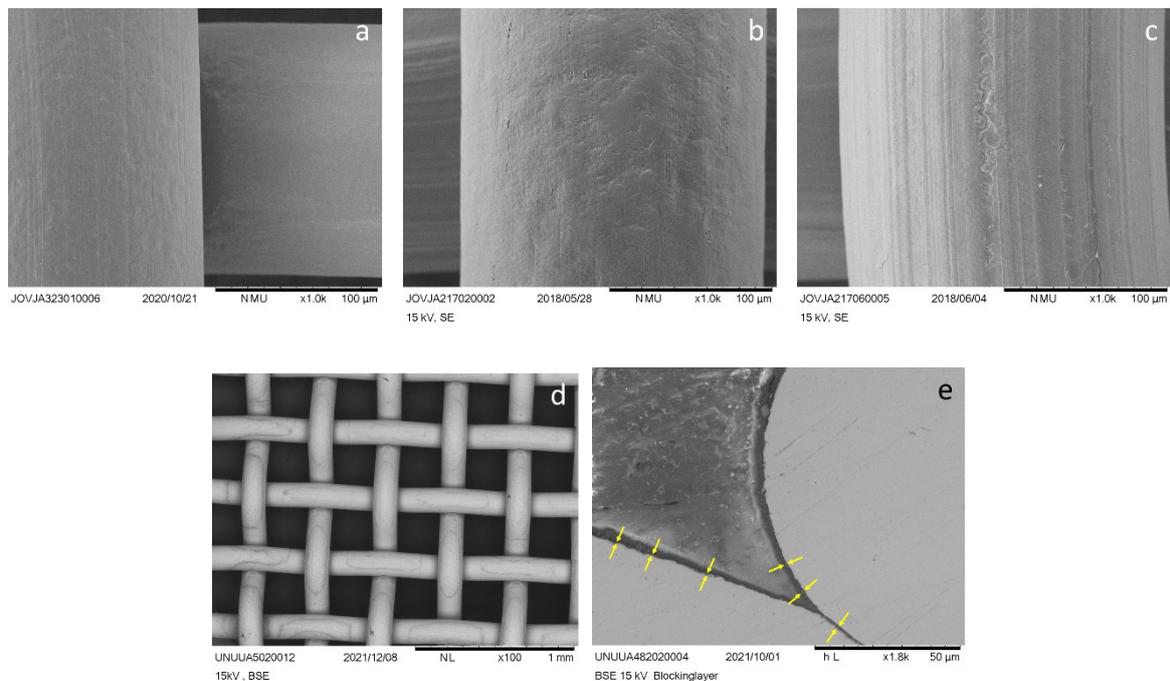


Abb. 4.6 SEM-Sekundärelektronenaufnahmen von 904L-Edelstahlnetzen: blank (a) mit einer (b) und mit 5 Lagen kpTiO_2 und Frakturen (c) und BSE-Elektronenbild mit kpTiO_2 (d) und im Querschnitt, eingebettet in Epoxidharz (e).

Im XPS-Spektrum eines kpTiO_2 -beschichteten 904L-Stahlnetzes konnten neben Titan und Sauerstoff, geringe Intensitäten von Eisen, Chrom und Chlor gefunden werden (Abb. 4.7). Eisen und Chrom haben sich wahrscheinlich aus tieferen Lagen nach oben bewegt. Das Chlor könnte der Cl-haltigen Titan(IV)-isopropylat-Lösung entstammen. Da etwa 95 % der detektierten Elektronen aus einer Ausdringtiefe von bis zu der dreifachen Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung¹⁸⁸ stammen, beträgt die Detektionstiefe im Experiment etwa 2,5 nm. Diese Ausdringtiefe deckt sich etwa mit denen von T. A. Carlson zusammengetragenen Werten (1-3 nm)¹⁸⁹. Die Kompaktschichtdicke wird daher ein Minimum von etwa 2,5 nm betragen wird.

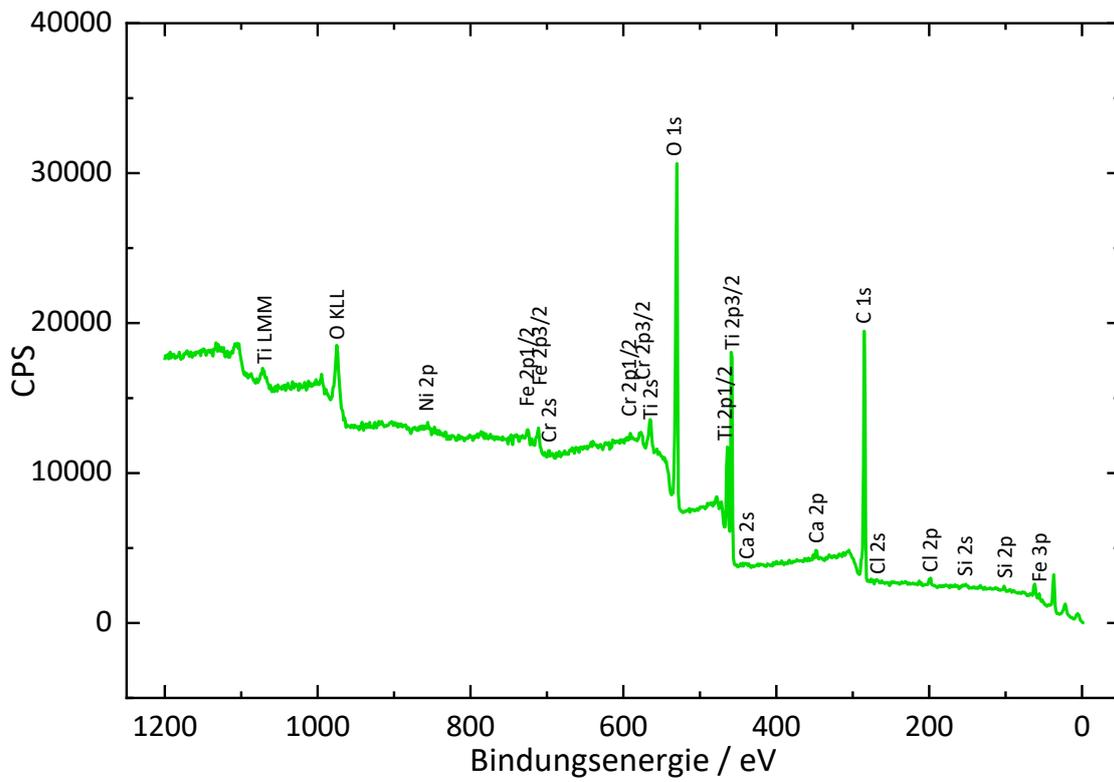


Abb. 4.7 XPS-Spektrum eines blanken (a) und kpTiO_2 -beschichteten (b) 904L-Netzes.

Die mpTiO₂-Schicht

Bei der Beschichtung mit mpTiO₂ spielt die veränderte Geometrie ebenfalls eine Rolle. Die auf der kpTiO₂-Schicht befindliche mpTiO₂-Schicht ist entlang der Webstruktur ungleich verteilt. In Abb. 4.8 ist eine Anreicherung von TiO₂ in den Engstellen zwischen Schuss- und Kettfäden erkennbar. Die Schichtdicke beträgt auf dem Zenit des Drahtes etwa 3 µm und nimmt um den Draht herum auf 100 µm zu.

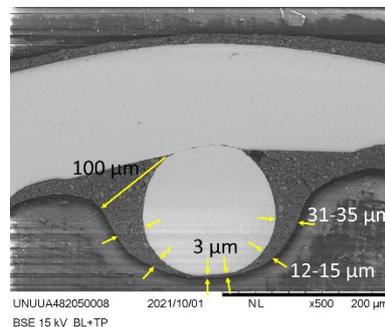


Abb. 4.8 TiO₂-beschichteter 904L-Stahl im Querschnitt, eingebettet in Epoxidharz.

In der Draufsicht von mpTiO₂-beschichteten Netzen ist zu erkennen, dass das TiO₂ nicht nur über den einzelnen Drähten, sondern auch über das gesamte Netz ungleichmäßig verteilt ist (Abb. 4.9a, b). Auf der Seite des Drahtanschlusses (links in den Bildern) sind die Maschen zunehmend verschlossen und an den konvexen Drahtbiegungen tritt eine Verjüngung auf. Diese wird im BSE-Bild durch die stärker reflektierenden, metallischen Substratflächen sichtbar (Abb. 4.9b). Dass es sich nur um eine Verjüngung und kein Aufreißen der mpTiO₂-Schicht handelt, ist in Abb. 4.9c (ebenso Abb. 10.19, Anhang 10.5) zu sehen. Abb. 4.9c zeigt die makroskopische Partikelstruktur auf der konvexen Drahtbiegung. Mittig des Netzes sind die Maschen vermehrt frei und die konvexen Biegungen dicker bedeckt (Abb. 4.9a, b).

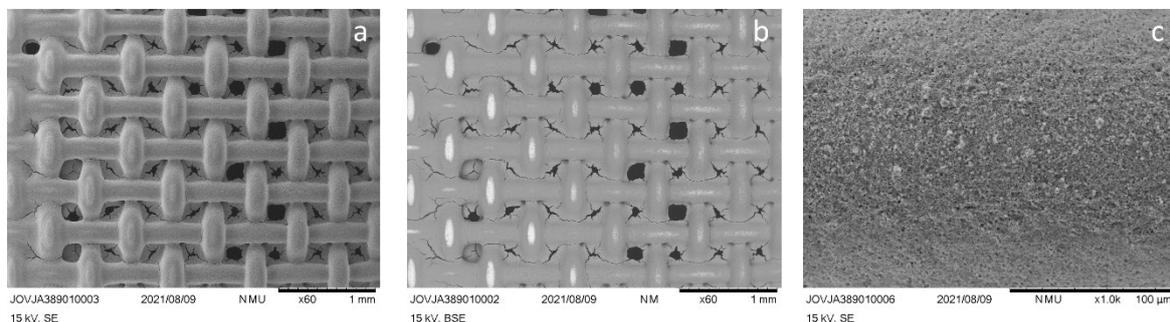


Abb. 4.9 SEM-Bilder aus dem mittigen Bereich eines mpTiO₂-beschichteten 904L-Edelstahlnetzes. SE-Bild (a), BSE-Bild (b) und Struktur des mpTiO₂ (SE) auf der konvexen Drahtbiegung (c).

Einer der bedeutenden Unterschiede zwischen SiSC und DSSC ist die hohe Oberflächengröße gegenüber den Außenmaßen bei DSSCs. Für eine maximale Effizienz ist deren optimale Ausnutzung bei DSSCs zentral. Im Folgenden wurden daher Stickstoff-Sorptionsanalysen an TiO₂-beschichteten 904L-Stahlnetzen durchgeführt. Die Isotherme zeigt eine bimodale Verteilung (Abb. 4.10) und kann nach der IUPAC-Klassifizierung¹⁹⁰ nicht eindeutig einem Typ zugeordnet werden. Die Hysterese um 0,6-0,8 p/p° ist charakteristisch für Typ IVa, d. h. für Mesoporen. Entgegen dem Verhalten nach IUPAC bildet sich

bei noch höheren Drücken aber kein Plateau aus. Die steile Kurve entspricht mehr Typ II, nichtporösen oder makroporösen Systemen. Die Krümmung in der Adsorptionskurve am Übergang von der Mono- zur Multischichtausbildung bei niedrigen Drücken ist hingegen hierfür sehr schwach ausgeprägt (s. Vergrößerung). Die Hysterese unter hohem Druck wird Typ H3 und bei 0,6-0,8 p/p° zwischen H1 und H3 zugeordnet. Typ H1 entspricht geordneten, einheitlichen Mesoporen, Typ H3 sowohl nicht-starren und Plättchen ähnlichen Aggregaten, als auch unvollständig mit Kondensat gefüllten Makroporen.

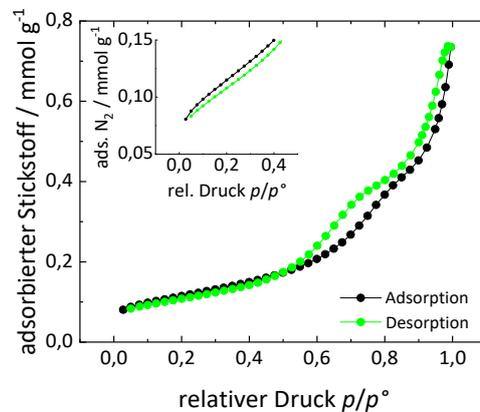


Abb. 4.10 Isotherme einer N_2 -Sorption an $mpTiO_2$ auf 904L-Stahlnetzen.

Die BET-Fläche beträgt $68 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}_{TiO_2}$ und ist als reine externe Fläche anzunehmen. Das Porenvolumen ist $0,20 \pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}_{TiO_2}$. Die Porengrößen betragen für Typ IVa 4-9 nm (Maximum der Porengrößenverteilung 5,6 nm, Abb. 10.26, Anhang 10.6) und für Typ IIb 11-135 nm (Maximum der Porengrößenverteilung 33,5 nm). Die Beladung von 904L-Edelstahlnetzen beträgt $5,9 \pm 1,5 \text{ mg}_{TiO_2}$ pro Netz. Unter Einbezug der Dichte von kompaktem Anatas mit $3,9 \text{ g/cm}^3$ ¹⁷⁸ und Vernachlässigung des Waagenfehlers wurden die reinen TiO_2 -Volumina $V_{TiO_2(MM)}$ mit

$$V_{TiO_2(MM)} = \frac{m_{TiO_2(MM)}}{\rho_{Anatas}} \quad (4.1)$$

und anschließend die TiO_2 -Dichten unter Einbezug des Porenvolumens mit

$$\rho_{TiO_2(MM)} = \frac{m_{TiO_2(MM)}}{V_{Poren} + V_{TiO_2(MM)}} \quad (4.2)$$

bestimmt. Eine Mittelung dieser ergab $2,21 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$. Die Porosität Φ_p

$$\Phi_p = 1 - \frac{\rho_{TiO_2(MM)}}{\rho_{Anatas}} \quad (4.3)$$

liegt folglich bei $43,0 \pm 1,2 \%$ und wird in Kapitel 5.2 diskutiert.

4.2 Vergleich von verschiedenen Elektrodenmaterialien für DSSCs

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass der Austausch eines FTO-Substrats durch Edelstahl zu deutlichen Veränderungen an der JU -Kennlinie führt. Dieses Kapitel befasst sich nun mit den daraus resultierenden Änderungen der Kennlinienparameter für verschiedene Stähle. Wie in Kapitel 3.3 begründet (S. 35) erfolgt eine Fokussierung auf die Parameter des Rückwärtsscans und J_{SC1} .

WE-Austausch: Kennlinienparameter

Für ein besseres Verständnis von MM-DSSCs wurden zunächst ECCs untersucht. Man vermutet, dass die Austrittsarbeit der Arbeitselektrode eine relevante Rolle hat, weshalb diese gegen die JU -Kennlinienparameter aufgetragen wurden (Abb. 4.11a-d, Zuordnungen ϕ s. Tab. 4.3). Für die drei austenitischen Edelstähle V2A, 316Ti und 904L kann ein linearer Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit und den Serienwiderständen R_s oder Schwellspannungen U_{th} aus dem Rückwärtsscan erkannt werden. Carpenter20, eine Ni-Basis-Legierung, weicht bis auf seinen R_{S2} -Wert bedeutend von den anderen Stählen ab. Mit FTO ist ebenfalls keine Korrelation festzustellen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die hier abgebildeten FTO-ECCs im Gegensatz zu den MM-ECCs nicht mit einer platinieren 904L-Gegenelektrode, sondern platinieren FTO-Gegenelektrode konstruiert wurden. Sich hieraus möglicherweise ergebende Abweichungen konnten anhand anderer Messungen an FTO | | FTO und FTO | | 316Ti als nicht relevant eingeschätzt werden¹⁸¹. Der zuvor genannte Befund ändert sich unter Berücksichtigung einer möglichen Abweichung für FTO-ECCs nicht.

Die Shuntleitwerte G_{sh0} der MM-DSSCs sind gegenüber FTO stark erhöht (Abb. 4.11e). Im Rückwärtsscan ergab sich eine mögliche Korrelation zur Austrittsarbeit, die im Vorwärtsscan¹⁸¹, und ebenso für die blanken Substrate, nicht vorlag. Für die Shuntleitwerte blanker Substrate besteht möglicherweise ein Zusammenhang mit den Korrosionspotentialen (Abb. 4.11f).

Für die Austrittsarbeit konnte ein möglicher Zusammenhang mit dem Cr-Äquivalent (vgl. Kapitel 2.7) und innerhalb der austenitischen Stähle mit dem Mo-Gehalt hergestellt werden (Abb. 4.12c). Versuche einen Zusammenhang der Parameter mit anderen Elementen, dem Ni-Äquivalent oder dem Korrosionspotential herzustellen, führten mit Ausnahme einer möglichen Relation von U_{th} und dem Mo-Gehalt¹⁸¹ zu keinem Ergebnis.

Tab. 4.3 Mit UPS ermittelte Austrittsarbeiten der verwendeten Edelstähle. Die Austrittsarbeit von FTO wurde von Helander *et. al.*¹¹⁸ übernommen (nasschemische Reinigung ohne Ultraschall).

Material	Austrittsarbeit / eV
904L	4,08
Carpenter20	4,10
316Ti	4,15
V2A	4,19
FTO	4,5 ¹¹⁸

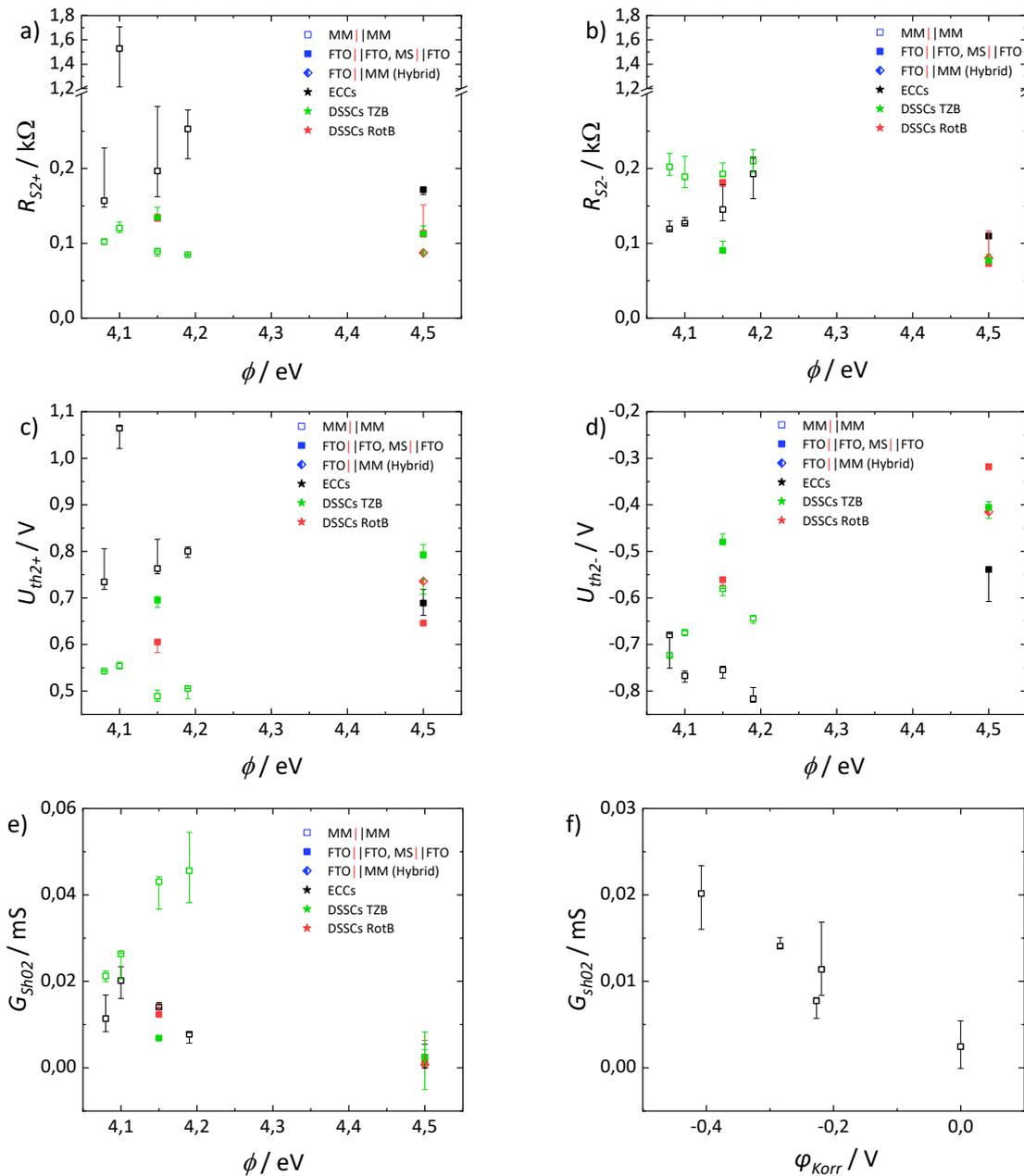


Abb. 4.11 Serienwiderstände R_S , Schwellspannungen U_{th} und Shuntleitwerte G_{sh0} von ECCs und DSSCs mit verschiedenen WE-Substraten **(a-e)** und mögliche Relation der ECC-Shuntleitwerte mit dem Korrosionspotential φ_{Korr} **(f)**. „RotB“ und „TZB“ beziehen sich auf die $mpTiO_2$ -Beschichtungstechnik (s. Text). ECCs als $MM_{blank} || 904L$ und $FTO_{blank} || FTO$, DSSCs als $FTO/MM || 904L$ und $FTO/MS || FTO$.

Im Gegensatz zu ECCs kann bei DSSCs kein Zusammenhang von Serienwiderständen oder Schwellspannungen mit der Austrittsarbeit hergestellt werden (BS: Abb. 4.11a-d, Anhang 10.3). Eine Ausnahme zeigt sich womöglich in der linearen Anordnung von 904L, 316Ti und V2A in R_{S2+} , die aber ebenso auch Zufall sein könnte. Carpenter20 hebt sich hier zudem nach wie vor von den anderen Edeltählen ab. Weiterhin konnten für die Serienwiderstände und Schwellspannungen mit Ausnahme einer möglichen linearen Beziehung zwischen U_{th+} und dem Ni-Äquivalent¹⁸¹ keine Zusammenhänge gefunden werden.

Photoström und -spannung nehmen beim Austausch der FTO-Arbeits Elektrode gegen MM-Arbeits Elektroden bedeutend ab (Abb. 4.12a, b). Ein Zusammenhang zu anderen Parametern konnte nicht hergestellt werden.

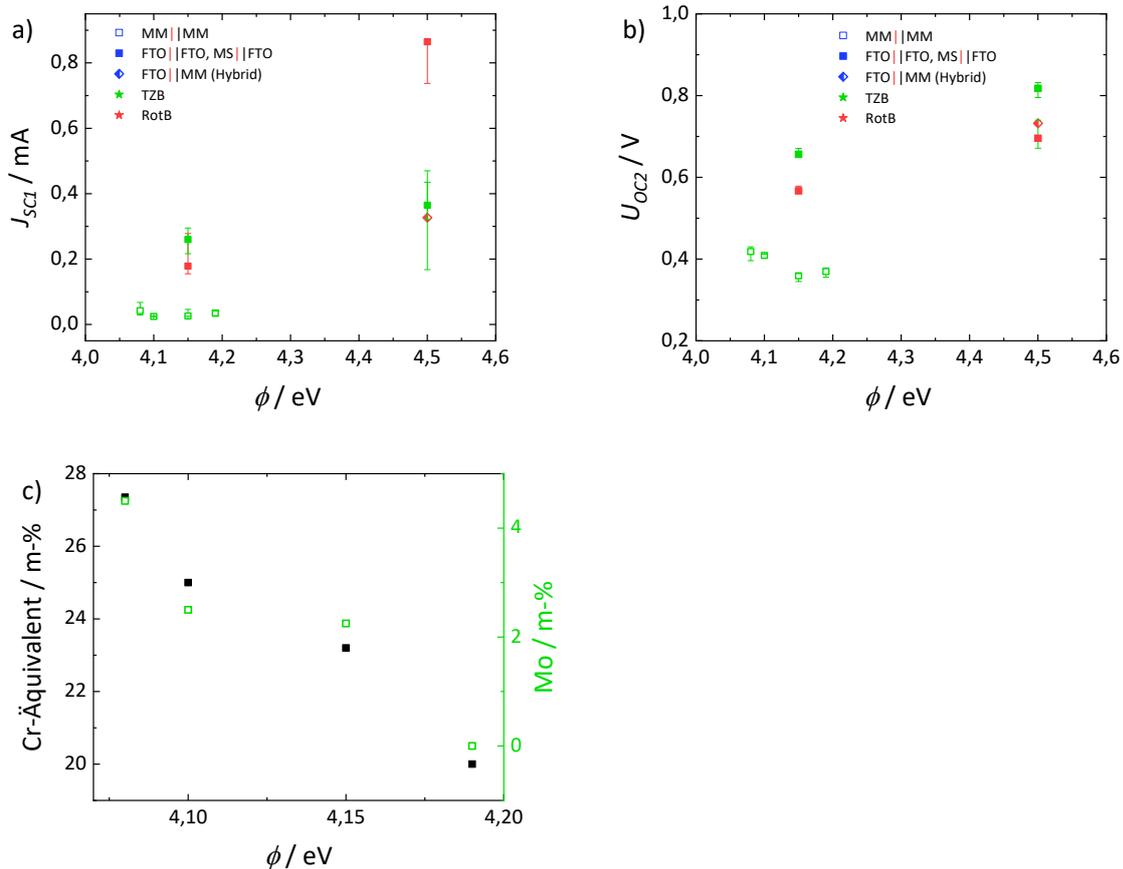


Abb. 4.12 Photoströme J_{sc} und Photospannungen U_{oc} von DSSCs der Typen MM/FTO || 904L und MS/FTO || FTO (a, b) und Relationen zwischen Austrittsarbeit ϕ und der chemischen Zusammensetzung (c).

Für ein besseres Verständnis des Stahleffektes wurden aufgrund der simpleren Geometrie MS₃₁₆Ti || FTO-DSSCs konstruiert. Diese MS-DSSCs sind bis auf das Arbeitselektroden substratmaterial baugleich zu FTO-DSSCs. Die Kompaktschicht wurde für alle Substrate nach zwei verschiedenen Präparationstechniken aufgebracht. „RotB“ bezeichnet DSSCs mit Rotationsbeschichtung (kpTiO₂-Lösung Typ MS/FTO) und „TZB“ steht für Tauchziehbeschichtung (kpTiO₂-Lösung Typ MM). Im Fall RotB liegen bei MS- gegenüber den FTO-DSSCs erhöhte Elektrodenabstände von 180 μ m (anstelle 60 μ m) vor. Bei TZB betragen alle Elektrodenabstände bei FTO- und MS-DSSCs 180 μ m. Entstandene Reduktionen in Photospannung und -strom durch die rückseitige Beleuchtung bei MS-DSSCs wurden anhand von Referenzmessungen an FTO-DSSCs mit wechselseitiger Beleuchtung herausgerechnet (Umrechnungsfaktoren s. Tab. 10.2, Anhang 10.3).

Bei der Arbeit mit asymmetrischen ECCs und DSSCs muss aufgrund der verschiedenen Austrittsarbeiten zwischen Arbeits- und Gegenelektrode von einem kontinuierlichen, ausgleichenden Strom zwischen diesen ausgegangen werden. Dieser Kurzschlussstrom J_{sc-d} wurde aus messtechnischen Gründen am Punkt $U_{DSSC} = -0,05$ V bestimmt. Die Kurzschlussströme ohne Beleuchtung von ECCs und

DSSCs sind in Abb. 4.13a über der Austrittsarbeitdifferenz von Arbeits- und Gegenelektrodensubstrat dargestellt.

Bei Mittelung der DSSC-Stromstärken aus Vorwärts- und Rückwärtsscan resultiert für alle MM-DSSCs eine negative mittlere Stromstärke J_M (Abb. 4.13a, Berechnung J_M s. Kapitel 3.3 JU -Kennlinien). Diese ist nur geringfügig negativer als von FTO-DSSCs. Ein Zusammenhang von J_M mit den Austrittsarbeiten liegt also nicht vor. Werden die Kurzschlussströme ohne Beleuchtung von den Photoströmen subtrahiert ergibt sich im Vorwärtsscan keine wesentliche Änderung (Abb. 4.13b). Im Rückwärtsscan ist der Effekt stärker. Es kommt bei den resultierenden Differenzströmen zu einer starken Annäherung, die deutlich nicht der Mittelung der Photoströme entspricht. Da die Abweichung zwischen J_{SC1} und der Differenz aus J_{SC1} und J_{SC1-d} gering ist, wird in dieser Arbeit J_{SC1} unter Vernachlässigung einer Korrektur verwendet.

Für ECCs betragen die Kurzschlussströme ohne Beleuchtung im Vorwärtsscan etwa 0 mA und im Rückwärtsscan wesentlich mehr.

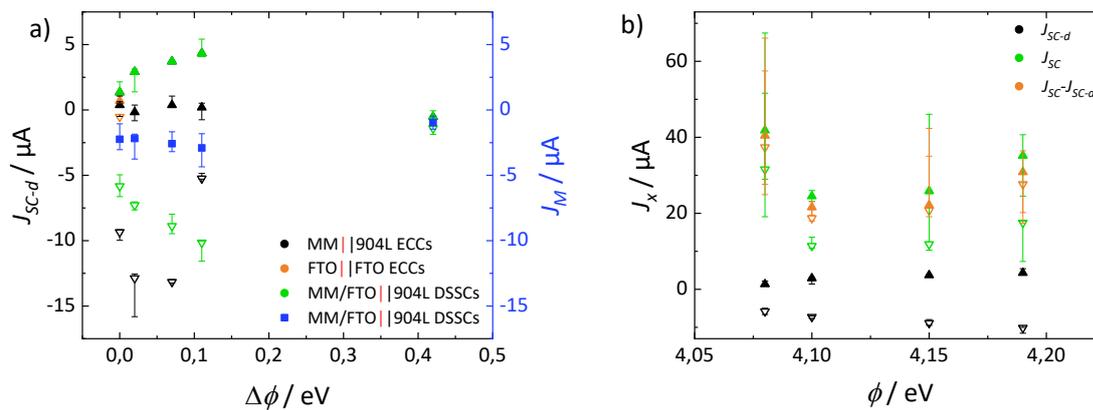


Abb. 4.13 Zusammenhänge der Kurzschlussströme ohne Beleuchtung J_{SC-d} mit der Differenz der Austrittsarbeit von Arbeits- und Gegenelektrode (a), Photoströme korrigiert um die Stromstärke ohne Beleuchtung (b). ECCs als $\text{MM}_{\text{blank}}|\text{904L}$ und $\text{FTO}_{\text{blank}}|\text{FTO}$, DSSCs als $\text{FTO/MM}|\text{904L}$.

WE-Austausch: Parallelfäche

Von MS- zu MM-DSSCs wird die Geometrie stark verändert. Um dadurch verursachte mögliche Effekte herauszufiltern, ist zunächst das Verständnis einer bisher nicht betrachteten Parallelfäche ($A_{||}$) erforderlich. Diese entsteht bei der Konstruktion von FTO- und MS-DSSCs durch das unvollständige Beschichten der Kompaktschicht mit mpTiO_2 und entspricht dem Kontakt $\text{kpTiO}_2 | \text{RS}$ (Abb. 4.14a-c). Durch Abdeckung von $A_{||}$ mit Klebefolie (Abb. 4.14a, c) wird diese Fläche zwangspassiviert und ein Ladungsaustausch ist nicht mehr möglich. Bei MM-DSSCs existiert im Idealfall kein $\text{kpTiO}_2 | \text{RS}$ -Kontakt. Wie elektronenmikroskopische Aufnahmen aber zeigen, sind die konvexen Drahtbiegungen zwar beschichtet (Abb. 4.8), doch das mpTiO_2 erscheint an dortiger Stelle weniger porös und fein strukturiert (vgl. Abb. 4.9 und Abb. 10.19, Anhang 10.5), wie die darunter liegende Kompaktschicht (Abb. 4.6). Deshalb wird die Fläche fein strukturierten mpTiO_2 auf konvexen Biegungen, trotz des enormen Schichtdickenunterschieds zur Parallelfäche auf MS- und FTO-DSSCs, als Parallelfäche von MM-DSSCs gewertet werden. Diese sind in Abb. 4.14d und e beispielhaft markiert. Die Detektion der Flächen erfolgte anhand rückgestreuter Elektronen durch Elektronenmikroskopie. Bei Anwesenheit poröser, grob strukturierter Partikel erscheint die konvexe Biegung dunkel und zählt nicht als Parallelfäche. Die Quantifizierung von $A_{||}$ sowie die Quotientenberechnungen von α sind in Anhang 10.2 erläutert. Die verwendeten Quotienten in den nachfolgenden Grafiken sind für die jeweiligen DSSC-Typen in Tab. 4.4 gelistet. „Fit“ kennzeichnet den Konstruktionstyp mit abgeklebter Parallelfäche bei FTO- und MS-DSSCs.

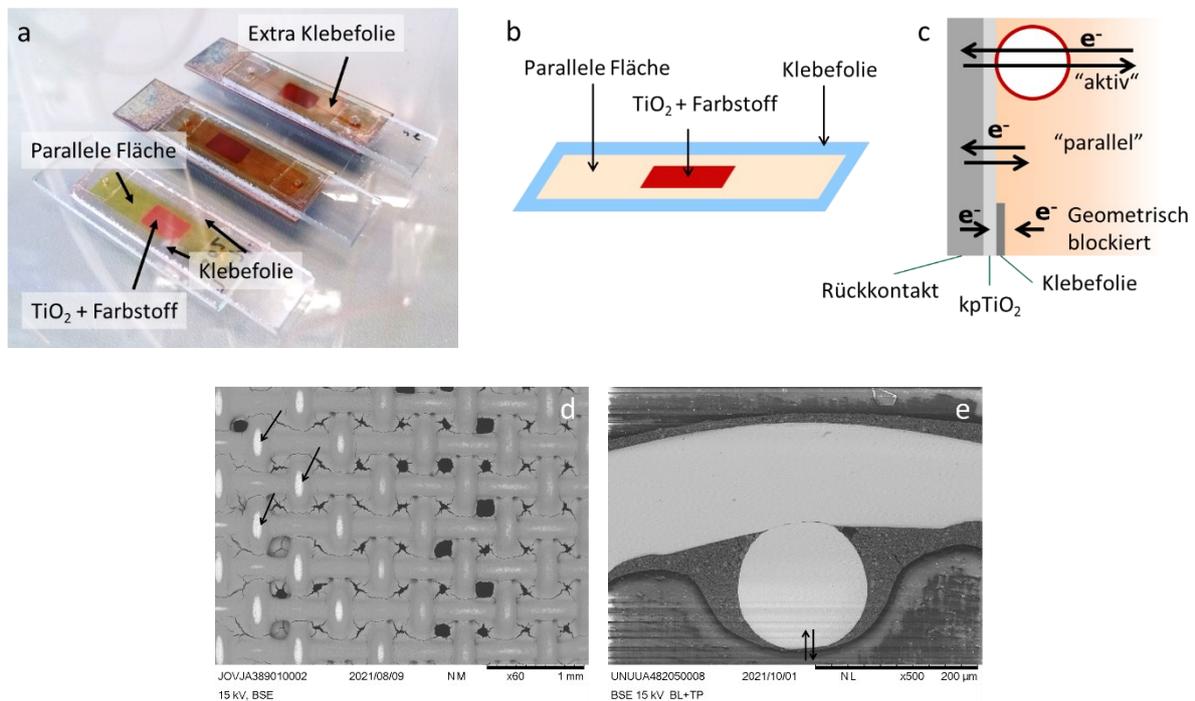


Abb. 4.14 Neben der farbstoffbeschichteten und aktiven mpTiO_2 -Schicht liegt bei DSSCs ein paralleler Kontakt $\text{kpTiO}_2 | \text{RS}$ vor. Real bei FTO- und MS-DSSCs (a), schematisch (b, c), von oben bei MM-DSSCs (d) und im Profil (e).

DSSC-Typ	α
MS-DSSC	4,67
MS _{fit} -DSSC	1,69
MM-DSSC	0,11

Tab. 4.4 Ermittelte Quotienten α aus aktiver und paralleler Fläche für verschiedene DSSC-Typen. Für MM-DSSCs wurde nur der beleuchtete Teil der Parallelfäche berücksichtigt.

Mit Reduktion der Parallelfäche sinkt der Photostrom annähernd linear (Abb. 4.15a). Dieser Effekt konnte bei keinem anderen Parallelfächenexperiment mit MS- und FTO-DSSCs festgestellt werden (Abb. 10.9a, Abb. 10.10a, Anhang 10.3) und wird somit nicht mit der Parallelfäche verknüpft. Weiter steigen der Serienwiderstand R_{S2} - linear (b) und die Schwellspannung U_{th2} - verschiebt sich schwach zu negativeren Spannungen (c). Beides konnte unter Reduktion der Parallelfäche ebenso an MS-DSSCs mit rotationsbeschichteter Kompaktschicht und FTO-DSSCs beobachtet werden (Abb. 10.9 und Abb. 10.10, Anhang 10.3). Für die Parameter U_{th2+} und U_{OC} (c) besteht, wie Vergleiche mit den anderen Parallelfächenexperimenten zeigen (Abb. 10.9, Abb. 10.10, Anhang 10.3), kein Zusammenhang mit α .

Der Shuntleitwert verringert sich von MS- zu MS_{fit}-DSSCs und erhöht sich stark bei MM-DSSCs (Abb. 4.15a). Ersteres ist ebenso bei den anderen Parallelfächenexperimenten zu beobachten (Abb. 10.9, Abb. 10.10, Anhang 10.3) und damit mit der Parallelfäche in Verbindung zu bringen. Der hohe Shuntleitwert von MM-DSSCs wird anderen Ursprungs sein. Nicht auszuschließen sind an dieser Stelle konstruktionsbedingte Geometriefaktoren. Darunter zählen nicht einheitliche Elektrodenabstände (MM-DSSC: 150 μm ; MS-DSSC: $\leq 180 \mu\text{m}$), ein bei MM-DSSCs eingeführter Elektrodenabstandshalter, ungleiche Elektrolytvolumina und ungleichmäßige mpTiO₂-Schichtdicken (Kapitel 4.1).

Während der DSSC-Konstruktionen kam es zu zwei defekten MS_{fit}-DSSCs, weshalb es in Abb. 4.15 zu geringfügigen Abweichungen der Parameter kommen kann. Die einzelne MS_{fit}-DSSC wurde wegen allgemein guter Übereinstimmungen mit den anderen beiden Experimenten (Abb. 10.9, Abb. 10.10, Anhang 10.3) bezüglich Serienwiderstände, Shuntleitwert und Schwellspannungen unter Berücksichtigung der üblicherweise möglichen Abweichungen, aber als repräsentativ angenommen.

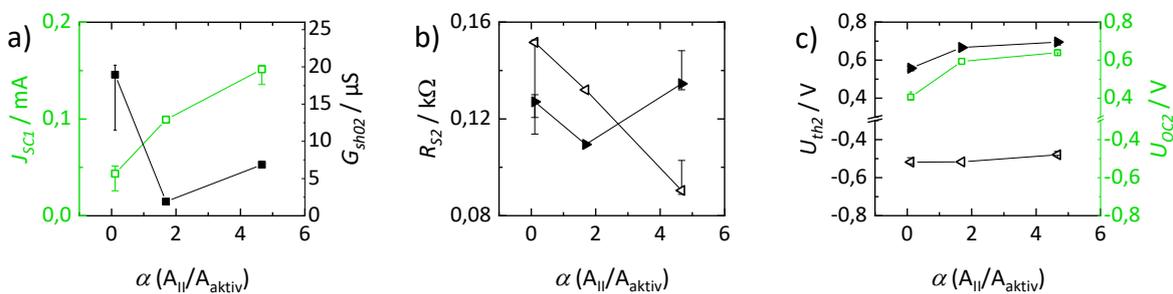


Abb. 4.15 JU -Kennlinienparameter verschiedener 316Ti-DSSC-Konstruktionen unter Reduktion der Parallelfäche.

CE-Austausch

In dieser Arbeit ist das Hauptaugenmerk auf die Arbeitselektrode von MM-DSSCs gerichtet. Da bei der Verwendung von verschiedenen Materialien an der Gegenelektrode trotz Platinierung aber Effekte in den JU -Kennlinienparametern auftraten, werden diese kurz dargelegt. Es wurden DSSCs mit FTO-Arbeitselektroden und verschiedenen Gegenelektroden substraten konstruiert. Die resultierenden Kennlinien zeigt Abb. 4.16a. Hervorzuheben sind eine Photostromreduktion und eine Verbreiterung des Potentialfensters mit einhergehender Erhöhung der Photospannung im Fall von FTO || MM. In Abb. 4.16b zeigt sich zudem ein möglicher linearer Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit des Gegenelektroden substrats und den Schwellspannungen.

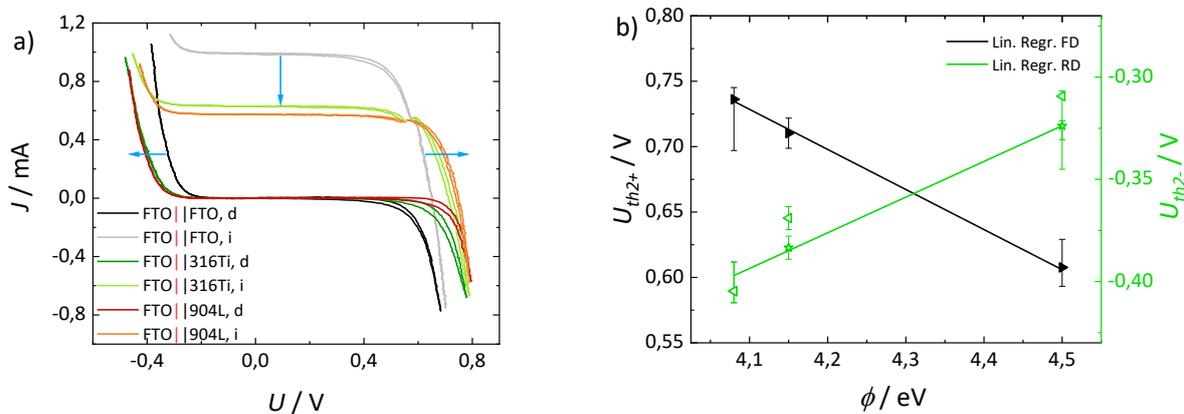


Abb. 4.16 JU -Kennlinien von FTO-Arbeitselektroden, kombiniert mit verschiedenen, platinieren Gegenelektroden substraten (a) und mögliche Relation zwischen Schwellspannungen und Austrittsarbeit der Gegenelektroden substrate (b)^a.

Zur Untersuchung des vielfach geringeren Photostroms von MM- gegenüber FTO-DSSCs wurden MM-DSSCs mit platinierter 316Ti-Draht-CE (Abb. 4.17) konstruiert. Durch wechselseitige Beleuchtung dieser DSSCs und von MM-DSSCs sollte der Einfluss der stark verschlossenen Maschen (vgl. Abb. 4.9a, b) und des damit verbundenen erschwerten Ionentransports auf den Photostrom untersucht werden. Der Beleuchtungsrichtungsfaktor (BRF)

$$BRF = \frac{J_{SC(Rück)}}{J_{SC(Front)}} \quad (4.4)$$

mit $J_{SC(Rück)}$ als dem Photostrom bei rückseitiger und $J_{SC(Front)}$ als dem Photostrom bei Frontbeleuchtung erreicht bei 316Ti-DSSCs einen Wert von unter 0,5 (Tab. 4.5). Bei 316Ti-DSSCs mit 316Ti-Draht Gegenelektrode liegt der BRF mit 0,75 für J_{SC1} wesentlich höher. Beide BRF sind aber kleiner als 1. Für 316Ti-DSSCs war dies aufgrund der Verschattung durch die Gegenelektrode zu erwarten. Aus dem Ergebnis der 316Ti-DSSC mit 316Ti-Draht-CE geht hervor, dass der annähernde Maschenverschluss weniger von Bedeutung ist, als die Masse des lichtabsorbierenden Elektrolyts zwischen PP-Folie und

^a Es wird angemerkt, dass DSSCs in Abb. 4.16 zum Teil mit $U_{max} = 1,5$ V (anstelle 1,4 V) und dem Messprogramm mit asymmetrischer Zeitverteilung gemessen worden sind. FTO-WEs sind im Allgemeinen aber sehr gut reproduzierbar und handhabungssicher. Daher können aus Messungen mit verschiedenen angelegten U_{max} daraus entstehende Größenänderungen der JU -Kennlinienparameter abgeschätzt werden¹⁸¹. In Abb. 4.16b sind die Abschätzungen für die Schwellspannung U_{th2-} von FTO || FTO und FTO || 316Ti für $U_{max} = 1,4$ V eingetragen (Sternpunkte). Die aus den verschiedenen U_{max} verursachte Differenz für U_{th2+} beträgt im Median $5,7 \cdot 10^{-4}$ V und ist damit verschwindend gering. Es erfolgte daher keine Umrechnung.

Arbeitselektrode. Aufgrund des Elektrodenabstandshalters ist auf der CE-Seite von einem größeren Volumen auszugehen.

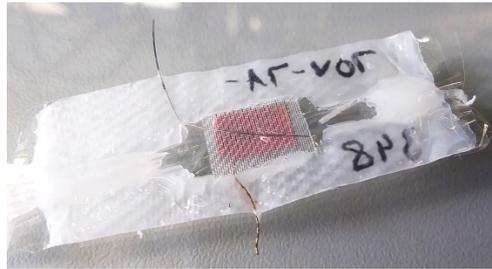


Abb. 4.17 MM-DSSC mit platinierter 316Ti-Draht-CE anstelle der üblichen platinieren MM-CE.

Tab. 4.5 Verhältnis von Photoströmen und -spannungen unter wechselseitiger Beleuchtung für zwei verschiedene 316Ti-DSSC-Konstruktionstypen. Die Werte entsprechen dem Median.

Konstruktion	BRF von			
	J_{SC1}	J_{SC2}	U_{OC1}	U_{OC2}
316Ti 316Ti	0,46	0,19	0,59	0,95
316Ti 316Ti _{Draht}	0,75	0,68	0,87	0,98

4.3 Analyse der JU -Kennlinienhysterese

In Kapitel 4.1 wurde das Phänomen der Hystereseschleife bei MM-DSSCs angeführt und als Besonderheit von MM-DSSCs gewertet. Die Hysterese tritt bei Kennlinienmessungen in Arbeits- und Gegenrichtung zwischen den jeweiligen Vorwärts- und Rückwärtsscans auf. Bei direkt aufeinander folgenden Messungen sind dabei eine Verschiebung der Hysterese zu höheren Spannungen als auch ein Rückgang der Hysteresenfläche zu erkennen (Abb. 4.18). Letzterer beträgt in Arbeitsrichtung von Scan 1 zu 2 7,4 % und von Scan 2 zu 3 4,1 %. In Gegenrichtung betragen die Rückgänge 65,6 % (1 → 2) und 31,4 % (2 → 3). Wie auch in den Grafiken zu sehen, sind die Rückgänge von Scan 1 zu 2 am größten, insbesondere in Gegenrichtung. In Arbeitsrichtung besteht an ECCs möglicherweise ein Zusammenhang zwischen der Hysteresenfläche und dem Korrosionspotential (Abb. 4.19).

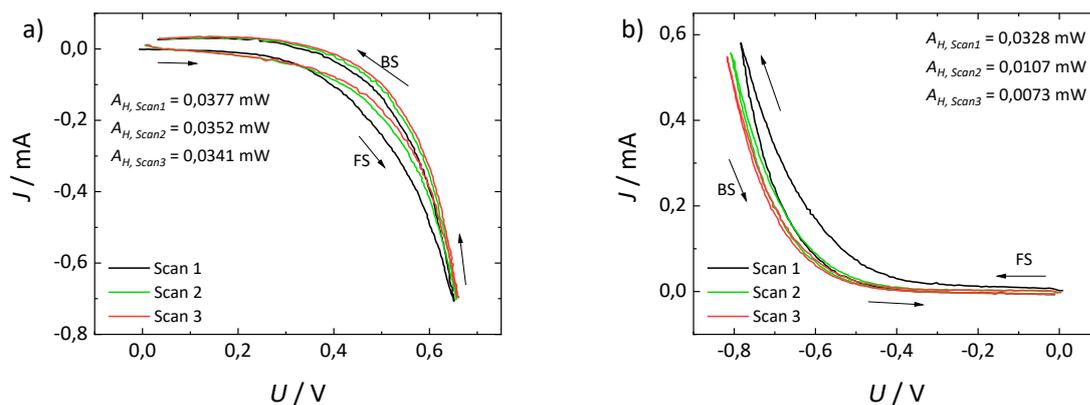


Abb. 4.18 Veränderung der Hysterese in Abhängigkeit von direkt nacheinander durchgeführten Messungen in Arbeitsrichtung (a) und Gegenrichtung (b).

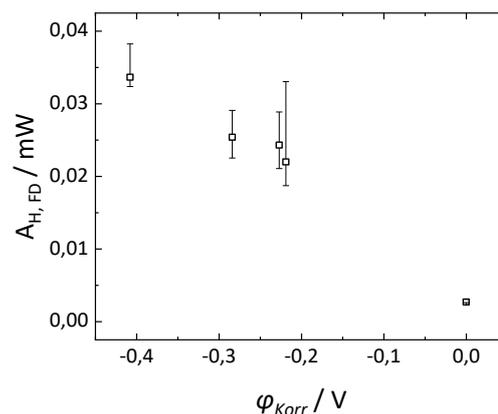


Abb. 4.19 Mögliche Abhängigkeit berechneter ECC-Hystereseflächen in Arbeitsrichtung.

Die Hysteresengröße nimmt unter Beleuchtung in Gegenrichtung zu (vgl. Abb. 4.20a mit c) und hängt von der Vorschubgeschwindigkeit ab (Abb. 4.20b, d). Bei niedrigen, absoluten Spannungen der DSSC liegt in Arbeits- und Gegenrichtung ein linearer Zusammenhang zwischen Hysteresengröße und Vorschubgeschwindigkeit vor, bei höheren Spannungen nicht. Dies sind Hinweise auf eine vorrangig kapazitive Dominierung im ersten und eine überwiegend faradaysche Dominierung im letzteren Spannungsbereich. Zur Zuordnung von Hysteresursachen siehe Kapitel 5.5.

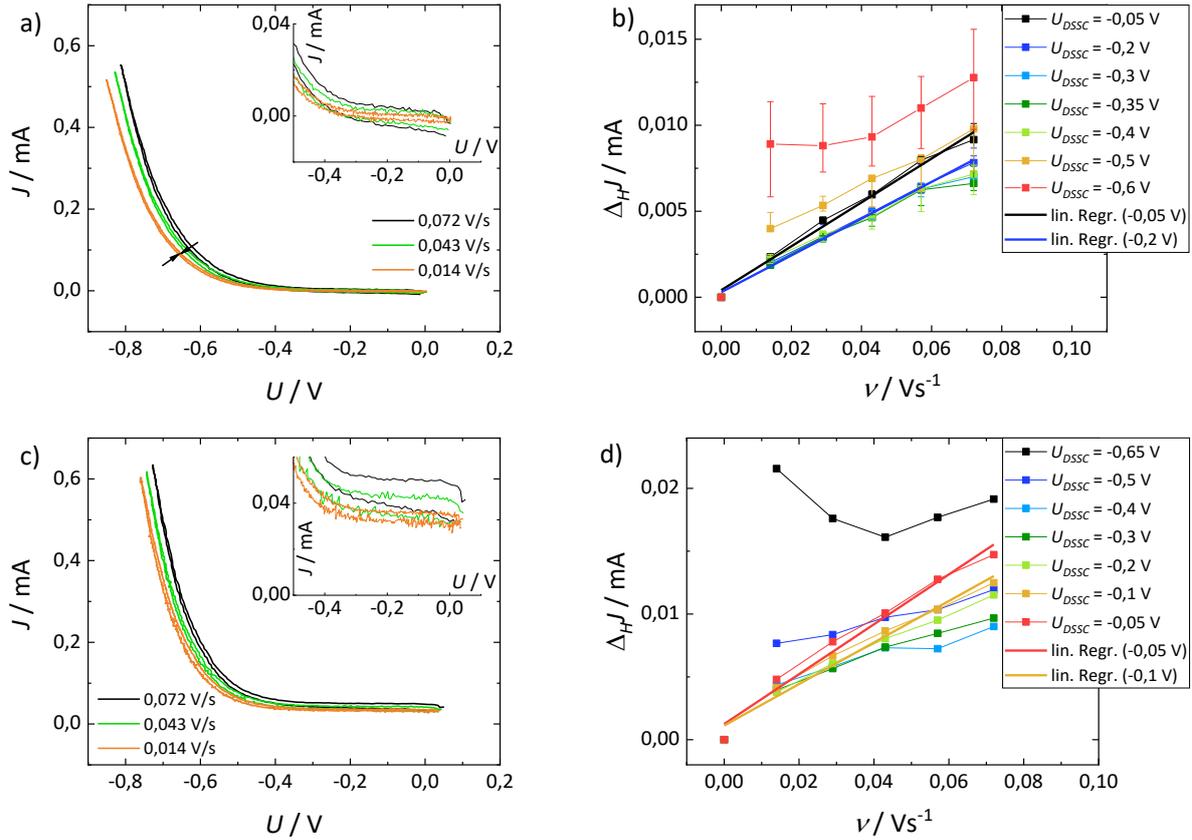


Abb. 4.20 Die Hysteresengröße $\Delta_H J$ in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit in Gegenrichtung ohne Beleuchtung (**a, b**) und mit Beleuchtung (**c, d**). Für jeweils zwei DSSC-Spannungen sind exemplarisch lineare Regressionen gezeigt. Ausgewertet wurde Scan 3.

Eine genauere Trennung von kapazitiven und faradayschen Spannungsbereichen ist über die aus Abb. 4.20 resultierenden Konstanten der Regressionsgeraden unter Einbezug von Punkt (0,0) möglich. Hierfür wird die Definitionsgleichung

$$C = \frac{Q}{U} \quad (4.5)$$

verwendet. In Anlehnung an das Vorgehen zur Bestimmung der differentiellen Doppelschichtkapazität C_{dEDL} in Kapitel 2.2, kann die differentielle Kapazität C_d analog zu Gleichung (2.9) nach

$$J = C_d \frac{dU}{dt} \quad (4.6)$$

aus dem linearen Anstieg bestimmt werden. Punkt (0,0) ist die Voraussetzung für eine rein kapazitive Abhängigkeit. Für Maximalspannungen, bei denen $\Delta_H J$ nicht linear von v abhängt und oder durch Punkt (0,0) verläuft, wird von einem faradayschen Beitrag ausgegangen. Dieses Verfahren zur Kapazitätsbestimmung ist nicht verbreitet, aber auch nicht neu^{45, 191, 192}.

Wie in Abb. 4.21a zu sehen, sind für Scan 3 die Bedingungen $b = 0$ und $m = konst.$ in Gegenrichtung bis etwa $U_{DSSC} = -0,35 \text{ V}$ erfüllt. Ab $U_{DSSC} = -0,4 \text{ V}$ wird der Fehler stark größer, was sich im abnehmenden R^2 -Wert widerspiegelt. In Arbeitsrichtung ist die Bedingung der konstanten Kapazität nicht erfüllt. Damit können ein rein kapazitiver Spannungsbereich von $-0,35 \text{ V} < U_{DSSC} < 0 \text{ V}$ und ein faradaysch dominierter Bereich für $U_{DSSC} < -0,35 \text{ V}$ bestimmt werden. Letzterer bleibt auch von den

Abweichungen zwischen Scan 1 und Scan 3 unberührt. Die Kapazitäten betragen im arithmetischen Mittel über das Plateau $U_{DSSC} = -0,035 \text{ V} \dots -0,05 \text{ V}$ $108 \mu\text{F}$ (Scan 3) und $275 \mu\text{F}$ (Scan 1). In Arbeitsrichtung werden allgemein Kapazitäten von bis zu $930 \mu\text{F}$ (Scan 1) und $827 \mu\text{F}$ (Scan 3) erreicht, das einem Vielfachen derer in Gegenrichtung entspricht und mit den faradayschen Effekten zusammenhängen wird. Unter Beleuchtung konnten Kapazitäten von $150 \mu\text{F}$ ($U_{DSSC} = -0,035 \text{ V} \dots -0,05 \text{ V}$, Scan 3) und $789 \mu\text{F}$ (FD, Scan 3) ermittelt werden (Abb. 4.21b). Der Bereich in Arbeitsrichtung wird aufgrund der Überlagerungen kapazitiver wie faradayscher Ströme als faradaysch dominiert betrachtet.

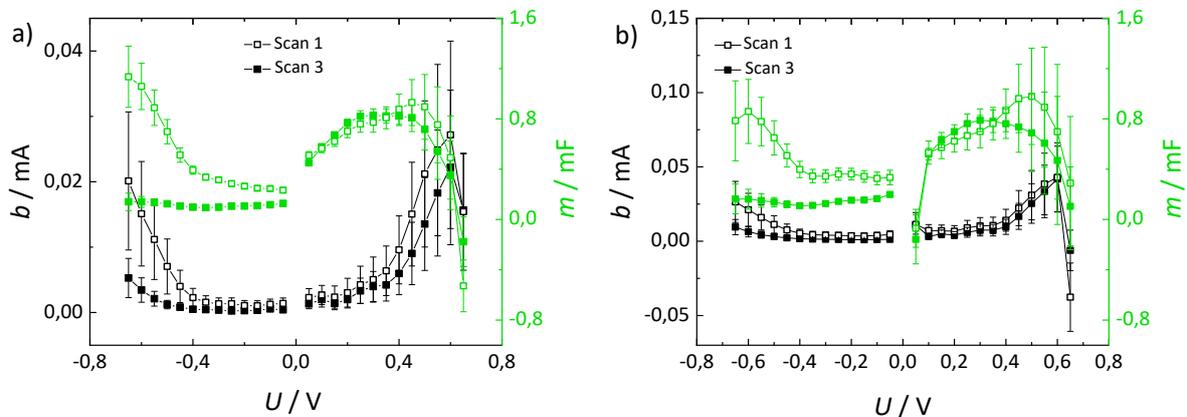


Abb. 4.21 Parameter der linearen Regressionen der Daten aus Abb. 4.20 ohne (a) und mit (b) Beleuchtung.

Im kapazitiven Spannungsbereich sind die Hysteresegrößen allgemein relativ stabil und haben für ECCs und DSSCs ähnliche Werte (Abb. 4.22). Nur für V2A | 904L-DSSCs liegt eine Steigerung von $\Delta\mu$ und kein Plateau im Spannungsbereich $U_{DSSC} = -0,35 \text{ V} \dots 0 \text{ V}$ vor (Abb. 4.22b). In Arbeitsrichtung wird die Hysterese von ECCs zu DSSCs stark vergrößert (Abb. 4.22). Bei FTO-DSSCs ist der Effekt weitaus schwächer (Abb. 4.23a) und die Hysteresegröße der Hybridform FTO | 904L ist vergleichsweise inkonstant und verläuft im Mittel zwischen den FTO-Konstruktionsvarianten.

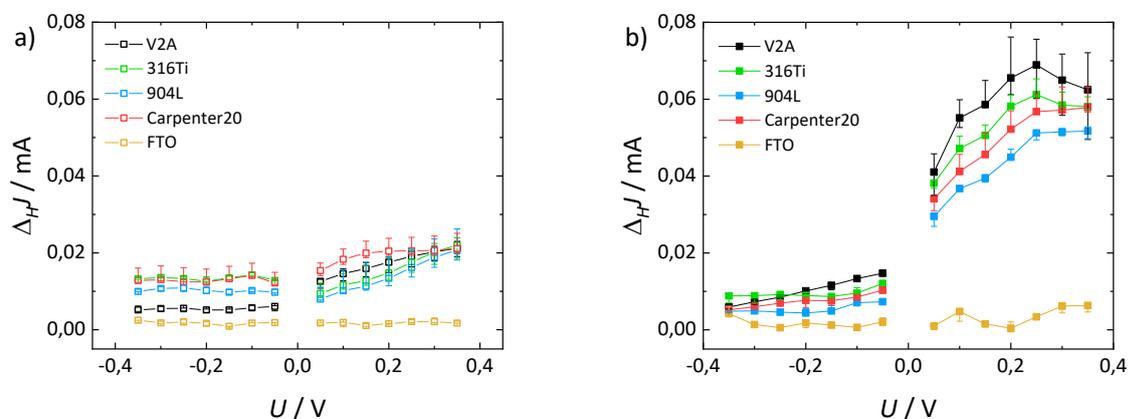


Abb. 4.22 Hysteresegrößen von ECCs (a) und DSSCs (b) in Abhängigkeit von der Spannung. ECCs als MM | 904L und FTO | FTO. DSSCs als FTO/MM | 904L.

In Gegenrichtung ist beim Vergleich von 904L-ECCs und -DSSCs eine geringfügige Abnahme der Hysteresegrößen in Richtung negativerer Spannungen zu erkennen (Abb. 4.23a). FTO-DSSCs, und Varianten, bleiben stabil bei einer Hysteresegröße nahe null.

Wird das Edelmetznetz vor der TiO_2 -Beschichtung bei 450°C angelassen, führt dies zu einer geringfügigen Vergrößerung der Hysterese, insbesondere in Arbeitsrichtung (Abb. 4.23b). Bei Reduktion der Parallelfäche ist hingegen ein Rückgang der Hysterese zu erkennen (Abb. 4.24, „fit“ = abgeklebte Parallelfäche, s. Kapitel 4.2) sowie bei Verwendung von 100 % MPlI bei $U_{DSSC} < 0\text{ V}$ (Abb. 10.11, Anhang 10.3). Der Parallelfächeneffekt erstreckt sich bei MS-DSSCs auf Arbeits- und Gegenrichtung, bei FTO-DSSCs scheinbar nur auf die Arbeitsrichtung.

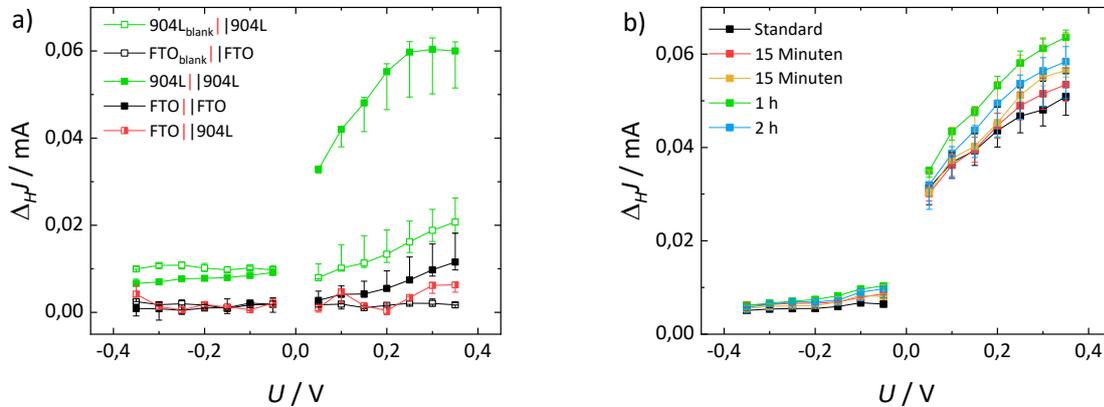


Abb. 4.23 Hysteresengrößen verschiedener Substratkombinationen von ECCs und DSSCs **(a)** und Beeinflussung durch verschiedene Anlasszeiten von 904L-Edelstahlnetzen vor den TiO_2 -Beschichtungen **(b)**.

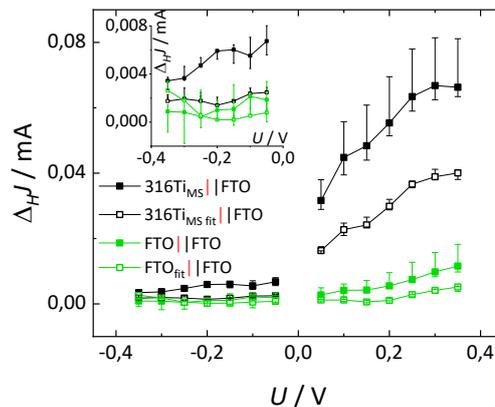


Abb. 4.24 Parallelfächeneffekt auf die Hysteresengröße im Bereich $-0,35\text{ V} < U_{DSSC} < 0,35\text{ V}$.

Die Hysteresengrößen von MM-DSSCs zeigen weiterhin ein annähernd lineares Verhalten gegenüber der Austrittsarbeit, sowohl ohne als auch mit Beleuchtung (Abb. 4.25). In Gegenrichtung lassen sich die Hysteresengrößen von DSSCs und ECCs zudem linear approximieren (Abb. 4.26).

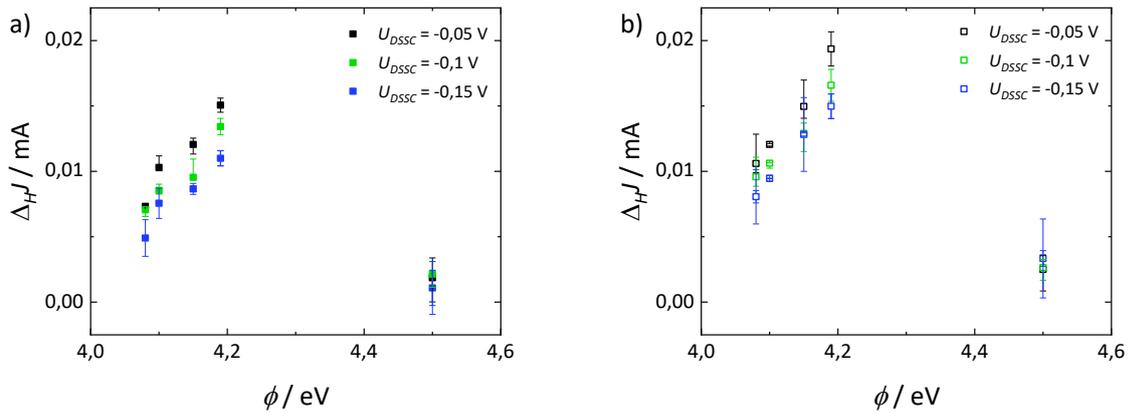


Abb. 4.25 Möglicher Zusammenhang von MM-DSSC-Hysteresengrößen und der Austrittsarbeit ohne **(a)** und mit Beleuchtung in Gegenrichtung **(b)**.

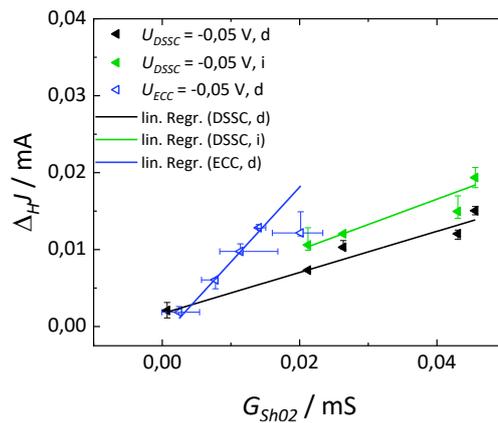


Abb. 4.26 Zusammenhang von Hysteresengröße und Shuntleitwert in Gegenrichtung.

Bei der Präparation der Elektrolytlösung spielte die Reihenfolge der Komponentenzugabe eine unerwartete Rolle für die Existenz und Größe von Hysterese im Bereich kleiner Spannungen (Abb. 4.27a). Passive Elektrolytlösungen zeigten eine starke Reduktion. Bei Verwendung der aktiven Elektrolytvariante B13-1_100MPII_L lag ebenfalls keine Hysterese vor und erschien erst mit der Beimengung von LiI (Abb. 4.27b).

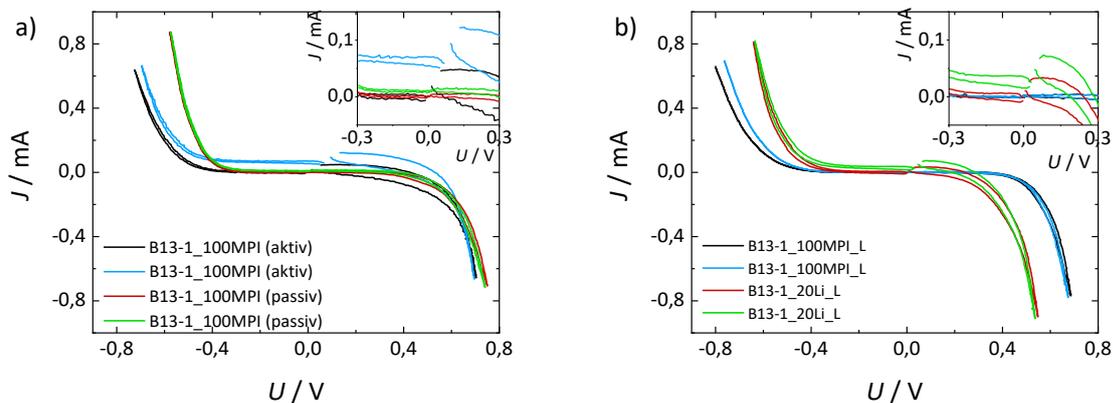


Abb. 4.27 Abhängigkeit der Hysterese von MM-DSSCs vom jeweiligen Elektrolyttyp aktiv oder passiv **(a)** und von der Gegenwart oder Abwesenheit von Li^+ **(b)**.

Im faradayschen Bereich konnten insbesondere zwei Beobachtungen gemacht werden: (i) eine Beteiligung der platinieren Gegenelektrode an der Hysterese und (ii) der Effekt des Anlassens auf die Hysterese. In Abb. 4.28 ist in der JU -Kennlinie einer FTO-DSSC eine Hysterese im Bereich von $U_{DSSC} = 0,2 \text{ V} \dots 0,6 \text{ V}$ zu erkennen, die jenseits davon wieder verschwindet. Bei Austausch der platinieren FTO-Gegenelektrode gegen ein platinieren 316Ti- oder 904L-Stahlnetz wird jenseits der Schwellspannung nun eine Hysterese in Arbeits-, und eine sehr schwache Hysterese in Gegenrichtung ausgebildet.

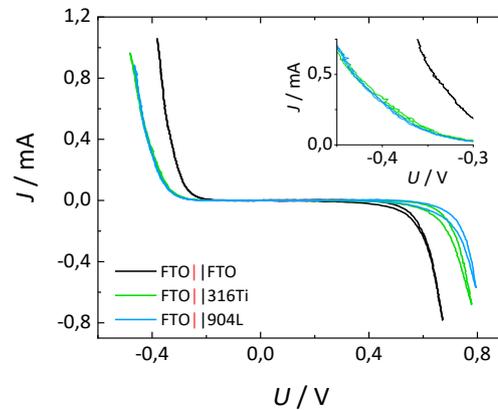


Abb. 4.28 Im faradayschen Bereich entstehen bei Verwendung von platinieren Edelstahl-Gegenelektroden jenseits der Schwellspannungen Hysteresen.

Der Anlasseffekt (450 °C-Behandlung) macht sich in der Hysterese ausschließlich in Arbeitsrichtung bemerkbar (Abb. 4.29) und äußert sich in einer Eliminierung der Hysterese bei höheren Spannungen (Abb. 4.29c). Die Kurve zeigt zudem eine höhere Stabilität beim mehrfachen Messen. In Gegenrichtung liegt bei beiden 904L-DSSC-Typen derselbe und zu Beginn dieses Kapitels angemerkte Effekt der Hysteresenreduktion bei Mehrfachmessung vor (Abb. 4.29b, d).

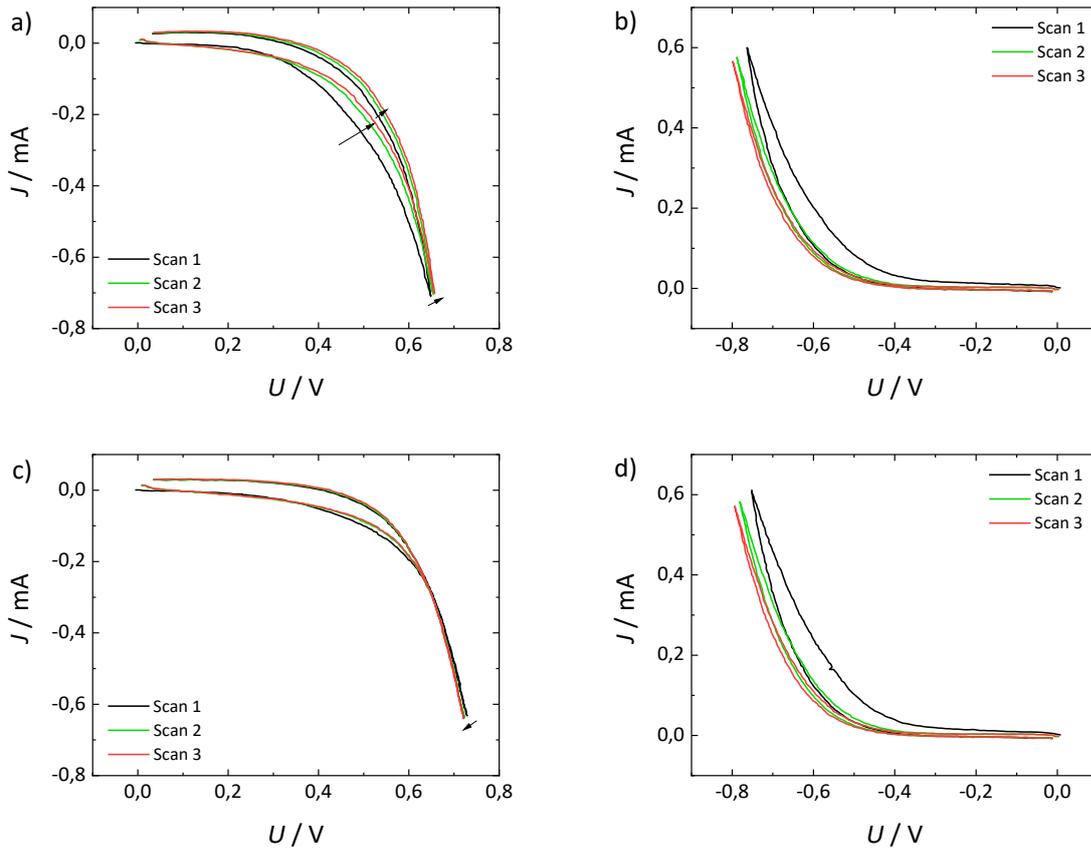


Abb. 4.29 Veränderungen der Hysterese von JU -Kennlinienmessungen, von Scan 1 bis 3 von Standard-MM-DSSCs (**a, b**) und MM-DSSCs mit angelassener Arbeitselektrode bei $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ vor der TiO_2 -Beschichtung (**c, d**).

4.4 Charakterisierung von Edelstählen und Oxidschicht

EDX-Analyse und -Mapping

Mit EDX-Analysen wurden die chemischen Zusammensetzungen der MM-Substrate kontrolliert¹⁸¹. Diese stimmen weitestgehend mit den Herstellerangaben überein (Tab. 4.6). Geringe Abweichungen sind ein zu hoher Mo- und ein zu niedriger Ti-Gehalt in 316Ti-Stahl und zu wenig Nickel in den Stählen 904L und Carpenter20. Bei Letzterem liegt zudem der Cu-Gehalt mit 6,4 m-% deutlich über dem Sollwert von 3,5 m-%. Entgegen der Erwartungen wurden in V2A-Stahl außerdem Schwefel und Kupfer gefunden.

Tab. 4.6 Chemische Zusammensetzung der verwendeten Edelstähle nach Herstellerangabe (HAVER & BOECKER, Schmelzanalyse)¹⁴⁵ und EDX-Analyse. Für die chemische Zusammensetzung von Carpenter20 verwies HAVER & BOECKER auf HPAloys¹⁷⁹.

Edelstahl nach EN 10088 (AISI); Massenanteil nach Hersteller/EDX in m-%								
Element	V2A; 1.4301 (304)		1.4571 (316Ti)		1.4539 (904L)		2.4660 (Carpenter20)	
	HAVER & BOECKER	EDX	HAVER & BOECKER	EDX	HAVER & BOECKER	EDX	HPAloys	EDX
Fe	66,82- 71,32 ^a	67,9	62,22- 68,07 ^a	65,8	43,13- 48,93 ^a	47,4	37; 31,35- 40,35 ^a	39,0
C	≤ 0,07		≤ 0,08		≤ 0,02		≤ 0,07	
Si	≤ 1,0	0,4	≤ 1,0	0,4	≤ 0,7	0,5	≤ 1,0	0,4
Mn	≤ 2,0	1,7	≤ 2,0	1,7	≤ 2,0	1,1	≤ 2,0	0,5
N	≤ 0,11		-		≤ 0,15			
Cr	17,5-19,5	18,9	16,5-18,5	17,4	19,0-21,0	20,3	19,0-21,0	19,4
Ni	8,0-10,5	8,4	10,0-13,0	10,3	24,0-26,0	23,0	32,0-38,0	30,8
Mo	-	- ^b	2,0-2,5	2,6	4,0-5,0	4,7	2,0-3,0	2,0
S	-	0,2	-	- ^b	-	- ^b	0,035	- ^b
Cu	-	1,0	-		1,2-2,0	1,2	3,5	6,4
andere	-	O 1,6	Ti 0,35- 0,7	O 1,6 Ti 0,2	-	O 1,5 Al 0,2	P 0,045	O 1,4

^a Balance, berechnet

^b s. Text

Bei einigen Elementen kommt es in der EDX-Analyse zu Überlagerungen und die Peakspitzen liegen zum Verwechseln dicht beieinander¹⁹³. Hierzu zählen die Photonenpeaks von S K α mit 2,307 keV¹⁹³ und Mo L α mit 2,293 keV¹⁹³. Unter Ausschluss von Schwefel wurde für V2A-Stahl ein Gehalt von 0,5 m-% Molybdän gefunden. Da es keine Erklärung für eine solch hohe Mo-Eintragung gibt, wurde die Auswertung mit Schwefel anstelle von Molybdän wiederholt. Eine S-Eintragung durch schwefelhaltige

Anionen der Labosol-Waschlösung¹⁹⁴ kann nicht ausgeschlossen werden, wahrscheinlich stammt der Schwefel aber vom C-Leit-Tab, wie einer hausinternen Untersuchung entnommen werden kann¹⁹⁵. Die Auswertung von 316Ti-, 904L- und Carpenter20-Stahl erfolgte unter Ausschluss von Schwefel, weshalb diese Stähle aufgrund der Mo/S-Überlagerung und dem C-Leit-Tab um 0,5 m-% weniger Molybdän enthalten könnten. In den EDX-Spektren der drei Stähle sind Abnormitäten des Mo/S-Peaks um 2,3 keV zu sehen, die sich in Asymmetrien des Peaks oder Schultern äußern (Abb. 10.20b-d, Anhang 10.5) und damit die Präsenz beider Elemente belegen. Der S-Peak von V2A-Stahl zeigt sich symmetrisch (Abb. 10.20a, Anhang 10.5).

Beim EDX-Mapping eines TiO₂-beschichteten 904L-Stahlnetzes (Abb. 4.30) erscheint Schwefel breit über das mpTiO₂ (vgl. Ti, O) verteilt und konzentriert an der dünn mit TiO₂-beschichteten Fläche (vgl. Cr, Mn, Fe, Ni). Letzteres wird auf die Präsenz von Molybdän zurückgeführt. Farbintensitätsprofile zeigen, dass Eisen, Chrom und Mangan entgegen der Erscheinung des EDX-Mappings nicht im TiO₂ vorkommen, jedoch Schwefel (Abb. 10.21, Anhang 10.5). Bei Schwefel ist nicht sicher, wie viel aus dem TiO₂ oder vom C-Leit-Tab stammen oder mit Molybdän im TiO₂ gleichzeitig vorliegen könnte. Bemerkenswert sind die TiO₂-freien Bereiche am Rand des Bildausschnitts, in denen kein Schwefel detektiert wurde, was gegen einen größeren Beitrag vom C-Leit-Tab spricht. Bei Vanadium wird von einer Verwechslung von V Kα (4,952 keV)¹⁹³ mit Ti Kβ (4,931 keV)¹⁹³ ausgegangen.

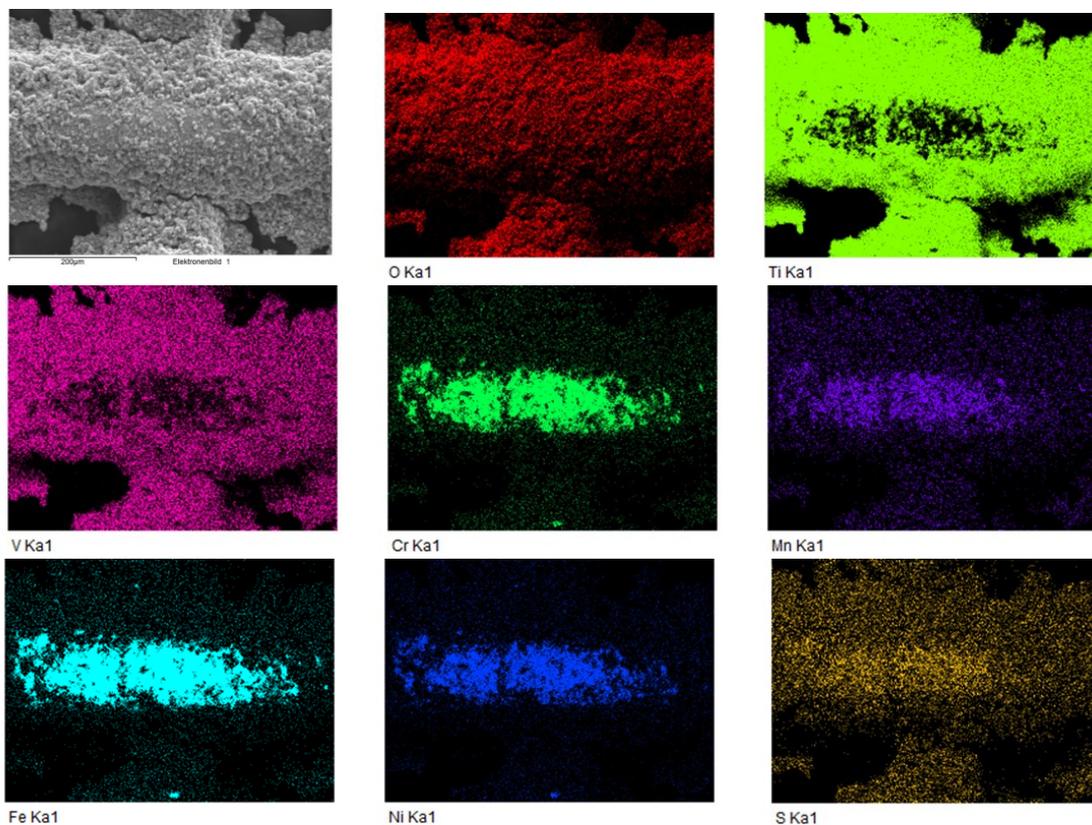


Abb. 4.30 Elektronenbild (links oben) und EDX-Mapping eines Ausschnitts eines TiO₂-beschichteten 316Ti-Edelstahlnetzes. V wird Ti, und S in Überlagerung mit Mo zugeschrieben (s. Text).

Eine Verifizierung von Schwefel und oder Molybdän im TiO₂ erfolgte an einem standardgemäß TiO₂-beschichteten 904L-Stahlblech, dessen Beschichtung im Anschluss mit äußerster Vorsicht mit einem Kunststoffspatel entfernt wurde. Eine EDX-Analyse des auf diese Weise erhaltenen Pulvers enthielt

unter Ausschluss von Molybdän 0,7 m-% Schwefel und unter Ausschluss von Schwefel 1,9 m-% Molybdän (Tab. 4.7). Der Peak bei 2,3 eV zeigt sich symmetrisch, weshalb die Präsenz von nur einer Spezies erwartet wird (EDX-Spektrum Abb. 10.22, Anhang 10.5). Eisen, Chrom, Nickel und Kupfer konnten nicht nachgewiesen werden.

Tab. 4.7 EDX-Analysenergebnis einer vom 904L-Stahlblech gelösten TiO₂-Probe unter Ausschluss von Vanadium sowie Molybdän oder Schwefel.

Element	Gehalt / m-%	Gehalt / m-%
O	41,2	40,7
Na	0,1	0,1
Si	0,1	0,1
Ti	57,9	57,3
S	0,7	-
Mo	-	1,9

Das abgelöste TiO₂ zeigte eine leichte Beigefärbung, die erst im Kontrast zu einer weißen TiO₂-Oberfläche präparierter Arbeitselektroden (bzw. mpTiO₂ auf einem Objektträgerglas in Abb. 4.31a) auffällt. Vor dem Ablösen erschienen die Oberflächen von MM-, MS- und FTO-Arbeitselektroden vergleichbar weiß (Abb. 4.31b, c).

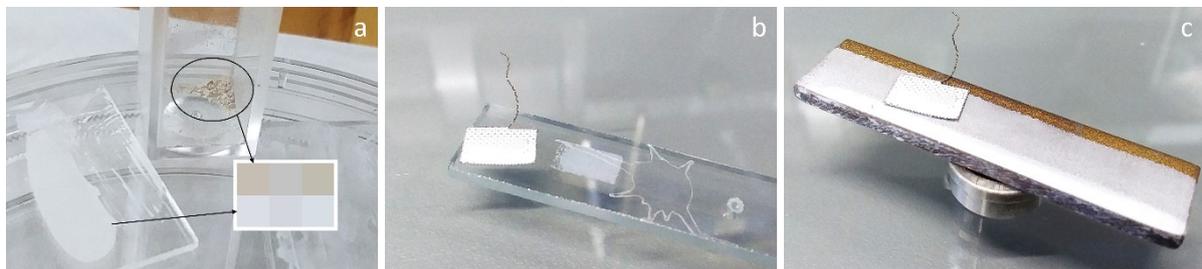


Abb. 4.31 Beigefärbung von abgelöstem TiO₂ (in Küvette) von einem 904L-Stahlblech gegenüber einer mpTiO₂-Schicht auf einem Objektträgerglas **(a)**. Weißfärbung von 904L-MM- und FTO- **(b)** und 904L-MM- und -MS-Arbeitselektrode **(c)**.

Es wurde versucht mittels Rastelektronenmikroskopie die Oxidschichtdicke zu bestimmen. Die verschiedenen Probenpräparationen mit Eingüssen in Harz, Diamantmesser-, Mikrotom- sowie Ar-Ionenstrahlschnitten, führten jedoch nicht zum Erfolg.

XPS

Zur Analyse der Oxidschicht wurden qualitative XPS-Messungen durchgeführt. Die Übersichtsspektren der vier Edelstähle zeigen Ähnlichkeit zwischen den Substraten, sowohl vor, als auch nach dem Abtragen von Material durch Sputtering (Abb. 10.14, Anhang 10.4). Die detektierten Elemente sind in Tab. 4.8 mit „nass-chem.“ für die nasschemische Reinigung, entsprechend dem Zustand vor dem Sputtering, und „Sputt.“ für Sputtering, entsprechend dem Zustand nach der Materialabtragung, aufgelistet. Zur Vereinfachung erfolgt eine Fokussierung auf das stärkste Signal der jeweiligen Elemente (Cu2p, Cr2p, Fe2p, Mn2p, Mo3d, Ni2p, O1s, Ti2p) und die Intensitäten sind grob mit s (stark), m (medium) und w (schwach, engl. *weak*) abgeschätzt. Allgemein erschienen die Peaks nach der Materialabtragung, mit der Ausnahme von Sauerstoff O1s, intensiver.

Tab. 4.8 Detektierte Elemente der jeweiligen Stähle in den Übersichtsspektren. Verunreinigungen, nicht weiter relevante Elemente und C1s wegen möglicher Verfälschung (C-Leit-Tab) sind nicht berücksichtigt.

Emission	V2A		316Ti		904L		Carpenter20	
	Nass-chem.	Sputt.	Nass-chem.	Sputt.	Nass-chem.	Sputt.	Nass-chem.	Sputt.
Cr2p	m	s	m	s	m/s	s	m/s	s
Cu2p					ww	w	w	m
Fe2p	s	s	m	s	m/w	s	m/w	s
Mn2p	w	m	w	m	m	s	m	s
Mo3d			ww	w	w	w/m	ww	w
Ni2p		m	w	s	m	s	m	s
O1s	s	s	s	s	s	s	s	s
Ti2p			ww	ww				

Durch Vergleiche mit der Literatur (I. Olefjord und L. Wegrelius^{160, 164}, I. Olefjord *et al.*¹⁵⁷, Wang *et al.*¹⁶³ und B. Kämmerer¹⁶²) konnten einzelnen Peaks konkretere Zustände zugeordnet werden. In Abb. 4.32a erscheint der O1s-Peak von 904L-Stahl vor dem Sputtering relativ symmetrisch und breit. Nach dem Sputtering ist er asymmetrisch und von geringerer Intensität bei höheren Bindungsenergien. Aus Vergleichen mit der genannten Literatur^{157, 160, 163, 164} geht hervor, dass sich vor der Materialabtragung Peaks von Hydroxid (OH⁻) und Oxid (O²⁻) überlagern und der Hydroxidanteil nach 160 s Sputtering merklich zurückgeht. Für die Stähle Carpenter20 und 316Ti sehen die O1s-Spektren ähnlich aus (Abb. 10.15a, b, Anhang 10.4). V2A-Stahl unterscheidet sich, indem bereits zu Beginn der Oxidanteil gegenüber dem Hydroxid deutlich erhöht und nebenbei möglicherweise Wasser zugegen ist (Abb. 4.32b).

Bei 904L-Stahl (und ebenso bei Carpenter20- und 316Ti-Stahl, Abb. 10.15c, d, Anhang 10.4) liegt Eisen nach dem Sputtering hauptsächlich in seiner metallischen Form vor und der Fe^{2+/3+}-Anteil geht zurück (Abb. 4.32c). V2A unterscheidet sich auch hier und weist selbst nach dem Sputtering eine hohe Fe^{2+/3+}-Intensität gegenüber der metallischen auf (Abb. 4.32d).

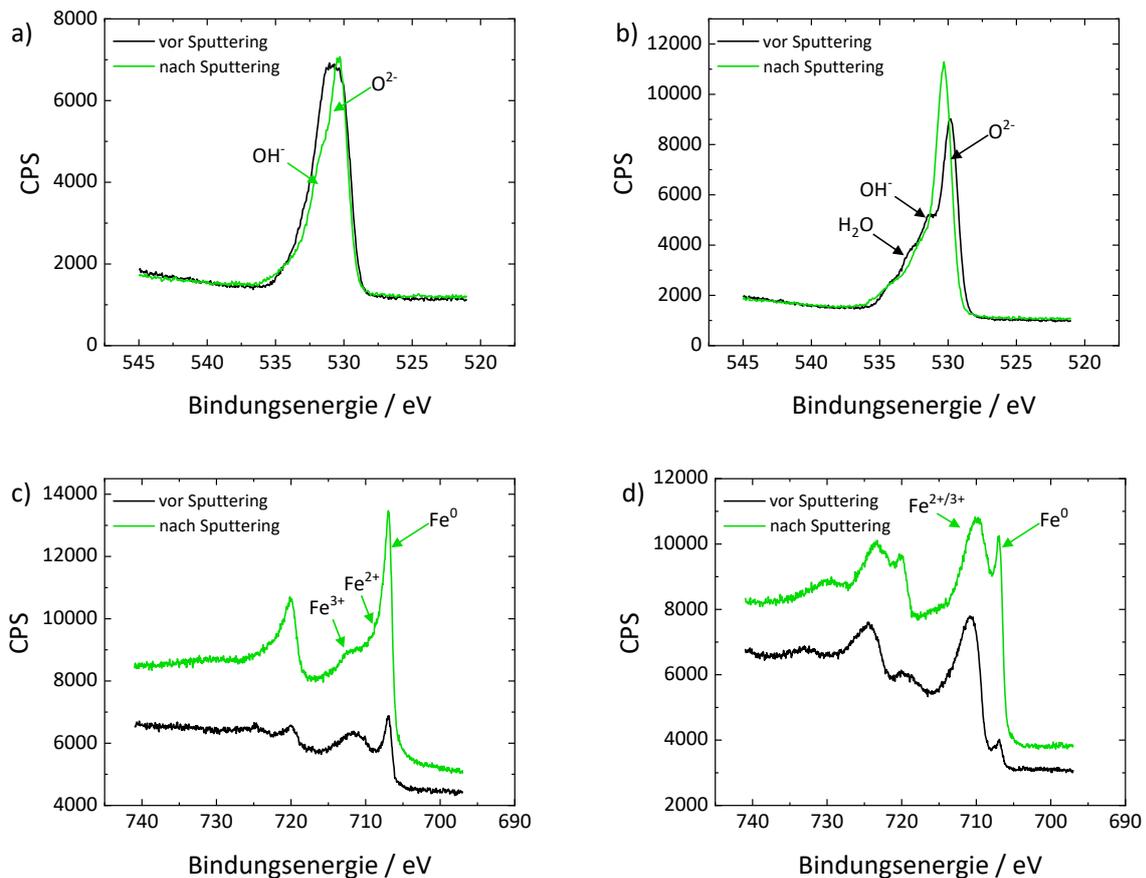


Abb. 4.32 XPS-Spektren von 904L- und V2A-Netzen vor (rot) und nach (grün) dem Sputtering. O1s von 904L **(a)**, V2A **(b)** und Fe2p von 904L **(c)** und V2A **(d)**.

Die Cr2p-Peaks von 904L-Stahl verändern sich durch das Sputtering kaum, lediglich der metallische Anteil scheint in geringem Maß zuzunehmen (Abb. 4.33a). Die Cr2p-Spektren der anderen Stähle sehen sehr ähnlich aus (Abb. 10.17, Anhang 10.4). Im Mo3d-Spektrum von 904L-Stahl ist eine deutliche Steigerung des metallischen Anteils durch das Sputtering zu sehen (Abb. 4.33b). Die Zustände $\text{Mo}^{4+/6+}$ hingegen nehmen ab. Ähnlich sieht es auch hier bei den Stählen Carpenter20 und 316Ti aus (Abb. 10.16, Anhang 10.4). Die Ni2p-Spektren von 904L- und Carpenter20-Stahl wirken zuletzt nahezu deckungsgleich (904L: Abb. 4.33c, Carpenter20: Abb. 10.18, Anhang 10.4). Der metallische Gehalt nimmt durch das Sputtering stark zu, während der oxidische Anteil auf einem niedrigen Intensitätsniveau verbleibt.

Die allgemeine Zunahme metallischer und der Rückgang oxidischer Gehalte lässt auf eine Analyse der Oxidschicht vor und auf eine Analyse überwiegend des Stahlinneren nach dem Sputtering schließen. Wie in Kapitel 5.3 (*Oxidschicht*) ausführlicher diskutiert, wird nach dem Sputtering etwa der Übergangsbereich zwischen Oxidschicht und Stahlinnerem getroffen.

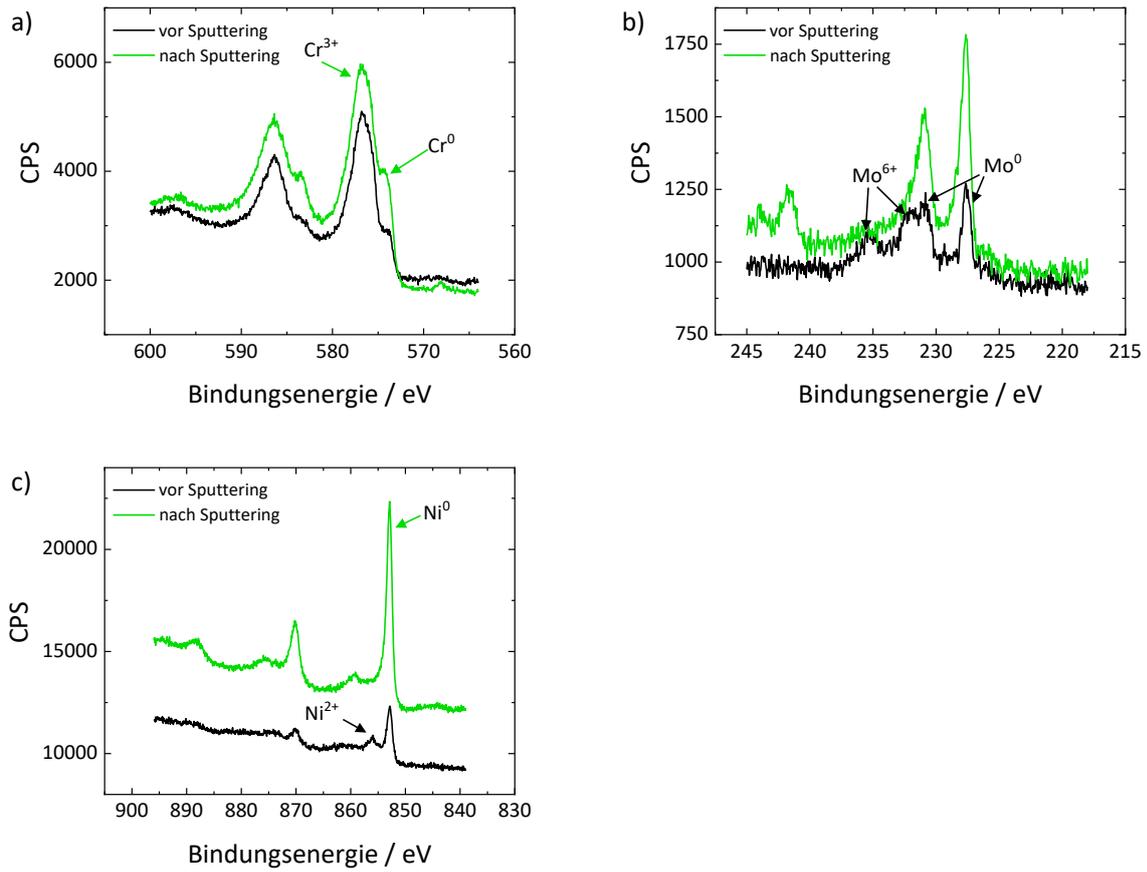


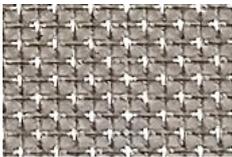
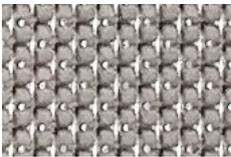
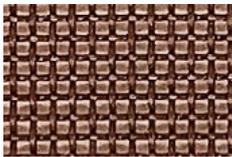
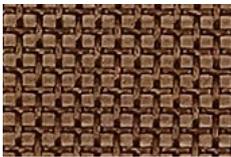
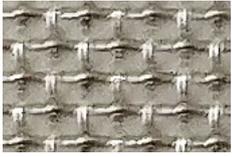
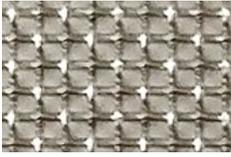
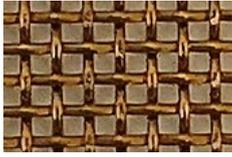
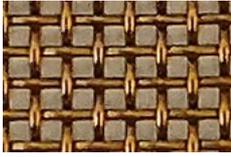
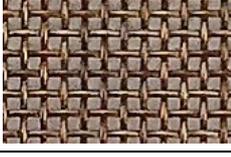
Abb. 4.33 XPS-Spektren von 904L-Stahlnetzen. Cr2p (a), Mo3d (b) und Ni2p (c).

Anlassfarben und weitere Verfärbungen

Beim Anlassen der Stähle verfärbte sich bei höheren Temperaturen (Anlassprozeduren s. Kapitel 3.2) die Stahloberfläche (Tab. 4.9). Nach einer einstündigen Temperaturbehandlung bei 120 °C bestand im Vergleich zu unbehandelten Netzen noch kein optischer Unterschied. Bei einer nachfolgenden Behandlung von 15 Minuten bei 450 °C trat eine erkennbare Verfärbung ein und stellte dieselbe wie beim einstufigen 15-Minuten-450 °C-Programm dar. Die Edelstahlnetze zeigten abhängig von Licht und Betrachtungswinkel verschiedene Farberscheinungen (Tab. 4.10).

Neben den offensichtlichen Verfärbungen trat durch das Anlassen zudem, im Mindesten bei 316Ti- und 904L-Stahl, eine bemerkbare Versprödung des Materials ein.

Tab. 4.9 Farbveränderungen an Stahlnetzen durch Anlassen. Geringe Farbabweichungen gehen auf geringe Positionsunterschiede beim Fotografieren zurück.

Stahl	Nasschemisch gereinigt	120 °C (1 h)	120 °C (1 h) + 450 °C (15 min)	450 °C (15 min)
V2A				
316Ti				
904L				
Carp20				

Tab. 4.10 Farberscheinungen der Stahlnetze nach einer 15-minütigen Anlassbehandlung bei 450 °C je nach Begutachtungsort.

Stahl	Im Labor	Am Fenster (sonnig, aber Sonne verdeckt)	In der Sonne
V2A	Rotsilbern	Leicht rötlich/kupferfarben, schwach glänzend	Leicht rötlich, irisierend
316Ti	Bronzen bis hellgolden	Bronze-messingfarben, schwach rötlich/kupferfarben, matt-glänzend	Messingfarben, irisierend
904L	Golden bis hellgolden	Goldsilbern, glänzend, ähnlich Carpenter20	Hellgolden, irisierend
Carpenter20	Dunkelgolden und hellgolden (hier sehr ähnlich 904L)	Hell goldsilbern, glänzend	Silbergolden, irisierend

Eine Verlängerung der Anlasszeit führte bei 904L-Stahlnetzen optisch zur einer zunehmenden Verdunkelung. In Abb. 4.34a sind die Farbveränderungen von silbern (ohne Anlassen) über goldgelb (15 min) zu dunkelgolden (1 h) und braun-bronze-golden (2 h) zu sehen. Eine Umsetzung des Versuchs mit 904L-Stahlblech erzeugte die abweichenden Farben: silbern (ohne Anlassen), gelborange (15 min), rot (1 h) und orange/rostrot (2 h) (Abb. 4.34b).

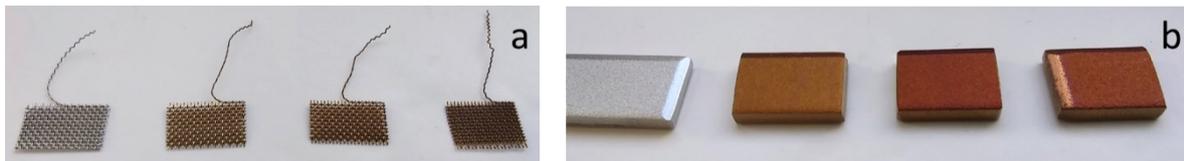


Abb. 4.34 Farbveränderungen an 904L-Stahl durch Anlassen bei 450 °C. Jeweils von links nach rechts: $t_{450\text{ °C}} = 0, 15\text{ min}, 1\text{ h}, 2\text{ h}$.

Bei einer genaueren Betrachtung von TiO₂-beschichteten 904L-Arbeits Elektroden sind ebenfalls Stahlverfärbungen zu erkennen. Diese sind mit dem bloßen Auge besser zu erkennen, als in Abb. 4.35 dargestellt. Ein 904L-Netz zeigte nach der TiO₂-Beschichtung und Kalzinierung die für 904L-Stahl typische goldgelbe Färbung an langen überstehenden Drähten (a). Nur geringfügig aus dem TiO₂ herausragende Drähte erschienen blauviolett. Die konvexen Wölbungen am Rand waren in der Regel derselben Farbe (gelbe Pfeile), an den Übergängen zum TiO₂ jedoch blauviolett schillernd gefärbt (blaue Pfeile). Die konvexen Wölbungen, auf denen eine sehr spärliche, aber damit vorhandene Beschichtung, erkennbar war, erschienen ebenfalls blau(-violett). Konvexe Wölbungen ohne erkennbare Beschichtung erschienen goldgelb. Nach dem weitestgehenden Entfernen des TiO₂ (b, c) zeigte sich auf den ehemals verdeckten konvexen Biegungen eine blauviolette und in den konkaven Krümmungen – soweit einsehbar – eine goldgelbe Färbung. Die länglichen Drahtstücke dazwischen waren zumeist goldgelber und zuweilen gold-rötlich-bläulicher Farbe. Manchmal befand sich auch ein goldgelber Fleck auf einer konvexen Wölbung inmitten einer Blauverfärbung. Auf nicht beschichteten, angelassenen Stahlnetzen aller vier Stahltypen waren keine lokal abweichenden Verfärbungen zu erkennen.

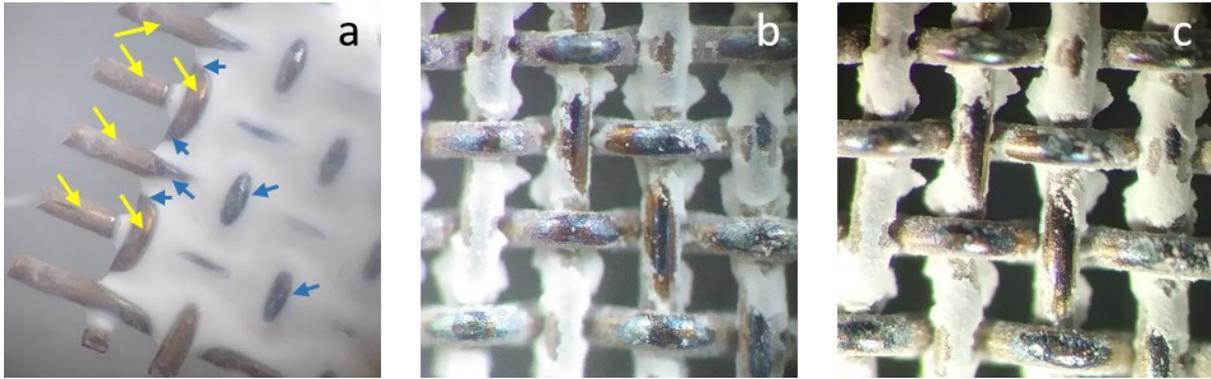


Abb. 4.35 Handyfotografien eines intakt TiO_2 -beschichteten 904L-Stahlnetzes **(a)**, nach dem manuellem Entfernen derselben **(b)** und unter zusätzlicher externer Beleuchtung **(c)** durch das Okular des Lichtmikroskops Japan (Nikon).

Korrosion und Korrosionspotentiale

Beim Untersuchen der JU -Kennlinienhysterese entstand der Verdacht eines möglichen Zusammenhangs zwischen der Hysterese in Arbeitsrichtung und den Korrosionspotentialen der Edelstähle. Die Bestimmung dieser Potentiale sollte auf die Umstände und Bedingungen der JU -Kennlinienmessungen angepasst sein und die Messungen wurden daher in der DSSC-Elektrolytlösung durchgeführt. Mit Platindraht als einzig stabiler Quasi-Referenz⁶⁹ ist kein Vergleich zu anderen Systemen möglich, wohl aber innerhalb der hier untersuchten ECCs, womit der angestrebte Zweck erfüllt ist. In Referenz zu den JU -Kennlinien erfolgten die wichtigsten Messungen hier nach 24 h.

Die Kurven der anodischen Potentialläufe blanker Substrate sind in Abb. 4.36 dargestellt. Die Korrosionspotentiale der Stähle sind an den deutlichen Minima klar zu erkennen und liegen im Plateaubereich der JU -Kennlinien (Abb. 10.13, S. 144). Deren Werte sowie dem des FTO-Glases sind für nach 24 h in Tab. 4.11 zusammengefasst. Für keinen der Stähle liegt ein deutliches Fladepotential vor. Die Übergänge zwischen aktivem und passivem Bereich sind diffus und die Ausdehnung des Passivbereiches kann somit nicht exakt bestimmt werden. Bei 904L-Stahl nimmt die JU -Kurve jenseits des Korrosionspotentials einen zweistufigen Verlauf an, der sich nach 24 h ein wenig „begradigt“ hat, und liegt in stark abgeschwächter Form ebenso bei Carpenter20-Stahl vor. Die stärkste Korrosionspotentialverschiebung nach 24 h zeigt sich bei 904L-Stahl mit $-0,06$ V. Die Verschiebungen der anderen Stähle sind mit $+0,01$ V (V2A, 316Ti) und $-0,02$ V (Carpenter20) kleiner. FTO unterscheidet sich von den Stählen bedeutend und verkörpert eine inerte Elektrode. Die gesuchte Korrelation von Korrosions- bzw. Ruhepotential und Hysterese konnte für ECCs in Arbeitsrichtung möglicherweise gefunden werden, wie in Abb. 4.19 (S. 57) gezeigt. In den anodischen Potentialläufen werden weitere Informationen zu den Stahloberflächen erwartet, weshalb im Folgenden die zugehörigen Tafelanstiege und die anodischen Potentialverläufe anglassener Arbeitselektroden betrachtet werden.

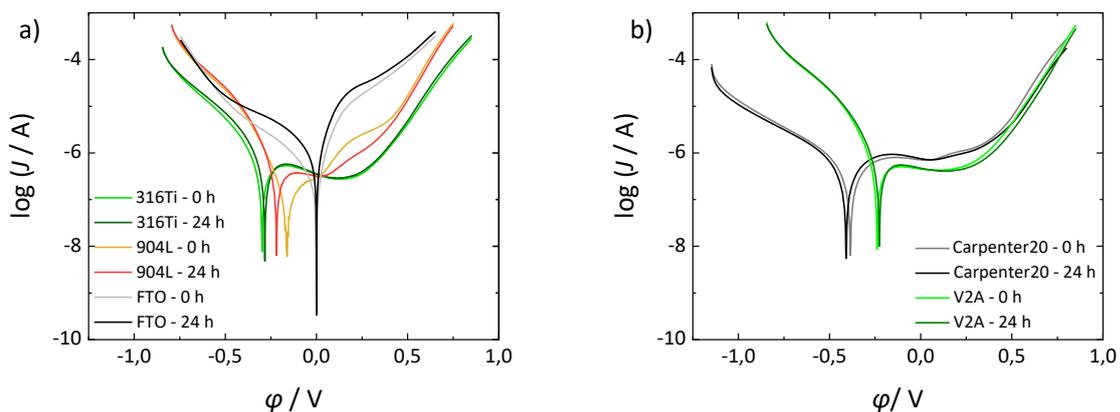


Abb. 4.36 Anodische Potentialläufe blanker Arbeitselektroden verschiedener Substrate. FTO, 316Ti und 904L (a) sowie V2A und Carpenter20 (b).

Tab. 4.11 Ruhepotentiale verschiedener, blanker Substrate nach 24 h in Elektrolyt B13-1_20Li (13 mL), 0,002 V/s, RE: Pt-Draht.

Substrat	Blank	Angelassen
	φ_0 / V	
V2A	-0,23	
316Ti	-0,28	
904L	-0,22	-0,13
Carpenter20	-0,41	
FTO	-1,98E-04	

Die Tafelsteigungen der drei austenitischen, blanken Edelstähle nehmen im Bereich vor dem Ruhepotential eine vergleichbare Größe an (Tab. 4.12). Bei Carpenter20 und FTO sind die Steigungen flacher. Im Bereich 0,5 ... 0,65 V sind die austenitischen Stähle nicht länger gruppiert und ein Anlassen bewirkt einen Rückgang der Steigung.

Tab. 4.12 Anstiege der Tafelgeraden der LSV-Messungen. Der y-Achsenabschnitt und Durchtrittsfaktor α sind für diese Arbeit nicht relevant und werden daher nicht betrachtet.

WE-Typ	Potentialbereich / V	Anstieg / V/dek
V2A _{blank} (24 h)	-0,20 ... -0,52	-3,2
	0,50 ... 0,65	5,7
316Ti _{blank} (24 h)	-0,74 ... -0,54	-3,2
	0,50 ... 0,65	6,7
904L _{blank} (24 h)	-0,70 ... -0,50	-3,6
	0,50 ... 0,65	6,7
Carpenter20 _{blank} (24 h)	-1,00 ... -0,65	-2,1
	0,50 ... 0,65	5,6
FTO _{blank} (24 h)	-0,45 ... -0,26	-1,8
	0,50 ... 0,65	3,5
904L _{blank} -Angelassen (0 h)	-0,66 ... -0,50	-3,3
	$t_{450\text{ }^\circ\text{C}} = 0$	6,9
	$t_{450\text{ }^\circ\text{C}} = 15\text{ min}$	3,8
	$t_{450\text{ }^\circ\text{C}} = 1\text{ h}$	3,9
	$t_{450\text{ }^\circ\text{C}} = 2\text{ h}$	4,4

Durch die Vorbehandlung des Anlassens verschiebt sich das Korrosionspotential von 904L-Netzen von $-0,21\text{ V} \pm 0,01\text{ V}$ zu $-0,13\text{ V}$ (Abb. 4.37b) und macht sich in einer „Begradigung“ der LSV-Kurve im Anschluss an das Plateau im passiven Bereich um etwa 0,2 V bemerkbar (s. Vergrößerung in Abb. 4.37b).

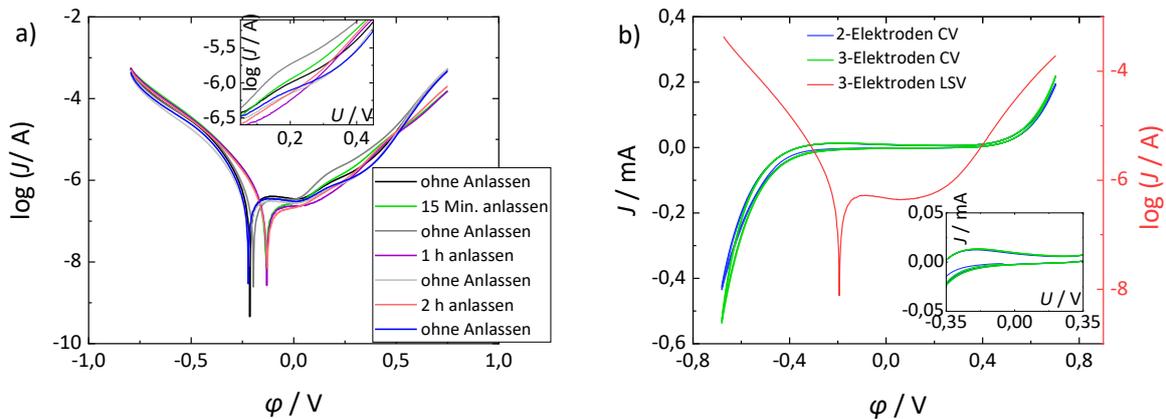


Abb. 4.37 Anodische Potentialläufe blanker und angelassener 904L-Arbeits Elektroden **(a)** und Vergleich von Zwei- und Dreielektrodenanordnung an einer 904L-DSSC-WE **(b)**.

Zuletzt konnte an MM-DSSCs durch übereinandergelegte zykl voltammetrische Messungen von Zwei- und Dreielektrodenanordnungen belegt werden, dass das Substrat der Gegenelektrode keinen Einfluss auf die Kapazität im Bereich geringer Spannungen nimmt. Wie in Abb. 4.37b zu sehen liegen mit Ausnahme beim Anfahren der Messung, d. h. der erste Scan in Arbeitsrichtung, alle Kurven von Zwei- und Dreielektrodenanordnungen im Bereich $\varphi = -0,35 \text{ V} \dots 0,35 \text{ V}$ übereinander. Nachweise an anderen Arbeitselektroden befinden sich im Anhang (Abb. 10.13, Abb. 10.12, Anhang 10.3).

Unabhängig von Messungen jeglicher Art konnte bei MM-DSSCs das Auftreten von Korrosion in Form dunkler Flecken an MM-Arbeits Elektroden beobachtet werden (Abb. 4.38a). Beschichteter V2A-Stahl korrodierte innerhalb weniger Wochen und 316Ti-Stahl innerhalb einiger Monate. Zu Carpenter20-Stahl ist kein sicherer Zeitraum bekannt, bei einer Inspektion nach einem halben Jahr fielen aber auch hier korrodierte DSSCs auf. 904L-Arbeits Elektroden zeigen bis dato nur bei Undichtigkeiten und damit einhergehendem Austrocknen der MM-DSSC schwarz erscheinende Wucherungen. Unter dem Lichtmikroskop erscheinen diese tief dunkel grünlich, mit darauf punktuell verteilten Resten rot gefärbten mpTiO_2 (Abb. 4.38b). Eine EDX-Analyse ergab, dass es sich bei der korrodierten Struktur um Verbindungen aus Eisen, Chrom, Iod und Sauerstoff handelt¹⁸¹.

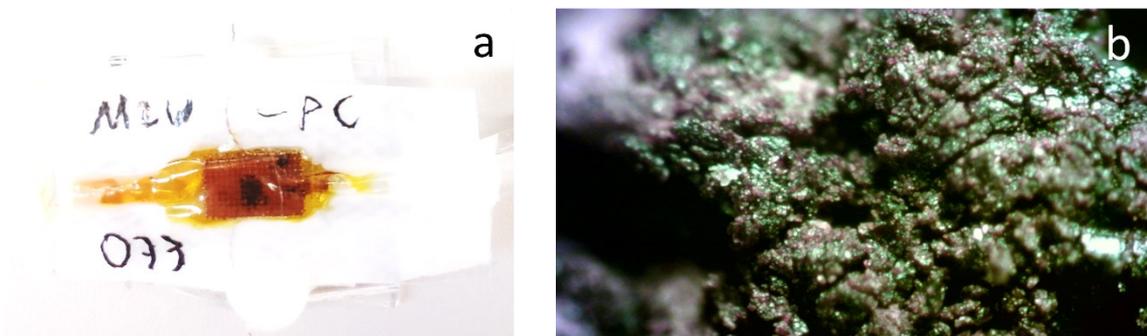


Abb. 4.38 Dunkle Flecken an der Arbeitselektrode einer 316Ti-DSSC **(a)** und Ansicht der Korrosion unter dem Lichtmikroskop **(b)**. In (a) zur besseren Sichtbarkeit der Korrosion + 40 % Kontrast und + 40 % Helligkeit.

JU-Kennlinienmessungen

Die Oxidschicht der Edelstähle ist ein Schutz für die darunter befindliche Legierung. Hieraus stellt sich im Zuge der DSSCs die Frage, inwiefern eine Kompaktschicht überhaupt notwendig ist und ob die Oxidschicht diese möglicherweise ersetzen kann. Im Folgenden sind die Experimente auf zwei verschiedenen Stählen (904L, 316Ti) und unter verschiedenen Maximalspannungen durchgeführt worden (Abb. 4.39). Entsprechend dürfen die Experimente nicht zu einem kombiniert und nur die Aussagen miteinander verglichen werden.

Der Vergleich von MM-DSSCs ohne und mit einer einzelnen Kompaktschichtlage (Abb. 4.39) zeigt, dass bei MM-DSSCs mit kpTiO_2 deutlich höhere Photoströme und -spannungen vorliegen (a). Weiter steigen der Serienwiderstand R_{S_2} (c) und der Shuntleitwert (b) leicht an und es findet eine Verbreiterung des Potentialfensters statt (d). Beim mehrfachen Beschichten liegt eine relativ konstante Photospannung vor, der Photostrom nimmt mit Zunahme der Beschichtungen jedoch ab (a). Der Shuntleitwert steigt (b) und das Potentialfenster wird verbreitert (d).

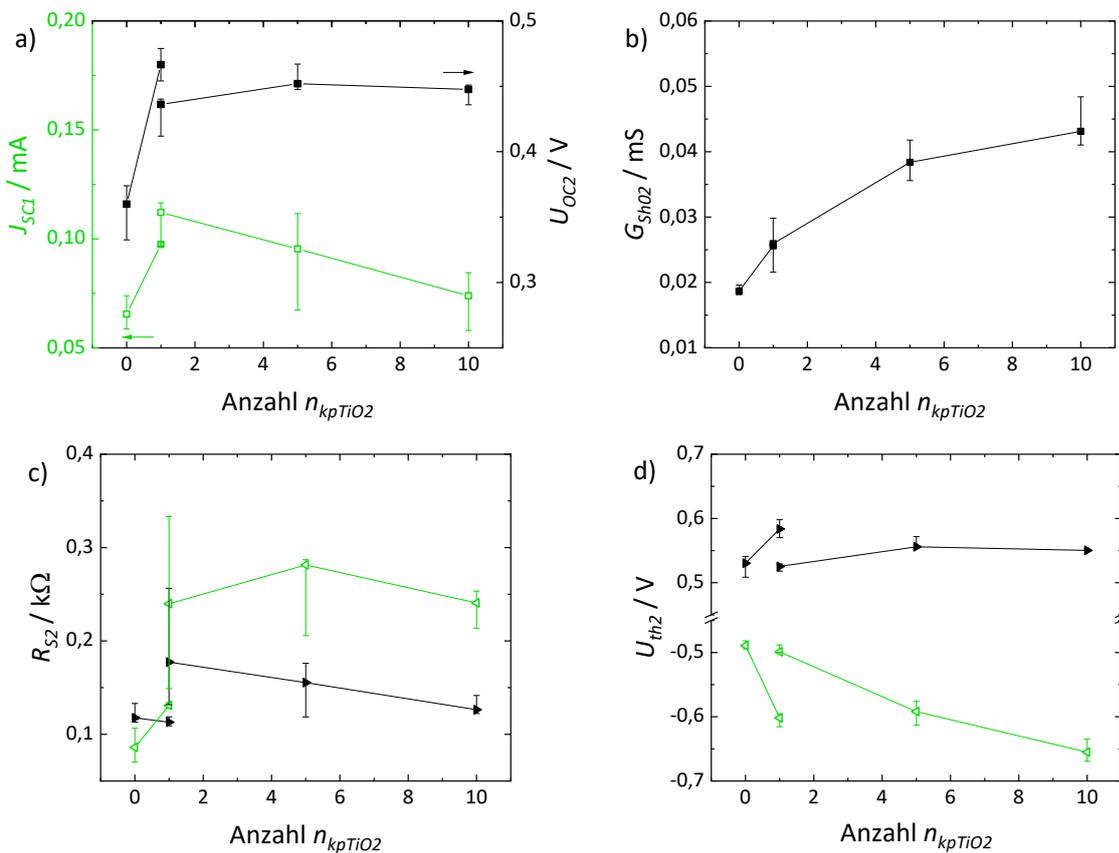


Abb. 4.39 JU-Kennlinienparameter von zwei MM-DSSC-Typen mit verschiedener Anzahl an Kompaktschichten. 904L-DSSCs mit und ohne Kompaktschicht und 316Ti-DSSCs ($U_{max} = 1,5$ V) mit einer, fünf und zehn Kompaktschichten.

Beim Beschichten der Edelstahlnetze mit TiO_2 werden im Trocknungs- und Kalzinierungsverfahren die Stähle zwangsläufig den Temperaturbehandlungen mit unterworfen. MM-DSSCs mit 15-minütiger Anlassvorbehandlung zeigen eine deutliche Rechtsverschiebung der Schwellspannungen gegenüber MM-DSSCs mit Arbeitselektroden ohne Vorbehandlung (Abb. 4.40d). Der Serienwiderstand R_{S_2} und die

Photospannung U_{OC} sind erhöht, während der Photostrom J_{SC} eher nicht beeinflusst ist (Abb. 4.40a, c). Der Shuntleitwert G_{sh0} sinkt möglicherweise geringfügig (Abb. 4.40b).

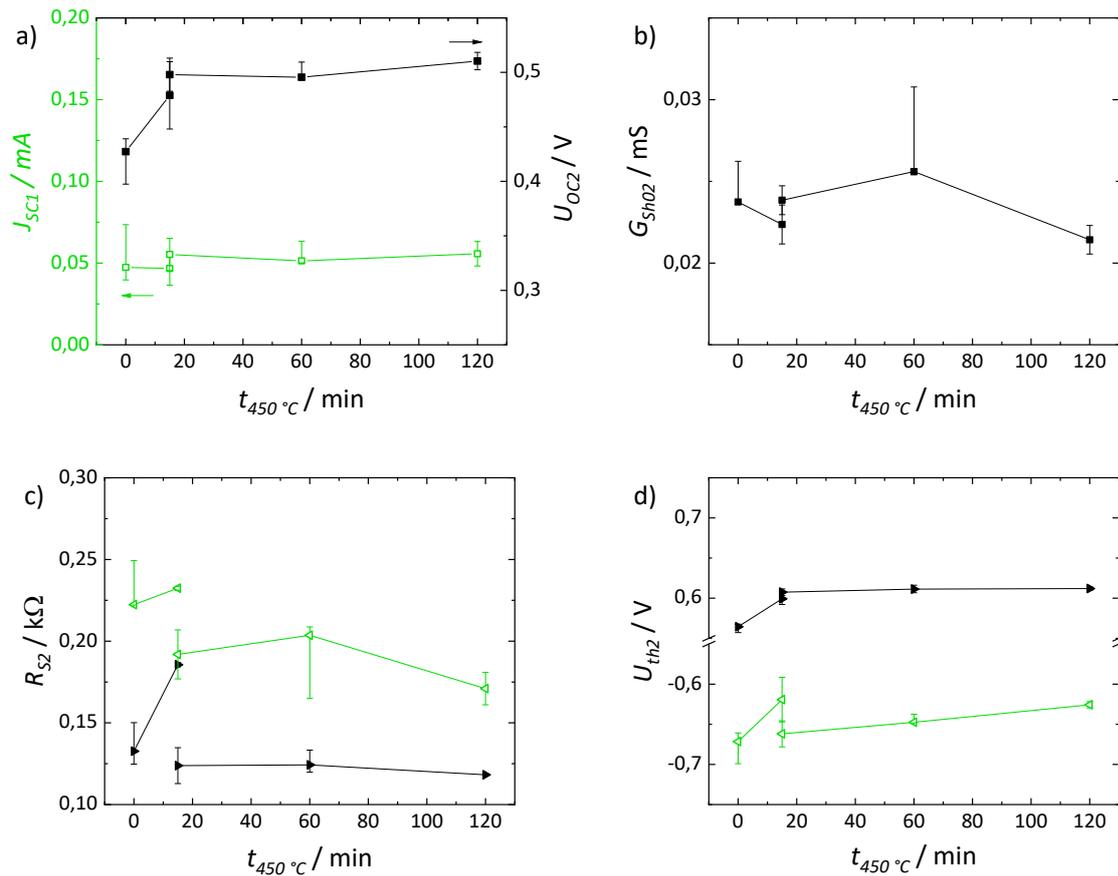


Abb. 4.40 JV-Parameter von MM-DSSCs mit und ohne Anlassvorbehandlung der Arbeitselektroden bei 450 °C.

Beim Verlängern der Anlasszeit auf ein oder zwei Stunden bleibt von den beobachteten Effekten nur die Verringerung der Schwellspannung U_{th} bestehen (Abb. 4.40). Für den erhöhten Shuntleitwert von MM_{60min}-DSSC gibt es keine offensichtliche Erklärung.

Parallel zum Anlassen konnte in beiden Experimenten eine Versprödung der Stahlnetze festgestellt werden.

5 Diskussion

5.1 Allgemeine Charakteristik von MM-DSSCs

Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass MM-DSSCs grundlegend funktionieren und realisierbar sind. Im Vergleich zu hauskonstruierten FTO-DSSCs mit $11,8 \text{ kg/m}^2$, die gewichtstechnisch in der Größenordnung kommerzieller Si-Solarzellen liegen ($10\text{-}13 \text{ kg/m}^2$ ¹⁹⁶⁻²⁰⁰), sind MM-DSSCs mit einem Gewicht von etwa $5,4 \text{ kg/m}^2$ sehr leicht. Bei einem Austausch der MM-Elektroden gegen Netze mit dünneren Drähten, wie beispielsweise der in dieser Arbeit verwendeten V2A-MMs, könnten $5,2 \text{ kg/m}^2$ und mit zusätzlichem Austausch der MM-CE gegen eine Draht-CE um $4,9 \text{ kg/m}^2$ erreicht werden. Mit einer Optimierung des Elektrolytvolumens werden noch niedrigere Gewichte erwartet.

Neben dem geringen Gewicht zählen das Auftreten einer Hysterese über die gesamte JU -Kennlinie, die Reduktion von Photostrom und -spannung und eine JU -Kennlinienverschiebung zu negativeren Spannungen zu den Charakteristiken von MM- gegenüber FTO-DSSCs (Abb. 4.1, S. 41). Der am Vergleich von MS- und FTO-DSSCs untersuchte Stahleffekt zeigt dieselben Phänomene in abgeschwächter Form (Abb. 4.11, Abb. 4.12a, b, S. 50-51). MS-DSSCs mit tauchziehbeschichtetem kpTiO_2 erzielen nahezu ähnliche Photoströme wie identisch präparierte FTO-DSSCs (Abb. 4.12a).

MM-DSSCs verfügen über eine gute Reproduzierbarkeit und sind tauglich den sogenannten „Kationeneffekt“ zu beobachten (Abb. 4.4, S. 44). Der Photostrom von MM-DSSCs reduziert sich schneller als der von FTO-DSSCs (Abb. 4.2a). Die Ursache wird im Edelstahlsubstrat vermutet. Bis auf dieses und der Verdünnung einiger Präparationslösungen (kp/mpTiO_2) sind dieselben funktionalen Komponenten bei der Konstruktion der verschiedenen DSSC-Typen verwendet worden. Eine Degradation aufgrund von Undichtigkeiten der Einkapselung kann im relevanten Zeitfenster ausgeschlossen werden. Weiterhin konnten keine Wechselwirkung zwischen DSSC-Komponenten und der PP-Verkapselung, dem PP-Netz, der Kanüle und dem Parafilm beobachtet werden. Korrosion als Ursache beschleunigter Degradation kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, da eine Korrosion unter dem mpTiO_2 von außen nicht sichtbar ist. Da dichte 904L-DSSCs über Jahre keine Anzeichen von Korrosion zeigten wird kein relevanter Zusammenhang von Degradation und Korrosion erwartet. Erst bei Undichtigkeiten, die zur Austrocknung führten, erschienen Korrosionsflecken. Ein möglicher Grund für den schnelleren Photostromverlust könnte daher in einer fortwährenden Aus- oder Umbildung der Oxidschicht (ssO) in Anpassung an die Umgebung (*Korrosionsverhalten*, S. 89) liegen. Dies kann neben längeren Transportwegen zur Bildung von Störstellen und dadurch höheren Rückreaktionsraten führen.

5.2 Morphologie der TiO₂-Schichten

Die Kompaktschicht

Die kpTiO₂-Schicht von MM-DSSCs konnte mittels Elektronenmikroskopie auf eine Dicke von < 400 nm (Abb. 4.6e, S. 45) und aufgrund der mittleren freien Weglänge der XPS-Analyse eines kpTiO₂-beschichteten 904L-Stahlnetzes auf ein Minimum von 2,5 nm (vgl. Kapitel 4.1, S. 41ff) geschätzt werden. Eine stärkere Näherung an die Schichtdicke gelingt über zwei Experimente mit MS_{316Ti}-DSSCs. Diese sind einmal im Rotationsverfahren (RotB) mit der Standardlösung (222 mM) für Kompaktschichten auf FTO-Gläsern, und einmal im Tauchziehverfahren (TZB) mit der etwa 19-fach verdünnten Standardlösung (11,7 mM), mit kpTiO₂ beschichtet worden. Für kpTiO₂-rotationsbeschichtete FTO-DSSCs wurde die kpTiO₂-Schichtdicke von S. Abdellatif auf $77,5 \pm 0,3$ nm bestimmt¹⁸⁷. Diese ist aufgrund der im Allgemeinen sehr guten Reproduzierbarkeit von FTO-DSSCs ebenso für MS-DSSCs zu erwarten.

Für den Vergleich von MS_{RotB}- und MS_{TZB}-DSSCs wird zunächst ein Blick auf das allgemeine Verhalten von MM-DSSCs mit unterschiedlicher Anzahl an Kompaktschichten geworfen. In Abb. 4.39 (S. 77) sind hierzu die *JU*-Kennlinienparameter in Abhängigkeit von der Anzahl der aufgetragenen kpTiO₂-Schichten dargestellt. Da der Ladungstransport bei Schaltung der DSSC wahrscheinlich vornehmlich in Gegenrichtung über die Parallelfäche erfolgt (vgl. Kapitel 2.1, S. 3ff) und deren Bedeckung von der Dicke der Kompaktschicht abhängt, kommen für einen kpTiO₂-Schichtdickeneffekt primär die *JU*-Kennlinienparameter in Gegenrichtung in Betracht. Hier findet sich für U_{th} eine Verschiebung zu negativeren Spannungen bei steigender Anzahl an Kompaktschichten und eine Erhöhung im Serienwiderstand R_s nach der Auftragung der ersten Kompaktschicht. Diese Trends sind bei MS-DSSCs beim Tauchzieh- (ohne kpTiO₂) gegenüber dem Rotationsverfahren (mit einer kpTiO₂, 77,5 nm) wiederzufinden (Abb. 4.11b, d). Daher ist die kpTiO₂-Schicht auf 316Ti-Metallblechen beim Tauchziehverfahren mit der verdünnten Präparationslösung (11,7 mM) dünner als die des Rotationsverfahrens anzusehen und wird auf < 77,5 nm geschätzt.

Da das Ablaufverhalten der kpTiO₂-Lösung beim Tauchziehverfahren an Metallnetzen aufgrund der Geometrie schlechter sein wird, als an planen Metallblechen, ist die resultierende Kompaktschicht auf MM-Elektroden im Mittel dicker als auf MS-Elektroden (TZB) anzunehmen. Unter Berücksichtigung der ungleichmäßigen kpTiO₂-Verteilung auf Metallnetzen (Abb. 4.6d, S. 45), die im Profil der des mpTiO₂ (Abb. 4.8, S. 47) ähnlich kommen wird, wird ein Orientierungswert von 77,5 nm im Mittel daher als realistische Annäherung betrachtet. Die Veranschlagung für Kompaktschichtdicken von 2-4 µm, gemäß A. Hagfeldt und L. Peter⁵⁵, wird deutlich unterboten.

Durch das Elektronenmikroskop betrachtet erscheint die kpTiO₂-Schicht eben, dicht, kompakt und zeigt nur zuweilen erkennbare Frakturen (Abb. 4.6, S. 45). Der Vorstellung einer intakten und funktionierenden Kompaktschicht stehen allerdings zwei Beobachtungen entgegen. (i) Beim Platinieren mit anschließender TiO₂-Beschichtung einer MM-WE wandelte sich die *JU*-Kennlinie in die zweier ohmscher Widerstände (Abb. 4.5b, S. 44), was für einen Pt|RS-Kontakt spricht. (ii) In beiden Messrichtungen ist eine deutliche Veränderung der Kennlinie von MM_{kpTiO₂}-WE zu MM_{(kp+mp)TiO₂}-WE und in Gegenrichtung eine Übereinstimmung der Kennlinien von MM_{(kp+mp)TiO₂}-WE und MM_{blank}-WE in Gegenrichtung (Abb. 4.5a) erkennbar. Aufgrund des breiteren Spannungsfensters von $U_{DSSC} = 0$ V bis U_{th} ist an der MM_{kpTiO₂}-WE eine bessere Blockade des Rückkontakts anzunehmen. Die Übereinstimmung von MM_{(kp+mp)TiO₂}-WE und MM_{blank}-WE in Gegenrichtung spricht nun für den zu

ssO|kpTiO₂ parallelen Kontakt ssO|RS, der durch das Aufreißen der Kompaktschicht beim Kalzinierungsprozess zustande kommt. Da eine Kompaktschicht den Photostrom deutlich erhöht (Abb. 4.39a, S. 77), was für eine Reduktion der Rekombination von Elektronen im Rückkontakt mit dem Elektrolyten spricht (vgl. Kapitel 2.1, S. 3f), wird die Kompaktschicht folglich als nicht dicht, aber abschwächend betrachtet. Die Stärke der Abschwächung nimmt mit zunehmender kpTiO₂-Dicke zu. Das geht aus einem Vergleich der *JU*-Kennlinien von Metallnetzen mit kpTiO₂ und kpTiO₂+mpTiO₂(+Farbstoff) in Gegenrichtung (Abb. 4.5a) und der negativen U_{th} -Verschiebung bei kpTiO₂-Mehrfachbeschichtung (Abb. 4.39d) hervor.

Mehrfachbeschichtungen mit kpTiO₂ reduzieren den Photostrom nach der Erhöhung durch eine einzelne Kompaktschicht (Abb. 4.39d, S. 77). Das spricht für eine für den Elektronentransport ineffizient anwachsende kpTiO₂-Schicht. X. Fan *et al.*¹³⁵ und Vijayakumar *et al.*³⁰ beobachteten höhere Photoströme bei bis zu drei kpTiO₂-Schichten gegenüber einem Auslassen dieser Schicht. Letztere Gruppe stellte außerdem auch einen wieder abnehmenden Photostrom bei einer Beschichtung mit fünf Lagen kpTiO₂ fest und erklärte dies mit einem Zuwachsen der Maschen und einem erschwerten Ionentransport³⁰. Die von den Autoren verwendete Lösung zur Kompaktschichtpräparation wies eine wesentlich höhere Konzentration an Titan(IV)-isopropylat (TIP) auf (TIP:Ethanol = 1:9)²⁰¹, als die verdünnte Lösung (11,7 mM) in dieser Arbeit (TIP:iso-Propanol = 1:1108). Aus Vorversuchen zu dieser Arbeit sind schollenartige Brüche der Kompaktschicht bei höherer TIP-Konzentration (1:54) bekannt¹⁸¹. Die Ursache für den Unterschied im Photostromverhalten zu Vijayakumar *et al.* können daher sowohl im Lösungsmittel, der gewählten Säure, als auch dem Temperaturverfahren liegen. In anderen Publikationen wurden kpTiO₂-Mehrfachbeschichtungen zur Präparation der Arbeitselektrode angewandt, ohne jedoch eine genaue Begründung zu geben^{135, 202}. X. Huang *et al.*²⁰² verwiesen lediglich auf X. Fan *et al.*¹³⁵, die zwar die grundlegende Anwendung einer kpTiO₂-Schicht zur Erhöhung der Photoströme-, -spannungen und einer längeren Zellstabilität begründeten, zur Mehrfachbeschichtung aber keine Stellung nahmen¹³⁵. Die Technik der Mehrfachbeschichtung ist in der Literatur also nicht unbekannt, aber selten begründet. Die Ergebnisse dieser Arbeit stimmen grundsätzlich mit denen der Literatur^{30, 135} überein. Im Gegensatz zu Vijayakumar *et al.*³⁰ wird allerdings eine Erschwernis des Elektronentransports zur Arbeitselektrode vermutet anstelle eines erschwerten Ionentransports.

Die mesoporöse Schicht

Das mpTiO₂ ist über die Netzelektrode ungleichmäßig verteilt und verschließt teilweise Maschen (Abb. 4.9, S. 47). Die Schichtdicken konnten mit SEM an einem Harzeinguss auf 3 µm im dünneren, 12-15 µm im mittleren und 31-35 µm im dickeren Bereich bestimmt werden (Abb. 4.8, S. 47). Die Schichtdicke ist damit im Schnitt erheblich größer als die des mpTiO₂ auf FTO-Glas mit 4,26 µm¹⁸⁷. In der Literatur wird eine optimale Dicke mit 13-15 µm²⁰³⁻²⁰⁵ angegeben und bereits 36 µm wirken sich verglichen mit Dicken von 7 µm oder 14 µm unvorteilhaft auf den Photostrom aus²⁰⁵. Die hohe Schichtdicke bei MM-DSSCs wird daher vermutlich den Photostrom verringern.

In Abb. 4.9 erscheinen die konvexen Drahtbiegungen mit TiO₂ im SEM mit dem BSE-Detektor sehr hell im Vergleich mit der Umgebung. Da höhere Elektronendichten zu einer höheren Reflektion der einfallenden Strahlung führen, wodurch diese Bereiche im Elektronenbild heller wirken als jene mit niedrigeren Elektronendichten²⁰⁶⁻²⁰⁹, wird angenommen, dass an diesen Stellen die Stahlunterlage gesehen wird. Da rückgestrahlte Elektronen aus einer Tiefe von mehreren bis hunderten und zuweilen gar tausenden Nanometern stammen, während die Ausdringtiefe bei Sekundärelektronen nur wenige Nanometer (1-20) beträgt²⁰⁶⁻²⁰⁹, kann ferner angenommen werden, dass die Stahlunterlage durch die an der Drahtbiegung dünne TiO₂-Schicht hindurch gesehen wird. Die lokale TiO₂-Schicht ist dort daher vermutlich besonders dünn und die bei Draufsicht optisch (SEM) kaum mehr erkennbare Struktur des TiO₂ sehr fein.

Mit der zum Teil dicken mpTiO₂-Beschichtung geht das Problem (fast) verschlossener Maschen einher (vgl. Abb. 4.9a, b). In der Literatur wird anstelle des in dieser Arbeit gebrauchten Tauchziehverfahrens auch ein Sprühverfahren zur Aufbringung der mpTiO₂-Schicht angewendet (z. B. Vijayakumar *et al.*³⁰, Huang *et al.*²⁰², Fan *et al.*⁶¹). Vijayakumar *et al.* prüften ebenfalls die Doctor-Blade-Methode aus³⁰. Ihr Ergebnis lautete, dass aus dem Tauchziehverfahren und der Doctor-Blade-Methode entweder geschlossene Maschen oder zu dünne Filme resultierten³⁰. Liu *et al.* hingegen demonstrierten auf Ti-Drähten, dass ein Tauchziehverfahren durchaus zu guten und einheitlichen Beschichtungen führen kann¹³⁶. SEM-Bilder von mpTiO₂-beschichteten 316Ti-Netzen zeigen dasselbe (Abb. 10.23, S. 151). Für eine ebene mpTiO₂-Beschichtung zukünftiger MM-DSSCs stellen daher das Sprühverfahren als auch die Veränderung der mpTiO₂-Lösung eine Option dar. Zur Optimierung der mpTiO₂-Suspension bietet auch das in der Literatur genutzte Detergens Triton X-100^{30, 136} eine Perspektive.

Die Isotherme der N₂-Tieftemperatursorption zeigt einen nicht klassischen Verlauf und eine Vermischung der Typen IVa und II (Abb. 4.10, S. 48). Entsprechend ist von der Koexistenz eines meso- und makroporösen Systems auszugehen. Die Porengrößen betragen dabei 4-9 nm und 11-135 nm. Da Mesoporen nach IUPAC mit 2-50 nm und Makroporen mit > 50 nm definiert sind¹⁹⁰, wird das System der größeren Poren (11-135 nm) als eine Mischung beider Porentypen betrachtet.

Ein Vergleich mit der Literatur ist nur eingeschränkt möglich, da Sorptionsanalysen an Anatas zumeist an hydrothermal synthetisierten Pulvern durchgeführt wird. Die dabei erhaltenen Strukturen sind mit dem mpTiO₂-Film dieser Arbeit schwer zu vergleichen. Eine Ausnahme bildet die N₂-Sorptionsanalyse an kommerziellem TiO₂ von Ding *et al.*²¹⁰. Deren Isotherme stimmt sehr gut mit jener dieser Arbeit (Abb. 4.10) überein, während Peng *et al.* im Anhang ihrer Arbeit an hydrothermal synthetisiertem und anschließend teilweise kalziniertem Anatas lediglich relativ ähnliche Isothermen wie in Abb. 4.10 publizierten²¹¹. Diese zeigen einen vergleichbar schwachen Anstieg bei sehr niedrigen Drücken, aber ab etwa $p/p^0 = 0,5$ eine durchgängige Hysterese mit steilem Anstieg am Sättigungspunkt²¹¹. Ding *et*

al. stuften die Isothermen gemäß der alten IUPAC-Klassifizierung²¹², ebenso wie Peng *et al.*²¹¹, als Typ IV ein, was ein typisch mesoporöses System bestätigt²¹⁰. Peng *et al.*'s bimodale Verteilung ergab Porengrößen von 1,8-6,0 nm und 15-70 nm (BJH)²¹¹ und kommt damit in die Nähe der in dieser Arbeit bestimmten Werte. Ding *et al.* nannten nur 4-15 nm²¹⁰. Peng *et al.* interpretierten ihr Ergebnis als das Resultat einer Koexistenz von inter- (15-70 nm) und intrapartikulären (1,8-6,0 nm) Poren²¹¹. Eine Übertragung der beiden Interpretationen auf diese Arbeit bedeutet eine TiO₂-Struktur mit intrapartikulären Mesoporen (4-9 nm) und einem interpartikulären Porensystem aus Meso- und Makroporen (11-135 nm). Der Unterschied in den Isothermen zu Peng *et al.* liegt möglicherweise in etwas geordneteren Mesoporen und einer geringeren interpartikulären Porenfläche in dieser Arbeit, die Peng's durchgängige und die in dieser Arbeit annähernd unterbrochene Hysterese erklären könnten. Die intrapartikulären Poren werden in dieser Arbeit der mpTiO₂-Schicht und die interpartikulären Poren der Kompaktschicht und möglicherweise auch dem sehr feinen mpTiO₂ (s. zweiter Abschnitt dieses Unterkapitels) zugeordnet.

Die BET-Oberflächengröße auf 904L beträgt $(68 \pm 3) \text{ m}^2/\text{g}$, was, bei einer Beladung von $(5,9 \pm 1,5) \text{ mg}_{\text{TiO}_2}$ je Netz, einer TiO₂-Oberfläche von $(0,4 \pm 0,1) \text{ m}^2$ (BET) entspricht. In der Literatur werden in der Regel Oberflächengrößen von Pulvern publiziert. Ding *et al.* nennen beispielsweise $135 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET)²¹⁰. Das ist wesentlich mehr, als der in dieser Arbeit erzielte Wert. Kavan *et al.* stellen eine Ausnahme dar und führten Krypton-Sorptionsmessungen sowohl an verschiedenen TiO₂-Pulvern diverser Hersteller und an den jeweils resultierenden Filmen (Sprühverfahren) auf (FTO)-Glas durch²¹³. Die TiO₂-Filme wurden nach der Auftragung bei 450 °C für 30 Minuten kalziniert und zeigten dadurch einen Rückgang der BET-Oberfläche um 8-37 %²¹³. Die Oberflächengrößen betragen je nach TiO₂-Pulver und Partikelgröße $10,6\text{-}404 \text{ m}^2/\text{g}$ und für einen Film aus P25 (Degussa) mit einer Kristallitgröße von 35 nm $40,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ²¹³. Dies liegt ein wenig unterhalb dem in dieser Arbeit erzielten Wert. In der Literatur und von den Herstellern sind weiterhin $52 \text{ m}^2/\text{g}$ bei 30 nm und $110 \text{ m}^2/\text{g}$ bei 15 nm (Tayca Co., Ltd²¹⁴), $57 \text{ m}^2/\text{g}$ bei 30 nm und $83 \text{ m}^2/\text{g}$ bei 15 nm²¹⁵ (ohne Angabe der Herkunft, vermutlich Hersteller Tayca Co., Ltd) sowie $45\text{-}55 \text{ m}^2/\text{g}$ bei $< 25 \text{ nm}$ (Sigma-Aldrich¹⁷⁸, Ausgangsprodukt dieser Arbeit) zu finden. Unter Berücksichtigung des unter Hitze allgemein bekannten Partikelwachstums befindet sich die bestimmte BET-Fläche von $68 \text{ m}^2/\text{g}$ im Rahmen.

Die Dichte der TiO₂-Schicht wurde auf $(2,21 \pm 0,05) \text{ g}/\text{cm}^3$ bestimmt. Das ist deutlich geringer, als die Angabe von Sigma-Aldrich mit $3,9 \text{ g}/\text{cm}^3$ ¹⁷⁸. Die Porosität kommt hingegen auf nur etwa 43 % und liegt damit unter den 50-60 % nach A. Hagfeldt *et al.*¹⁸. Abdellatif *et al.* berechneten für die mpTiO₂-Schicht auf FTO eine Porosität von 53,5 %¹⁸⁷. Möglicherweise hängt die niedrigere Porosität auf MM daher unter anderem mit der Beschichtungstechnik und Kavitäten zusammen.

Einen kuriosen Fund stellen der Schwefel oder das Molybdän im TiO₂ dar (s. EDX-Analyse und -Mapping, S. 64). Ein Gehalt von 0,7 m-% Schwefel ist zu viel um ausschließlich vom C-Leit-Tab zu stammen¹⁹⁵ und es gibt keine klare Erklärung für die Herkunft des Schwefels. Bei den 1,9 m-% Molybdän hingegen könnte eine Eintragung über den Stahl stattgefunden haben. 904L-Stahl sollte bis 500 °C temperaturstabil sein¹⁴⁵, veränderte wie in Tab. 4.9 (S. 26) zu sehen, aber bereits bei 450 °C an Luft seine Erscheinungsfarbe. Ab 450 °C kann es gemäß Literatur in der Gegenwart von Molybdän zu Ausscheidungen kommen (Stahl allgemein, S. 19). Durch die TiO₂-Beschichtungen ändern sich die Umgebungsbedingungen, sodass eine Mo-Ausscheidung denkbar ist. Eine Eintragung von Schwefel kann nicht ausgeschlossen werden. Da eine S-Eintragung in der Höhe aus genannten Gründen aber unwahrscheinlich und eine Mo-Eintragung aus genannten Gründen wesentlich wahrscheinlicher ist, wird im Folgenden eine Verunreinigung mit Molybdän angenommen. Eine genaue Differenzierung

zwischen Molybdän und Schwefel wäre mittels EDX-Analyse mit mindestens 25 kV möglich, da die $K\alpha$ -Strahlung von Molybdän 17,48 keV beträgt²⁰⁶.

Die Beigefärbung des TiO_2 wurde erst durch das Ablösen des weißen TiO_2 vom Stahlsubstrat sichtbar (Abb. 4.31, S. Abb. 4.31). Es wird daher ein exponentieller Anstieg der Mo-Konzentration (c_{Mo}) vom äußeren TiO_2 bis zum Rückkontakt vermutet (Abb. 5.1), wo sich die Quelle des Molybdäns befindet.

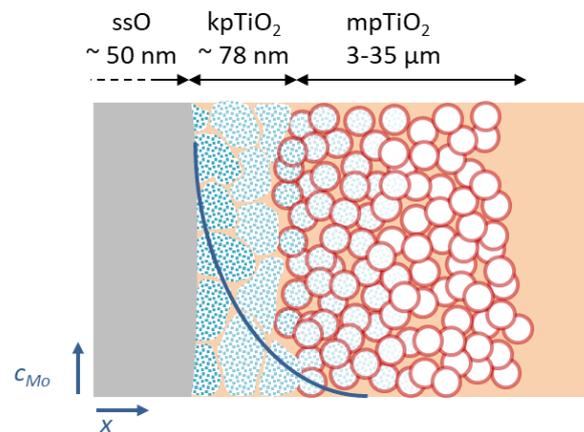


Abb. 5.1 Struktureller Aufbau einer MM-Arbeits Elektrode mit Ortskoordinate x und S/Mo-Konzentration c_{Mo} (in blau angedeutet).

Die Art der Mo-Verbindung ist nicht klar. Grundlegend kommen verschiedene Verbindungen in verschiedenen Oxidationszuständen zwischen den TiO_2 -Kristallen und auf deren Oberflächen in Frage. Ebenso sind Dotierungen des TiO_2 und Mischkristallbildungen möglich.

Für die Lokalisierung des Molybdäns zwischen oder auf TiO_2 -Kristallen wäre beispielsweise die Ausbildung von Mo-Carbiden denkbar. MoO_3 kann hingegen aufgrund seiner Weißfärbung in der stabilen α -Form¹⁴² ausgeschlossen werden, da das vom Stahlblech abgelöste TiO_2 beige erschien (Abb. 4.31a, S. 66).

Li-Einlagerungen in Anatas sind seit bald dreißig Jahren²¹⁶ bekannt, lokalisiert und die Auswirkungen auf die Induktion von Ti^{3+} -Zuständen eruiert^{73, 84}. Bei Natrium ist die Datenlage bereits um ein Vielfaches dünner und der Mechanismus nicht vollständig gesichert²¹⁷⁻²¹⁹, zu Molybdän-Einlagerungen existieren kaum Publikationen²²⁰. Bargougui *et al.* beschreiben einige Eigenschaften wie das Verkleinern der Bandlücke bei Mo-Einlagerungen ins TiO_2 ²²⁰, die mit dieser Arbeit aber nicht verglichen werden können. Eine Absorptionsverschiebung des beigen TiO_2 in dieser Arbeit konnte aufgrund zu geringer Probenmengen allerdings nicht gemessen werden. Anhand der Kationenradien von Lithium, Natrium und Molybdän^{142, 221} liegt eine Mo-Einlagerung aber im Rahmen des Möglichen.

Zur Dotierung von TiO_2 liegen nur wenige Studien mit sicherer Lokalisierung, Gitter- und elektronischer Beeinflussungen vor⁴⁹. Im Allgemeinen können Dotierungen von TiO_2 daher nur grob als substitutioneller^{41, 141, 142} Natur mit dem Erwirken von neuen energetischen Zuständen und optischen Übergängen beschrieben werden⁴⁹.

Zu Mo-Dotierungen von TiO_2 existiert wenig Literatur²²²⁻²²⁴. Übereinstimmungen liegen darin vor, dass Molybdän Zustände in der Bandlücke einbringt, die Elektronen^{222, 224} und Löcher²²² fangen und auch die Ladungsträgerlebenszeit verlängern können²²³. W. Choi *et al.* verschärfen dies, indem sie

Metall-dotierungen allgemein bereits bei schwacher Lichtintensität zu effektiven Fallenzuständen erklären²²³.

Zuletzt fanden J. Choi *et al.* an TiO_2 durch Metallkationen (0,3 at-%) verursachte Phasentransformationen von der Anatas- zur Rutilstruktur²²⁵. Beispielsweise betrug der Transformationsgrad für Cr^{3+} nach einer 400 °C-Behandlung 34 %²²⁵. Molybdän untersuchten J. Choi *et al.* nicht. Da eine Konvertierung jedoch sowohl bei vermuteter Substitution von Ti^{4+} , interstitieller Einlagerung und außerhalb des TiO_2 -Gitters befindlichen Fremdkationen auftrat²²⁵, ist eine durch Molybdän verursachte Phasentransformation während der Kalzinierung theoretisch möglich. Ein Röntgendiffraktogramm könnte diesbezüglich Klarheit verschaffen.

Zusammengefasst

Die kpTiO_2 -Schicht ist von ebener und kompakter Erscheinung. Sie wirkt abschwächend auf den MM/FTO|RS-Kontakt, ist brüchig und nicht dicht. Für das kpTiO_2 wird wie beim mpTiO_2 eine ungleichmäßige Verteilung über die Drähte und Netze angenommen. Die Dicke der Kompaktschicht von MM-DSSCs wird im Mittel auf ~ 78 nm geschätzt. Das Beschichten mit einer Lage kpTiO_2 ist für einen höheren Photostrom von Vorteil, mehrere Lagen nicht.

Das mpTiO_2 ist ungleichmäßig verteilt, besitzt eine Schichtdicke von 3 μm auf den konvexen Wölbungen und verläuft im Gradient über 12-15 μm bis zu 31-35 μm und abschließend 100 μm in der Diagonalen. Die Beschichtung ist damit zu großen Anteilen unvorteilhaft dick. Auf den konvexen Drahtbiegungen ist ferner feines mpTiO_2 abgeschieden. Die BET-Oberfläche beträgt 68 m^2/g . Die Porosität ist mit 43 % niedrig. Die Mesoporen (4-9 nm) sind intrapartikulären und die größeren Meso-, sowie die Makroporen (11-135 nm), interpartikulären Charakters.

Das mpTiO_2 ist wahrscheinlich mit Molybdän verunreinigt. Eine Unterscheidung zwischen Dotierung oder parallel vorliegender Verbindung kann nicht vorgenommen werden. Das Fremdelement liegt konzentriert am Rückkontakt vor. Der Oxidationszustand und die Art des Vorkommens sind nicht sicher. Es wird daher mit Fallenzuständen oberhalb der Valenzbandkante des TiO_2 , Rekombinationszentren und möglicherweise auch einer teilweisen Phasentransformation zur Rutilstruktur gerechnet.

Der strukturelle Aufbau einer MM-WE ist an einem Ausschnitt in Abb. 5.1 (S. 83) veranschaulicht.

5.3 Diversität der Edelstähle

Die vier verschiedenen Stähle decken durch ihre Zusammensetzungen einen relativ großen Bereich der Edelstähle ab. V2A-, 316Ti- und 904L-Stahl werden als austenitische Edelstähle klassifiziert¹⁴⁵ und Carpenter20-Stahl als Ni-Basis-Legierung geführt¹⁷⁹. Vermutlich ist das Fe:Ni-Verhältnis ausschlaggebend. Dieses beträgt für Carpenter20-Stahl etwa 1:1, während es bei 904L-Stahl bei etwa 2:1 liegt und 316Ti- und V2A-Stahl noch höhere Fe-Gehalte aufweisen. Nach den Berechnungsregeln für Cr- und Ni-Äquivalente (*Stahl allgemein*, S. 19) besteht V2A-Stahl zu 100 % aus Austenit und 316Ti-Stahl zu 90 % aus Austenit und 10 % Ferrit (vgl. Abb. 2.14, S. 20). 904L-Stahl und Carpenter20-Stahl liegen beide oberhalb dem üblichen Ende der $Ni_{\text{Äq.}}$ -Skalierung ($Ni_{\text{Äq.}} = 28-30$ ^{143, 146, 152}). Aufgrund der Klassifizierung von 904L-Stahl als austenitisch, wird an dieser Stelle Austenit erwartet. Für Carpenter20-Stahl sind die Strukturen „Austenit“ (vermutlich ist der Fe-Anteil zu gering) und Martensit möglich, da letztere Struktur nicht auf das Fe-C-System beschränkt ist¹⁴⁴.

Trotz der erheblichen Unterschiede im Drahtdurchmesser und in der Maschenweite, besitzen die verwendeten Stähle nah beieinander liegende geometrische Oberflächengrößen (Tab. 4.2, S. 43). Damit sind Effekte aufgrund unterschiedlicher Oberflächengrößen so gut wie ausgeschlossen.

Stahlinneres

Die chemische Zusammensetzung der Stähle wurde mit EDX-Analysen überprüft und stimmt weitestgehend mit den Herstellerangaben überein (Tab. 4.6, S. 64). Der bei V2A-Stahl gefundene Schwefel wurde dem C-Leit-Tab zugeordnet. Bei den anderen Stählen wird von einer Koexistenz von Schwefel (C-Leit-Tab) und Molybdän ausgegangen. Dies hat zur Folge, dass die Mo-Gehalte der Stähle 316Ti, 904L und Carpenter20 um etwa 0,47 m-% fehlerbehaftet sein können. Das erklärt den leicht zu hohen Mo-Gehalt bei 316Ti-Stahl. Bei Carpenter20-Stahl hingegen läge der Mo-Gehalt dadurch zu niedrig.

Nach DIN EN 10088-2 kommt in V2A-Stahl kein Kupfer vor²²⁶. Die Kupfer-Peaks im EDX-Spektrum sind sehr schwach ausgeprägt und zeigen etwa die gleiche Größe wie die im EDX-Spektrum von 316Ti-Stahl. Für 316Ti-Stahl wurde vom Analysenprogramm jedoch kein Kupfer „gefunden“. Da Kupfer und Nickel im EDX-Spektrum mit 0,928 keV ($Cu\ L\alpha$)¹⁹³ und 0,851 keV ($Ni\ L\alpha$)¹⁹³ dicht beieinander liegen, ist der Fund von Kupfer im V2A-Stahl vermutlich eher messtechnischen (Cu-Blende) und analytischen Umständen zuzuschreiben. Einer Studie von Ahmed *et al.* an einer Cu-Ni-Legierung (75 % Cu, 25 % Ni) nach, ist die EDX-Technik zwar eine sehr zuverlässige Methode, da sie anhand ihrer Probe einen Fehler von etwa nur 1 % nachwies²²⁷, unter Berücksichtigung der vielen Emissionen bei Edelstahl im Bereich < 1 keV kann eine nicht vollkommen korrekte Berechnung der Cu- und Ni-Gehalte jedoch nicht ausgeschlossen werden. Dies wird durch die zu niedrigen Ni-Gehalte von 904L- und Carpenter20-Stahl sowie dem viel zu hohen Cu-Gehalt von Carpenter20-Stahl bestärkt.

Der gefundene Sauerstoff aller Edelstähle wird der Oxidschicht zugeschrieben.

Oxidschicht

Die auf Stählen befindliche Oxidschicht ist ein wesentliches Element des Korrosionsschutzes und untrennbar mit dem Stahl und der Umgebung verbunden (s. Kapitel 2.7, S. 19ff). Deshalb ist sie ein wichtiger Bestandteil der MM/MS-DSSCs und wird im Folgenden analysiert.

Eine quantitative Zusammensetzung der inneren und äußeren Oxidschicht kann aus den EDX- und XPS-Analysen nicht abgeleitet werden. Die Stähle 304, 904L und Carpenter20 erfüllen die Bedingungen von $> 18\%$ Chrom und $> 8\%$ Nickel für die Korrosionsbeständigkeit bei Fe-Cr-Ni-Legierungen¹⁵². 316Ti-Stahl weist mit $17,5\%$ Chrom im Mittel genau genommen weniger als 18% Chrom auf, hier ist aber ein Bonitätseffekt durch das Molybdän zu erwarten (vgl. Kapitel 2.7). Es wird daher erwartet, dass bei V2A-, 904L- und Carpenter20-Stahl die native und die beim Reinigungsprozess entstandene Oxidschicht ssO_C (C = gereinigt, engl. *cleaned*) im kationischen Anteil zu mindestens 50% aus Chrom besteht und bei 316Ti-Stahl ein ähnlicher Wert erreicht wird.

In den XPS-Spektren sind die Peakintensitäten der Metalle Nickel, Chrom, Eisen und Molybdän vor dem Sputtering im Allgemeinen schwach. Durch das Heruntersputtern gewinnen sie bis auf Chrom deutlich an Intensität (Abb. 10.14-Abb. 10.18, S. 146-148). Die geringere Intensitätssteigerung bei Chrom wird auf einen hohen Chromanteil in der äußeren und inneren Oxidschicht zurückgeführt, wodurch beim Entfernen dieser keine vergleichbare Steigerung der Intensität wie bei den anderen Metallen zu erwarten wäre. Es kommt aber ein zunehmender Anteil metallischen Chroms hinzu. Eine zweite Ausnahme stellt Eisen in V2A-Stahl dar. Hier liegt vor dem Sputtering deutlich oxidisches Eisen vor. Durch das Sputtering kommt lediglich der Peak von metallischem Eisen hinzu (Abb. 4.32d, S. 68). Aufgrund des Sauerstoffgehalts und den Sauerstoffoxidationszuständen O^{2-} und OH^- , dem deutlichen Auftauchen metallischen Nickels und dem Gehalt von Cr^{3+} im Vergleich zu Cr^0 nach dem Sputtering, ist davon auszugehen, dass bei V2A-Stahl durch die Materialabtragung ein Großteil der ssO_C entfernt, diese aber nicht durchbrochen wurde. Die bereits in Kapitel 4.1 (S. 41) auf $2,5\text{ nm}$ geschätzte Ausdringtiefe für 95% der Elektronen bildet daher sehr wahrscheinlich den Übergangsbereich von innerer Oxidschicht (am Punkt der freigelegten Oberfläche) zum Stahlinneren ab. Dies erklärt das Auftreten metallischer Signale aus dem Stahlinneren, insbesondere Eisen, bei gleichzeitig starker Präsenz oxidierten Chromzustände. In einer ähnlichen XPS-Analyse von F. Marlow und S. Leiting, in der vor der 160 s andauernden Abtragung für 20 s Material abgetragen wurde, ist der Sauerstoffgehalt von der 20 s -Messung im Vergleich zur 180 s -Messung, stark zurückgegangen. Das legt den Durchbruch zum Stahlinneren nahe und passt mit der Interpretation der 160 s -Messung zusammen, dass hier der Übergangsbereich offenliegt. Für die XPS-Spektren vor dem Sputtering ist entsprechend davon auszugehen, dass diese die Zusammensetzung der äußeren und inneren Oxidschicht, der ssO_C , widerspiegeln.

Erstaunlich sind die Funde von metallischem Nickel bei 904L- und Carpenter20-Stahl, sowie von metallischem Molybdän bei 904L-, Carpenter20- und 316Ti-Stahl (Abb. 4.33, S. 69). Möglicherweise entstammen sie bereits einer größeren Tiefe der Probe oder es liegt eine dünnere Oxidschicht bei diesen drei Stählen vor, sodass die Analysemerode geringfügig durch die Oxidschicht hindurch dringt. Die dünneren Oxidschichten würden ebenso zu dem hohen Gehalt von oxidischem Eisen nach dem Sputtering bei V2A-Stahl passen. Da dieser Stahl im Vergleich zu den anderen Stählen niedriger legiert ist, wäre eine dickere ssO_C auf V2A-Stahl mit der Literatur stimmig (vgl. *Der Schichtaufbau von Stahl*, S. 21f). Damit entspricht die geschätzte Ausdringtiefe von $2,5\text{ nm}$ vermutlich in etwa der Dicke der

Oxidschichtdicken von 904L-, Carpenter20- und 316Ti-Stahl. Gegenüber den üblichen Oxidschichtdicken von 1-3 nm, vgl. *Die Oxidschichtdicke* (S. 24), ist das ein realistscher Wert.

Der in den XPS-Spektren wiederzufindende Schwefel um 170 eV (S2p, Abb. 10.14, S. 146) wird wie zuvor bei *Stahlinneres* dem C-Leit-Tab zugeordnet. Die Peaks sind am Rande des Rauschens und verschwinden nicht durch das Sputtering.

Die Austrittsarbeiten der vier Edelmetalle (904L: 4,08 eV, Carpenter20: 4,10 eV, 316Ti: 4,15 eV, V2A: 4,19 eV, Tab. 4.3, S. 49) liegen sehr dicht beieinander. Wie in Marlow *et al.*²²⁸ ausführlicher beschrieben, wurden die ermittelten Werte aufgrund von Ladungskompensationen zwischen Oxidschicht und dem Grund des Sputteringkraters (Stahlinneres/metallische Zwischenschicht), nicht dem Stahlinneres, sondern der Oxidschicht zugeordnet. Verglichen mit Austrittsarbeiten von Eisenoxid (5,2-5,6 eV²²⁹⁻²³²) und Chromoxid (4,8 eV²³³) sind die Werte verhältnismäßig klein. Dies trifft ebenso auf den Vergleich mit den Reinetallen Fe (4,60-5,07 eV)²³⁴, Cr (4,50 eV)²³⁵, Ni (4,72-5,24 eV)²³⁴ und Mo (4,37-4,92 eV)^{234, 235} oder im Vergleich mit einigen zu Stahl publizierten Austrittsarbeiten (4,2-4,5 eV²³⁶, 4,5-5,3 eV²³⁶⁻²³⁹) zu. Eine Veranschaulichung der Austrittsarbeiten zeigt Abb. 5.2. Ein einzelner Wert von 4,2 eV wurde an einer polierten und anschließend gesandstrahlten (90 °C, 10 Minuten) V2A-Stahloberfläche gemessen²³⁶, was mit dem für diese Arbeit bestimmten Wert von 4,19 eV²²⁸ übereinstimmt. Ohne Sandstrahlen lag der V2A-Stahlwert bei etwa 4,5 eV²³⁶. Da Wang *et al.* keine Angaben zum Zeitpunkt der Messung nach dem Sandstrahlen machen und keine Anmerkung zum Arbeiten unter Schutzgas vorliegt²³⁶, kann angenommen werden, dass die Oberfläche nicht nur stark angeraut wurde, sondern auch schnell wieder eine sehr dünne Oxidschicht ausbildete. Austrittsarbeiten hängen allgemein neben der Analysetechnik und den Umgebungsbedingungen^{234, 235, 240} stark von der Probenpräparation^{118, 240-242} ab. Allein an FTO bestimmten Helander *et al.* beispielsweise eine Abweichung von 0,6 eV durch unterschiedliche Probenpräparationen¹¹⁸. Die für diese Arbeit bestimmten Austrittsarbeiten der metallnahen inneren Oxidschicht liegen damit im Rahmen.

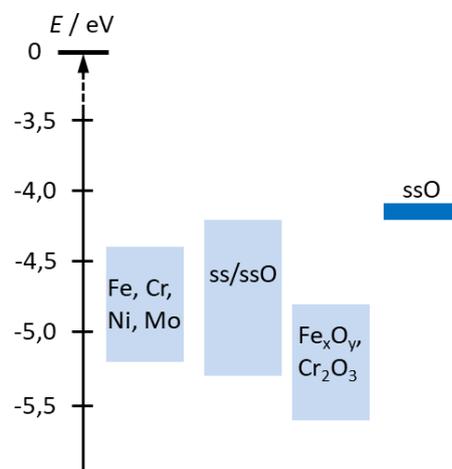


Abb. 5.2 Austrittsarbeiten von Stählen²³⁶⁻²³⁹, den Stahlelementen Fe²³⁴, Cr²³⁵, Ni²³⁴ und Mo^{234, 235} und Eisen²²⁹⁻²³² und Chromoxid²³³. Literaturwerte von Marlow *et al.*²²⁸ sind dunkelblau dargestellt.

Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen den ssO-Austrittsarbeiten und der chemischen Zusammensetzung der austenitischen Stähle, bzw. deren Cr-Äquivalent (Abb. 4.12c, S. 51). Eine

allgemeine Relation zwischen $\phi(ssO)$ und der chemischen Zusammensetzung ist vermutlich über die Anzahl der d-Elektronen darstellbar, wie in Marlow *et al.* abgebildet²²⁸.

Beim Anlassen bei 450 °C haben sich die Edelstahlnetze optisch erkennbar verfärbt (Tab. 4.9). Wie in Kapitel 2.7 beschrieben, können hierüber die Schichtdicken grob abgeschätzt werden. In der Literatur besteht keine Einigkeit darüber, ob das additive oder subtraktive Farbmodell zu verwenden ist. G. Pajonk *et al.* verwendeten das subtraktive Modell¹⁷³, während in anderen Beispielen offenbar das additive RGB-Modell verwendet wurde¹⁴¹. Die Schichtdicken sind je nach Modell in Tab. 5.1 zusammengefasst.

Tab. 5.1 Oxidschichtdicken geschätzt anhand der Erscheinungs- oder auch Komplementärfarbe nach dem subtraktiven und additiven Farbmodell.

Stahl	Komplementär- farbe	Subtraktiv		Additiv	
		d_{ssO} / nm	Spektral- farbe	d_{ssO} / nm	Spektral- farbe
V2A	rotorange	ca. 49	grünblau	48	cyan(-blau)
316Ti	orange	46-49	blau	47	cyan-blau
904L	gelb	39-46	violett	46	blau
Carpenter20	gelb	39-46	violett	46	blau

Die Werte liegen grob im Rahmen der von B. Kämmerer bestimmten Schichtdicken um 48 nm bei 500 °C Anlasstemperatur¹⁶² und einiges über der V2A-Oxidschichtdicke um 27 nm nach zwei Stunden bei 450 °C nach Ferreira *et al.*¹⁶⁹. Da es sich um Schätzwerte handelt, können die Oxidschichtdicken um einige Nanometer abweichen und werden im Folgenden mit 50 nm als Richtwert angegeben. Anhand der Anlauffarben können die Oxidschichtdicken untereinander in die Reihenfolge gebracht werden: $d_{ssO, V2A} > d_{ssO, 316Ti} > d_{ssO, 904L, Carpenter20}$. Diese wird durch das anhand der chemischen Zusammensetzung zu erwartende Oxidschichtwachstum (*Der Schichtaufbau von Stahl*, S. 21) bestätigt.

Die Verfärbungen der MM-Anlassproben (Abb. 4.34a, S. 71) lassen bei längerer Anlasszeit vermutlich auf lokal verschiedene Oxidschichtdicken schließen, die in Summe aus Gelb, Rot, Blau und gegebenenfalls auch Grün, einen zunehmenden Branton ergeben. Die Verfärbungen der 904L-Stahlbleche mit gelborange (15 min.), rot (1 h) und rostrot/orange (2 h) unterscheiden sich von denen der Metallnetze möglicherweise aufgrund der Geometrie. Die feineren Drähte der Netze ermöglichen eine höhere Sauerstoffbeweglichkeit um die Proben herum. Die Färbung des 2 h-Stahlblechs mit rostrot/orange, wonach die Oxidschichtdicke dünner sein müsste als die der 1 h-Probe, ist vermutlich eher ein Schritt Richtung Braun, wodurch sich im Mittel wieder eine größere Dicke als bei der roten 1 h-Probe ergibt. Insgesamt stimmen die zunehmenden Oxidschichtdicken bei längerer Anlasszeit mit der Theorie überein (vgl. *Die Oxidschichtdicke*, S. 24).

Der Literatur nach wachsen unter elektrochemischem^{163, 169} wie thermischem¹⁶² Einfluss neue, äußere Oxidschichten auf, die zum überwiegenden Teil aus oxidischem Eisen bestehen^{162, 163, 169}. Wie näher im nachfolgenden Abschnitt *Korrosionsverhalten* beschrieben, werden sich die aufgewachsenen Oxidschichten aus dem Anlass- (ssO_A) und Fabrikationsprozess (ssO_F) aber sehr wahrscheinlich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Für den Anlassprozess wird ein höherer Cr-Anteil, für den Fabrikationsprozess ein höherer Fe-Anteil erwartet.

Korrosionsverhalten

904L-Stahl korrodierte nur in Ausnahmefällen, wie z. B. bei einer Undichtigkeit der DSSC, und erwies sich im Vergleich mit den anderen Stählen als am korrosionsstabilsten. Für 316Ti-DSSCs konnte der korrosionsfreie Zeitraum durch ein Weglassen der Kompaktschicht verlängert, aber nicht verhindert werden. Demnach spielt das in der Kompaktschichtlösung enthaltene Chlorid gegenüber der Elektrolytlösung eine Rolle, aber nicht die alleinige.

Im nachfolgenden Abschnitt werden die elektrochemischen Messungen (CV, LSV; *Korrosion und Korrosionspotentiale*, S. 73) genauer betrachtet. Die bestimmten Potentiale entsprechen aufgrund der Pt-Quasireferenz⁶⁹ den Spannungen der *JU*-Kennlinienmessungen von ECCs und DSSCs.

Die LSV-Spannungsverläufe (Abb. 4.36) weichen von der klassischen *JU*-Kurve für Stähle (s. Abb. 2.16, S. 23) ab, weisen aber einen für Stähle typischen Verlauf in wässrigen Elektrolytlösungen auf^{157, 164, 243-245}. Die Kurven stimmen nicht mit denen von Fan *et al.* (Ti_{WE}, FTO: Pt_{CE})¹³² an Titan und von Mieltunen *et al.* an 304-Stahl (ss_{WE}, Glas:Pt_{CE})²⁴⁶ in iodhaltigen, organischen Elektrolytlösungen überein^{132, 246}. Die Ruhepotentiale liegen in den beiden Publikationen um 0 V (Fan *et al.*: vs. I⁻/I₃⁻)^{132, 246}, womit sich die Arbeitselektroden gegenüber dem Elektrolyten inert verhalten. Dieser Zustand ist in der Literatur ebenso an TiO₂ auf FTO bei Cameron *et al.* zu finden^{57, 58} und konnte in dieser Arbeit nur für die blanken FTO-WEs beobachtet werden. Die Korrosionspotentiale der MM-WEs fallen in die Plateaubereiche der *JU*-Kurven und weichen mit -0,41 V bis -0,22 V je nach Stahl deutlich vom inerten Zustand ab (Abb. 4.36).

Die Referenzelektrode kann als Grund für die Abweichung vom inerten Zustand ausgeschlossen werden (s. Abb. 4.37b, S. 75; Abb. 10.12, S. 143), weshalb die Ursache in Wechselwirkungen mit der Elektrolytmischung vermutet wird. Da Edelstahl mit der möglichen Ausnahme vom I⁻/I₃⁻-Redoxpaar gegen alle Bestandteile der Elektrolytlösung beständig sein sollte, liegt die Ursache möglicherweise im I⁻/I₃⁻-Konzentrationsverhältnis (Fan *et al.* LiI 0,5 M, I₂ 0,05 M¹³², Mieltunen *et al.* LiI 0,5 M, I₂ 0,03 M²⁴⁶, diese Arbeit XI 0,8 M, I₂ 0,05 M) oder in I⁻/I₃⁻-ss-Wechselwirkungen im Zusammenhang mit der Messabfolge. Eine Verdünnung der Elektrolytlösung auf die Konzentrationen von Fan *et al.*¹³² und Mieltunen *et al.*²⁴⁶ würde das Redoxpotential nur unmerklich verschieben, womöglich wäre der Stahl aber ähnlich FTO inert gegen die verdünnte Mischung. Ein Anlasseffekt als Ursache für die Abweichung vom Inertzustand wird aufgrund der beobachteten Verschiebung zu -0,13 V (904L, Abb. 4.37a) in dieser Arbeit und aufgrund der Lage des Ruhepotentials von angelassenem Edelstahl um 0 V bei Mieltunen *et al.*²⁴⁶ ausgeschlossen. Die genaue Ursache für das nicht inerte Verhalten kann in dieser Arbeit nicht geklärt werden, es wird aber ein Zusammenhang mit einer nicht ausreichenden Korrosionsresistenz gegen die konzentriertere Elektrolytlösung vermutet.

Im Plateaubereich der *JU*-Kennlinien fließt kein nennenswerter Strom, der dortige Kurvenverlauf kann vermutlich den Wechselwirkungen zwischen Stahl und Elektrolytlösung zugeschrieben werden. Die ebenso im Plateaubereich befindlichen Korrosionspotentiale (vgl. Abb. 10.13, Abb. 10.12, S. 144) spiegeln daher vorwiegend die Metallauflösung, bzw. die Auflösung der bisherigen Oxidschicht, wider. Reaktionen gelöster Gase können nicht vollends ausgeschlossen werden, werden aufgrund der fehlenden Bläschenbildung während der *JU*-Kennlinienmessung aber als nicht relevant betrachtet.

Das diffuse Flade-Potential (Abb. 4.36, S. 73) verhindert die klare Trennung von aktivem und passivem Bereich (vgl. *Metalle in korrosiver Lösung*, S. 23) und ist auch bei Olefjord *et al.*¹⁵⁷ und Tranchida *et al.*²⁴⁴ zu beobachten. Es verläuft durch $U_{DSSC} = 0$ V, wodurch nicht sicher ist, ob der Stahl ohne

angelegtes Potential gegenüber der Elektrolytlösung stabil ist oder nicht. Der elektrochemischen Spannungsreihe für u. a. Cr/Cr^{3+} , Fe/Fe^{3+} , Mo/Mo^{3+} , Ni/Ni^{2+} , Cu/Cu^{2+} und I^-/I_3^- folgend, scheint aber sicher, dass das Redoxpotential der Edelstähle negativer liegt als das des I^-/I_3^- -Redoxpaares und dadurch eine grundlegende Triebkraft zur Metallauflösung vorliegt. Die grobe Abschätzung ist möglich, da die elektrochemische Spannungsreihe zwar in Referenz zur Wasserstoffelektrode in wässriger Lösung ausgelegt ist, sich die Reihenfolge und überwiegend auch die Spannungsabstände zwischen den Redoxpaaren in anderen, auch organischen, Lösungsmitteln, nur geringfügig ändern⁴². Für die Lage der Redoxpotentiale der Edelstähle wird sich an Olefjord *et al.* orientiert, in dem die Autoren zeigten, dass das Potential des Stahls in wässriger chloridsaurer Lösung geringfügig edler liegt, als jene seiner untersuchten Bestandteile (Cr, Fe, Ni, Mo)¹⁵⁷. Die Korrosionsbeständigkeit der Stähle gegenüber dem Elektrolyten ohne angelegtes Potential kann in dieser Arbeit also nicht geklärt werden, möglicherweise spiegeln die geringfügigen Korrosionspotentialverschiebungen von $t = 0$ bis $t = 24$ h (Abb. 4.36) aber die Korrosionsresistenz bei $U_{DSSC} = 0$ V wider. Verschiebungen zu „edel“ (V2A, 316Ti) könnten für die Ausbildung einer spezifischen Oxidschicht, Verschiebungen zu „unedel“ (Carpenter20, 904L) für den Verlust von Kupfer oder Molybdän aus der Oxidschicht sprechen (mehr hierzu drei Absätze weiter).

Die Korrosionspotentiale der austenitischen Stähle liegen nach 24 h in der Elektrolytlösung im Allgemeinen dicht beieinander (Tab. 4.11, S. 74), was die Ähnlichkeit der drei Stähle bestätigt. Die Reihenfolge von unedel zu edel (vgl. Kapitel 2.7) ist Carpenter20 > 316Ti > V2A > 904L. Die Lage von V2A-Stahl überrascht, da sich dieser in Experimenten als am wenigsten korrosionsbeständig erwies. Vermutlich besteht ein Zusammenhang mit den verschiedenen breiten Ausprägungen des aktiven und Einsetzen des passiven Bereichs.

Bei den Messungen blanker und angelassener 904L-Stahlnetze zum Zeitpunkt $t = 0$ zeigten nicht angelassene Proben einen etwa identischen Verlauf wie jenen blanker 904L-Stahlnetze zum Zeitpunkt $t = 24$ h in Abb. 4.36a (S. 73, vgl. Abb. 4.37b, S. 75). Es wird davon ausgegangen, dass leicht verschiedene Messabfolgen die Ursache für gleiche Kurven zu den verschiedenen Zeitpunkten $t = 0$ und $t = 24$ h ist. Im Detail: trotz der zeitlichen Differenz von 24 h sind die LSV-Kurven identisch und beiden sind eine LSV-Messung und anschließend ZV-Zyklen in Arbeits- und Gegenrichtung vorausgegangen (vgl. *Zyklovoltammetrie und*, S. 38). Die LSV-Kurve zum Zeitpunkt $t = 0$ in Abb. 4.36a unterscheidet sich aber von den genannten identischen ($t = 24$ h in Abb. 4.36a und $t = 0$ in Abb. 4.37a) und wurde nur mit ZV-Zyklen vorbehandelt. Es ist daher als sehr wahrscheinlich anzunehmen, dass sich durch den vorausgegangenen anodischen Potentiallauf eine beständig erscheinende Oberfläche ausgebildet hat, die für die Überlagerung verantwortlich ist, und dass die Zeitspanne von 24 h weniger von Bedeutung ist. Ferner ist es sehr wahrscheinlich, dass die anodischen Potentialläufe zum Zeitpunkt $t = 0$ in Abb. 4.36 mehr den natürlichen Gegebenheiten blanker Arbeitselektroden in ECCs entsprechen.

Die Korrosionspotentialverschiebungen der anderen drei Stähle sind gering (Abb. 4.36). Eine mögliche allgemeine Erklärung für die Verschiebungen von Korrosionspotentialen stellen, wie in den vorigen drei Absätzen erwähnt, Oxidations- oder Reduktionsvorgänge an der Oberfläche dar. Bei Carpenter20- und 904L-Stahl verschieben sich die Korrosionspotentiale im Gegensatz zu V2A- und 316Ti-Stahl in negativer Spannungsrichtung (Abb. 4.36). In Rückbezug zur chemischen Zusammensetzung und oberflächlichen Redoxreaktionen kann ein Zusammenhang mit dem Kupfer oder auch Molybdän bestehen, wenn diese im Bereich der Metallauflösung herausgelöst werden. Das Herauslösen von Molybdän würde die stärkere Verschiebung bei 904L-Stahl und den potentiellen Fund von Molybdän

im TiO_2 (*Die mesoporöse Schicht*, S. 81) erklären. Die beim Herauslösen von Molybdän ausbleibende unedle Verschiebung bei 316Ti-Stahl kann wiederum mit dem Ti-Zuschlag zusammenhängen.

Die Veredlung von V2A- und 316Ti-Stahl kann mit einer Umlagerung, oxidativem Herauslösen von Elementen oder dem Aufwachsen einer an die Umgebung angepassten Oxidschicht zu einer veränderten Oberflächenzusammensetzung mit erhöhtem Cr-Gehalt führen, die resistenter gegenüber der Elektrolytlösung ist. Hierfür spricht auch die Verschiebung der Korrosionspotentiale angelassener 904L-Stahlnetze zu positiveren Spannungen (Abb. 4.37a). Durch den Oxidationsprozess im Ofen bedingt wird aufgrund der barriernenhaften Wirkung von Chrom gegenüber der Sauerstoffdiffusion (*Der Schichtaufbau von Stahl*, S. 21) eine dicke Oxidschicht mit noch höherem Chromgehalt angenommen.

Die Anstiege der Kurven vor den Korrosionspotentialen liegen für die austenitischen Stähle mit und ohne Anlassbehandlung dicht beieinander (Tab. 4.12, S. 74), während die Steigung bei Carpenter20-Stahl deutlich flacher ist. Das lässt vermuten, dass die in dem Intervall vorliegenden Oxidschichten der austenitischen Stähle einander chemisch ähnlich sind und bestätigt damit erneut deren Ähnlichkeit. Das Anlassen wirkt sich in positiver Spannungsrichtung ($U = 0,50 \dots 0,65 \text{ V}$) in einer Reduktion der Steigung von 6,7 zu 3,8-4,4 V/dek aus. Aufgrund der möglichen Überlagerung von verschiedenen Effekten in diesem Spannungsbereich, wie beispielsweise der Lochleitung, I^- -Oxidation oder auch transpassiven Sauerstoffabscheidung, kann jedoch keine Aussage bezüglich einer besseren oder schlechteren Reaktionskinetik getroffen werden.

Mögliche Korrelationen der Korrosionspotentiale konnten zum Shuntwiderstand (Abb. 4.11f, S. 50) und zur Hysteresenfläche in Arbeitsrichtung (Abb. 4.19, S. 57) gefunden werden. Über die mögliche Korrelation von Shuntwiderstand und Hysteresengröße (Abb. 4.26, S. 61) könnte ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Korrosionspotential und Hysterese vorliegen. Dies wird eingehender in Kapitel 5.5, S. 100, diskutiert.

Da überhaupt Korrosionspotentiale angelassener MM-Elektroden gefunden wurden, werden die Potentiale der Oxidschicht in ECCs und DSSCs als oberhalb des Redoxpotentials befindlich angenommen ($E_{\text{SSO}} > E_{\text{RS}}(\text{I}^-/\text{I}_3^-)$).

ECCs

Blanke Edelstahlarbeitselektroden fungieren als Halbleiter (Abb. 4.5, S. 44; Abb. 10.8, S. 142), wie in sehr ähnlicher Form auch bei Lee *et al.* zu sehen ist¹²⁹. Das Verhalten wird der Oxidschicht zugeschrieben.

Die Parameter $R_{\text{S}2+}$, $R_{\text{S}2-}$, $U_{\text{th}2+}$ und $U_{\text{th}2-}$ austenitischer ECC-Konstruktionen hängen augenscheinlich linear von ϕ ab (Abb. 4.11a-d, S. 50). Da sich die Zusammensetzung der Oxidschicht durch Anpassung an die Umgebung in der Elektrolytlösung von jener während der UPS-Messung unterscheiden sollte, ist die augenscheinliche Linearität nicht selbstverständlich. Die vermutlich starke Ähnlichkeit der beiden Oxidschichten (UPS, Elektrolytlösung) könnte durch den Zusammenhang zwischen ϕ und der chemischen Zusammensetzung begründet sein (Abb. 4.12c, S. 51). Die Serienwiderstände der austenitischen Stähle werden sich vermutlich aufgrund geringer Unterschiede in der Oxidschichtzusammensetzung unterscheiden. Die Abweichungen von Carpenter20-Stahl werden auf eine deutlich differente Oxidschicht zurückgeführt.

Bei den Schwellspannungen (Abb. 4.11c, d, S. 50) zeigt sich innerhalb der austenitischen Stähle, dass die kleinste Schwellspannung jeweils bei 904L- und die größte jeweils bei V2A-Stahl vorliegt. Als Ursprung für den augenscheinlich von ϕ abhängigen Spannungsverlust kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. (i) Die I^-/I_3^- -Reaktionskinetik ist von den nur wenig verschiedenen Oxidschichten nicht beeinträchtigt. Der Spannungsverlust entsteht durch die Potentialdifferenz zwischen Stahl und Redoxpotential. (ii) Die I^-/I_3^- -Reaktionskinetik wird durch die Oxidschicht beeinträchtigt. Hier könnte Molybdän möglicherweise beschleunigend wirken und so Spannungsverluste erzeugen. Die genaue Ursache kann in dieser Arbeit nicht geklärt werden, Variante (i) fügt sich aber mit dem im weiteren Verlauf entwickelten Modell (Kapitel 5.6, S. 105). Variante (ii) wird dadurch nicht ausgeschlossen.

Der Shuntleitwert zeigt im Gegensatz zu MM-DSSC keine Abhängigkeit von der Austrittsarbeit (Abb. 4.11e), hingegen wie in *Korrosionsverhalten* erwähnt, zu den Korrosionspotentialen (Abb. 4.11f).

Zusammengefasst

Das Stahlinnere der jeweiligen Stähle entspricht weitestgehend den herstellergegebenen, chemischen Zusammensetzungen. Abweichungen im Ni- und Cu-Gehalt werden als Fehler des verwendeten Programms interpretiert. Vom C-Leit-Tab wird Schwefel detektiert und erschwert durch Überlagerung die quantitative EDX-Bestimmung des Molybdäns. Die chemische Zusammensetzung der Oxidschichten konnte nicht bestimmt werden. Es wird eine Zusammensetzung (vgl. *Der Schichtaufbau von Stahl*, S. 21) mit $Cr > 50$ m-% der Kationen angenommen. Ferner werden für die drei austenitischen Stähle einander sehr ähnliche, und für Carpenter20-Stahl eine deutlich abweichende, Oxidschicht(en) aufgrund der *JU*-Kennlinien von ECCs und der Auswertung der LSV-Kurven angenommen. Für ECCs konnte ein Zusammenhang zwischen *JU*-Kennlinienparametern und der Oxidschichtaustrittsarbeit²²⁸ gefunden werden. Der 15-minütige Anlassprozess lässt die etwa 2,5 nm dünne Oxidschicht je nach Stahl auf etwa 50 nm anwachsen. Bei Verlängerung der Anlasszeit auf ein oder zwei Stunden, werden aufgrund der Braunfärbung dickere Schichten erwartet. Von den Stählen erwies sich nur 904L-Stahl langfristig gegenüber der Elektrolytlösung stabil und weist auch das niedrigste Korrosionspotential auf. Entgegen einer Publikation von Mieltunen *et al.*²⁴⁶ sind die Edelmessingstähle gegenüber der Elektrolytlösung nicht inert. Ein Zusammenhang mit der Elektrolytlösung und oder der Messabfolge wird vermutet.

Obwohl die Stähle chemisch ein breites Spektrum der Edelmessingstähle abdecken, sind sie in ihren Eigenschaften, insbesondere innerhalb der austenitischen Stähle, erstaunlich ähnlich.

5.4 Edelmetalle als Substrat für DSSCs

Auf den ersten Blick scheinen FTO- und MM-DSSCs in ihren Eigenschaften nicht sehr verschieden. Die grundlegende Form der JU -Kennlinie stimmt überein, beide DSSC-Typen liefern Photostrom und nur die Performance ist nicht auf dem gleichen Niveau (Abb. 4.1, S. 41). Im Folgenden wird, mit Ausnahme der Hysterese, welche in Kapitel 5.5 separat behandelt wird, auf die Unterschiede zwischen MM-, MS- und FTO-DSSCs sowie innerhalb der MM-DSSCs eingegangen.

Die Oxidschicht an MM-WEs

An TiO_2 -beschichteten 904L-Arbeits Elektroden konnten Verfärbungen beobachtet werden, die von goldgelb bis zu blauviolett variieren (Abb. 4.35, S. 72). Die Oxidschicht ssO_f ist also von keiner homogenen Dicke. Eine blauviolette Verfärbung tritt an konvexen Drahtbiegungen mit geringer $mpTiO_2$ -Partikelansammlung oder dicker $mpTiO_2$ -Decke auf, während konvexe Drahtbiegungen ohne beobachtbares $mpTiO_2$ goldgelb erscheinen. Die restlichen Drähte sind goldgelber bis zuweilen leicht rötlicher Farbe. Ein genauer Zusammenhang zwischen Verfärbungen und TiO_2 -Schichtdicken, -Typen und TiO_2 -Präparationslösungen konnte nicht herausgearbeitet werden. Sehr wahrscheinlich werden die TiO_2 -Präparationslösungen aber eine oxidative Wirkung auf den darunter befindlichen Stahl haben. Dies wird durch die Blauverfärbung einer 4 nm Ti-Beschichtung auf 316Ti-Stahl bei 500 °C gegenüber der Rotverfärbung ohne Sputtering (Abb. 10.24, S. 152) gestützt. Eine Stahl-Ti-Mischkristallbildung kann nicht ausgeschlossen werden. Für im Folgenden ist von Bedeutung, dass die Oxidschichtdicke neben der Temperaturbehandlung auch von den TiO_2 -Präparationslösungen abhängt.

WE-Austausch

Für DSSCs liegt kein ersichtlicher Zusammenhang mit den Austrittsarbeiten vor (Abb. 4.11, S. 50). Aus dem Vergleich von MS- und FTO-DSSCs verschieden präparierter Kompaktschichten (RotB, TZB) lässt sich der Metalleffekt unabhängig vom geometrischen extrahieren. Das daraus gewonnene Verständnis lässt sich anschließend auf MM-DSSCs übertragen und weitere Gegebenheiten erkennen. Für die Kompaktschichtdicken werden ca. 78 nm, wie auf S. 79 beschrieben, angenommen.

Serienwiderstand R_{S+}

Die Serienwiderstände der TZB- und RotB-Konstruktionen von MS-DSSCs stimmen gut überein (Abb. 4.11a, S. 50). Dies ist ebenso bei FTO-DSSCs der Fall. Weder die $kpTiO_2$ -Beschichtungstechnik (MM-DSSCs) noch die verschiedene Anzahl Lagen an Surlyn (FTO-DSSCs) können diesen Parameter offenbar beeinflussen. In RotB-Proben von FTO-DSSCs ist eine Lage Surlyn verbaut, in TZB-Proben sind es drei. Bei MS-DSSCs sind es immer drei Lagen. Bei MM-DSSCs mit einer oder keiner Lage $kpTiO_2$ sind die R_{S+} -Werte ebenfalls annähernd identisch (Abb. 4.39c, S. 76). Damit sind $kpTiO_2$ - und ssO -Schichtdickeneffekte (s. *Die Oxidschicht an MM-WEs*) für den Serienwiderstand R_{S+} ausschließbar. Anhand der FTO-DSSCs (Abb. 4.11a) kann weiter ein Elektrolytvolumeneffekt ausgeschlossen werden. Die leichte Erhöhung von R_{S2+} von MS- gegenüber FTO-DSSCs ist also auf das Substratmaterial zurückzuführen. Der materialeigene Widerstand von FTO ($7 \Omega/sq$, $d = 550 \text{ nm}^{247}$, $\rho = 3,85 \cdot 10^{-6} \Omega m$ (berechnet nach $R_{sq} = \rho/d$)²⁴⁸) ist wesentlich größer als der von 316Ti-Stahl ($\rho = 7,5 \cdot 10^{-7} \Omega m^{249}$, $d = 1,1 \text{ mm}$, $6,8 \cdot 10^{-4} \Omega/sq$). Die dennoch erhöhten Serienwiderstände der MS-DSSCs können also nur durch die Oxidschicht erklärt werden.

Dies würde auch den abweichenden Widerstand von Carpenter20-Stahl-DSSCs gegenüber den anderen MM-DSSCs erklären. Da es sich um eine Legierung auf Ni-Basis handelt, kann eine andersartig aufwachsende Oxidschicht während der Kalzinierung erwartet werden. Dies deckt sich mit dem Ergebnis des vorigen Kapitels, in dem eine hohe Ähnlichkeit der austenitischen Stähle und ein abweichendes Verhalten von Carpenter20-Stahl festgestellt wurden. Der den MM-DSSCs ähnliche Widerstand von FTO || 904L kann, der Argumentation folgend, nur Zufall bzw. Ergebnis mehrerer sich kompensierender Effekte sein.

Die Unterschiede zwischen MS/FTO || FTO- und MM/FTO || 904L-DSSCs liegen konstruktionsbedingt in der Gegenelektrode sowie den zwei verschiedenen mpTiO₂-Lösungen. Beides können Ursachen für den höheren Serienwiderstand von MS-/FTO-DSSCs sein.

Insgesamt hängt R_{S+} folglich sowohl vom WE-Substrat am Elektrolyt- und TiO₂-Kontakt, als auch dem mpTiO₂ und CE-Substrat ab.

Serienwiderstand R_S

In Gegenrichtung ist der leicht höhere Widerstand von MS_{TZB}- gegenüber FTO_{TZB}-DSSCs (Abb. 4.11b, S. 50) aufgrund der identischen Konstruktion wahrscheinlich der Oxidschicht zuzuschreiben. Diese wird ebenso für die starke Widerstandserhöhung von MS_{RotB}-DSSCs gegenüber den anderen MS-/FTO-Konstruktionen verantwortlich sein. Zum einen, da die TiO₂-Schichten inklusive adsorbiertem Farbstoff auf FTO- wie MS-Substrat eine identische Struktur und Dicke besitzen, zum anderen, da FTO-DSSCs keine Reaktion auf die unterschiedlichen Kompaktschichtdicken zeigen. Hinzu kommt, dass die Abdeckung der Parallelfäche bei MS-DSSCs einen wesentlich schwächeren Effekt zeigt (Abb. 4.15c, S. 54) als die kpTiO₂-Verdickung. Beide bewirken in Gegenrichtung eine Reduktion der Kontaktfläche $ssO|RS$. Die Kompaktschichtdicke beeinflusst aber zusätzlich die Oxidschichtdicke. Der hohe Serienwiderstand von MM || 904L gegenüber FTO || 904L wird folglich durch die Summe aus Oxidschichtdicke, $A_{||} \approx 0$ und möglicherweise noch weiteren Faktoren verursacht.

Schwellspannung U_{th+} und Photospannung U_{OC}

Bei MS_{TZB}-DSSCs liegt im Vergleich zu FTO_{TZB}-DSSCs eine kleinere Schwellspannung vor (Abb. 4.11c, S. 50). Aufgrund der, abgesehen vom Substrat, identischen Konstruktion, wird diese Differenz der Oxidschicht und damit kleineren, energetischen Barrieren zwischen den Kontakten zugeschrieben. Der dadurch ausgelöste und zu erwartende Spannungsverlust ist erstaunlich klein.

Die Differenz der Schwellspannungen von MM- und FTO || 904L beträgt 0,15-0,2 V (Abb. 4.11c). Das entspricht einem Mehrfachen der Differenz zwischen MS- und FTO-DSSCs von etwa 0,05-0,1 V (Abb. 4.11c), die durch kleinere energetische Barrieren an der MS-Arbeitslektrode zustande kommen kann. Der größere Anteil am Spannungsverlust bei MM-DSSCs ist daher vermutlich geometrisch bedingt und könnte mit dem Übermaß an mpTiO₂ zusammenhängen.

Die Ursache der Schwellspannungsdifferenz von 0,1 V zwischen MS_{TZB}- und MS_{RotB}-DSSCs wird, da mit 0,15 V ähnlich bei FTO-DSSCs vorliegend, zum überwiegenden Teil der Kompaktschichtdicke zugeschrieben. Mit abnehmender kpTiO₂-Schichtdicke ist eine Reduktion der Bandverbiegung zu erwarten, die wiederum einen geringeren Spannungsverlust unter Arbeitsbedingungen für die DSSC bedeutet. Bei MS-DSSCs wird aufgrund der Abhängigkeit der ssO-Schichtdicke von den TiO₂-Präparationslösungen (s. *Die Oxidschicht an MM-WEs*, S. 93) zusätzlich von geringen Veränderungen energetischer Barrieren ausgegangen.

Beim Zusammenhang von Photo- und Schwellspannung (Abb. 4.4b) fällt auf, dass $U_{th+}(FTO) \leq U_{OC}(FTO)$ während $U_{th+}(MM/MS) \geq U_{OC}(MM/MS)$ ist. Bei beleuchteten FTO-DSSCs wird die Spannung infolge der Elektroneninjektion ins TiO_2 -Leitungsband erhöht, bei MS- und MM-DSSCs gesenkt. Möglicherweise heben die ins Leitungsband injizierten Elektronen nicht nur das Fermi-niveau, sondern werden bei FTO-DSSCs über eine kleine Barriere⁵⁸ direkt ins FTO abgeleitet. Bei MM-/MS-DSSCs hingegen könnte, u. a. aufgrund geringfügig größerer energetischer Barrieren, ein Teil der injizierten Elektronen anstelle zum metallischen Rückkontakt zum parallelen ssO|RS-Kontakt gelangen und zur dortigen Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht beitragen. Dies würde sowohl einen Spannungsverlust als auch die unter Beleuchtung festgestellte größere Hysterese (Abb. 4.20, S. 58) erklären.

Meng *et al.* fanden größere Photospannungen bei DSSCs mit Ti-Substraten oder bei durch Sputtering (> 300 °C) mit 1 µm Titan beschichteten V2A-WE-Substraten im Vergleich zu FTO-WEs²⁵⁰. Sie merken an, dass die übliche Erklärung von U_{OC} als Differenz von E_{RS} und $E_F(TiO_2)$ nicht auf ihre Ergebnisse passt und benennen das Arbeitselektrodensubstrat als Ursache für die abweichenden Photospannungen, geben jedoch keine weiteren Erklärungen oder Vermutungen ab²⁵⁰. Vermutlich lassen sich Meng *et al.*'s Beobachtungen²⁵⁰ mit einer reduzierten energetischen Barriere am HL| TiO_2 -Kontakt erklären: Durch den Reinigungsprozess wird die ssO auf ein Minimum reduziert und durch das direkt anschließende Sputtering im Hochvakuum der Stahl nicht oxidiert. Die ssO ist folglich zu dünn und wird sich an das Energieniveau des Stahls oder Titans angleichen. Aufgrund der Titanschichtdicke von 1 µm, die den Kontakt Ti| TiO_2 vom Stahl abschirmt, kann sich zwischen Titan und TiO_2 ein Kontakt analog zu FTO| TiO_2 ausbilden – nur mit geringerem Potentialabfall. Und dieser bewirkt einen geringeren Spannungsverlust und damit eine höhere Photospannung.

Schwellspannung U_{th-}

FTO_{RotB}-DSSCs haben standardgemäß einen sehr stabilen Wert um -0,32 V. Abweichungen davon, z. B. bei FTO_{TZB}- und FTO||904L-DSSCs (Abb. 4.11d, S. 50), entstehen sehr wahrscheinlich durch eine dünnere Kompaktschicht, einem größeren Elektrodenabstand und der in FTO||904L ausgetauschten Gegenelektrode. Eine dickere Kompaktschicht verschiebt die Schwellspannung bei FTO-DSSCs in positiver Spannungsrichtung. Bei MS-DSSCs liegt der umgekehrte Fall vor. Ein Zusammenhang mit der Oxidschicht, und damit energetischen Barrieren, wird angenommen, ebenso für die allgemeine Verschiebung zwischen FTO- und MS/MM-DSSCs.

Bei MM-DSSCs sind verstreute Werte zu sehen, die zwar wahrscheinlich mit der Oxidschicht in Verbindung stehen, unter denen sich aber kein Zusammenhang finden lässt.

Duo: Scheinbarer Shuntleitwert G_{sh0} und Hysteresengröße Δ_{HJ}

Wie in Abb. 4.26 (S. 61) zu sehen liegen zwischen dem Shuntleitwert und der Hysteresengröße in Gegenrichtung bei kleinen absoluten Spannungen lineare Beziehungen vor. Je größer die Hysteresengröße, desto größer ist der Shuntleitwert. Als verbindendes Element werden Kapazitäten vermutet.

MS_{TZB}-DSSCs zeigen im Vergleich zu FTO_{TZB}-DSSCs einen kaum erhöhten Shuntleitwert (Abb. 4.11e, S. 50). Da eine Reduktion von A_{HJ} den Parameter senkt (Abb. 4.15a, S. 54) und im rein kapazitiven Bereich (s. Kapitel 4.3) ein Hysteresenrückgang auf den Wert von FTO-DSSC beobachtet werden kann (Abb. 4.24, S. 60), hängt die Ursache für einen erhöhten Shuntleitwert hier mit der Parallelfäche (kp TiO_2 |RS) zusammen. Bei Verdickung der Kompaktschicht (RotB) steigt G_{sh0} bei MS-DSSCs im

Gegensatz zu FTO-DSSCs an (Abb. 4.11e). Wie in Abb. 4.39b (S. 76) zu sehen, verstärkt eine weitere Verdickung den Effekt und könnte vermutlich durch eine Vergrößerung der Grenzfläche $\text{kpTiO}_2|\text{RS}$ zustande kommen.

Die Shuntleitwerte G_{sh02} von MM-DSSCs sind wesentlich höher als jene von MS- (Abb. 4.11e) und MS_{fit} -DSSCs (Abb. 4.15a). Die Parallelfäche, deren Abdeckung bei MS-DSSCs zu einer Senkung des Shuntleitwerts führte (Abb. 4.15a), kann also nicht für den hohen Shuntleitwert von MM-DSSCs verantwortlich sein. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang mit den Knotenpunkten der Drähte.

Weiter zeigen MM-DSSCs im Gegensatz zu ECCs beim Shuntleitwert G_{sh02} eine Abhängigkeit von der Austrittsarbeit (Abb. 4.11e). Die in Abb. 4.13a (S. 52) dargestellte, lineare Abhängigkeit zwischen G_{sh02} (MM-DSSCs) und $\Delta\phi$ der Elektrodensubstrate ist aufgrund der 904L-Gegenelektrode mit der kleinsten aller Austrittsarbeiten vermutlich weniger auf $\Delta\phi$ als auf das Arbeitselektrodensubstrat zurückzuführen. Dieses kann durch sein Potential vermutlich mehrere Grenzflächen ($\text{ss}|\text{ssO}$, $\text{ssO}|\text{RS}$, $\text{ssO}|\text{TiO}_2$) sowie das Auffüllen von Fallenzuständen im TiO_2 und damit $\text{TiO}_2|\text{RS}$ beeinflussen.

Photostrom J_{SC}

Der Photostrom von MS_{TZB} -DSSCs ist unwesentlich niedriger als der von FTO_{TZB} -DSSCs (Abb. 4.12a, S. 51). Bei den RotB-Typen hingegen ist $J_{SC1}(\text{FTO}) \gg J_{SC1}(316\text{Ti}_{\text{MS}})$. Die für FTO-DSSCs vorteilhaftere, dickere (RotB) Kompaktschicht zeigt sich als die schlechtere Wahl für MS-DSSCs. Ein Zusammenhang mit dem stählernen Substrat wird vermutet. Die beiden DSSC-Typen sind im Photostrom folglich nicht ohne Weiteres miteinander zu vergleichen und müssten für eine repräsentative Gegenüberstellung optimiert werden.

Bei FTO-DSSCs wird der Vorteil einer dickeren Kompaktschicht der klassischen Beschreibung nach durch die geringere Rückreaktion an $\text{FTO}|\text{RS}$ verursacht. Bei MS-DSSCs kann der Grund für den niedrigeren Photostrom in Gegenwart einer dickeren Kompaktschicht mit der auf S. 95f genannten Grenzflächenvergrößerung von $\text{kpTiO}_2|\text{RS}$ liegen. Der dort vorliegende größere Shuntleitwert bedeutet höhere Leckströme, die im Umkehrschluss den Photostrom reduzieren können.

Obwohl MM-DSSCs mit einer Kompaktschicht mehr Photostrom generieren als ohne, wie auch bei Cho *et al.*²⁵¹, nimmt J_{SC} anschließend mit mehr Kompaktschichten wieder ab (Abb. 4.39a, S. 76). Vijayakumar *et al.* und Park *et al.* fanden Vergleichbares^{30, 116}. Bei ihnen führten DSSCs mit zwei Kompaktschichten mehr Photostrom als jene ohne und diese wiederum mehr als jene mit fünf Schichten³⁰. Die dünnere Kompaktschicht bedeutet eine kleinere Kapazität (S. 95f) und damit einen geringeren Leck- und höheren Photostrom. Bei MM-DSSCs mit angelassenen Arbeitselektroden vor den TiO_2 -Beschichtungen verändert sich J_{SC} nicht merklich (Abb. 4.40a, S. 77), weshalb angenommen wird, dass die ssO-Schichtdicke für den Photostrom nicht von essentieller Bedeutung ist. Die mögliche *np*- oder *pn*-Strukturierung der ssO (*Der Schichtaufbau von Stahl*, S. 21) kann aber Rückreaktionen befördern.

Der niedrige Photostrom von MM-DSSCs wird durch die Kombination mehrerer Faktoren verursacht. In dieser Arbeit konnten einige Faktoren identifiziert werden (der Wichtigkeit nach sortiert):

- (i) die Absorption von Licht durch den Elektrolyten bevor dieses auf die farbstoffbeschichtete TiO₂-Fläche treffen kann (vgl. Tab. 10.2, S. 136)
- (ii) die verschattete und passiv oder parasitisch agierende WE-Rückseite (vgl. Abb. 4.3, S. 43)
- (iii) der hohe Shuntleitwert, verursacht durch verschiedene Faktoren wie den Knotenpunkten der Drähte oder einem vom Substrat beeinflussten TiO₂|RS-Kontakt
- (iv) der Verlust von Elektronen aufgrund zu dickem mpTiO₂ (Abb. 4.8, S. 47; Abb. 10.25, S. 152) oder möglicherweise unterseitig abgelösten mpTiO₂ (Abb. 10.25)
- (v) sehr lange Diffusionswege aufgrund von Maschenverschlüssen mit mpTiO₂ (Abb. 4.9a, b, S. 47)
- (vi) die Temperatur bei der die ausgeheizten Elektroden in die Farbstofflösung getaucht werden

Weiterhin konnten bei MM-DSSCs höhere Photoströme für kleinere Kationen gefunden werden, was mit dem in der Literatur diskutierten Kationeneffekt^{88, 91} übereinstimmt. Beobachtungen zum Erscheinen und Ausbleiben von Photostrom (Abb. 4.27, S. 61) in verschiedenen MM-DSSC-Systemen, führen zu der Interpretation, dass MM-DSSCs nur bei der Präsenz bestimmter Kationen Photostrom zeigen. Das Phänomen könnte mit der Solvatation, Ladung oder Größe der Kationen zusammenhängen, sodass diese durch die Kompaktschicht bis zur ssO diffundieren können. Möglicherweise liegt auch eine elektrostatische Interaktion von Gu⁺ und TiO₂ vor, wie dies bereits von Wang *et al.* vermutet wurde²⁵². Die Gu⁺-Ionen formen hier eine passivierte TiO₂-Oberfläche und blockieren so Elektronenrekombinationen zwischen TiO₂ und Elektrolyt²⁵².

In der Literatur nennen Vijayakumar *et al.* eine dünne *n*-Typ Fe₂O₃-Schicht als Verursacher für Rekombinationen, die den Elektronentransfer vom TiO₂ zum Stahlinneren behindern und dadurch den Photostrom senken³⁰. Kang *et al.* begründen den Photostromverlust von FTO- zu ss-DSSCs mit einem Leckstrom zwischen Elektrolyt und Stahl¹²⁸. Onoda *et al.* schlossen sich dem an³¹. Mit Rückführung von jenem Leckstrom auf die elektrolytische Doppelschicht kann der Begründung von Kang *et al.*¹²⁸, Onoda *et al.*³¹ und im weiteren Sinne auch Vijayakumar *et al.*³⁰ im Rahmen dieser Arbeit als eine von mehreren Ursachen zugestimmt werden. Zur Prävention des Leckstroms brachten Kang *et al.* eine isolierende SiO_x- auf eine durchlässige ITO-Schicht auf Stahl auf¹²⁸. Die ITO-Schicht von 100 nm steigerte den Photostrom¹²⁸ und wurde auch in späteren Publikationen der Kang-Gruppe angewendet^{116, 130}. Usagawa *et al.* schützten die Stahloberfläche durch Aufbringung von 200 nm TiO_x, kommentierten ihr Verfahren aber nicht weiter^{134, 253}. In der Publikation von Huang *et al.* wurde der Photostrom durch Beimengung von Magnesiumacetat zu einer kolloidalen TiO₂-Lösung gesteigert, und noch einmal mehr durch aufgebraute, fein gesponnene TiO₂-Nanofäden an der Elektrodenoberfläche²⁰².

Eine Anhebung des Photostroms bei MM-DSSCs könnte folglich durch schützende Schichten am ssO|RS-Kontakt erzielt werden. Darüber hinaus sind höhere Ströme durch die Optimierung von Konstruktion und Ausleuchtung möglich, wie bereits mit dem Reflektor (Abb. 4.3, S. 43) gezeigt.

Anlasseffekt

Das Anlassen einer MM-Elektrode vor den TiO₂-Beschichtungen äußert sich bei MM-DSSCs in drei Merkmalen: (i) eine Verschiebung der Schwellspannungen und Photospannung zu positiveren

Spannungen (Abb. 4.40d), (ii) die starke Reduktion der Hysterese bis zur Eliminierung bei höheren Spannungen in Arbeitsrichtung (Abb. 4.29c, S. 63) und (iii) Versprödung.

Die Schwellspannungsverschiebungen in positiver Spannungsrichtung lassen auf einen niedrigeren Spannungsverlust in Arbeits- und einen höheren in Gegenrichtung schließen. Die genaue Ursache lässt sich aus den vorliegenden Daten zu dieser Arbeit nicht ermitteln. Vermutlich handelt es sich bei der beim Anlassen aufgewachsenen Oxidschicht um eine reinere und defektfreiere Oxidschicht, die möglicherweise aus reinem Chromoxid besteht und damit ein anderes Material darstellt. Die Ausbildung einer Stahl-Ti-Mischoxidschicht wird weitgehend ausgeschlossen, da die Kompaktschicht erst bei einer bereits bestehenden ssO_A -Dicke um 50 nm aufgetragen wird. Eine reinere Oxidschicht kann zur Folge haben, dass sich die energetischen Barrieren zwischen den Kontakten oder auch Energieniveaus der e^- - und h^+ -Leitung verschieben. Dies wirkt sich wiederum auf Schwell- und Photospannung(en) aus. Die Verschiebung von energetischen Barrieren könnte weiterhin dazu führen, dass eine oder mehr Barrieren entfernt werden. Haben diese zuvor Elektronenreservoirs verursacht, könnte deren Entfernung eine mögliche Erklärung der Hysteresereduktion bei höheren Spannungen in Arbeitsrichtung (Abb. 4.29, S. 63) sein. Alternativ könnte dieser Rückgang durch eine zum Standardverfahren chemisch differente ssO , bspw. Chromoxid, erklärbar sein, die mit dem Elektrolyten bei höheren Spannungen in Arbeitsrichtung nicht in Wechselwirkung tritt.

Die ssO -Schichtdicke von TiO_2 -beschichteten, angelassenen 904L-Arbeits Elektroden kann aufgrund des langsameren Oxidschichtwachstums bei zunehmender Dicke auf mehr als 50 nm und deutlich weniger als 100 nm geschätzt werden. Die 50 nm Schichtdicke werden sowohl beim Anlassen blanker Edelstahlnetze (vgl. *Oxidschicht*, S. 86), als auch beim Kalzinieren nicht anlassvorbehandelter Arbeits Elektroden (Abb. 4.35, S. 72) erreicht. Da das Oxidschichtwachstum angelassener Elektroden während der Kalzinierung physikalisch bedingt langsamer verläuft (vgl. *Die Oxidschichtdicke*, S. 24) liegt die Oxidschichtdicke bei $50 \text{ nm} < d_{ssO} < 100 \text{ nm}$.

In der Literatur verwenden nur wenige Arbeitsgruppen einen Sinterungsprozess vor der Beschichtung mit $mpTiO_2$. Vijayakumar *et al.* erwärmten den Stahl zunächst 10 Minuten bei 150 °C, dann nach mehrfacher Auftragung einer Kompaktschicht für 15 Minuten bei 500 °C³⁰. Huang *et al.* und Fan *et al.* ließen ihr Stahlsubstrat bei 500 °C für 15 Minuten vor Aufbringung der Kompaktschicht an^{61, 135, 202}. Gründe für das Vorgehen wurden nicht genannt. Die positiven Effekte konnten in dieser Arbeit jedoch bestätigt und mögliche Mechanismen gefunden werden.

CE-Austausch

Diese Arbeit fokussiert sich auf den Austausch des Substrats an der Arbeitselektrode, weshalb der CE-Austausch einen weniger untersuchten Nebenaspekt darstellt. Aus den wenigen, hierzu vorhandenen Daten geht jedoch hervor, dass eine platinerte Gegenelektrode nicht simpel über das Platin, sondern über das Elektrodensubstrat definiert wird, wie auch an den *JU*-Kennlinien von Fang *et al.*¹¹⁷ zu sehen. Das Platin agiert mehr als Katalysator zur Oxidation und Reduktion des Elektrolyten.

In Abb. 4.16a (S. 55) ist zu sehen, dass bei MM(Pt)-CEs gegenüber FTO(Pt)-CEs der Photostrom abnimmt und das Schwellspannungsfenster verbreitert wird. Eine mögliche Erklärung zeigt Abb. 4.16b mit der linearen Beziehung zwischen Gegenelektrodensubstrataustrittsarbeit und den Schwellspannungen. Es wird angenommen, dass das CE-Substrat das Gleichgewichtsniveau des Elektrolyten, bzw. das des Fermi-Niveaus im Gleichgewicht, beeinflusst.

Zusammengefasst

Bei MM-/MS-DSSCs wird das Wachstum der Oxidschicht durch die TiO₂-Beschichtungen beeinflusst. Nach dem Kalzinierungsprozess erscheint die Oxidschicht inhomogen und die Dicke beträgt mehr als 50 nm. Ein Einbau von Ti in die ssO ist nicht auszuschließen.

Ein Edelstahlsubstrat äußert sich im Vergleich zu FTO in leicht erhöhten Serienwiderständen und Spannungsverlusten aufgrund kleinerer energetischer Barrieren, ausgelöst durch das Stahlsubstrat und die Oxidschicht. Die Konfiguration Letzterer ist maßgeblich von der kpTiO₂-Schichtdicke abhängig. Am ssO|RS-Kontakt liegt vermutlich eine höhere Rückreaktion vor, die nicht nur zu Photostromsondern auch Photospannungsverlusten führt. Die wesentlich stärkeren und auffälligen Spannungsverluste bei MM- im Vergleich zu MS-DSSCs werden in geometrischen Faktoren sowie der außerordentlich dicken mpTiO₂-Schicht vermutet. Weiterhin besteht bei MM-DSSCs kein Zusammenhang von $R_{S+/-}$ und $U_{th+/-}$ mit den Austrittsarbeiten der Edelmetalle.

Der Shuntleitwert und die Hysteresengröße hängen in Gegenrichtung linear zusammen. Als verbindendes Element werden Kapazitäten vermutet. Die Interpretation der Ergebnisse führt mehrfach zur kpTiO₂|RS-Grenzfläche, die möglicherweise vom Substrat beeinflusst wird. Die hohen Shuntleitwerte bei MM-DSSCs werden möglicherweise zudem durch die Knotenpunkte der Drähte verursacht.

Der Photostrom von MS-DSSCs könnte durch Optimierung der kpTiO₂-Schichtdicke, und damit der ssO, möglicherweise Konkurrenzfähigkeit zu FTO-DSSCs erreichen. MM-DSSCs erleiden Verluste aufgrund diverser Faktoren, u. a. der im Dunkeln liegenden Rückseite, der verschlossenen Maschen, der Lichtabsorption durch den Elektrolyten, sodass Drahtgewebe sich nur mäßig zu eignen scheinen. Möglicherweise sind optimierte MM-DSSCs aufgrund der Lichtdurchlässigkeit dennoch ein Potential bietender Kandidat. Ein Nachteil von MM-, und damit in Voraussicht ebenso MS-DSSCs, erwies sich im ausschließlichen Führen von Photostrom in Gegenwart bestimmter Kationen. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang mit deren Solvatisierung, Größe oder Ladung.

Das Wegfallen der Hysterese zu höheren Spannungen bei angelassenen MM-WEs in Arbeitsrichtung hängt möglicherweise mit dem Aufwachsen einer reineren und oder von der bisherigen Oxidschicht differenteren Oxidschicht zusammen. Weiter hat ein Austausch der Gegenelektrode gezeigt, dass die Substratwahl auch hier von Bedeutung ist und Platin zwar die Rolle eines Katalysators einnimmt, aber die Gegenelektroden nicht vollständig abdeckt.

5.5 Interpretation der Kennlinienhysterese

Hysteresen bei DSSCs sind nicht vollkommen neu, aber auch nicht so verbreitet oder diskutiert wie bei Perovskitsolarzellen²⁵⁴⁻²⁵⁸. Zwei von drei Publikationen über die Hysterese an FTO-DSSCs behandeln eine Variation der Vorschubgeschwindigkeit^{100, 107}. Die dritte beschäftigt sich mit dem Anlegen hoher Spannungen (-5 V ... 6 V)²⁵⁹ und in einer anderen Publikation wird lediglich erwähnt, dass beim Messen von ECCs, u. a. mit blanker Edelstahlarbeits Elektrode, sehr langsame Vorschubgeschwindigkeiten zur Vermeidung von Hysteresen verwendet wurden²⁴⁶. Zur Vereinfachung der nachfolgenden Diskussion, wird die JU -Kennlinie in vier Bereiche unterteilt (Abb. 5.3).

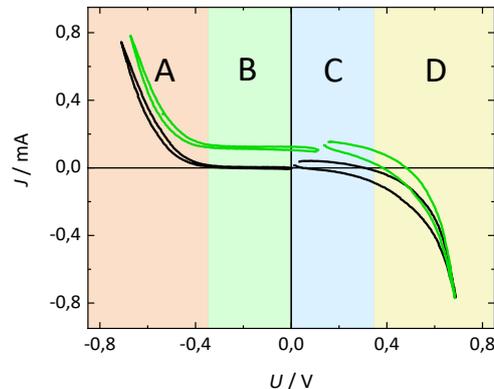


Abb. 5.3 Einteilung der DSSC-Kennlinienhysterese in vier Zonen. B und C liegen im Bereich niedrigerer Spannungen, während A und D im Bereich höherer Spannungen liegen und den steilen Anstieg der JU -Kennlinie einschließen.

Arbeits Elektrode

In Kapitel 4.3 konnten verschiedene Faktoren festgestellt werden, die die Hysteresengröße beeinflussen. So ist die Hysterese in Arbeitsrichtung größer als in Gegenrichtung (Abb. 4.22-Abb. 4.24, S. 59-60; Abb. 4.27, S. 61), nimmt unter fortschreitender Anzahl direkt aufeinander folgender Messungen insbesondere in den Bereichen A und D ab (Abb. 4.18, S. 57) und vergrößert sich in den Bereichen B und C bei Beleuchtung (Abb. 4.20) und schnelleren Vorschubgeschwindigkeiten (Abb. 4.20b, d, S. 58). Die Hysteresen in den Bereichen B und C weisen einen temporären oder messbedingten Charakter auf, während die Hysteresen in A und D als Überlagerung persistenter und temporärer Anteile verstanden werden können.

In den Bereichen B und C liegt für 904L-DSSCs eine lineare Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit vor (Abb. 4.20). In B wurde der Abschnitt $U_{DSSC} = -0,35 \text{ V} \dots 0 \text{ V}$ als rein kapazitiv festgestellt und eine Kapazität von etwa $108 \mu\text{F}$ (Scan 3) ermittelt. Für Bereich C wird eine Überlagerung mit einer Pseudokapazität (Kapitel 2.4, S. 11f) vermutet.

Da die Vorschubgeschwindigkeit mit Ausnahme der JU -Kennlinienmessungen zu Abb. 4.20 stets $0,072 \text{ V/s}$ betrug, wird im Folgenden die Relation $\Delta_{HJ} \sim C$ (vgl. Gl. 4.6, $v = \text{konst.}$) für die Vergleiche von Kapazitätsverhältnissen verwendet.

Wie in Abb. 4.22 und Abb. 4.23a zu sehen, unterscheiden sich die Hysteresengrößen, bzw. Kapazitäten, in Bereich B von der ECC- zur DSSC-Konstruktion verhältnismäßig wenig. Dies lässt eine grobe Schätzung zu: Da die Hysteresengröße der 904L-ECC geringfügig größer ist als die der 904L-DSSC (Abb.

4.23a), kann eine geringfügig größere Kapazität von beispielsweise 115 μF (Scan 3) für die 904L-ECC angenommen werden. Dies, auf A_{total} (Tab. 10.4, S. 140) bezogen, ergäbe 109 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Im Vergleich zu 5-50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ an glatten Elektroden⁴² ist das ein leicht erhöhter, aber realistischer Wert, da die MM-Oberflächen nicht poliert sind. In der Literatur werden bevorzugt Werte aus elektrochemischen Impedanzmessungen publiziert. So berichten Luo *et al.* von etwa 0-790 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ an 904L-Stahl in H_2SO_4 je nach pH und angelegtem Potential (-1 V ... 1 V vs. SCE) bei 1 kHz²⁴⁵, Fattah-alhosseini *et al.* von 16-71 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ (316L, 1 M H_2SO_4 , 1 kHz, 25 °C, 0 V ... 0,6 V vs. SCE)²⁶⁰ und Tranchida *et al.* von 15-160 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ (316L, 304L, Duplex 2507, Phosphat-Pufferlösung, pH = 7, 0,1 Hz ... 100 kHz, -0,5 V ... 0,1 V vs. Ag/AgCl $\text{KCl}_{\text{sat.}}$)²⁴⁴. Der geschätzte Wert liegt hier ebenfalls im Rahmen.

Durch den Vergleich von Messungen mit Zwei- und Dreielektrodenanordnungen konnte festgestellt werden, dass die Hysterese in den niedrigen Spannungsbereichen B und C äußerst gering bis gar nicht von der Gegenelektrode beeinflusst ist (Abb. 4.37b, S. 75, Abb. 10.13, S. 144). Eine zur Arbeitselektrode vergleichsweise niedrige Kapazität fanden dort ebenso Sarker *et al.*¹⁰⁰. Das bedeutet für die Kapazitäten von ECCs in B, dass diese von den in Serie befindlichen Kontakten ss|ssO und ssO|RS an der Arbeitselektrode abhängen. Weiter liegt ss|ssO materialbedingt ebenso an der Gegenelektrode vor und sollte bei 904L-ECCs derselben Größe wie an der Arbeitselektrode sein. Da wie befunden an der platinieren Gegenelektrode keine nennenswerte Hysterese vorliegt, wird die Kapazität an der Arbeitselektrode von ECCs sehr wahrscheinlich maßgeblich von ssO|RS bestimmt. Mathematisch bedeutet dies $C_{ss/ssO} \gg C_{ssO/RS}$ und $C_{ssO/RS}(\text{WE}) > C_{ssO/RS}(\text{CE})$ im Bereich kleiner Spannungen.

In Bereich C sind die MM-DSSC-Hysteresengrößen um ein Vielfaches größer als die der ECCs (Abb. 4.22). Durch die TiO_2 -Beschichtungen kommen die seriellen Grenzflächen ssO| TiO_2 und TiO_2 |RS parallel zu ssO|RS hinzu. Eine Veranschaulichung zeigt Abb. 5.5b (S. 106). Wie weiter oben erwähnt wird eine Überlagerung von kapazitiven und faradayschen Anteilen erwartet. Die Parallelfäche von MM-DSSCs ist sehr klein und wird daher im Gegensatz zu bei MS-DSSCs (Abb. 4.24) kaum zur Hysterese beitragen. Ein Rückblick auf die ECCs zeigt, dass die Kapazitäten in Arbeits- und Gegenrichtung ähnlicher Größe sind, was bedeutet, dass $C_{ss/ssO}$ zwar möglicherweise verändert, aber sehr wahrscheinlich immer noch sehr groß sein wird. Da somit ssO| TiO_2 und TiO_2 |RS als Ursache für die große Hysterese verbleiben, was mit dem Ladungstransport über das TiO_2 in Arbeitsrichtung (s. Kapitel 2.1, S. 3ff) übereinkommt, wird der Haupteffekt in einer Auffüllung der Fallenzustände des TiO_2 durch das Substrat und damit einer stärkeren Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht als an FTO-DSSCs vermutet. Dies deckt sich in etwa mit dem Postulat von Sarker *et al.*, die am Punkt der maximalen DSSC-Leistung (Kapitel 2.5, S. 14) eine zusätzliche chemische Kapazität des TiO_2 vermuten¹⁰⁰ und ist ebenso mit der beobachteten Abhängigkeit der Hysteresengrößen von der Austrittsarbeit bei MM-DSSCs (Abb. 4.25, S. 61) vereinbar.

In C+D konnte ein möglicher Zusammenhang zwischen Korrosionspotential und Hysteresenfläche von ECCs gefunden werden (Abb. 4.19, S. 57). Die Korrosionspotentiale fallen in Bereich C und sind wahrscheinlich die Erklärung für die leicht größere Hysterese in Arbeitsrichtung gegenüber der in Gegenrichtung. Die Ergebnisse in Abb. 4.19 besagen, dass je größer das Korrosionspotential von $\varphi_{\text{Korr}} = 0 \text{ V}$ entfernt ist, desto größer ist die Hysterese. Der Befund hängt vermutlich mit einem größeren Bereich der aktiven Metallauflösung zusammen. Aufgrund des fehlenden Fladepotentials werden dem passiven Bereich Abschnitt B und dem transpassiven Bereich Abschnitt A mit Abschnitt von Bereich B schätzweise zugeordnet. In Bereich D finden vermutlich Reaktionen zwischen Elektrolyt und Oxidschicht statt. Wie in Abb. 4.29 zu sehen, verschwindet die dortige Hysterese weitestgehend

beim Anlassen des Edelstahlnetzes vor den TiO₂-Beschichtungen. Die Ausbildung einer differentiellen Oxidschicht beim Anlassen (vgl. *Korrosionsverhalten*, S. 89ff) könnte Reaktionen zwischen Elektrolyt und Oxidschicht unterbinden. Ein geringerer Beitrag zur Hysterese in B durch das Durchlaufen des Korrosionspotentials und damit einhergehenden Wechseln zwischen Metallauflösung, Passivierung und Adsorption von Spezies wird bei MM-DSSCs außerdem erwartet.

Der bei MM-DSSCs auftretende Rückgang der Hysterese bei aufeinanderfolgenden Messungen in Arbeitsrichtung (Abb. 4.18a, S. 57) hängt wahrscheinlich ebenfalls mit der aktiven Metallauflösung zusammen. Während diese beim Messen im Wechsel gestartet und gestoppt wird, könnte sich in Gegenrichtung (Abb. 4.18b) eine Oxidschicht ausbilden, die zu höheren Spannungen durchlässig, aber nicht aufgelöst wird. Dadurch finden weniger Reaktionen zwischen Elektrolyt und Stahl statt, sodass die Hysterese bei mehrfacher Messung stärker abnimmt.

Der bisherigen Diskussion dieses Kapitels folgend fokussiert sich die Hysteresenursache vornehmlich auf alle Grenzflächen zwischen Arbeitselektrode und Elektrolytlösung, stark beeinflusst vom unterliegenden Substrat. Einen Zusammenhang zwischen Kapazitäten in B und C mit der Helmholtzschicht sahen ebenso Bisquert *et al.*⁹⁸, van de Lagemaat *et al.*²⁶¹ und wurden für C bereits von T. Koehler geäußert¹⁹². Das Substrat beeinflusst vermutlich die Fallenzustände des TiO₂, wodurch unter anderem die sehr wahrscheinlich stärker geladenen elektrolytischen Doppelschichten bei MM-DSSCs auftreten können. Die Annahme der stärker geladenen elektrolytischen Doppelschicht wird von der mit 150 µF (Scan 3) größeren Hysterese in Gegenrichtung (vgl. 108 µF ohne Beleuchtung) unter Beleuchtung (Abb. 4.20a, c, S. 58), d. h. mehr Ladung durch den Elektroneneintrag vom Farbstoff ins TiO₂, gestützt. Ebenso ist die leicht größere Hysterese von MM-DSSCs mit angelassenen Arbeitselektroden (Abb. 4.23b, S. 60), d. h. durch das ssO-Wachstum einer wahrscheinlich größeren Oberfläche, mit der Hysteresenursache am Kontakt zum Elektrolyten vereinbar.

Auch die An- oder Abwesenheiten von Hysteresen bei verschiedenen Elektrolytpräparationen (Abb. 4.27, S. 61) unterstützen diese These. Vermutlich werden die Ionen des MPII schlecht von 3-MPN solvatisiert, sodass das MPII kaum dissoziiert und folglich im Gegensatz zu Li⁺ („light“, Abb. 4.27) und Gu⁺ (B13-1_100MPI) kaum zur elektrolytischen Doppelschicht beitragen kann, wodurch die große Hysterese fehlt (Abb. 4.27b). Bei Typ B13-1_100MPI_{passiv} sind vermutlich präparationsbedingt weder das MPII noch das GuSCN ausreichend dissoziiert und solvatisiert, da kaum Hysterese vorliegt. Die beiden Verbindungen könnten sich im Zustand eines partiell solvatisierten Ionenpaars²⁶² befinden, was wiederum die Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht beeinträchtigen kann.

In der Literatur behaupten Sarker *et al.*, dass die Kennlinienbereiche von verschiedenen Kapazitäten und alle kapazitiven Elemente an FTO-DSSCs vom Elektrolyten beeinflusst werden¹⁰⁰. Mit der ersten Aussage stimmen die obigen Ergebnisse überein, die zweite lautet in dieser Arbeit jedoch ein wenig anders und zwar, dass alle Kapazitäten nach wie vor vom Wechselspiel aller beteiligten DSSC-Komponenten abhängen, dem Substrat und dem Elektrolyten aber eine bedeutendere Rolle zukommen. In der Literatur maßen weiterhin Tian *et al.* und Wu *et al.* Hysteresen, wobei Tian *et al.* keine Erklärung gaben¹⁰⁷ und Wu *et al.* Spannungen außerhalb des typischen Betriebsfensters verwendeten²⁵⁹. Bei Tian *et al.* lässt eine Randbemerkung lediglich einen Bezug zur Grenzfläche von TiO₂, Farbstoff und Elektrolyt vermuten¹⁰⁷, die in dieser Arbeit nur einen Teil des Ergebnisses darstellt.

Aus den bestimmten Kapazitäten können aufgrund von $A_{II} \ll A_{TiO_2}$ mit $A_{TiO_2} = 4000 \text{ cm}^2$ je 904L-Netz (vgl. *Die mesoporöse Schicht*, S. 81f) die spezifischen Kapazitäten ohne Beleuchtung zu annähernd

27 nF/cm² (Scan 3) in B, zu 207 nF/cm² (Scan 3) in C und unter Beleuchtung zu 38 nF/cm² (Scan 3) in B und zu 197 nF/cm² (Scan 3) in C berechnet werden. Auf die geometrische Oberfläche (106 mm², Tab. 10.4, S. 140) bezogen, betragen die spezifischen Kapazitäten ohne Beleuchtung 102 μF/cm² (Scan 3) in B und 780 μF/cm² (Scan 3) in C, und mit Beleuchtung 142 μF/cm² (Scan 3) in B und 744 μF/cm² (Scan 3) in C. Vergleiche mit der Literatur sind schwer möglich, da Kapazitäten vorzugsweise mittels frequenzabhängigen²⁴⁴ Mott-Schottky-Analysen oder elektrochemischen Impedanzmessungen an FTO-DSSCs bestimmt und jene Messungen mit Wechselstrom betrieben werden. Um dennoch ein paar Werte zu nennen, so bestimmten van de Lagemaat *et al.* an FTO-DSSCs in Arbeitsrichtung und unter Beleuchtung 50 μF/cm²-10 mF/cm² (0,01 Hz ... 10 kHz, $U_{appl} = 0 \text{ V} \dots 0,55 \text{ V}$)²⁶¹, während Kang *et al.* bei gleicher Frequenz an ITO-DSSCs bei $U = 0 \text{ V}$ 29 μF/cm² bestimmten²⁶³. Kang *et al.* befanden weiter, dass $C_{TiO_2/RS}$ im Shuntbereich ($U = 0 \text{ V}$) um mehr als das zwanzigfache kleiner ist als $C_{TiO_2/RS}$ bei $U = U_{OC}$ ²⁶³, was mit den Beobachtungen dieser Arbeit übereinstimmt und auch an den Kennlinien von FTO || FTO/MM abzulesen ist (Abb. 4.28, S. 62).

Wie in Abb. 4.26 (S. 61) zu sehen hängen der Shuntleitwert und die Hysteresengröße in Gegenrichtung, in welcher der Shuntleitwert aufgrund der Messtechnik bestimmt wird, zusammen. Ein messtechnischer Effekt kann nicht vollends ausgeschlossen werden, wird aber nicht erwartet.

Ergänzende Erklärungen der Hysterese könnten Gradienten oder innere Prozesse sein. Aufgrund der ermittelten Hystereseigenschaften und auch der Reaktion auf Änderungen der Elektrolytlösung (Abb. 4.27, S. 61) wird dies aber nicht erwartet.

Gegenelektrode

Da bei FTO-DSSCs standardgemäß keine faradayschen Hysterese (s. oben) präsent sind, werden jene Hysterese der Hybrid-DSSCs FTO || MM (Abb. 4.28, S. 62) in A und D als von der Gegenelektrode verursacht interpretiert. Es tritt keine kapazitive Hysterese auf. Der Fakt, dass die faradaysche Hysterese in Arbeitsrichtung bei MM-DSSCs mit angelassener Arbeitselektrode verschwindet (Abb. 4.29, S. 63) und daher in D folglich keine Kapazität $C_{CE/RS}$ vorliegt, führt in D daher zur Vermutung einer durch Limitierung verursachten Hysterese bei FTO || MM. Es könnte sich hierbei um eine Diffusionslimitierung oder aber eine Limitierung durch die Reaktionsgeschwindigkeit handeln. Hierfür können die geringere Oberflächengröße der platinieren MM-CE im Vergleich zur platinieren FTO-CE oder die höhere Leitfähigkeit der MM-CE verantwortlich sein. Die Interpretation unterscheidet sich deutlich von der Sarker *et al.*'s, die am Punkt U_{OC} für die Kapazität am CE | RS-Kontakt plädieren¹⁰⁰.

Bei 904L-DSSCs führt ein Anlassen der Arbeitselektrode zur asymmetrischen Reduktion der Hysterese (Abb. 4.29). In D wird diese nahezu eliminiert, während in A kein Rückgang zu verzeichnen ist. Die Hysterese in A verschwindet aber sehr wohl bei Abwesenheit von Kationen (vgl. Abb. 4.27, S. 61). Es wird daher angenommen, dass die Hysterese in A bei MM-CEs von einer elektrolytischen Doppelschicht an der Gegenelektrode verursacht wird. Ein Hystereseeffekt bei MM-DSSCs durch einen CE-Austausch wird ferner als sehr gering eingeschätzt.

Zusammengefasst

Die Ursache der Hysterese wird in einer Verkettung mehrerer Kapazitäten an den verschiedenen Grenzflächen gesehen. Diese werden vom Substrat an der Arbeitselektrode beeinflusst, im Fall von MM-DSSCs sehr. Eine große, und möglicherweise die größte, Kapazität wird an $ss|ssO$ vermutet, die sich aufgrund der Verkettung jedoch kaum auf die Gesamtkapazität auswirkt. Die größere Bedeutung liegt sehr wahrscheinlich bei den Grenzflächen mit dem Elektrolyten.

Nachfolgend werden die Hysteresenbereiche aus Abb. 5.3 erläutert.

Bereich A ist faradaysch dominiert. Edelstahlsubstrate befinden sich im transpassiven Bereich, wodurch die Möglichkeit der Abscheidung von Spezies an der Arbeitselektrode besteht. Der größere Hystereseneffekt wird aber in einer elektrolytischen Doppelschicht an der Gegenelektrode vermutet.

Bereich B ist rein kapazitiv und von den elektrolytischen Doppelschichten bestimmt. Bei MM- und MS-DSSCs beinhaltet B den passiven Bereich der Stähle. Der transpassive Bereich könnte zu höheren Spannungen angeschnitten werden. Das Fehlen der Hysterese bei FTO-DSSCs wird in vom Substrat beeinflussten schwächer geladenen Grenzflächen mit dem Elektrolyten vermutet.

Bereich C ist kapazitiv dominiert und mit faradayschen Prozessen überlagert. Die Kapazitäten entstammen wie in B den elektrolytischen Doppelschichten. Für die faradayschen Prozesse wird eine Beeinflussung der Fallenzustände des $mpTiO_2$ durch den Edelstahl vermutet. Zudem liegt in C das Korrosionspotential vor, wodurch sehr wahrscheinlich Reaktionen zwischen dem Stahl und dem Elektrolyten ausgelöst werden.

Bereich D ist faradaysch dominiert. Möglicherweise liegen Adsorptionen am Stahl vor, die durch ein zuvoriges Anlassen unterbunden werden können.

5.6 MM-DSSC-Modell

In Einklang mit der anerkannten Theorie zu Halbleitern und Kontakten (Kapitel 2.2 und 2.3) wurde ein Modell für MM-DSSCs entwickelt, das mit den in dieser Arbeit herausgearbeiteten Ergebnissen im Einklang ist.

Kontaktmodell

Die Kontaktmodelle sind in Abb. 5.4 veranschaulicht. Am Kontakt FTO|RS werden aufgrund der Lage der Energieniveaus ($\phi(\text{FTO}) = 4,5 \dots 5,06 \text{ eV}^{118}$, $E_{RS}(\text{I}^-/\text{I}_3^-) = 4,85 \dots 5,2 \text{ V}^{17, 36, 62}$) Elektronen vom FTO auf den Elektrolyten übertragen. Dadurch bildet sich im FTO die übliche Verarmungszone²⁶⁴ aus, für die um 100 nm^{72} erwartet werden. Die Grenzfläche lädt sich entsprechend der Elektronenübertragung positiv seitens des FTO und negativ seitens des Elektrolyten auf.

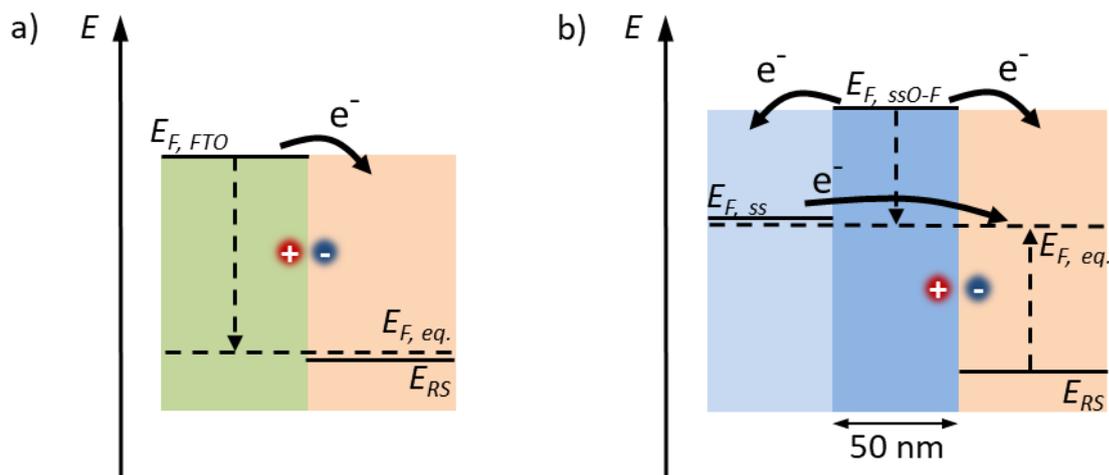


Abb. 5.4 Vorschlag für Energieniveauschemata mit Grenzflächenpolarisierung für FTO|RS (a) und ss|ssO_F|RS (b). $E_{F, \text{ssO-F}}$ ist hier oberhalb von $E_{F, \text{ss}}$ eingezeichnet, kann aber auch darunter liegen. Da in diesem Fall ebenso Elektronen von $E_{F, \text{ssO-F}}$ auf E_{RS} und von $E_{F, \text{ss}}$ auf E_{RS} übertragen werden, bleibt der Mechanismus davon unberührt.

Am ssO|RS-Kontakt (b) wird eine analoge Elektronenübertragung von der Oxidschicht zum Elektrolyten erwartet. Das Energieniveau der Oxidschicht wird wie in *Korrosionsverhalten* (S. 89ff) als oberhalb des Redoxpotentials befindlich angenommen. Die Oxidschicht ist mit etwa $2,5 \text{ nm}$ (ssO_C) und 50 nm (ssO_F , *Oxidschicht*, S. 86ff) dünner als FTO (550 nm^{247}) und wird vermutlich vollständig an Elektronen verarmen. Aus dem Stahlinneren heraus werden durch das höher gelegene Energieniveau Elektronen in die Verarmungszone der Oxidschicht und in den Elektrolyten übertragen, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den drei Komponenten eingestellt hat. Im Gegensatz zu FTO|RS liegt somit ss|ssO|RS mit zwei geladenen Grenzflächen vor. Das chemische Potential im Gleichgewicht wird aufgrund der höheren Leitfähigkeit des Metalls im Vergleich zum Elektrolyten näher am Stahl erwartet ($E_{F, \text{eq.}}$).

Wird nun eine TiO₂-Kompaktschicht zwischen FTO|RS geschoben, werden Elektronen vom TiO₂ in den Elektrolyten übertragen und das TiO₂ lädt sich analog zum FTO schwach positiv auf. Zwischen den Energieniveaus der Halbleiter wird sich wahrscheinlich eine kleine Barriere befinden, die der Literatur nach aber vernachlässigbar klein ist⁵⁸. Eine Veranschaulichung der Kontakte und dem Ersatzschaltbild für kleine Spannungen ist in Abb. 5.5a gegeben.

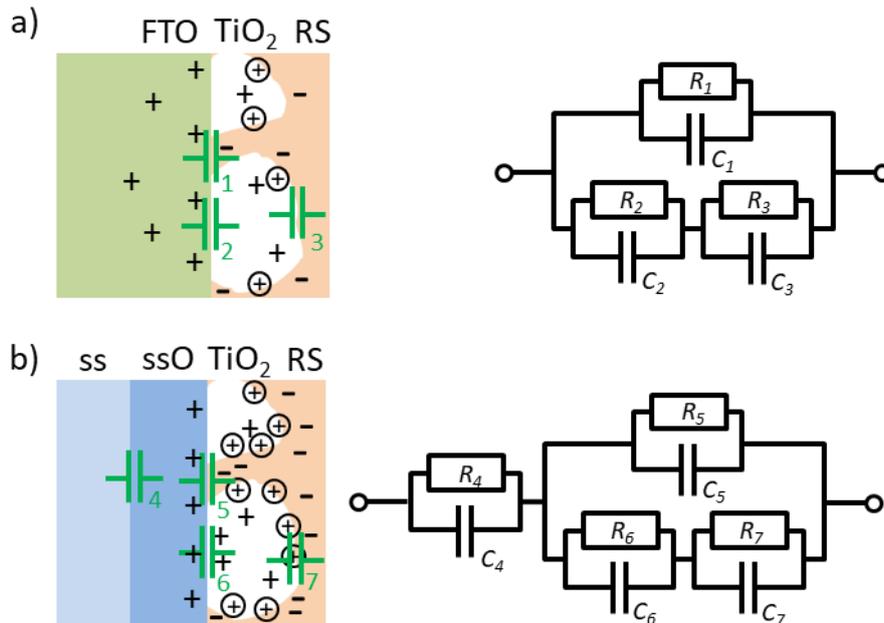


Abb. 5.5 Kontaktmodell einer FTO-DSSC-WE (a) und MM-DSSC-WE (b) im Gleichgewichtszustand. Die Ersatzschaltbilder gelten für kleine Spannungen und die Kapazitäten sind im Kontaktmodell in Grün lokalisiert.

Wird die kpTiO_2 -Schicht an der MS- oder MM-WE eingeschoben, wird zunächst dieselbe Elektronenübertragung vom TiO_2 in den Elektrolyten wie an der FTO-Arbeits Elektrode erwartet. Die Lokalisierung von $E_{F, \text{ssO}}$ gegenüber E_{F, TiO_2} ist aber nicht sicher, da $\phi(\text{TiO}_2)$ zu dieser Arbeit nicht bestimmt wurde und Austrittsarbeiten von der Probenpräparation^{118, 240-242} und der Messtechnik^{234, 235, 240} abhängen. Wie in Kapitel 5.4 mehrfach geäußert, wird zwischen den beiden Halbleitern eine kleine, im Vergleich zu $\text{FTO}|\text{TiO}_2$ jedoch deutlich größere, energetische Barriere vermutet. Die dadurch verursachte höhere Kapazität an $\text{ssO}|\text{TiO}_2$ und die, durch die Elektronenübertragungen aus Oxidschicht und Stahlinnerem verursachte, vermutete stärkere negative Aufladung des Elektrolyten an der Grenzfläche $\text{ssO}|\text{RS}$ können zur vermehrten Adsorption von Kationen an der TiO_2 -Oberfläche führen. Da Raumladungszonen in Halbleitern nach R. Gross und A. Marx bis zu 1000 nm betragen können⁴¹ ist ein Auffüllen der Fallenzustände in der Kompaktschicht mit aus dem Stahlinneren stammenden Elektronen vorstellbar, wie bereits in Kapitel 5.4 und 5.5 vermutet. Auch dies führt zu einer stärkeren Aufladung von $\text{TiO}_2|\text{RS}$. In Summe liegt aufgrund des $\text{ss}|\text{ssO}$ -Kontaktes ein Kondensator mehr als bei FTO-DSSCs vor. Die in Abb. 5.5b abgebildete Schaltung bezieht sich auch hier auf den Bereich kleiner Spannungen.

Beim Hinzufügen der mpTiO_2 -Schicht wird von der Kompaktschicht ausgehend eine starke Vergrößerung der TiO_2 -Oberfläche angenommen. Im Bereich der Funktionalität der DSSC wird deshalb hierfür kein weiterer Kondensator eingefügt. Im Bereich außerhalb der Funktionalität, wie beim übermäßig dicken mpTiO_2 bei MM-DSSCs, werden die vom Farbstoff injizierten Elektronen das Substrat sehr wahrscheinlich nicht erreichen, weshalb auch hier kein Kondensator hinzugefügt wurde.

Ein bedeutender Unterschied zwischen FTO- und MS-DSSC kann folglich in einem durch das Stahlsubstrat und durch den Elektrolyten verursachtem makroskopischen, elektrischen Feld liegen. FTO ist möglicherweise aufgrund der geringen Barriere zum TiO_2 und aufgrund der

Elektronenverarmung in der Raumladungszone zu schwach geladen, um ein solches Feld hinreichend zu unterstützen und so verbleiben Ausdehnung und Feldstärke in mikroskopischer Größenordnung. Van de Lagemaat *et al.* ordnen die Potentialabfälle an TCO|TiO₂ und TCO|RS ebenfalls als mikroskopisch klein ein²⁶¹. Weiter bestimmten Kang *et al.* am Kurzschlusspunkt an ITO|TiO₂ und TiO₂|RS vergleichbare und niedrige Kapazitäten²⁶³. Das mikroskopische Feld wäre eine Erklärung für allseits niedrige Kapazitätswerte bei kleinen Spannungen an den Kontakten bei FTO-DSSCs, die nach dem Modell in Abb. 5.5a in Summe in einen niedrigen Kapazitätswert resultieren. Eine niedrige Gesamtkapazität bedeutet keine nennenswerte Hysteresengröße, wie in dieser Arbeit auch gefunden (Abb. 4.1, S. 41; Abb. 4.22b, S. 59), und passt zum niedrigen Shuntleitwert (Abb. 4.11e, S. 50) sowie höheren Photostrom (Abb. 4.12a, S. 51). Die vom Substrat verursachten höheren Ladungen an den Grenzflächen bei MM- und MS-DSSCs können in Summe hingegen zu einem höheren Kapazitätswert führen (Abb. 5.5b). Die größte Kapazität wird an C₄ aufgrund der größeren Elektronenabgabe aus dem Stahlinneren erwartet und stimmt mit der Vermutung aus Kapitel 5.5 überein. Dadurch führen größere Kapazitäten an den anderen Kondensatoren zu einer höheren Gesamtkapazität, was mit den deutlichen Hysterese im Bereich kleiner Spannungen (vgl. Kapitel 4.3, S. 57ff), höheren Shunts (Abb. 4.11e), damit höheren Leckströmen und kleineren Photoströmen übereinstimmt (Abb. 4.12a). Der Parallelfäche kommt, wie in der Schaltung zu sehen, an MS-DSSCs gemessen (Abb. 4.24, S. 60) und in Kapitel 5.5 genannt, Bedeutung für die Hysterese zu, bei MM-DSSCs aufgrund der sehr kleinen Parallelfäche aber eine geringe. Eine Erhöhung von C₅ könnte wiederum durch nicht mit kpTiO₂ beschichtete Flächen an den Knotenpunkten der Drähte vorliegen, die als mögliche Ursache für den hohen Shuntleitwert von MM-DSSCs in Betracht gezogen wurden (*WE-Austausch*, S. 93ff).

Beim Anlassen wird durch die Modifizierung des Materials der Shuntwiderstand vermutlich geringfügig verändert (Abb. 4.40b, S. 77), wodurch eine leichte Variation der Hysteresengröße (Abb. 4.23b, S. 60) ebenfalls mit der Schaltung in Abb. 5.5b in Einklang ist.

Ersatzschaltbild

Im Nachfolgenden wurde anhand der erarbeiteten Ergebnisse ein Ersatzschaltbild für (MM-)DSSCs entworfen (Abb. 5.6). Dieses berücksichtigt die S-förmigen JU -Kennlinien, die nicht identischen Serienwiderstände und die Hystereseneffekte.

Eine einfache JU -Kurve wird bei Solarzellen durch eine Diode beschrieben (vgl. Kapitel 2.5). Für die S-Kurve braucht es zur elektronischen Beschreibung daher eine zweite Diode. Die Sperrbereiche beider Dioden liegen immer zu niedrigen Spannungen und verlaufen im Dunkeln immer durch den Nullpunkt (0,0) (z. B. Abb. 4.1, S. 41; Abb. 4.27-Abb. 4.29, S. 61-63). Der Befund liegt ebenso bei ECCs (Abb. 10.8, S. 142), ECC-Konstruktionen mit Arbeitselektroden in verschiedenen Stadien der Beschichtung (Abb. 4.5a, S. 44) und an der DSSC mit Pt unterlegter Arbeitselektrode vor (Abb. 4.5b). Da sich die Kurven in Arbeits- und Gegenrichtung zudem unabhängig voneinander verändern können (Abb. 4.5a) muss zwischen zwei elektronischen Zweigen unterschieden werden. In Anbetracht der S-Form befindet sich immer eine Diode im Sperrzustand, wenn die andere Ladung durchlässt. Die zwei Dioden (D_+ , D_-) werden daher wie bei Giannuzzi *et al.*¹⁰³ entgegengesetzt angeordnet und repräsentieren die beiden Betriebsarten (FD, RD) der DSSC.

Aufgrund der voneinander unabhängigen und verschiedenen großen Serienwiderstände von MM- und FTO-DSSCs in Arbeits- und Gegenrichtung wird der herkömmliche Serienwiderstand in Anlehnung an S. Josten²⁶⁵ durch drei Serienwiderstände ersetzt (R_{S-i} , R_{S-ii} , R_{S-iii}). Je nachdem ob $R_{S+} > R_{S-}$ oder $R_{S+} < R_{S-}$ ist R_{S-ii} oder R_{S-iii} gleich Null.

Im letzten Schritt wird der kapazitive Kondensator C_K integriert. Dieser stellt die Gesamtkapazität aller kapazitiven Kondensatoren dar und stellt zusammen mit dem Shuntwiderstand die Schaltungen aus Abb. 5.5 vereinfacht dar.

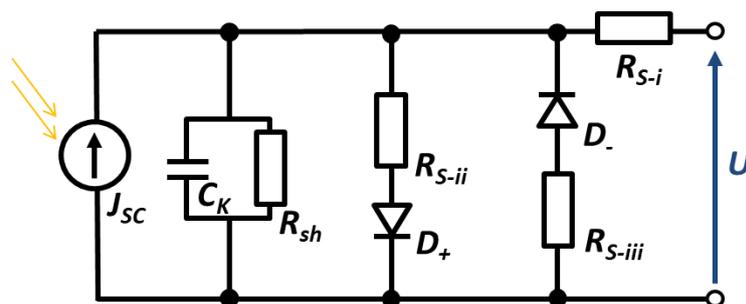


Abb. 5.6 Entworfenes DSSC-Ersatzschaltbild.

5.7 Applikative Aspekte

MM-DSSCs sind durch ihre Konstruktionsweise weniger als halb so schwer wie FTO-DSSCs und bieten, wie in Kapitel 5.1 (S. 78) beschrieben, Potential für noch leichtere Konstruktionen. Das geringe Gewicht erleichtert nicht nur die Anwendung auf Dächern, sondern ermöglicht auch den Einsatz bei Sonnensegeln und stellt eine Option für die Stromversorgung von Satelliten dar. Die theoretische Flexibilität und durch den Substrataustausch massiv reduzierte Zerbrechlichkeit der DSSC erhöhen die Anwenderfreundlichkeit von mobilen Kleinanwendungen. Darüber hinaus bietet die runde Form der Drähte den Vorteil der winkelunabhängigen Lichtabsorption und damit stetiger Effizienz. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, ist aber durch Usagawa *et al.* belegt^{134, 253}.

DSSCs bieten gegenüber SiSCs den enormen Vorteil der effizienteren Absorption von diffusem Licht¹⁰. Die Effizienz von Solarzellen wird klassischerweise aus dem Photostrom, der Photospannung, dem Füllfaktor und der Intensität des einfallenden Lichts berechnet²⁴, sodass der Vorteil der besseren Absorption von diffusem Licht bei DSSCs nicht berücksichtigt ist. Ein neuer Bewertungsfaktor, der die Transparenz, die Energiewandlungseffizienz und die Effizienz der Absorption diffusen Lichts berücksichtigt, lässt DSSCs in einem neuen Licht erscheinen¹⁰. Hierbei würde die Transparenz von MM-DSSCs im Vergleich zu SiSCs zum Tragen kommen. Diese könnte Applikationen an Fenstern erlauben und die effizientere Absorption von diffusem Licht den Betrieb von Kleinanwendungen unter Wasser.

Zuletzt soll die Inspiration der Iontronik durch MM-DSSCs erwähnt werden. So finden beim neuartigen iontronischen Element IVEST (engl. *ionic voltage effect soft triode*)^{266, 267} mit TiO₂-beschichtete Metallnetzelektroden Anwendung. Die IVESTs können als Informationsspeicher oder Verstärker agieren und potentiell in der neuromorphen Informationsverarbeitung eingesetzt werden²⁶⁶.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSCs) auf Metallnetzen (MM) und Metallblechen (MS) als Alternative zum üblichen FTO-Glassubstrat konstruiert. Die Absicht war die Realisierung leichter und kostengünstiger DSSCs mit potentiell breitem Anwendungsspektrum.

Die Konstruktion von MM- und MS-DSSCs verlief erfolgreich. Im Labormaßstab konnte für MM-DSSCs mit $5,4 \text{ kg/m}^2$ ein bedeutend geringes Gewicht als von FTO-DSSCs ($11,8 \text{ kg/m}^2$) oder herkömmlicher Si-Solarzellen im Modularmaßstab ($10\text{-}13 \text{ kg/m}^2$) erzielt werden. Zu den weiteren Hauptmerkmalen von MM-DSSCs zählen die Verschiebung der JU -Kennlinie zu negativeren Spannungen, die Erscheinung einer Hysterese und im Vergleich zu FTO-DSSCs eine Reduktion von Photostrom und Photospannung.

Unter den untersuchten vier Edeltählen (V2A, 316Ti, 904L, Carpenter20) erwies sich ausschließlich 904L-Stahl als ausreichend korrosionsbeständig. Eine Verwendung einfacherer Edeltähle, wie V2A, V4A oder 316L, ist bei einer Optimierung der Vorbehandlungen vorstellbar.

Die Reduktion des Photostroms bei MM-DSSCs konnte hauptsächlich auf die Geometrie von MM-Arbeits Elektroden und einem unzureichenden Lichtmanagement zurückgeführt werden. Weiter kann eine erhöhte Rückreaktion an der Grenzfläche von Stahloxidschicht und Elektrolytlösung nicht ausgeschlossen werden. Das Wachstum der Stahloxidschicht wird durch die TiO_2 -Beschichtungen beeinflusst. Die Wechselwirkungen zwischen Stahloxidschicht und TiO_2 -Kompaktschicht sind für den späteren Photostrom von Bedeutung. Mit einer Optimierung an dieser Stelle sind konkurrenzfähige MM-/MS-DSSCs zu FTO-DSSCs vorstellbar.

Der Grund für die Reduktion der Photospannung und die Verschiebung der JU -Kennlinie zu negativeren Spannungen wird in kleineren energetischen Barrieren zwischen Stahl und Oxidschicht sowie Oxidschicht und TiO_2 vermutet.

Die Hysterese wird je nach angelegter Spannung von unterschiedlichen Ursachen ausgelöst. Bei kleinen Spannungen wird ein hauptsächlich zusammenhang mit Kapazitäten an den Grenzflächen zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt vermutet. Diese werden sehr wahrscheinlich maßgeblich vom unterliegenden Substrat beeinflusst, sodass bei MM- und MS-DSSCs starke elektrolytische Doppelschichten erwartet werden. In Gegenrichtung konnte bei kleinen Spannungen ein rein kapazitives Element herausgearbeitet werden, das in Arbeitsrichtung mit faradayschen Anteilen überlagert ist. Für den faradayschen Anteil wird ein hauptsächlich zusammenhang mit dem Auffüllen von Fallenzuständen im TiO_2 vermutet, darüber hinaus ein geringerer Beitrag durch das Durchlaufen der Korrosionspotentiale. Bei höheren Spannungen in Arbeitsrichtung verursachen sehr wahrscheinlich Wechselwirkungen zwischen Stahl und Elektrolyt eine faradaysche Hysterese, die durch eine thermische Vorbehandlung verschwinden kann. In Gegenrichtung wird eine faradaysche Hysterese mit Lokalisierung am Kontakt von MM-Gegenelektrode und Elektrolyt vermutet. Möglich sind zudem Adsorptionen an der Arbeitselektrode.

Zuletzt wurden anhand der Resultate ein MM-DSSC-Modell und ein Ersatzschaltbild für DSSCs entworfen. Dieses beschreibt mit zwei Dioden die S-Kurve, die bei allen Kennlinien von DSSCs auftritt.

Insgesamt hat sich das Substrat als von größerer Bedeutung für die elektronischen Eigenschaften von DSSCs herausgestellt, als der Literatur zu entnehmen ist. Die mit Edelstahl einhergehende Oxidschicht wird aufgrund des Kalzinierungsprozesses stark verändert und erreicht wahrscheinlich eine Dicke von

etwa 50 nm. Diese ermöglicht dennoch den Elektronentransport und erlaubt die Herstellung effizienter Solarzellen.

7 Literaturverzeichnis

1. Breitkopf, A., Weltweiter Primärenergieverbrauch bis 2020, <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/42226/umfrage/welt-insgesamt-verbrauch-an-primaeenergie-in-millionen-tonnen-oelaequivalent/> (accessed 17.02.2022).
2. Breitkopf, A., Weltweiter Primärenergieverbrauch nach Energieträger 2020, <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/42454/umfrage/weltweiter-primaeenergieverbrauch-nach-brennstoffen-in-oelaequivalent/> (accessed 17.02.2022).
3. IPCC, 2021: Summary for Policymakers. In *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, V. Masson-Delmotte, et al., Eds. In Press.
4. Pörtner, H.-O.; Roberts, D. C.; Adams, H.; Adelekan, I.; Adler, C.; Adrian, R.; Aldunce, P., et al., 2022: Technical Summary. (H.-O. Pörtner, et al., Eds.). In *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability*, H.-O. Pörtner, et al., Eds. Cambridge University Press: Cambridge (UK), New York (NY, USA), 2022; pp 37-118, doi: 10.1017/9781009325844.002.
5. Bauer, Gottfried H., *Photovoltaic Solar Energy Conversion*. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2015; Vol. 901.
6. Company p. l. c., The British Petroleum, Statistical Review of World Energy 2021, 70th edition, <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf> (accessed 10.08.2023).
7. Mariotti, Nicole; Bonomo, Matteo; Fagiolari, Lucia; Barbero, Nadia; Gerbaldi, Claudio; Bella, Federico; Barolo, Claudia, Recent advances in eco-friendly and cost-effective materials towards sustainable dye-sensitized solar cells. *Green Chemistry* **2020**, *22* (21), 7168-7218.
8. *Photovoltaics Report*; Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE, with support of PSE Projects GmbH: Freiburg, accessed 25.08.2022, 24.02.2022.
9. Docampo, P.; Guldin, S.; Leijtens, T.; Noel, N. K.; Steiner, U.; Snaith, H. J., Lessons learned: from dye-sensitized solar cells to all-solid-state hybrid devices. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (24), 4013-30.
10. Abdellatif, Sameh O.; Josten, Sabine; Khalil, Ahmed S. G.; Erni, Daniel; Marlow, Frank, Transparency and Diffused Light Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells: Tuning and a New Figure of Merit. *IEEE J. Photovolt.* **2020**, *10* (2), 522-530.
11. Grätzel, Michael, Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1999**, *4*, 314-321.
12. Cahen, David; Hodes, Gary; Grätzel, Michael; Guillemoles, Jean Francois; Riess, Ilan, Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2053-2059.
13. Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I., et al., Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (3), 242-7.
14. Freitag, Marina; Teuscher, Joël; Saygili, Yasemin; Zhang, Xiaoyu; Giordano, Fabrizio; Liska, Paul; Hua, Jianli, et al., Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting. *Nature Photonics* **2017**, *11* (6), 372-378.
15. Michaels, Hannes; Rinderle, Michael; Freitag, Richard; Benesperi, Iacopo; Edvinsson, Tomas; Socher, Richard; Gagliardi, Alessio, et al., Dye-sensitized solar cells under ambient light powering machine learning: towards autonomous smart sensors for the internet of things. *Chemical Science* **2020**, *11* (11), 2895-2906.
16. Exeger Operations AB, Powerfoyle, <https://www.exeger.com/powerfoyle/> (accessed 25.08.2022).
17. Grätzel, Michael, Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841-6851.
18. Hagfeldt, Anders; Boschloo, Gerrit; Sun, Licheng; Kloo, Lars; Pettersson, Henrik, Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663.

19. Kato, Naohiko; Higuchi, Kazuo; Tanaka, Hiromitsu; Nakajima, Junji; Sano, Toshiyuki; Toyoda, Tatsuo, Improvement in long-term stability of dye-sensitized solar cell for outdoor use. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95* (1), 301-305.
20. Harikisun, Ravi; Desilvestro, Hans, Long-term stability of dye solar cells. *Solar Energy* **2011**, *85* (6), 1179-1188.
21. Dai, Songyuan; Weng, Jian; Sui, Yifeng; Chen, Shuanghong; Xiao, Shangfeng; Huang, Yang; Kong, Fantai, et al., The design and outdoor application of dye-sensitized solar cells. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361* (3), 786-791.
22. Marlow, F.; Hullermann, A.; Messmer, L., Is the charge transport in dye-sensitized solar cells really understood? *Adv. Mater.* **2015**, *27* (15), 2447-52.
23. Baxter, Jason B., Commercialization of dye sensitized solar cells: Present status and future research needs to improve efficiency, stability, and manufacturing. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2012**, *30* (2).
24. Kalyanasundaram, K., Photochemical and Photoelectrochemical Approaches to Energy Conversion. In *Dye-Sensitized Solar Cells*, (K. Kalyanasundaram, Ed.) EPFL Press: Lausanne, 2010; pp 1-43.
25. Nazeeruddin, Md. Khaja; Grätzel, Michael, Dyes for Semiconductor Sensitization. In *Encyclopedia of Electrochemistry - Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, (A. J. Bard, et al., Eds.) WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2002; Vol. 6, pp 407-431.
26. Grätzel, Michael, Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *164* (1-3), 3-14.
27. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N., et al., Conversion of light to electricity by cis-X2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (14), 6382-6390.
28. Haque, S. A.; Tachibana, Y.; Willis, R. L.; Moser, Jacques E.; Grätzel, Michael; Klug, David R.; Durrant, James R., Parameters Influencing Charge Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 538-547.
29. Ito, S.; Liska, P.; Comte, P.; Charvet, R.; Pechy, P.; Bach, U.; Schmidt-Mende, L., et al., Control of dark current in photoelectrochemical (TiO₂/I⁻/I₃⁻) and dye-sensitized solar cells. *Chem Commun (Camb)* **2005**, (34), 4351-3.
30. Vijayakumar, Vishnuvardhanan; Du Pasquier, Aurelien; Birnie, Dunbar P., Electrical and optical studies of flexible stainless steel mesh electrodes for dye sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95* (8), 2120-2125.
31. Onoda, Kinji; Ngamsinlapasathian, Supachai; Fujieda, Takuya; Yoshikawa, Susumu, The superiority of Ti plate as the substrate of dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91* (13), 1176-1181.
32. Boschloo, Gerrit; Hagfeldt, A., Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Accounts of chemical research* **2009**, *42* (11), 1819-1826.
33. Cameron, Petra J.; Peter, Laurence M.; Zakeeruddin, Shaik M.; Grätzel, Michael, Electrochemical studies of the Co(III)/Co(II)(dbbip)₂ redox couple as a mediator for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248* (13-14), 1447-1453.
34. Gerischer, H., Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern. *Z. Phys. Chem.* **1960**, *26*, 223-247.
35. Nelson, Jenny, Charge Transport in Dye-Sensitized Systems. In *Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, Allen J. Bard, et al., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2002; Vol. 6, pp 432-474.
36. Hardin, Brian E.; Snaith, Henry J.; McGehee, Michael D., The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nat. Photonics* **2012**, *6* (3), 162-169.
37. Rajeshwar, Krishnan, Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. In *Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, Allen J. Bard, et al., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2002; Vol. 6, pp 1-57.
38. Memming, R., Electron transfer process with excited molecules at semiconductor electrodes. *Prog. Surf. Sci.* **1984**, *17*, 7-74.

39. Nakato, Yoshihiro, Capacitance, Luminescence, and Related Optical Techniques. In *Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, Allen J. Bard, et al., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2002; pp 153-168.
40. Nelson, Jenny, *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press: London, 2003.
41. Gross, Rudolf; Marx, Achim, *Festkörperphysik*. 2. Auflage; Walter de Gruyter GmbH: Berlin/Boston, 2014.
42. Hamann, Carl H.; Vielstich, Wolf, *Elektrochemie*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2005.
43. Kavan, Ladislav, Titania in Diverse Forms as Substrates. In *Dye-Sensitized Solar Cells*, (K. Kalyanasundaram, Ed.) EPFL Press: Lausanne, 2010; pp 45-81.
44. Winkler, Jochen, *Titandioxid*. Vincentz Network: Hannover, 2003.
45. Kavan, L.; Grätzel, M.; Gilbert, S. E.; Klemenz, C.; Scheel, H. J., Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6716-6723.
46. Sharifi, N.; Tajabadi, F.; Taghavinia, N., Recent developments in dye-sensitized solar cells. *Chem. Phys. Chem.* **2014**, *15* (18), 3902-27.
47. Park, N.-G.; Lagemaat, J. van de; Frank, A. J., Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8989-8994.
48. Hanzu, Ilie; Djenizian, Thierry; Knauth, Philippe, Electrical and Point Defect Properties of TiO₂ Nanotubes Fabricated by Electrochemical Anodization. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (13), 5989-5996.
49. Henderson, Michael A., A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports* **2011**, *66* (6-7), 185-297.
50. Cheng, Hongzhi; Selloni, Annabella, Surface and subsurface oxygen vacancies in anataseTiO₂and differences with rutile. *Physical Review B* **2009**, *79* (9).
51. Diebold, U.; Tao, H. S.; Shinn, N. D.; Madey, T. E., Electronic structure of ultrathin Fe films on TiO₂(110) studied with soft-x-ray photoelectron spectroscopy and resonant photoemission. *Phys Rev B Condens Matter* **1994**, *50* (19), 14474-14480.
52. Pan, J.-M.; Maschhoff, B. L.; Diebold, U.; Madey, T. E., Interaction of water, oxygen, and hydrogen with TiO₂(110) surfaces having different defect densities. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, *10* (4), 2470-2476.
53. Kopidakis, N.; Schiff, E. A.; Park, N.-G.; Lagemaat, J. van de; Frank, A. J., Ambipolar Diffusion of Photocarriers in Electrolyte-Filled, Nanoporous TiO₂. *J Phys Chem B* **2000**, *104*, 3939-3936.
54. Södergren, Sven; Hagfeldt, Anders; Olsson, Jörgen; Lindquist, Sten-Eric, Theoretical Models for the Action Spectrum and the Current-Voltage Characteristics of Microporous Semiconductor Films in Photoelectrochemical Cells. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98* (21), 5552-5556.
55. Hagfeldt, Anders; Peter, Laurence, Characterization and Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells: A Toolbox Approach. In *Dye-Sensitized Solar Cells*, (K. Kalyanasundaram, Ed.) EPFL Press: Lausanne, 2010; pp 323-402.
56. O'Regan, Brian C.; Durrant, James R., Kinetic and Energetic Paradigms for DyeSensitized Solar Cells: Moving from the Ideal to the Real. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42* (11), 1799-1808.
57. Cameron, Petra J.; Peter, Laurence M.; Hore, Sarmimala, How Important is the Back Reaction of Electrons via the Substrate in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells? *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 930-936.
58. Cameron, Petra J.; Peter, Laurence M., Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14394-14400.
59. Yu, Hua; Zhang, Shanqing; Zhao, Huijun; Will, Geoffrey; Liu, Porun, An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (4), 1319-1324.
60. Nonomura, Kazuteru; Vlachopoulos, Nick; Unger, Eva; Häggman, Leif; Hagfeldt, Anders; Boschloo, Gerrit, Blocking the Charge Recombination with Diiodide Radicals by TiO₂ Compact Layer in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (9), B3203-B3208.

61. Fan, X.; Chu, Z. Z.; Wang, F. Z.; Zhang, C.; Chen, L.; Tang, Y. W.; Zou, D. C, Wire-Shaped Flexible Dye-sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (3), 592-595.
62. Snath, Henry J., Estimating the Maximum Attainable Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 13-19.
63. Mastroianni, S.; Lembo, A.; Brown, T. M.; Reale, A.; Di Carlo, A., Electrochemistry in reverse biased dye solar cells and dye/electrolyte degradation mechanisms. *Chem. Phys. Chem.* **2012**, *13* (12), 2964-75.
64. Sastrawan, R.; Renz, J.; Prahl, C.; Beier, J.; Hinsch, A.; Kern, R., Interconnecting dye solar cells in modules - I-V characteristics under reverse bias. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, *178* (1), 33-40.
65. Wang, Qing; Zakeeruddin, Shaik M.; Cremer, Jens; Bäuerle, Peter; Humphry-Baker, Robin; Grätzel, Michael, Cross Surface Ambipolar Charge Percolation in Molecular Triads on Mesoscopic Oxide Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5706-5713.
66. Bisquert, Juan; Grätzel, Michael; Wang, Qing; Fabregat-Santiago, Francisco, Three-Channel Transmission Line Impedance Model for Mesoscopic Oxide Electrodes Functionalized with a Conductive Coating. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11284-11290.
67. Wang, Qing; Zakeeruddin, Shaik M.; Nazeeruddin, Md. K.; Humphry-Baker, Robin; Grätzel, Michael, Molecular Wiring of Nanocrystals: NCS-Enhanced Cross-Surface Charge Transfer in Self-Assembled Ru-Complex Monolayer on Mesoscopic Oxide Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4446-4452.
68. Pumiglia, Davide; Giustini, Mauro; Dini, Danilo; Decker, Franco; Lanuti, Alessandro; Mastroianni, Simone; Veyres, Sarah, et al., Photoelectrochemical Response of DSSCs Under Prolonged Reverse Bias and Conduction Band Lowering in Ru-Complex-Sensitized TiO₂. *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1388-1394.
69. Bard, Allen J.; Faulkner, Larry R., *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2001.
70. Grätzel, M., Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
71. Gerischer, H., The impact of semiconductors on the concept of electrochemistry. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1677-1699.
72. Kelly, John J.; Hens, Zeger; Vanmaekelbergh, Daniel; Hensalso, Zeger, Photoelectrochemical Systems Characterization. In *Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, Allen J. Bard, et al., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2002; Vol. 6, pp 59-168.
73. Diebold, Ulrike, The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* **2003**, *48*, 53-229.
74. Cao, Fei; Oskam, Gerko; Searson, Peter C.; Stipkala, Jeremy M.; Heimer, Todd A.; Farzad, Fereshteh; Meyer, Gerald J., Electrical and optical properties of porous nanocrystalline TiO₂ films. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (31), 11974-11980.
75. Bisquert, Juan; Garcia-Belmonte, Germà; Fabregat-Santiago, Francisco, Modelling the electric potential distribution in the dark in nanoporous semiconductor electrodes. *J. Solid State Electrochem.* **1999**, *3*, 337-347.
76. Schwarzburg, Klaus; Willig, Frank, Origin Photocurrent Photovoltage. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (28), 5743-5746.
77. Rühle, Sven; Dittrich, Thomas, Investigation of the Electric Field in TiO₂/FTO Junctions Used in Dye-Sensitized Solar Cells by Photocurrent Transients. *J Phys Chem B* **2005**, *109*, 9522-9526.
78. Sigma-Aldrich, Technisches Datenblatt für Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II), <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/703214> (accessed 03.07.2023).
79. Enright, Brendan; Redmond, Gareth; Fitzmaurice, Donald, Spectroscopic Determination of Flatband Potentials for Polycrystalline TiO₂ Electrodes in Mixed Solvent Systems. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6195-6200.
80. Redmond, Gareth; Fitzmaurice, Donald, Spectroscopic Determination of Flatband Potentials for Polycrystalline TiO₂ Electrodes in Nonaqueous Solvents. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1426-1430.

81. Hardwick, Laurence J.; Holzapfel, Michael; Novák, Petr; Dupont, Loïc; Baudrin, Emmanuel, Electrochemical lithium insertion into anatase-type TiO₂: An in situ Raman microscopy investigation. *Electrochim. Acta* **2007**, *52* (17), 5357-5367.
82. Smirnov, M.; Baddour-Hadjean, R., Li intercalation in TiO₂ anatase: Raman spectroscopy and lattice dynamic studies. *J Chem Phys* **2004**, *121* (5), 2348-55.
83. Stashans, Arvids; Lunell, Sten; Bergström, Robert; Hagfeldt, Anders; Lindquist, Sten-Eric, Theoretical study of Li intercalation in rutile and anatase. *Physical Review B* **1996**, *53*, 159-170.
84. Södergren, Sven; Siegbahn, Hans; Rensmo, Hakan; Lindström, Hendrik; Hagfeldt, Anders; Lindquist, Sten-Eric, Lithium Intercalation in Nanoporous Anatase TiO₂ Studied with XPS. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3087 - 3090.
85. Lunell, S.; Stashans, A.; Ojamäe, L.; Lindström, H.; Hagfeldt, A., Li and Na Diffusion in TiO₂ from Quantum Chemical Theory versus Electrochemical Experiment. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7374.
86. Lyon, L. Andrew; Hupp, Joseph T., Energetics of Semiconductor Electrode/Solution Interfaces: EQCM Evidence for Charge-Compensating Cation Adsorption and Intercalation during Accumulation Layer Formation in the Titanium Dioxide/Acetonitrile System. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (43), 15718-15720.
87. Zaban, Arie; Ferrere, Suzanne; Gregg, Brian A., Relative Energetics at the Semiconductor/Sensitizing Dye/Electrolyte Interface. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 452-460.
88. Wolfbauer, Georg; Bond, Alan M.; Eklund, John C.; MacFarlane, Douglas R., A channel flow cell system specifically designed to test the efficiency of redox shuttles in dye sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *70*, 85-101.
89. Pelet, Serge; Moser, Jacques-E.; Grätzel, Michael, Cooperative Effect of Adsorbed Cations and Iodide on the Interception of Back Electron Transfer in the Dye Sensitization of Nanocrystalline TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1791-1795.
90. Kusama, Hitoshi; Sugihara, Hideki; Sayama, Kazuhiro, Effect of Cations on the Interactions of Ru Dye and Iodides in Dye-Sensitized Solar Cells: A Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (5), 2544-2552.
91. Liu, Yao; Hagfeldt, Anders; Xiao, Xu-Rui; Lindquist, Sten-Eric, Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *55*, 267 - 281.
92. Kislenco, Sergey A.; Amirov, Ravil H.; Samoylov, Igor S., Effect of Cations on the TiO₂/Acetonitrile Interface Structure: A Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (20), 10589-10596.
93. Kelly, C. A.; Farzad, F.; Thompson, D. W.; Stipkala, J. M.; Meyer, G. J., Cation-Controlled Interfacial Charge Injection in Sensitized Nanocrystalline TiO₂. *Langmuir* **1999**, *15*, 7047-7054.
94. Conway, B. E.; Birss, V.; Wojtowicz, J., The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *J. Power Sources* **1997**, *66*, 1-14.
95. Conway, B. E.; Pell, W. G., Power limitations of supercapacitor operation associated with resistance and capacitance distribution in porous electrode devices. *J. Power Sources* **2002**, *105*, 169-181.
96. Bisquert, Juan, Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (24), 5360-5364.
97. Büttiker, M.; Thomas, H.; Prêtre, A., Mesoscopic capacitors. *Physics Letters A* **1993**, *180*, 364-369.
98. Bisquert, Juan; Cahen, David; Hodes, Gary; Rühle, Sven; Zaban, Arie, Physical Chemical Principles of Photovoltaic Conversion with Nanoparticulate, Mesoporous Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (24), 8106-8118.
99. Fabregat-Santiago, Francisco; Garcia-Belmonte, Germà; Bisquert, Juan; Bogdanoff, Peter; Zaban, Arie, Mott-Schottky Analysis of Nanoporous Semiconductor Electrodes in Dielectric State Deposited on SnO₂(F) Conducting Substrates. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (6), E293.
100. Sarker, Subrata; Seo, Hyun Woo; Jin, Young-Ku; Lee, Ki-Seong; Lee, Minku; Kim, Dong Min, On the Hysteresis of Current Density-Voltage Curves of Dye-sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta* **2015**, *182*, 493-499.

101. Fabregat-Santiago, Francisco; Bisquert, Juan; Garcia-Belmonte, Germà; Boschloo, Gerrit; Hagfeldt, Anders, Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *87* (1-4), 117-131.
102. Agresti, Antonio; Pescetelli, Sara; Gatto, Emanuela; Venanzi, Mariano; Di Carlo, Aldo, Polyiodides formation in solvent based Dye Sensitized Solar Cells under reverse bias stress. *J. Power Sources* **2015**, *287*, 87-95.
103. Giannuzzi, Roberto; Manca, Michele; Gigli, Giuseppe, A new electrical model for the analysis of a partially shaded dye-sensitized solar cells module. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2013**, *21* (7), 1520-1530.
104. Alonsogarcia, M.; Ruiz, J.; Chenlo, F., Experimental study of mismatch and shading effects in the i-v characteristic of a photovoltaic module. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90* (3), 329-340.
105. Law, ChunHung; Moudam, Omar; Villarroja-Lidon, Silvia; O'Regan, Brian, Managing wetting behavior and collection efficiency in photoelectrochemical devices based on water electrolytes; improvement in efficiency of water/iodide dye sensitised cells to 4%. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (44), 23387.
106. Hauch, Anneke; Georg, Andreas, Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3457-3466.
107. Tian, Hanmin; Zhang, Jiyuan; Wang, Xiangyan; Yu, Tao; Zou, Zhigang, Influence of capacitance characteristic on I-V measurement of dye-sensitized solar cells. *Measurement* **2011**, *44* (9), 1551-1555.
108. Ishaque, Kashif; Salam, Zainal; Taheri, Hamed, Simple, fast and accurate two-diode model for photovoltaic modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95* (2), 586-594.
109. Nishioka, Kensuke; Sakitani, Nobuhiro; Uraoka, Yukiharu; Fuyuki, Takashi, Analysis of multicrystalline silicon solar cells by modified 3-diode equivalent circuit model taking leakage current through periphery into consideration. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91* (13), 1222-1227.
110. Han, Liyuan; Koide, Naoki; Chiba, Yasuo; Mitate, Takehito, Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (13), 2433-2435.
111. Mastroianni, Simone; Lanuti, Alessandro; Brown, Thomas M.; Argazzi, Roberto; Caramori, Stefano; Reale, Andrea; Di Carlo, Aldo, Reverse bias degradation in dye solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101* (12).
112. Grundmann, Marius, The Physics of Semiconductors - An Introduction Including Nanophysics and Applications. 4th ed.; (Kurt H. Becker, et al., Eds.) Graduate Texts in Physics (Springer Nature Switzerland AG): 2021. (accessed 07.01.2022).
113. Schmuki, Patrik; Virtanen, Sannakaisa, *Electrochemistry at the Nanoscale*. Springer Science+Business Media: LLC, 2009.
114. Mahadevan, Sudha; Hardas, S. M.; Suryan, G., Electrical Breakdown in Semiconductors. *Phys stat sol* **1971**, *8*, 335.
115. Hanmin, Tian; Xiaobo, Zhang; Shikui, Yuan; Xiangyan, Wang; Zhipeng, Tian; Bin, Liu; Ying, Wang, et al., An improved method to estimate the equivalent circuit parameters in DSSCs. *Sol. Energy* **2009**, *83* (5), 715-720.
116. Park, Jong Hyeog; Jun, Yongseok; Yun, Ho-Gyeong; Lee, Seung-Yup; Kang, Man Gu, Fabrication of an Efficient Dye-Sensitized Solar Cell with Stainless Steel Substrate. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155* (7), F145-149.
117. Fang, Xiaoming; Ma, Tingli; Akiyama, Morito; Guan, Guoqing; Tsunematsu, Shuji; Abe, Eiichi, Flexible counter electrodes based on metal sheet and polymer film for dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films* **2005**, *472* (1-2), 242-245.
118. Helander, M. G.; Greiner, M. T.; Wang, Z. B.; Tang, W. M.; Lu, Z. H., Work function of fluorine doped tin oxide. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2011**, *29* (1), 0110191-0110194.
119. Canestraro, Carla D.; Oliveira, Marcela M.; Valaski, Rogério; da Silva, Marcus V. S.; David, Denis G. F.; Pepe, Iuri; Silva, Antonio Ferreira da, et al., Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255* (5), 1874-1879.

120. Kroon, J. M.; Bakker, N. J.; Smit, H. J. P.; Liska, P.; Thampi, K. R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M., et al., Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells Having Maximum Performance. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2007**, *15* (1), 1-18.
121. Kalowekamo, Joseph; Baker, Erin, Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells. *Sol. Energy* **2009**, *83* (8), 1224-1231.
122. Kawashima, Takuya; Ezure, Tetsuya; Okada, Kenichi; Matsui, Hiroshi; Goto, Kenji; Tanabe, Nobuo, FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *164* (1-3), 199-202.
123. Sima, Cornelia; Grigoriu, Constantin; Antohe, Stefan, Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO. *Thin Solid Films* **2010**, *519* (2), 595-597.
124. Sheehan, S.; Surolia, P. K.; Byrne, O.; Garner, S.; Cimo, P.; Li, X.; Dowling, D. P., et al., Flexible glass substrate based dye sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *132*, 237-244.
125. Klein, M.; Szkoda, M.; Sawczak, M.; Cenian, A.; Lisowska-Oleksiak, A.; Siuzdak, K., Flexible dye-sensitized solar cells based on Ti/TiO₂ nanotubes photoanode and Pt-free and TCO-free counter electrode system. *Solid State Ion.* **2017**, *302*, 192-196.
126. Kapil, Gaurav; Pandey, Shyam S.; Ogomi, Yuhei; Ma, Tingli; Hayase, Shuzi, Titanium wire engineering and its effect on the performance of coil type cylindrical dye sensitized solar cells. *Org. Electron.* **2014**, *15* (11), 3399-3405.
127. Wu, J.; Xiao, Y.; Tang, Q.; Yue, G.; Lin, J.; Huang, M.; Huang, Y., et al., A large-area light-weight dye-sensitized solar cell based on all titanium substrates with an efficiency of 6.69% outdoors. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (14), 1884-8.
128. Kang, Man Gu; Park, Nam-Gyu; Ryu, Kwang Sun; Chang, Soon Ho; Kim, Kang-Jin, A 4.2% efficient flexible dye-sensitized TiO₂ solar cells using stainless steel substrate. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90* (5), 574-581.
129. Lee, Kun-Mu; Lin, Ling-Chuan; Suryanarayanan, Vembu; Wu, Chun-Guey, Titanium dioxide coated on titanium/stainless steel foil as photoanode for high efficiency flexible dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* **2014**, *269*, 789-794.
130. Jun, Yongseok; Kim, Jongdae; Kang, Man Gu, A study of stainless steel-based dye-sensitized solar cells and modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91* (9), 779-784.
131. Yoo, Kicheon; Kim, Jae-Yup; Lee, Jin Ah; Kim, Jin Soo; Lee, Doh-Kwon; Kim, Kyungkon; Kim, Jin Young, et al., Completely Transparent Conducting Oxide-Free and Flexible Dye-Sensitized Solar Cells Fabricated on Plastic Substrates. *ACS Nano* **2015**, *9* (4), 3760-3771.
132. Fan, Ke; Peng, Tianyou; Chai, Bo; Chen, Junnian; Dai, Ke, Fabrication and photoelectrochemical properties of TiO₂ films on Ti substrate for flexible dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (18), 5239-5244.
133. Yun, Ho-Gyeong; Jun, Yongseok; Kim, Jongdae; Bae, Byeong-Soo; Kang, Man Gu, Effect of increased surface area of stainless steel substrates on the efficiency of dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (13).
134. Usagawa, Jun; Pandey, Shyam S.; Ogomi, Yuhei; Noguchi, Sho; Yamaguchi, Yoshihiro; Hayase, Shuzi, Transparent conductive oxide-less three-dimensional cylindrical dye-sensitized solar cell fabricated with flexible metal mesh electrode. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2013**, *21*, 517-524.
135. Fan, Xing; Wang, Fuzhi; Chu, Zengze; Chen, Lin; Zhang, Chao; Zou, Dechun, Conductive mesh based flexible dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (7), 073501(1-3).
136. Liu, Yong; Wang, Hai; Shen, Hui; Chen, Wei, The 3-dimensional dye-sensitized solar cell and module based on all titanium substrates. *Appl. Energy* **2010**, *87* (2), 436-441.
137. Miettunen, Kati; Asghar, Imran; Ruan, Xiaoli; Halme, Janne; Saukkonen, Tapio; Lund, Peter, Stabilization of metal counter electrodes for dye solar cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *653* (1-2), 93-99.
138. Colombo, A.; Di Carlo, G.; Dragonetti, C.; Magni, M.; Orbelli Biroli, A.; Pizzotti, M.; Roberto, D., et al., Coupling of Zinc Porphyrin Dyes and Copper Electrolytes: A Springboard for Novel Sustainable Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg Chem* **2017**, *56* (22), 14189-14197.

139. Schmitz, Hans, Teil A - Die technische und wirtschaftliche Bedeutung des Stahls. In *Werkstoffkunde Stahl - Band 1: Grundlagen*, (Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Ed.) Springer; Verlag Stahleisen: Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer; Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1984; pp 2-27.
140. DIN Deutsches Institut für Normung e. V., DIN EN 10020:2000-07, Begriffsbestimmung für die Einteilung der Stähle. Beuth Verlag GmbH: 10772 Berlin, 2000.
141. Riedel, Erwin; Janiak, Christoph, *Anorganische Chemie*. 7. Auflage; Walter de Gruyter: Berlin, New York, 2007.
142. Holleman, A. F.; Wiberg, Egon; Wiberg, Nils, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Auflage; Walter de Gruyter & Co.: Berlin, New York, 2007.
143. Berns, Hans; Theisen, Werner, *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*. 4. Auflage; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2008.
144. Gottstein, Günter, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik - Physikalische Grundlagen*. 4. Auflage; Springer Vieweg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
145. HAVER&BOECKER, Werkstoffe für Drahtgewebe. HAVER&BOECKER: 2017.
146. Bargel, Hans-Jürgen; Schulze, Günter, Eisenwerkstoffe. In *Werkstoffkunde*, 12. Auflage; (Hans-Jürgen Bargel; Günter Schulze, Eds.) Springer Vieweg: 2018; pp 175-308.
147. Engell, Hans-Jürgen; Grabke, Hans Jürgen, Chemische Eigenschaften. In *Werkstoffkunde Stahl - Band 1: Grundlagen*, (Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Ed.) Springer; Verlag Stahleisen: Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer; Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1984; pp 434-482.
148. DIN Deutsches Institut für Normung e. V., DIN EN ISO 4885:2018-07, Eisenwerkstoffe - Wärmebehandlung - Begriffe. Beuth Verlag GmbH: 10772 Berlin, 2018.
149. Hougardy, Hans Paul, Eignung zur Wärmebehandlung. In *Werkstoffkunde Stahl - Band 1: Grundlagen*, (Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Ed.) Springer; Verlag Stahleisen: Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer; Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1984; pp 483-528.
150. Macherauch, Eckard; Zoch, Hans-Werner, *Praktikum in Werkstoffkunde*. 13. Auflage; Springer Vieweg: 2019.
151. Thomas, Gareth, Retained Austenite And Tempered Martensite Embrittlement. *Metallurg. Trans. A* **1978**, 9A, 439-450.
152. Schulze, Günter, *Die Metallurgie des Schweißens; Eisenwerkstoffe - Nichteisenmetallische Werkstoffe*. 4. Auflage; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2010.
153. Hilbrans, Hermann, Nichteisenmetalle. In *Werkstoffkunde*, 12th; (Hans-Jürgen Bargel; Günter Schulze, Eds.) Springer-Vieweg: 2018; pp 309-356.
154. Olefjord, Ingemar; Elfström, Bengt-Olof, The Composition of the Surface During Passivation of Stainless Steel. *Corrosion* **1982**, 38, 46-52.
155. Clayton, Clive R.; Olefjord, Ingemar, Passivity of Austenitic Stainless Steels. In *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 2; (Philippe Marcus, Ed.) CRC Press: 2002; pp 217-241.
156. Olsson, C.-O. A.; Landolt, D., Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth. *Electrochim. Acta* **2003**, 48 (9), 1093-1104.
157. Olefjord, I.; Brox, B.; Jelvestam, U., Surface compositions of stainless steels during anodic dissolution and passivation studied by ESCA. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 2854-2861.
158. Calinski, C.; Strehblow, H.-H., ISS Depth Profiles of the Passive Layer on Fe/Cr Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136 (5), 1328-1331.
159. Olsson, Claes-Olof A.; Hörnström, Sven Erik, An AES and XPS study of the high alloy austenitic stainless steel 254 SMO® tested in a ferric chloride solution. *Corrosion Science* **1994**, 36 (1), 141-151.
160. Olefjord, I.; Wegrelius, L., Surface analysis of passive state. *Corrosion Science* **1990**, 31, 89-98.
161. Fischmeister, H.; Roll, U., Passivschichten auf rostfreien Stählen: Eine Übersicht über oberflächenanalytische Ergebnisse. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1984**, 319, 639-645.
162. Kämmerer, Birte, *Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit von der chemischen Oberflächenzusammensetzung von Chromstählen*. Dissertation, Universität Augsburg, Augsburg, 2012.

163. Wang, Zuocheng; Paschalidou, Eirini-Maria; Seyeux, Antoine; Zanna, Sandrine; Maurice, Vincent; Marcus, Philippe, Mechanisms of Cr and Mo Enrichments in the Passive Oxide Film on 316L Austenitic Stainless Steel. *Frontiers in Materials* **2019**, *6*.
164. Olefjord, I.; Wegrelius, L., The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels. *Corrosion Science* **1996**, *38* (7), 1203-1220.
165. Hong, I. T.; Koo, C. H., Antibacterial properties, corrosion resistance and mechanical properties of Cu-modified SUS 304 stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* **2005**, *393* (1-2), 213-222.
166. Sato, Norio, An overview on the passivity of metals. *Corrosion Science* **1990**, *31*, 1-19.
167. Clayton, C. R.; Lu, Y. C., A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steel: The Role of Mo Addition. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 2465.
168. Wang, Lixia; Kang, Bin; Gao, Na; Du, Xiao; Jia, Linan; Sun, Juncai, Corrosion behaviour of austenitic stainless steel as a function of methanol concentration for direct methanol fuel cell bipolar plate. *J. Power Sources* **2014**, *253*, 332-341.
169. Ferreira, M. G. S.; Hakiki, N. E.; Goodlet, G.; Faty, S.; Simoes, A. M. P.; Belo, M. Da Cunha, Influence of the temperature of film formation on the electronic structure of oxide films formed on 304 stainless steel. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3767-3776.
170. Yue, Yingying; Liu, Chengjun; Jiang, Maofa, Evolution of Passive Film on 304 Stainless Steel During Nitric Acid Passivation. *steel research international* **2022**.
171. Jiang, Ruijing; Chen, Changfeng; Zheng, Shuqi, The non-linear fitting method to analyze the measured M-S plots of bipolar passive films. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (7), 2498-2504.
172. Sato, Norio; Kudo, Kiyokatsu; Noda, Tetsuji, Anodic Passivating Films on Iron in Phosphate and Borate Solutions. *Z. Phys. Chem.* **1975**, *98*, 271-284.
173. Pajonk, G.; Steffens, H.-D.; Reznik, B.; Bubert, H.; Jenett, H., Surface Analytical Examinations of Welded Nickel Alloys by XPS, SNMS and SEM/EDX. *Mikrochim. Acta* **1997**, *125*, 375-380.
174. Freiburg, A.; Jäger, W.; Flügge, J., Investigation of oxide films on ferritic stainless steel. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, *341*, 427-431.
175. Fuertes, N.; Bengtsson, V.; Pettersson, R.; Rohwerder, M., Use of SVET to evaluate corrosion resistance of heat tinted stainless steel welds and effect of post-weld cleaning. *Materials and Corrosion* **2017**, *68* (1), 7-19.
176. Pajonk, G.; Bubert, H., Examinations on the morphology of tarnish layers grown on stainless 18-10 chromium nickel steels. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, *365*, 236-243.
177. Somervuori, M.; Johansson, L. S.; Heinonen, M. H.; van Hoecke, D. H. D.; Akdut, N.; Hänninen, H. E., Characterisation and corrosion of spot welds of austenitic stainless steels. *Materials and Corrosion* **2004**, *55* (6), 421-436.
178. Sigma-Aldrich, Technisches Datenblatt und Sicherheitsdatenblatt von TiO₂ (Anatas), <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/637254> (accessed 03.07.2023).
179. HPAlloys, CARPENTER® alloy 20Cb-3® (UNS N08020), https://www.hpalloy.com/Alloys/descriptions/CARPENTER20Cb_3.aspx (accessed 21.10.2020).
180. Barnes, P. R.; Miettunen, K.; Li, X.; Anderson, A. Y.; Bessho, T.; Grätzel, M.; O'Regan, B. C., Interpretation of optoelectronic transient and charge extraction measurements in dye-sensitized solar cells. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (13), 1881-922.
181. Josten, Sabine *Erweiterte Details und weitere Grafiken zur Dissertationsschrift, Report SJ-13, JOV-JA-277*; Max-Planck-Institut für Kohlenforschung; 2023.
182. Rainko, Denis, *Stabilitätsuntersuchung von Farbstoffsolarellen*. Masterarbeit, Universität Duisburg Essen, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 2014.
183. Köster, Hendrik *Interner Laborbericht zu Kennlinienmessung_20180716 V2.07Beta2.vi*; Max-Planck-Institut für Kohlenforschung; 29.10.2018; pp 1-21.
184. Merkel, B., *Programm zur Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien zur Charakterisierung von Farbstoff-Solarellen und ihren Alterungserscheinungen*. Max-Planck-Institut für Kohlenforschung; Mülheim/Ruhr, 2014.

185. Hullermann, Abigail; Marlow, Frank *Excel-Makro für IU-Kennlinienmessungen*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 2014.
186. Josten, Sabine *Excel-Makros für die Auswertung von IU-Kennlinienmessungen, Report SJ-9 V2, ELNA JOV-JA-277*; Max-Planck-Institut für Kohlenforschung: 2020.
187. Abdellatif, Sameh; Josten, Sabine; Sharifi, Parvin; Kirah, Khaled; Ghannam, Rami; Khalil, Ahmed S. G.; Erni, Daniel, et al., Optical investigation of porous TiO₂ in mesostructured solar cells. In *Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XXVI*, Proc. SPIE: 2018; Vol. 10526, pp 105260A(1-9).
188. Watts, John F.; Wolstenholme, John, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons Ltd.: The Atrium, Southern Gate, Chichester, 2003.
189. Carlson, Thomas A., Photoelectron and Auger Spectroscopy. In *Modern Analytical Chemistry*, David Hercules, Ed. Plenum Press: New York, 1975.
190. Thommes, Matthias; Kaneko, Katsumi; Neimark, Alexander V.; Olivier, James P.; Rodriguez-Reinoso, Francisco; Rouquerol, Jean; Sing, Kenneth S. W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9-10), 1051-1069.
191. Lin, R.; Taberna, P. L.; Chmiola, J.; Guay, D.; Gogotsi, Y.; Simon, P., Microelectrode Study of Pore Size, Ion Size, and Solvent Effects on the Charge/Discharge Behavior of Microporous Carbons for Electrical Double-Layer Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A7-A12.
192. Koehler, Tillmann, *Hysteresis an farbstoffsensibilisierten Solarzellen*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 2018.
193. Newbury, Dale E., Mistakes Encountered During Automatic Peak Identification of Minor and Trace Constituents in Electron-Excited Energy Dispersive X-Ray Microanalysis. *Scanning* **2009**, *31* (3), 91-101.
194. neoLab Migge Laborbedarf-Vertriebs GmbH, Labosol S - Sicherheitsdatenblatt 1907/2006/EG - REACH, https://www.neolab.de/de/filemanager/index/download?datafile=Sicherheitsdatenblatt_neoLab+Labosol_1-6091.pdf (accessed 23.05.2022).
195. Marlow, Frank *Leitfähige Leitkohlenstoffklebebänder - MLW-FB-058*; Max-Planck-Institut für Kohlenforschung: 2023.
196. GridParity AG, Datasheet of M40 210W, https://de.gridparityag.com/_files/ugd/03eede_fe8417c61a99457da90f7474223a7405.pdf (accessed 14.06.2023).
197. Sonnenstromfabrik, Datasheet of Diamond 350-355-360 M96 balance fullblack, https://www.sonnenstromfabrik.com/files/content/pdf/de/product-data-sheets/diamond/DIAMOND_350-355-360_M96_balance-fullblack_DE_2021.pdf (accessed 20.10.2022).
198. Aleo Solar GmbH, Datasheet of P23 320-330W (monocrystalline Si), https://www.aleo-solar.com/app/uploads/sites/2/2016/02/P23_320-330W_DE_web.pdf (accessed 11.05.2022).
199. Astronergy (Chint New Energy Technology Co., Ltd), Datasheet of Astro 5 540-550W, https://www.astronergy.com/wp-content/uploads/2023/04/ASTRO-5-540_555W-182-72-Monofacial-Module.pdf (accessed 14.06.2023).
200. Astronergy (Chint New Energy Technology Co., Ltd), Datasheet of Astro 6 650-670W, https://www.astronergy.com/wp-content/uploads/2023/04/ASTRO-6-650_670W-210-66-Monofacial-Module.pdf (accessed 14.06.2023).
201. Fan, Q.; McQuillin, B.; Ray, A. K.; Turner, M. L.; Seddon, A. B., High density, non-porous anatase titania thin films for device applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, *33*, 2683-2686.
202. Huang, Xianwei; Shen, Ping; Zhao, Bin; Feng, Xiaoming; Jiang, Shenghui; Chen, Huajie; Li, Hui, et al., Stainless steel mesh-based flexible quasi-solid dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94* (6), 1005-1010.
203. Arman Sedghi; Miankushki, Hoda Nourmohammadi, The Effect of Drying and Thickness of TiO₂ Electrodes on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 3354-3362.

204. Kumari, J. M. K. W.; Sanjeevadarshini, N.; Dissanayake, M. A. K. L.; Senadeera, G. K. R.; Thotawatthage, C. A., The effect of TiO₂ photo anode film thickness on photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells. *Ceylon Journal of Science* **2016**, *45* (1).
205. Byranvand, M. Malekshahi; Kharat, A. Nemati; Fatholahi, L., Influence of nanostructured TiO₂ film thickness on photoelectrode structure and performance of flexible DyeSensitized Solar Cells. *JNS* **2012**, *2* (3), 327-332.
206. Goldstein, Joseph I.; Newbury, Dale E.; Michael, Joseph R.; Ritchie, Nicholas W. M.; Scott, John Henry J.; Joy, David C., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 4th; Springer Science+Business Media LLC: New York, 2018.
207. Ul-Hamid, Anwar, *A Beginner's Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer Nature Switzerland AG: Cham, 2018.
208. Egerton, Ray F., *Physical Principles of Electron Microscopy - An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer Science+Business Media, Inc.: New York, 2005.
209. Erdman, Natasha; Bell, David C.; Reichelt, Rudolf, Conventional Scanning Electron Microscopy. In *Springer Handbook of Microscopy*, Peter W. Hawkes; John C. H. Spences, Eds. Springer Nature Switzerland AG: Cham, 2019; pp 231-272.
210. Ding, Bing; Shen, Laifa; Xu, Guiyin; Nie, Ping; Zhang, Xiaogang, Encapsulating sulfur into mesoporous TiO₂ host as a high performance cathode for lithium–sulfur battery. *Electrochimica Acta* **2013**, *107*, 78-84.
211. Peng, Tianyou; Zhao, De; Dai, Ke; Shi, Wei; Hirao, Kazuyuki, Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles with Mesoporous Anatase Wall and High Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4947-4952.
212. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniowska, T., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603-619.
213. Kavan, L.; Grätzel, M.; Rathouský, J.; Zúkal, A., Nanocrystalline TiO₂ (Anatase) Electrodes: Surface Morphology, Adsorption, and Electrochemical Properties. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 394-400.
214. Tayca Corporation, Ltd., Photocatalytic titanium dioxide Specifications, (accessed 28.04.2022).
215. Jiang, Chunhai; Wei, Mingdeng; Qi, Zhimei; Kudo, Tetsuichi; Honma, Itaru; Zhou, Haoshen, Particle size dependence of the lithium storage capability and high rate performance of nanocrystalline anatase TiO₂ electrode. *Journal of Power Sources* **2007**, *166* (1), 239-243.
216. Macklin, W. J.; Neat, R. J., Performance of titanium dioxide-based cathodes in a lithium polymer electrolyte cell. *Solid State Ionics* **1992**, *53-56*, 694-700.
217. Wu, Liming; Bresser, Dominic; Buchholz, Daniel; Giffin, Guinevere A.; Castro, Claudia Ramirez; Ochel, Anders; Passerini, Stefano, Unfolding the Mechanism of Sodium Insertion in Anatase TiO₂ Nanoparticles. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5* (2).
218. Kim, K. T.; Ali, G.; Chung, K. Y.; Yoon, C. S.; Yashiro, H.; Sun, Y. K.; Lu, J., et al., Anatase titania nanorods as an intercalation anode material for rechargeable sodium batteries. *Nano Lett* **2014**, *14* (2), 416-22.
219. Li, Wei; Fukunishi, Mika; Morgan, Benjamin J.; Borkiewicz, Olaf J.; Chapman, Karena W.; Pralong, Valérie; Maignan, Antoine, et al., A Reversible Phase Transition for Sodium Insertion in Anatase TiO₂. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (4), 1836-1844.
220. Bargougui, R.; Bouazizi, N.; Ammar, S.; Azzouz, A., Molybdenum-Loaded Anatase TiO₂ Nanoparticles With Enhanced Optoelectronics Properties. *Journal of Electronic Materials* **2016**, *46* (1), 85-91.
221. Ionic radii in crystals. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 103rd Edition (Internet Version 2022) ed.; John. R. Rumble, Ed. CRC Press/Taylor & Francis: Boca Raton, FL, 2022.
222. Grätzel, Michael; Howe, Russel F., Electron Paramagnetic Resonance Studies of Doped TiO₂ Colloids. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2566-2572.
223. Choi, Wonyong; Termin, Andreas; Hoffmann, Michael R., The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98* (51), 13669-13679.

224. Yamazaki, S.; Okimura, K., Photochromism of TiO₂ Nanoparticles Doped with Molybdenum Ions: Neutral Color Change from Colorless to Black via Gray. *Langmuir* **2022**, *38* (48), 14827-14836.
225. Choi, Jina; Park, Hyunwoong; Hoffmann, Michael R., Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photoreactivity of TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 783-792.
226. DIN Deutsches Institut für Normung e. V., DIN EN 10088-2:2014, Nichtrostende Stähle - Teil 2: Technische Lieferbedingungen für Blech und Band aus korrosionsbeständigen Stählen für allgemeine Verwendung. Beuth Verlag GmbH: 10772 Berlin, 2014.
227. Ahmed, N.; Ahmed, R.; Rafiqe, M.; Baig, M. A., A comparative study of Cu–Ni Alloy using LIBS, LA-TOF, EDX, and XRF. *Laser and Particle Beams* **2016**, *35* (1), 1-9.
228. Marlow, Frank; Josten, Sabine; Leiting, Sebastian, Electronics with stainless steel: The work functions. *J. Appl. Phys.* **2023**, *133*, 085104(1-6).
229. Batista, Enrique R.; Friesner, Richard. A., A Self-Consistent Charge-Embedding Methodology for ab Initio Quantum Chemical Cluster Modeling of Ionic Solids and Surfaces: Application to the (001) Surface of Hematite (α-Fe₂O₃). *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8136-8141.
230. Wei, Xiao; Xie, Tengfeng; Peng, Linlin; Fu, Wei; Chen, Jiasheng; Gao, Qian; Hong, Guangyan, et al., Effect of Heterojunction on the Behavior of Photogenerated Charges in Fe₃O₄@Fe₂O₃ Nanoparticle Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (17), 8637-8642.
231. Ranke, W.; Weiss, W., Photoemission of ethylbenzene adsorbed on Pt(111) and on epitaxial films of FeO(111) and Fe₃O₄ (111): electronic structure and isosteric heats of adsorption. *Surf. Sci.* **1998**, *414*, 236-253.
232. Kim, Chang-Yong; Bedzyk, Michael J., Study of growth and oxidation of vanadium films on α-Fe₂O₃(0001). *Thin Solid Films* **2006**, *515* (4), 2015-2020.
233. Balouria, Vishal; Kumar, Arvind; Singh, A.; Samanta, S.; Debnath, A. K.; Mahajan, Aman; Bedi, R. K., et al., Temperature dependent H₂S and Cl₂ sensing selectivity of Cr₂O₃ thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, *157* (2), 466-472.
234. Derry, Gregory N.; Kern, Megan E.; Worth, Eli H., Recommended values of clean metal surface work functions. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2015**, *33* (6).
235. "Electron Work Function of the Elements". In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 102nd Edition (Internet Version 2021) ed.; John R. Rumble, Ed. CRC Press/Taylor & Francis: Boca Raton, FL, 2021.
236. Wang, X. Y.; Li, D. Y., Mechanical, electrochemical and tribological properties of nano-crystalline surface of 304 stainless steel. *Wear* **2003**, *255* (7-12), 836-845.
237. Barrett, N.; Renault, O.; Lemaître, H.; Bonnaillie, P.; Barcelo, F.; Miserque, F.; Wang, M., et al., Microscopic work function anisotropy and surface chemistry of 316L stainless steel using photoelectron emission microscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2014**, *195*, 117-124.
238. Wang, R. J.; Li, J. X.; Su, Y. J.; Qiao, L. J.; Volinsky, Alex A., Changes of Work Function in Different Deformation Stage for 2205 Duplex Stainless Steel by SKPFM. *Procedia Materials Science* **2014**, *3*, 1736-1741.
239. Lv, Jinlong; Luo, Hongyun, Comparison of corrosion behavior between coarse grained and nano/ultrafine grained 304 stainless steel by EWF, XPS and EIS. *Journal of Nuclear Materials* **2014**, *452* (1-3), 469-473.
240. Mansfeldova, Vera; Zlamalova, Magda; Tarabkova, Hana; Janda, Pavel; Vorokhta, Mykhailo; Piliai, Lesia; Kavan, Ladislav, Work Function of TiO₂ (Anatase, Rutile, and Brookite) Single Crystals: Effects of the Environment. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125* (3), 1902-1912.
241. Beerbom, M. M.; Lägell, B.; Cascio, A. J.; Doran, B. V.; Schlaf, R., Direct comparison of photoemission spectroscopy and in situ Kelvin probe work function measurements on indium tin oxide films. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2006**, *152* (1-2), 12-17.
242. Schlaf, R.; Murata, H.; Kafafi, Z. H., Work function measurements on indium tin oxide films. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, *120*, 149-154.
243. Mischler, S.; Vogel, A.; Mathieu, H. J.; Landolt, D., The chemical composition of the passive film on Fe-24Cr and Fe-24Cr-11Mo studie by AES, XPS and SIMS. *Corrosion Science* **1991**, *32* (9), 925-944.

244. Tranchida, G.; Clesi, M.; Di Franco, F.; Di Quarto, F.; Santamaria, M., Electronic properties and corrosion resistance of passive films on austenitic and duplex stainless steels. *Electrochim. Acta* **2018**, *273*, 412-423.
245. Luo, Hong; Su, Huaizhi; Dong, Chaofang; Xiao, Kui; Li, Xiaogang, Influence of pH on the passivation behaviour of 904L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells. *J. Alloys Compd.* **2016**, *686*, 216-226.
246. Miettunen, Katie; Halme, Janne; Toivola, Minna; Lund, Peter, Initial Performance of Dye Solar Cells on Stainless Steel Substrates. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (10), 4011-4017.
247. Dolique, Isabelle, Produktinformationen FTO Glas. Research & Applied Solutions Western Europe, Life Science, Merck: 2021.
248. Schroder, Dieter K., *Semiconductor Material and Device Characterization, Online Version*. 3rd; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2005.
249. Metalcor, Datasheet of 1.4571, <https://www.metalcor.de/en/datenblatt/47/> (accessed 19.05.2022).
250. Meng, Lijian; Wu, Mingxing; Wang, Yongmei; Guo, Wei; Ma, Chunyu; Ma, Tingli; Silva, Rui, Effect of the compact Ti layer on the efficiency of dye-sensitized solar cells assembled using stainless steel sheets. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *275*, 222-226.
251. Cho, Tae-Yeon; Han, Chi-Whan; Yoon, Soon-Gil, Transparent conducting oxide free dye sensitized solar cell using flexible stainless steel mesh. *J. Alloys Compd.* **2013**, *578*, 609-612.
252. Wang, Yuqiao; Lu, Jing; Yin, Jie; Lü, Gang; Cui, Yingmin; Wang, Shasha; Deng, Shengyuan, et al., Influence of 4-tert-butylpyridine/guanidinium thiocyanate co-additives on band edge shift and recombination of dye-sensitized solar cells: experimental and theoretical aspects. *Electrochim. Acta* **2015**, *185*, 69-75.
253. Usagawa, Jun; Kogo, Takeshi; Sadamasu, Kengo; Pandey, Shyam S.; Ogomi, Yuhei; Hayase, Shuzi, Flexible transparent conductive oxideless flat and cylinder dye-sensitized solar cells. *Journal of Photonics for Energy* **2012**, *2*, 021011-(1-9).
254. Unger, E. L.; Hoke, E. T.; Bailie, C. D.; Nguyen, W. H.; Bowring, A. R.; Heumüller, T.; Christoforo, M. G., et al., Hysteresis and transient behavior in current–voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (11), 3690-3698.
255. Weber, Stefan A. L.; Hermes, Ilka M.; Turren-Cruz, Silver-Hamill; Gort, Christopher; Bergmann, Victor W.; Gilson, Laurent; Hagfeldt, Anders, et al., How the formation of interfacial charge causes hysteresis in perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* **2018**, *11* (9), 2404-2413.
256. Wu, Fan; Pathak, Rajesh; Chen, Ke; Wang, Guiqiang; Bahrami, Behzad; Zhang, Wen-Hua; Qiao, Qiquan, Inverted Current-Voltage Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters* **2018**, *3* (10), 2457-2460.
257. Neukom, Martin Thomas; Züfle, Simon; Knapp, Evelyne; Makha, Mohammed; Hany, Roland; Ruhstaller, Beat, Why perovskite solar cells with high efficiency show small IV-curve hysteresis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *169*, 159-166.
258. Kumar, Atul, Numerical modelling of ion-migration caused hysteresis in perovskite solar cells. *Optical and Quantum Electronics* **2021**, *53* (4).
259. Wu, Fan; Li, Xiaoyi; Tong, Yanhua; Zhang, Tiansheng, Hysteresis analysis in dye-sensitized solar cells based on external bias field effects. *J. Power Sources* **2017**, *342*, 704-708.
260. Fattah-alhosseini, A.; Soltani, F.; Shirsalimi, F.; Ezadi, B.; Attarzadeh, N., The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316 L and AISI 321 stainless steels: A test of the point defect model (PDM). *Corrosion Science* **2011**, *53* (10), 3186-3192.
261. Lagemaat, J. van de; Park, N.-G.; Frank, A. J., Influence of Electrical Potential Distribution, Charge Transport, and Recombination on the Photopotential and Photocurrent Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Electrical Impedance and Optical Modulation Techniques. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2044-2052.
262. Yizhak, Marcus; Hefter, Glenn, Ion Pairing. *Chem Rev* **2006**, *106*, 4585-4621.

263. Kang, Tae-Sik; Chun, Kyung-Hee; Hong, Jin Sup; Moon, Sun-Hee; Kim, Kang-Jin, Enhanced Stability of Photocurrent-Voltage Curves in Ru(II)-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Electrodes with Carboxylic Acids. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 3049-3053.
264. Peter, L. M.; Duffy, N. W.; Wang, R. L.; Wijayantha, K. G. U., Transport and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *524-525*, 127-136.
265. Josten, Sabine, *Effekte passiver Elektrolytlösungskomponenten in farbstoffsensibilisierten Solarzellen*. Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 2017.
266. Mohamed, E.; Josten, S.; Marlow, F., A purely ionic voltage effect soft triode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24* (14), 8311-8320.
267. Marlow, F.; Mohamed, E.; Josten, S. *Ionic Voltage Effect Triode Cell*. European Patent Application No. EP22155655.8. 08.02.2022.

8 Abkürzungen

3-MPN	3-Methoxypropionitril
AM 1,5	Luftmasse (engl. <i>air mass</i>). AM 1,5 entspricht der vom Sonnenlicht durchquerten Weglänge durch die Atmosphäre in etwa europäischen Breitengraden (AM 1 = Äquator).
B13-1_xxXX	Elektrolytlösungstypen mit xx = 1 ... 100 in % und XX = Li ⁺ , Na ⁺ , MPI ⁺ . Bei xx < 100, entspricht 100-xx = MPI ⁺ in %.
B13-1_xxXX_L	Elektrolytlösungen Typ „light“, d. h. ohne GuSCN und ohne Benzimidazol
BET	Oberflächengröße nach der Theorie von S. Brauner, P. H. Emmett und E. Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda-Modell
BRF	Beleuchtungsrichtungsfaktor
BS	Rückwärtsscan (engl. <i>backward scan</i>)
BSE	Rückgestrahlte Elektronen (engl. <i>back scattered electrons</i>)
Carp20	Carpenter20
CB	Leitungsband (engl. <i>conduction band</i>)
CE	Gegenelektrode (engl. <i>counter electrode</i>)
CV	Zyklovoltammetrie (engl. <i>cyclic voltammetry</i>)
DSSC	Farbstoffsensibilisierte Solarzelle (engl. <i>dye sensitised solar cells</i>)
ECC	elektrochemische Zelle (engl. <i>electrochemical cell</i>) mit blanker WE und platinierter CE
EDL	elektrolytische Doppelschicht (engl. <i>electrical double layer</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
eq.	Gleichgewicht (engl. <i>equilibrium</i>)
FB	Farbstoff
FD	Arbeitsrichtung (engl. <i>forward direction</i>)
FF	Füllfaktor
FS	Vorwärtsscan (engl. <i>forward scan</i>)
FTO	Fluordotiertes Zinnoxid (engl. <i>fluorine-doped tin oxide</i>)
G.-C.	Gouy-Chapman-Schicht
GuSCN/Gu ⁺	Guanidiniumthiocyanat und -kation

HH	Helmholtzschicht
HL	Halbleiter
HOMO	höchstes, besetzte Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecule orbital</i>)
ITO	Indiumdotiertes Zinnoxid (engl. <i>indium-doped tin oxide</i>)
kfz	kubisch-flächenzentriert
kp	kompakt
kpTiO ₂	Kompaktschicht
krz	kubisch-raumzentriert
LSV	<i>linear sweep voltammetry</i>
M	Metall
MM	Metallnetz (engl. <i>metal mesh</i>)
mp	mesoporös
MPII/MPI ⁺	1-Methyl-3-propylimidazoliumiodid/als Kation
MPP	Punkt maximaler Leistung (engl. <i>maximum power point</i>)
mpTiO ₂	mesoporöse TiO ₂ -Schicht
MS	Metallblech (engl. <i>metal sheet</i>)
MS _{fit}	MS-DSSC mit an die aktive mpTiO ₂ -Fläche angepasstem Kleberahmen, d. h. Unterbindung der Parallelfäche
N719	Ruthenium-Farbstoff Di-tetrabutylammonium-cis bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode (engl. <i>normal hydrogen electrode</i>)
<i>n</i> -HL	<i>n</i> -dotierter Halbleiter
<i>p</i> -HL	<i>p</i> -dotierter Halbleiter
PP	Polypropylen
RD	Gegenrichtung (engl. <i>reverse direction</i>)
RE	Referenzelektrode
RotB	Rotationsbeschichtung
RS	Redoxsystem
SCE	Kalomelektrode (engl. <i>saturated calomel electrode</i>)

SE	Sekundärelektronen (engl. <i>secondary electrons</i>)
SEM	Rasterelektronenmikroskop (engl. <i>scanning electron microscope</i>)
SISC	Siliziumsolarzelle (engl. <i>silicon solar cell</i>)
ss	Edelstahl (engl. <i>stainless steel</i>)
ssO	Oxidschicht (engl. <i>stainless steel oxide</i>)
ssO _x	Oxidschicht mit X = A (Anlassen), C (gereinigt, engl. <i>cleaned</i>), F (WE-Fabrikationsprozess)
Std	Standard
SZ	Solarzelle
TCO	Transparentes, leitendes Oxid (engl. <i>transparent conductive oxide</i>)
TIP	Titan(IV)-isopropylat
TZB	Tauchziehbeschichtung
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>ultraviolet photoelectron spectroscopy</i>)
Vak.	Vakuum
VB	Valenzband
WE	Arbeitselektrode (engl. <i>working electrode</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
ZV	Zyklovoltammogramm

9 Formelzeichen

Allgemein

$a b$	Kontakt/Grenzfläche von a und b
$a b$	DSSC oder ECC der Konstruktion WE CE. WE/CE = FTO, MM, MS ...
$\Delta_H J$	Hysteresengröße
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ_r	Dielektrizitätskonstante
η	Überspannung
v	Vorschubgeschwindigkeit
ρ	Dichte
φ	Potential gegenüber einer Referenz (z. B. SCE)
φ_F	Fladepotential
φ_{Korr}	Korrosionspotential
φ_{RS}	Redoxpotential
φ_{RS}^0	Standardelektrodenpotential
ϕ	Potential/Austrittsarbeit
Φ_P	Porosität
A	Fläche
$A_{ }$	Parallelfäche
A_H	Hysteresefläche
AI0, AI1	analoge Eingänge
AO0+	analoger Ausgang
C_μ	elektrochemische Kapazität
C_{ch}	chemische Kapazität
C_d	differentielle Kapazität
C_{dEDL}	differentielle Doppelschichtkapazität
C_F	Pseudokapazität
$C_{i\ddot{a}HH}$	Kapazität zwischen innerer und äußerer Helmholtzschicht

c_{Mo}	Molybdänkonzentration
c_{Ox}	Konzentration der oxidierten Spezies eines Redoxpaares
c_{Red}	Konzentration der reduzierten Spezies eines Redoxpaares
C_x	Kapazität von x mit x = Dipol, G.-C., HH, HL, M, RS
$Cr_{\ddot{A}q}$	Chrom-Äquivalent
d	Dicke
d_{ssO}	Oxidschichtdicke
E	Energie, Vakuumskalierung
e^-	Elektron
E_{Fn}	Quasi-Fermilevel
$E_{F,x}$	Fermi-Niveau von x mit x = eq., HL, RS
E_{ssO-F}	Energieniveau der ssO_F
E_x	Energieniveau von x mit x = CB, RS, Vak., VB
F	Faraday-Konstante
G_{sh0}	scheinbarer Shuntleitwert
GND-	Erdpotential
h^+	Loch
j	Stromdichte
j^+, j^-	Teilstromdichten
J	Stromstärke
J_0	Sättigungsstrom
J_C	Kapazitätsladestrom
J_{dark}	Dunkelstrom
J_M	gemittelter Strom aus Vorwärts- und Rückwärtsscan
J_{SC}	Kurzschlussstrom unter Beleuchtung
J_{SC-d}	Kurzschlussstrom ohne Beleuchtung
k	Zunderkonstante
k''	praktische Zunderkonstante

k_B	Boltzmannkonstante
m	Idealitätsfaktor
n_0	Elektronenzustandsdichte
N_D	Donorzustandsdichte
$Ni_{\text{Äq}}$	Nickel-Äquivalent
P	Leistung
Q	Ladung
q_z	Zunderrate
R	universelle Gastkonstante
R_A	Arbeitswiderstand von 1 k Ω
R_S	Serienwiderstand
R_{sh0}	scheinbarer Shuntwiderstand
R_{SZ}	Widerstand über der Solarzelle
t	Zeit
T	Temperatur
U	Spannung
U_A	gemessene Spannung
U_{appl}	Generatorspannung
U_{DSSC}	Spannung der DSSC
U_{fb}	Flachbandpotential
U_{ges}	Gesamtspannung
U_{max}	Maximalspannung
U_{OC}	Photospannung
U_{th}	Schwellspannung
$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	Sauerstofffehlstelle im TiO ₂ -Gitter
V_{Poren}	Porenvolumen
V_{TiO_2}	TiO ₂ -Volumen
z	Anzahl der ausgetauschten Elektronen

Z_M Maschenzahl

Spezielle Indices für die *JU*-Kennlinienparameter

+ Arbeitsrichtung

- Gegenrichtung

1 Vorwärtsscan

2 Rückwärtsscan

d im Dunkeln

i unter Beleuchtung (engl. *illuminated*)

OC offener Stromkreis (engl. *open circuit*)

SC kurzgeschlossener Stromkreis (engl. *short circuit*)

sh0 scheinbarer Shunt-

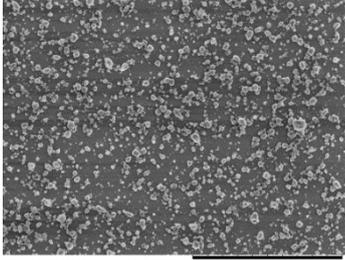
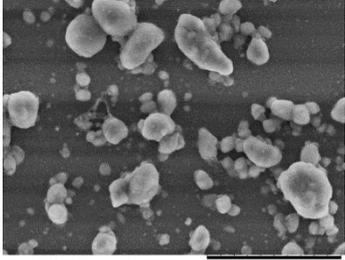
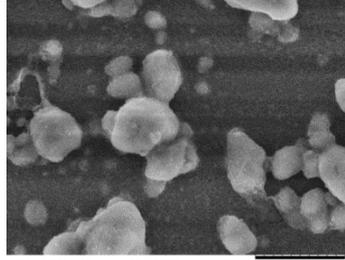
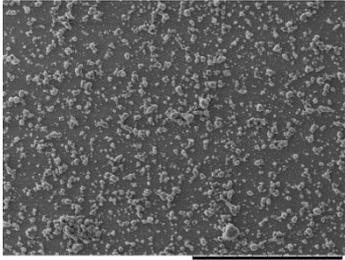
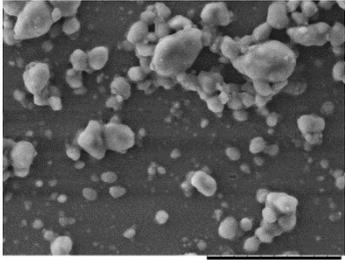
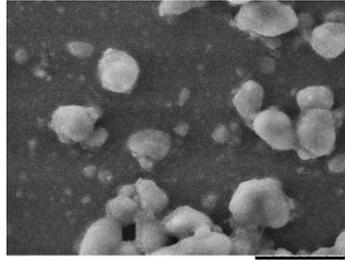
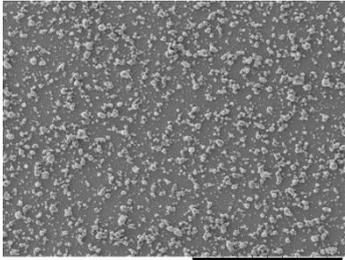
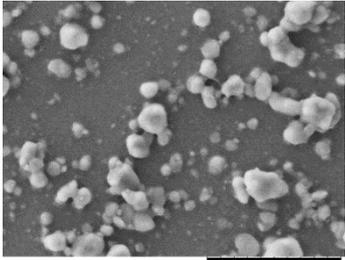
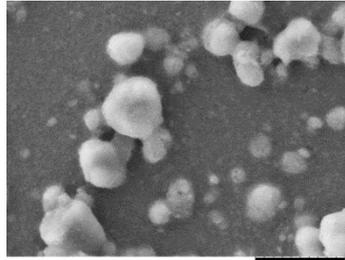
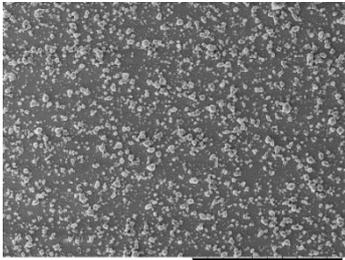
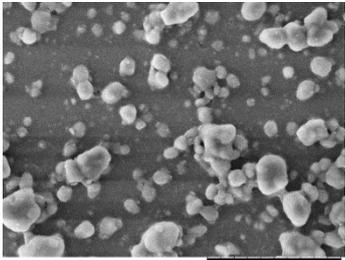
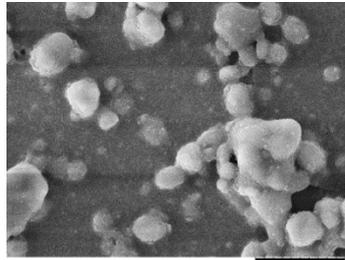
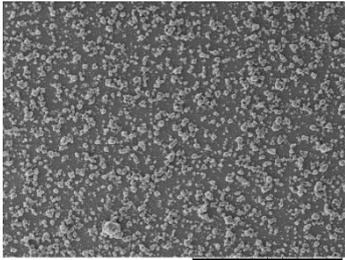
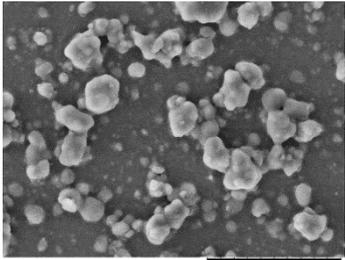
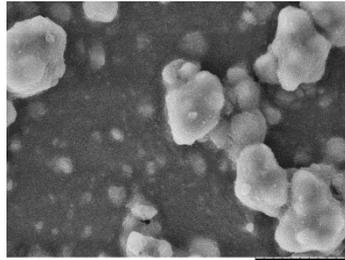
th Schwell- (engl. *threshold*)

10 Anhang

Für diese Arbeit relevante und ergänzende Details sind in den nachfolgenden Unterkapiteln mit abschließender Probenaufschlüsselung und -konfiguration hinterlegt. Für diese Arbeit nicht direkt relevante, aber ergänzende Details sind im elektronischen Laborjournal unter der Nummer ELNA JOV-JA-277, Report SJ-13 (*Erweiterte Details und weitere Grafiken zur Dissertationsschrift, 2023*¹⁸¹) hinterlegt und stehen auf Anfrage zur Verfügung.

10.1 Weitere experimentelle Details

Tab. 10.1 Alterung der mpTiO₂-Suspension für MM-DSSCs. Objektträger mittels Rotationsverfahren mit mpTiO₂ beschichtet.

Alter der mpTiO ₂ -Suspension	Vergrößerung 1	Vergrößerung 2	Vergrößerung 3
Initial			
9 Tage			
14 Tage			
21 Tage			
30 Tage			

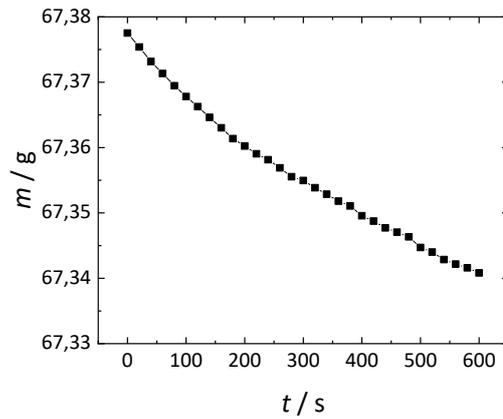


Abb. 10.1 Masseverlust der mpTiO₂-Suspension durch Verdunstung von *iso*-Propanol bei Arbeiten an offener Luft.

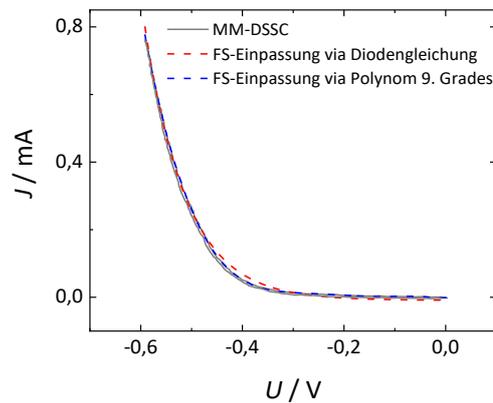


Abb. 10.2 Ein Polynom neunten Grades beschreibt den Teil eines DSSC-Kennlinienverlaufs korrekter als die Diodengleichung.

Tab. 10.2 Aus JU -Kennlinienmessungen an FTO-DSSCs bestimmte Beleuchtungsrichtungsfaktoren (S. 55) bei wechselseitiger Beleuchtung. Die Werte entsprechen dem Median.

Elektrodenabstand	BRF von				
	WE zu CE	J_{SC1}	J_{SC2}	U_{OC1}	U_{OC2}
60 μm		0,75	0,74	0,98	0,98
180 μm		0,58	0,58	0,97	0,97

10.2 Bestimmung verschiedener Oberflächengrößen

Die Berechnung der parallelen und aktiven Flächen von FTO-, MS- und MS_{fit}-DSSCs erfolgte aus den Abmessungen mit einem Lineal der jeweiligen Proben. Für die Längen und Breiten wurde der Durchschnitt ermittelt. Aus diesen folgten die Berechnungen für Standard-FTO- und -MS-DSSCs mit einer aktiven Fläche von 0,45 cm²:

$$A_{total, Std} = L * B \quad (10.1)$$

$$A_{||} = A_{total} - A_{aktiv} \quad (10.2)$$

$$\alpha = \frac{A_{||}}{A_{aktiv}}. \quad (10.3)$$

Unter Berücksichtigung der Kanäle für die Elektrolytinjektion bei MS_{fit}-DSSCs (Variablenzuordnung s. Abb. 10.3):

$$A_{total, fit} = (L_1 - L_2) * B_1 + L_2 * B_2. \quad (10.4)$$

Die Flächengrößen sind in Tab. 10.3 gelistet.

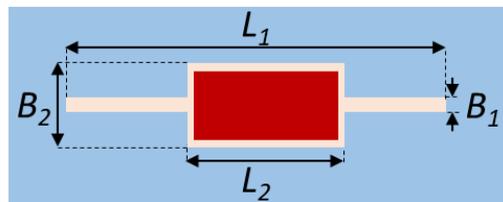


Abb. 10.3 Berechnungsgrundlage für die Oberflächengröße von MS_{fit}-DSSCs. Blau: mit Surlyn abgeklebter Bereich, beige: Elektrolyt, rot: farbstoffbeschichtete mpTiO₂-Fläche.

Tab. 10.3 Flächengrößen von FTO-, MS- und MS_{fit}-DSSCs.

Substrat	Oberfläche / mm ²		
	Total	Aktiv	Parallel
FTO, MS	255	45	210
MS _{fit}	121	45	76

Für die Abschätzung der Flächen bei MM-DSSCs wurden zunächst die Oberflächengrößen der Netze anhand eines Modells von geraden Zylindern berechnet. Abb. 10.4 zeigt einen repräsentativen Ausschnitt (a) in Draufsicht mit dem Drahtdurchmesser d und der Maschenweite m . In (b) ist das Modell von der Seite gezeigt. Die Berechnung der totalen Drahtfläche erfolgte über die Mantelflächen:

$$A_{total} = (2 * \pi * r * h) * 2 * Z_M \quad (10.5)$$

mit $r = d/2$, $h = d + m$ und Maschenzahl Z_M .

Die tote Drahtfläche entsteht an Stellen sich überlagernder Drähte aufgrund der Webstruktur. Für das Modell ist diese in Abb. 10.4b schwarz eingefärbt und berechnet sich für den repräsentativen Ausschnitt nach

$$A_{tot} = (\pi * r * d) * 2 * Z_M. \quad (10.6)$$

Die aktive Fläche bezeichnet hier die beleuchtete mpTiO₂-Beschichtung und damit auf die Drähte bezogen die in Abb. 10.4b orange markierten, bzw. in Abb. 10.4a alle sichtbaren, Flächen. Aufgrund von nicht mit grob strukturiertem, porösem TiO₂ bedeckten Stellen werden diese entsprechend von der aktiven Fläche abgezogen:

$$A_{aktiv} = A_{beleuchtet} - \frac{A_{II}}{2} \quad (10.7)$$

$$A_{beleuchtet} = \pi * r * (d + m) + \pi * r * m = \frac{A_{total}}{2} - \frac{A_{tot}}{2} \quad (10.8)$$

Des Weiteren erfolgte die Berechnung von $A_{unbeleuchtet}$ mit

$$A_{unbeleuchtet} = \frac{A_{total}}{2} + \frac{A_{tot}}{2}. \quad (10.9)$$

Die unbeleuchtete Fläche beinhaltet die gesamte, nicht frontal beleuchtete Rückseite der Edelstahlnetzelektrode und die verschattete Fläche A_{tot} der beleuchteten Vorderseite.

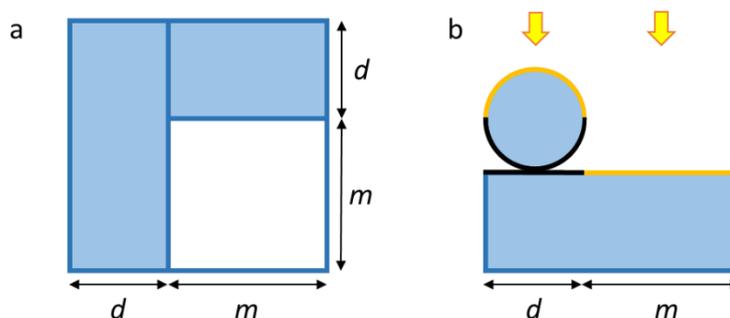


Abb. 10.4 Repräsentativer Ausschnitt von Metallnetzen zur Berechnung von Oberflächengrößen in Draufsicht (a) und in der Seitenansicht (b). Erläuterungen s. Text.

Die Parallellflächen sind anhand einer Abschätzung bestimmt. Hierfür wurden zunächst die im rückgestreuten Elektronenbild hell erscheinenden Ellipsen auf den konvexen Drahtbiegungen mit

ImageJ gemäß Abb. 10.5a mit Länge l und Breite b ausgemessen. Als Grundlage dienten die SEM-Aufnahmen Abb. 4.9b und Abb. 10.6. In Abb. 10.6 ist rechtsseitig der beim Tauchziehbeschichten obere Rand des Edelstahlnetzes zu erkennen. Da die Drähte an dortiger Stelle vermehrt nicht mit grob strukturiertem mpTiO_2 beschichtet sind, wurde dieses Bild für eine bessere Einschätzung der Parallelfächengröße einbezogen.

Die gemessene Breite der Ellipse wurde rechnerisch auf ihre näherungsweise reale Größe b_k korrigiert (Abb. 10.5b):

$$b_k = r * 2 * \sin^{-1}\left(\frac{b}{2r}\right). \quad (10.10)$$

Darauf erfolgte die Berechnung der Parallelfächen je SEM-Bild als Ellipse:

$$A_{II,50} = \frac{1}{2} \sum \left(\frac{b_{k,i}}{2} * \frac{l_i}{2} * \pi \right) \quad (10.11)$$

$$A_{II,100} = \sum \left(\frac{b_{k,i}}{2} * \frac{l_i}{2} * \pi \right) \quad (10.12)$$

$$A_{II,Bild} = A_{II,50} + A_{II,100} \quad (10.13)$$

Die offensichtlich nicht mit grob strukturiertem mpTiO_2 -beschichteten Flächen wurden dabei zu 100 % (Abb. 10.6, roter Pfeil) und relativ gut bis mäßig beschichtete Flächen zu 50 % (Abb. 10.6, gelber Pfeil) berücksichtigt. Die Parallelfächensumme je SEM-Ausschnitt wurde anschließend in Relation zur abgebildeten, beleuchteten Fläche der SEM-Aufnahmen gesetzt:

$$\beta = \frac{A_{II,Bild}}{A_{MM-OF,Bild}} \quad (10.14)$$

Die zwei bestimmten β -Faktoren wurden arithmetisch gemittelt und über den damit erhaltenen β -Wert wurde A_{II} für die gesamte Netzgröße hochgerechnet:

$$A_{II} = \beta * 2 * A_{beleuchtet} \quad (10.15)$$

Es wird davon ausgegangen, dass die berechnete Parallelfäche geringfügig kleiner ist als über eine Berechnung von Ellipsoiden. Die Abweichung wird in dieser Arbeit als nicht relevant betrachtet. Weiterhin wurde der aus dem Netz herausragende und mit dem Elektrolyten in Kontakt stehende Kontaktierungsdraht vernachlässigt. Auch hier wird keine relevante Flächengröße erwartet.

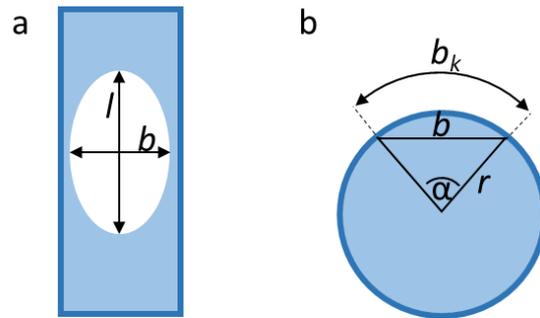


Abb. 10.5 Bestimmung der scheinbaren Länge l und Breite b der Parallelfleichen (a) und Korrektur der Breite (b).

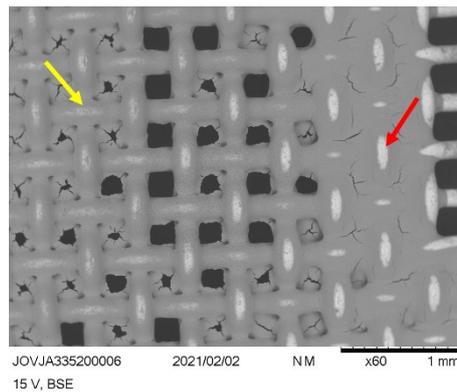


Abb. 10.6 SEM-Aufnahme eines $mpTiO_2$ -beschichteten 904L-Edelstahlnetzes. Erläuterung der Pfeile s. Text.

Bei einer Näherung der MM-Oberflächen über das Modell des schiefen Zylinders fallen die Oberflächen etwa 7 % größer aus. Aufgrund der mathematischen Möglichkeiten der Parallelfleichenbestimmung wurde das Modell des geraden Zylinders verwendet.

Tab. 10.4 Vergleich der berechneten Oberflächen auf Metallnetzen nach dem Modell des geraden Zylinders. Für die Parallelfleche der Stähle 316Ti, V2A und Carpenter20 wird ein ähnlicher Wert wie jener von 904L erwartet. Bel = beleuchtet.

Substrat	Oberfläche / mm^2				Tot
	Total	Bel.	Parallel	Unbeleuchtet	
316Ti	110	44	(4,4)	66	21
V2A, Carpenter20	109	44	(4,4)	65	21
904L	106	43	4,4	63	20

10.3 *JU*-Kennlinien und -Parameter

Zeitliche Entwicklung von *JU*-Kennlinienparametern von 904L-DSSCs

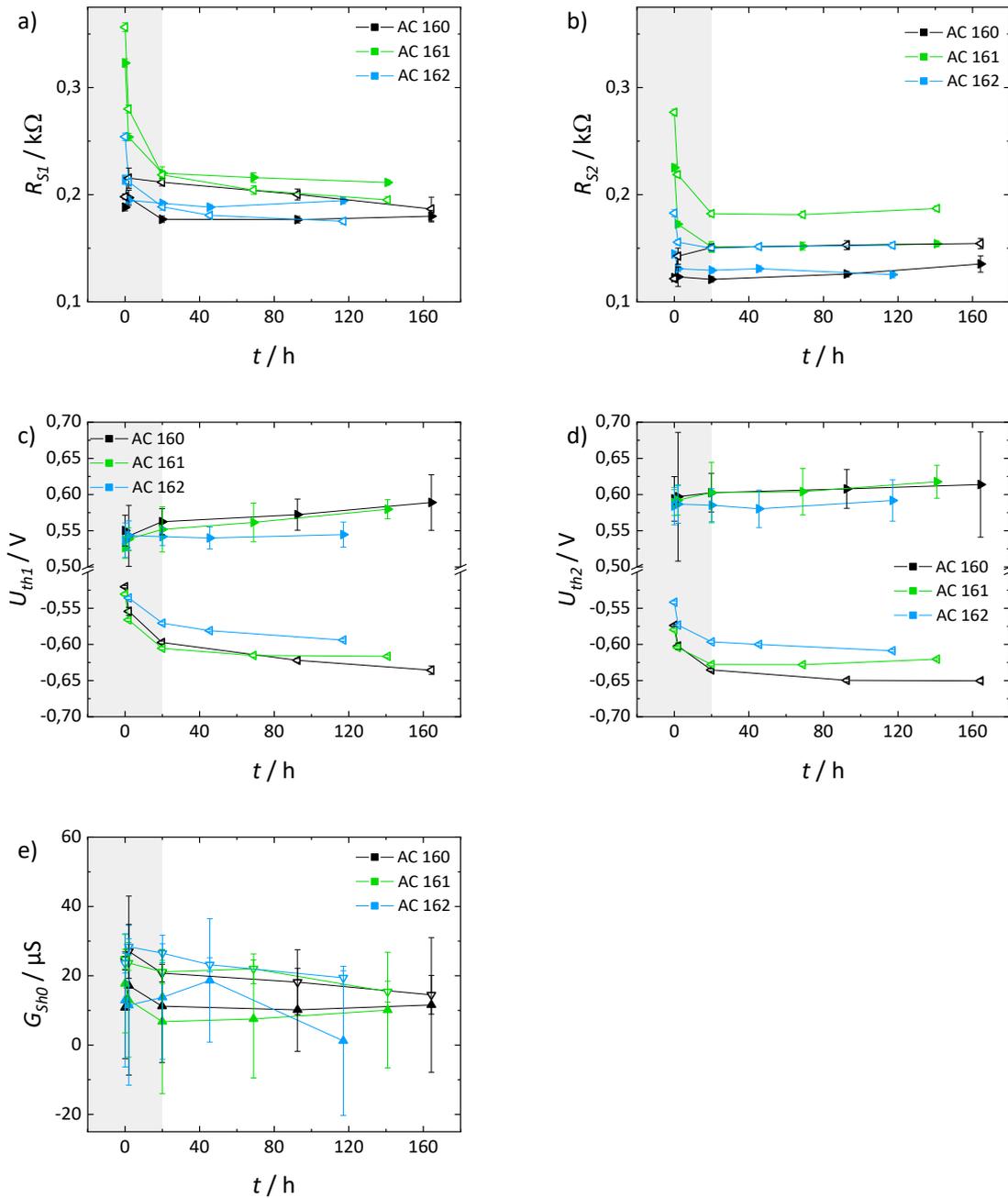


Abb. 10.7 Zeitliche Entwicklung verschiedener *JU*-Kennlinienparameter von MM-DSSCs. Die Formierungsphase ist grau hinterlegt. Die Fehlerbalken entsprechen hier den Fehlern bei der Berechnung der jeweiligen Parameterwerte.

JU-Kennlinien von ECCs

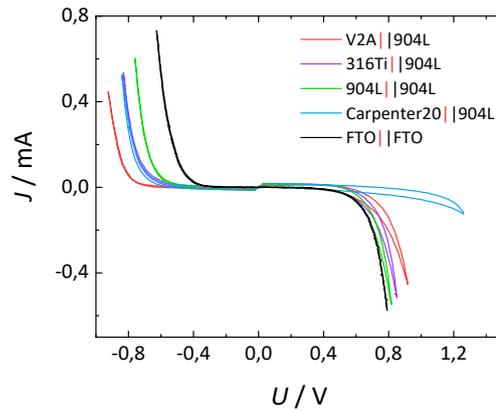


Abb. 10.8 JU-Kennlinien von ECCs im Dunkeln.

JU-Kennlinienparameter von MS- und FTO-DSSCs bei Reduktion der Parallelfläche

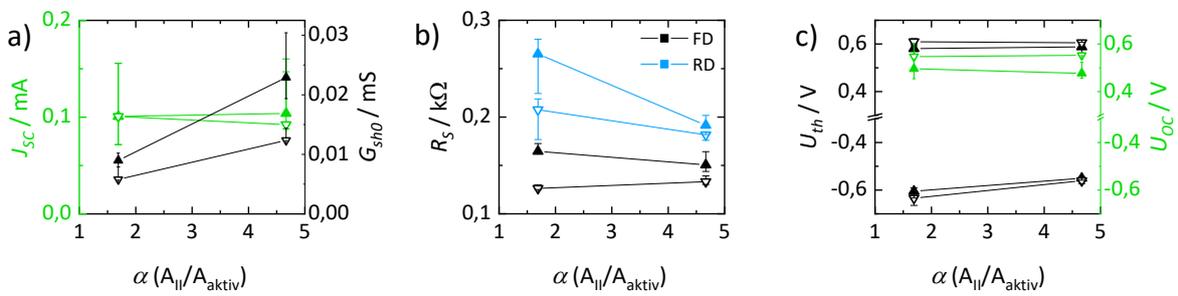


Abb. 10.9 Auswirkungen einer Parallelflächenreduktion bei MS_{RotB}-DSSCs.

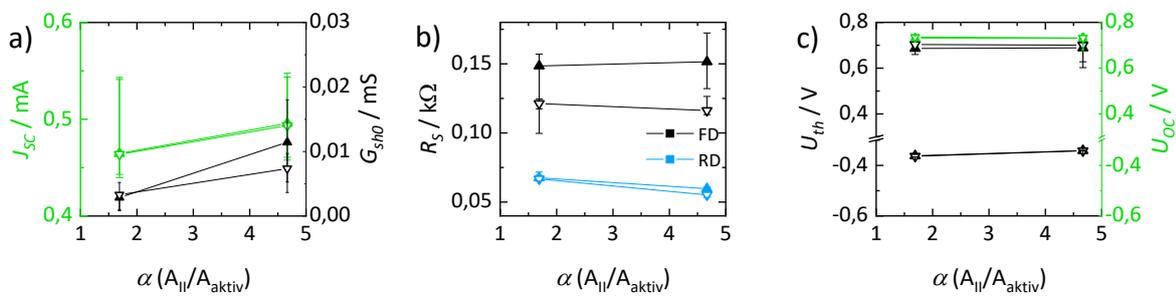


Abb. 10.10 Auswirkungen einer Parallelflächenreduktion bei FTO_{RotB}-DSSCs.

Hysteresegrößen bei variierenden Kationen in der Elektrolytlösung

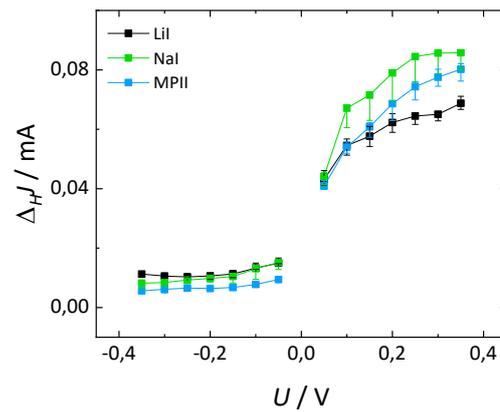


Abb. 10.11 Hysteresengrößen von 904L-DSSCs mit verschiedenen Elektrolytlösungen B13-1_100XX.

Vergleiche von Kennlinien bei Zwei- und Dreielektrodenanordnungen

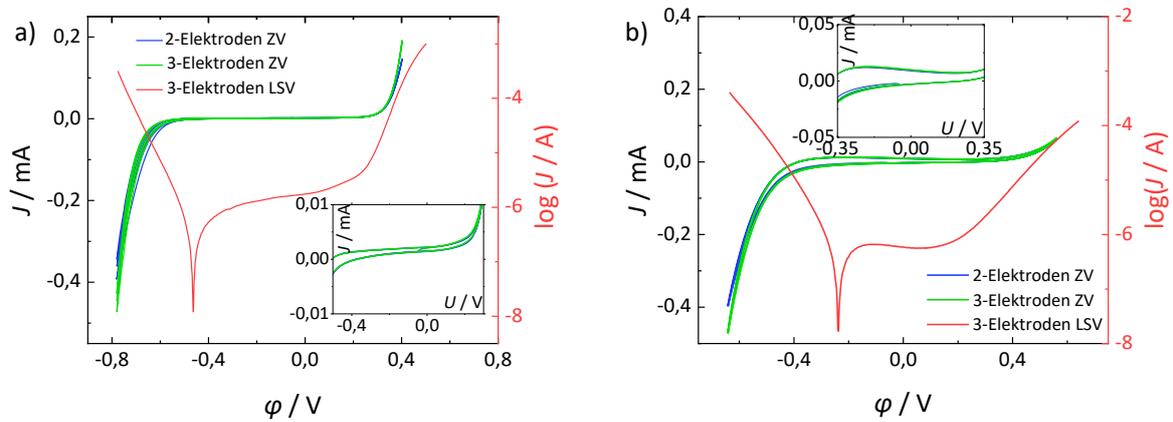


Abb. 10.12 Zwei- und Dreielektroden ZVs sowie anodische Potentialläufe von einer FTO-DSSC-WE (a) und einer 316Ti-DSSC-WE (b) mit Pt-Quasireferenz.

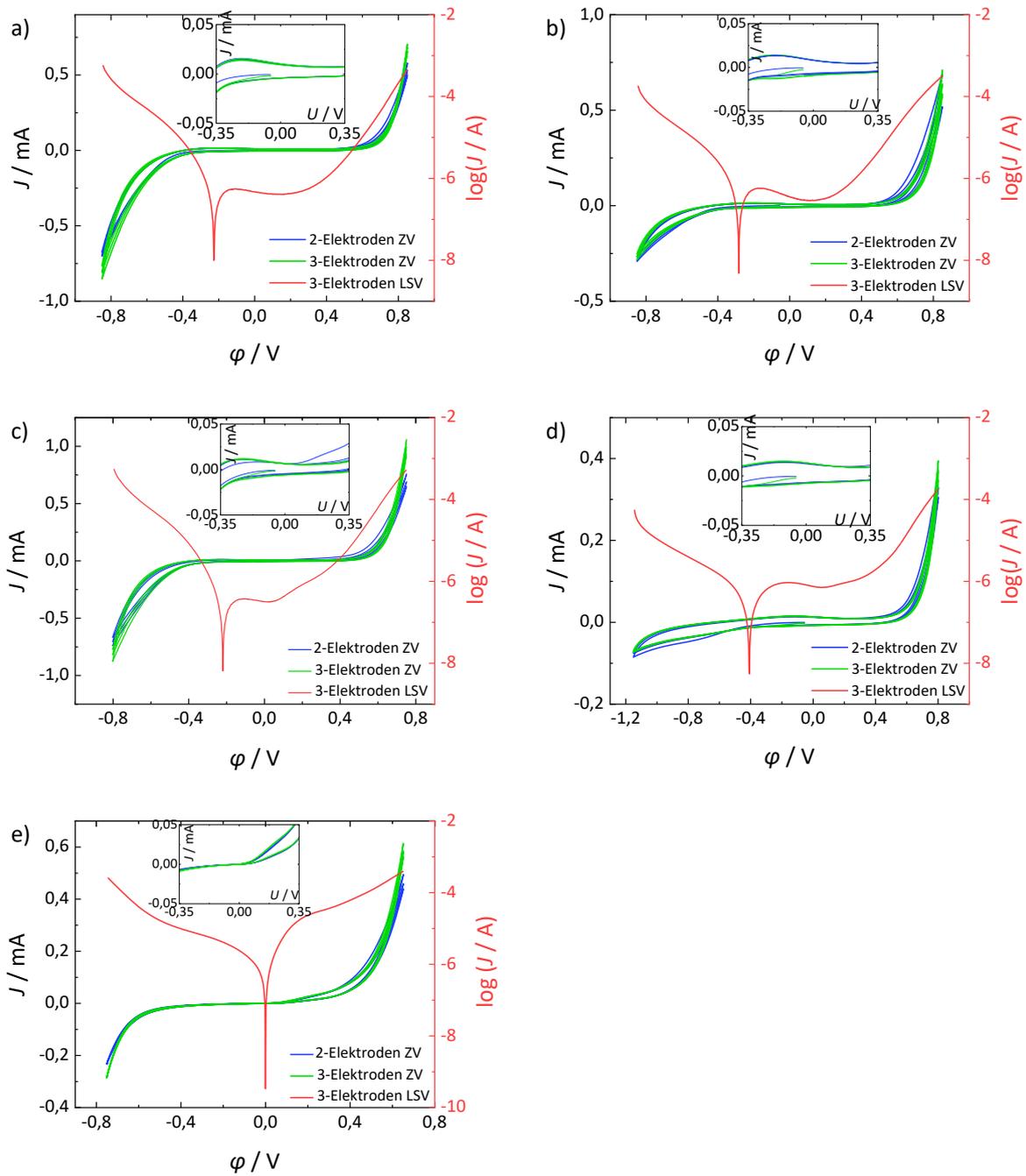
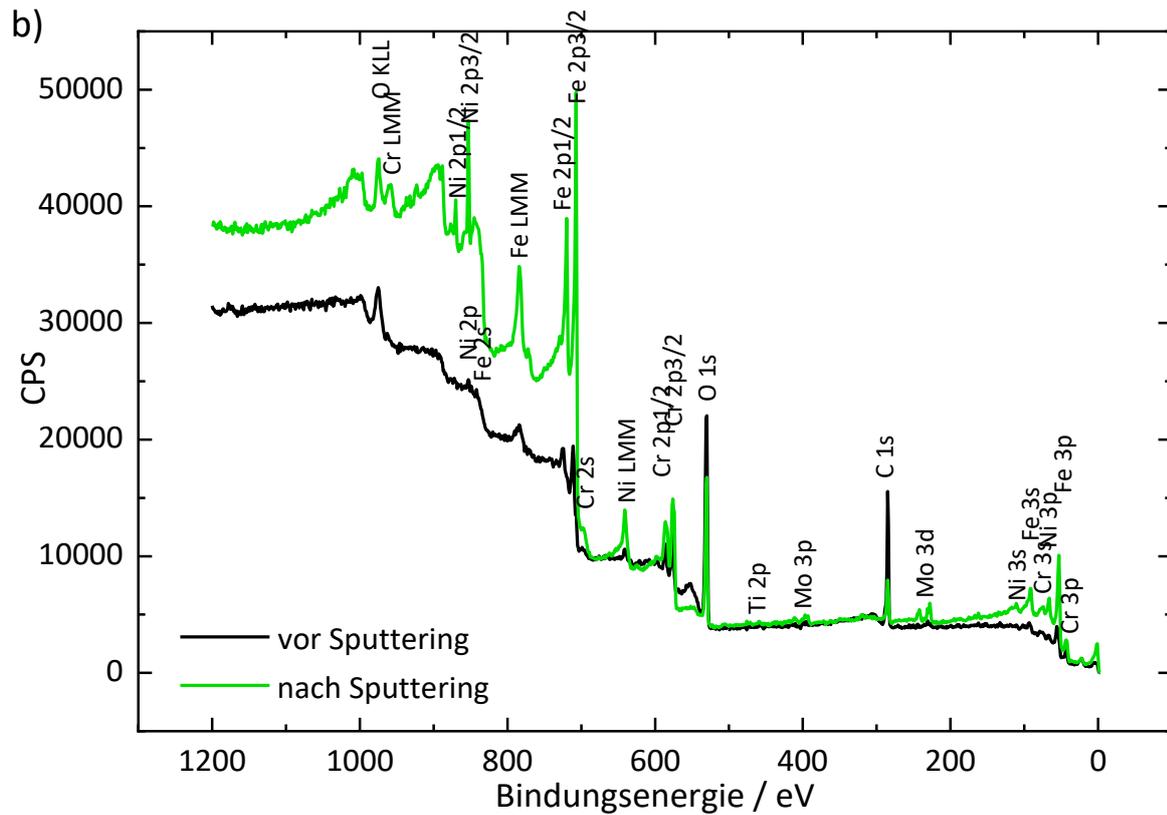
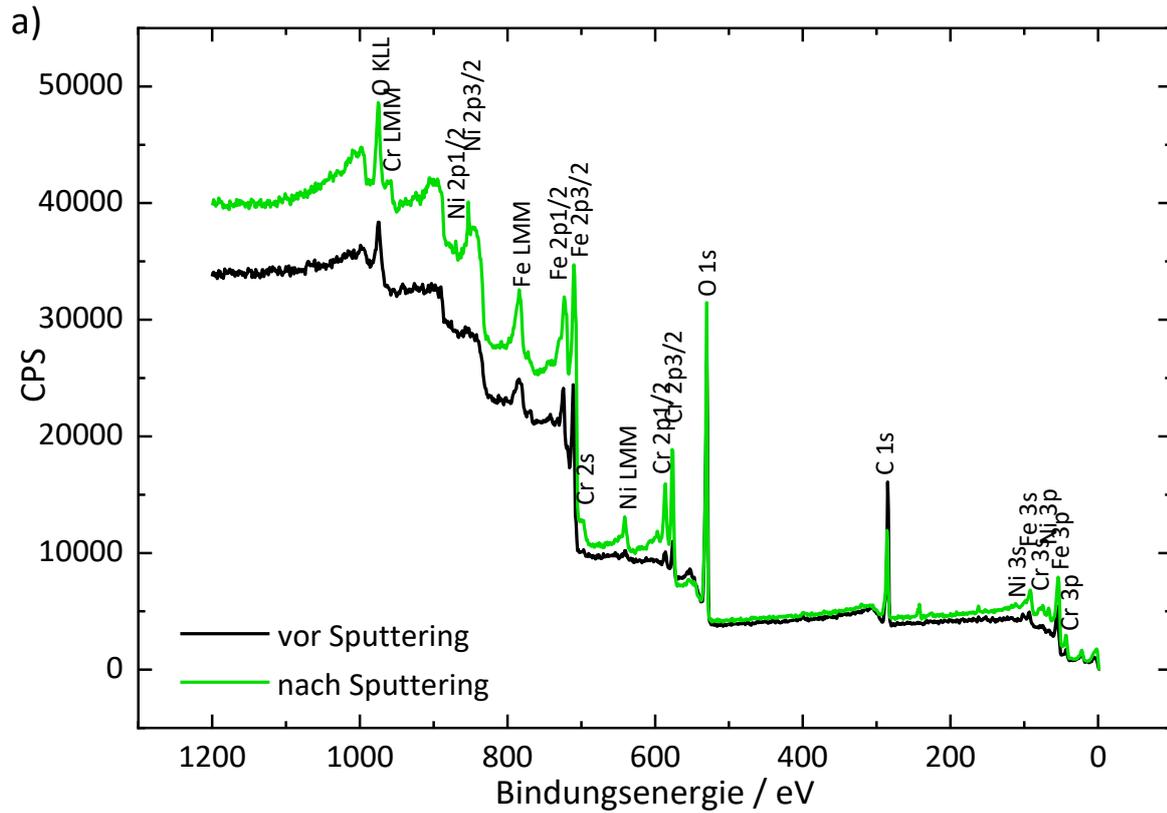


Abb. 10.13 Zwei- und Dreielektroden ZVs sowie anodische Potentialläufe von blanken Arbeitselektroden. V2A (a), 316Ti (b), 904L (c), Carpenter20 (d) und FTO (e) mit Pt-Quasireferenz.

10.4 XPS-Resultate



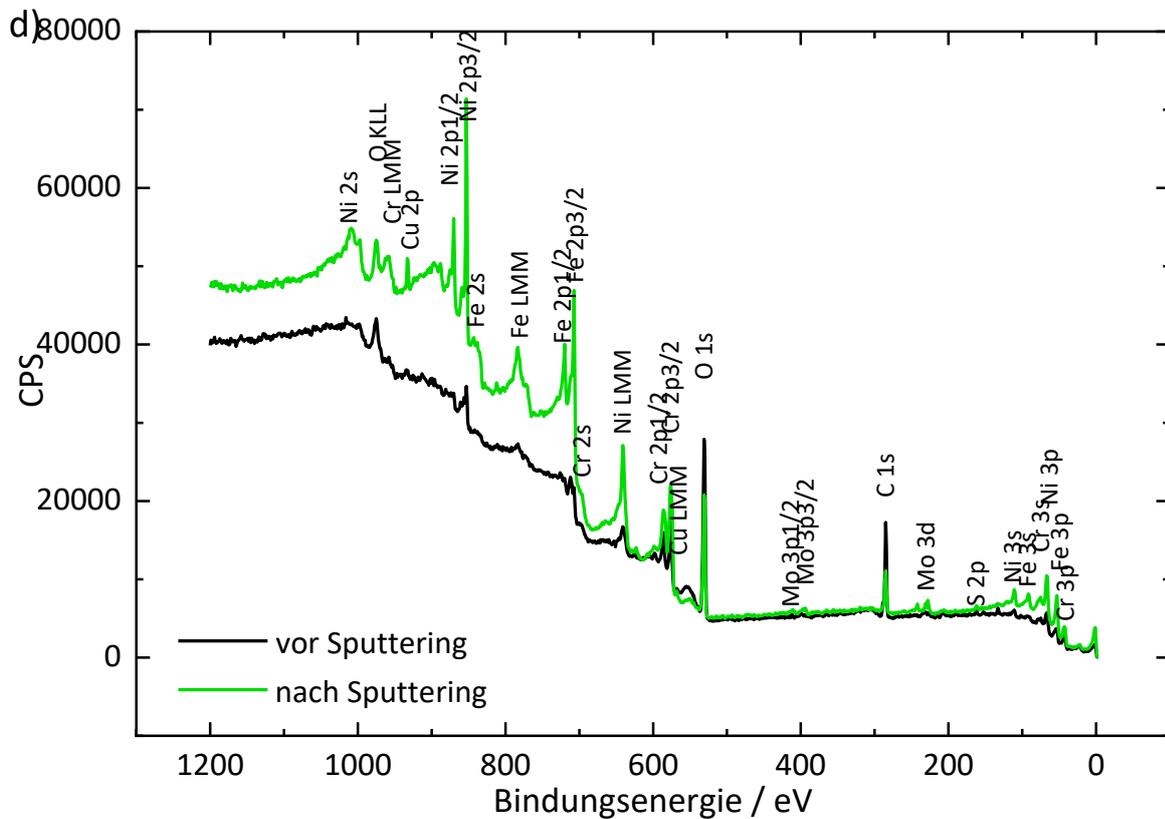
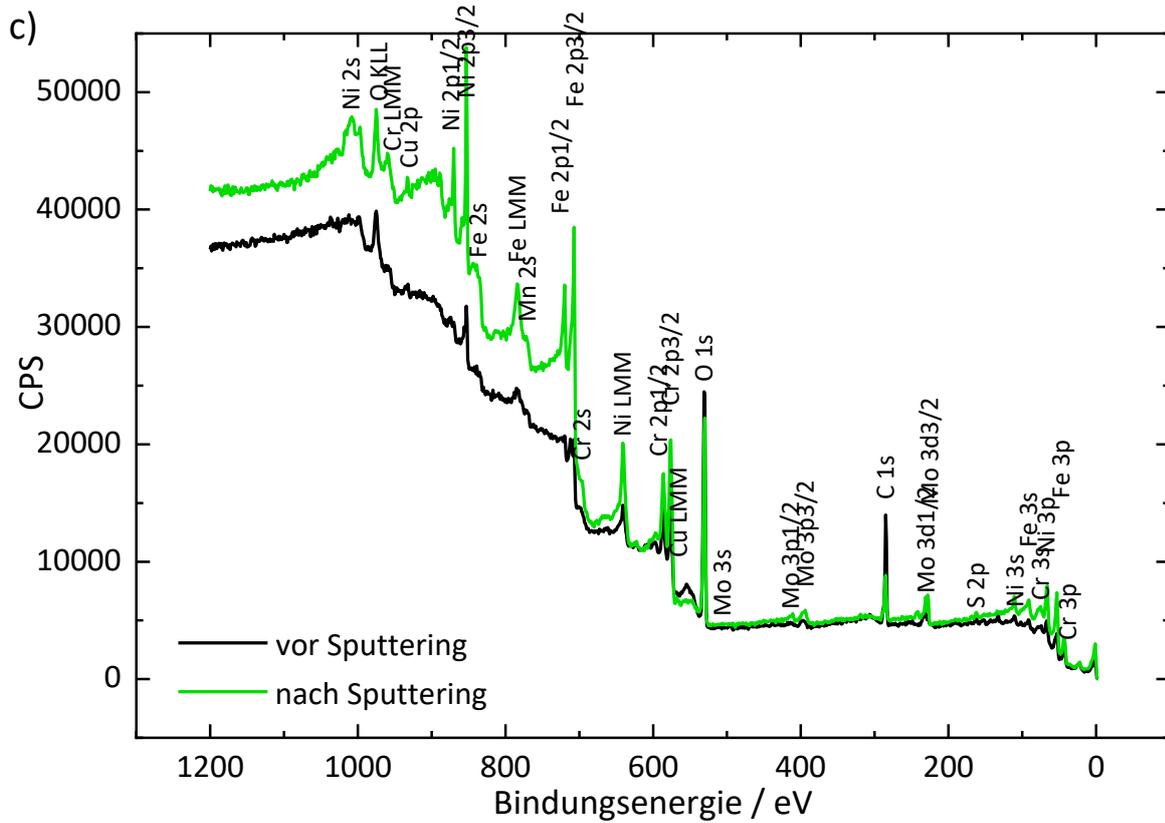


Abb. 10.14 XPS-Spektren von V2A- (a), 316Ti- (b), 904L- (c) und Carpenter20-Stahlnetzen (d). Mn 2p ist in b-d aufgrund der Überlagerung mit Ni LMM nicht markiert.

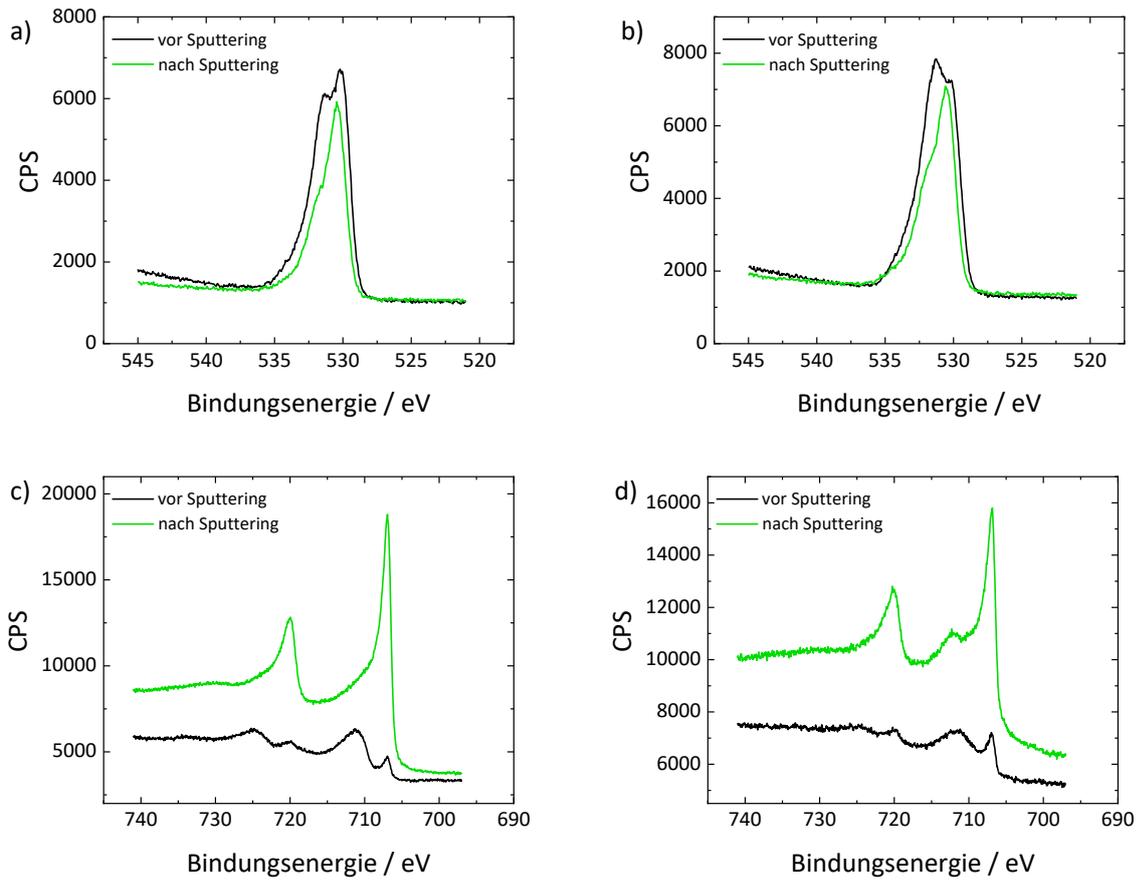


Abb. 10.15 XPS-Spektren von 316Ti- und Carpenter20-Edelstahlnetzen. O1s von 316Ti- (a), Carpenter20- (b) und Fe2p von 316Ti- (c) und Carpenter20-Stahl (d).

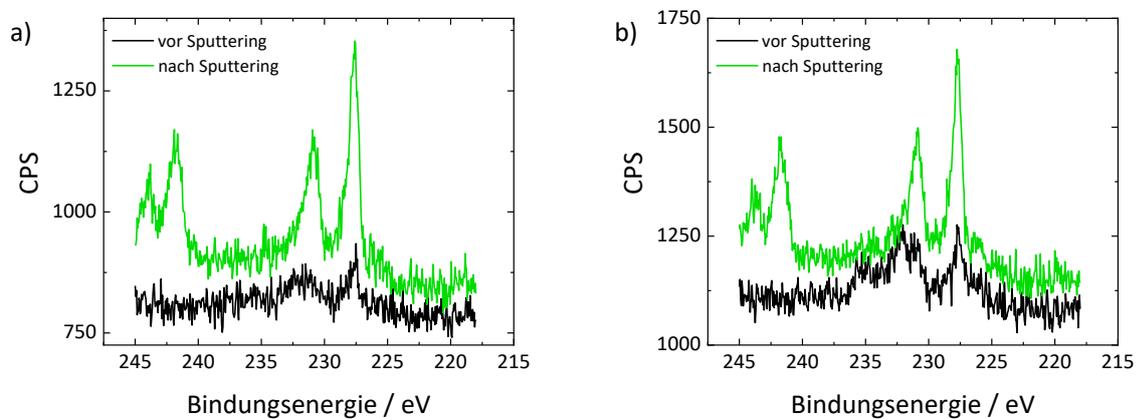


Abb. 10.16 Mo3d-XPS-Spektrum von 316Ti- (a) und Carpenter20-Stahl (b).

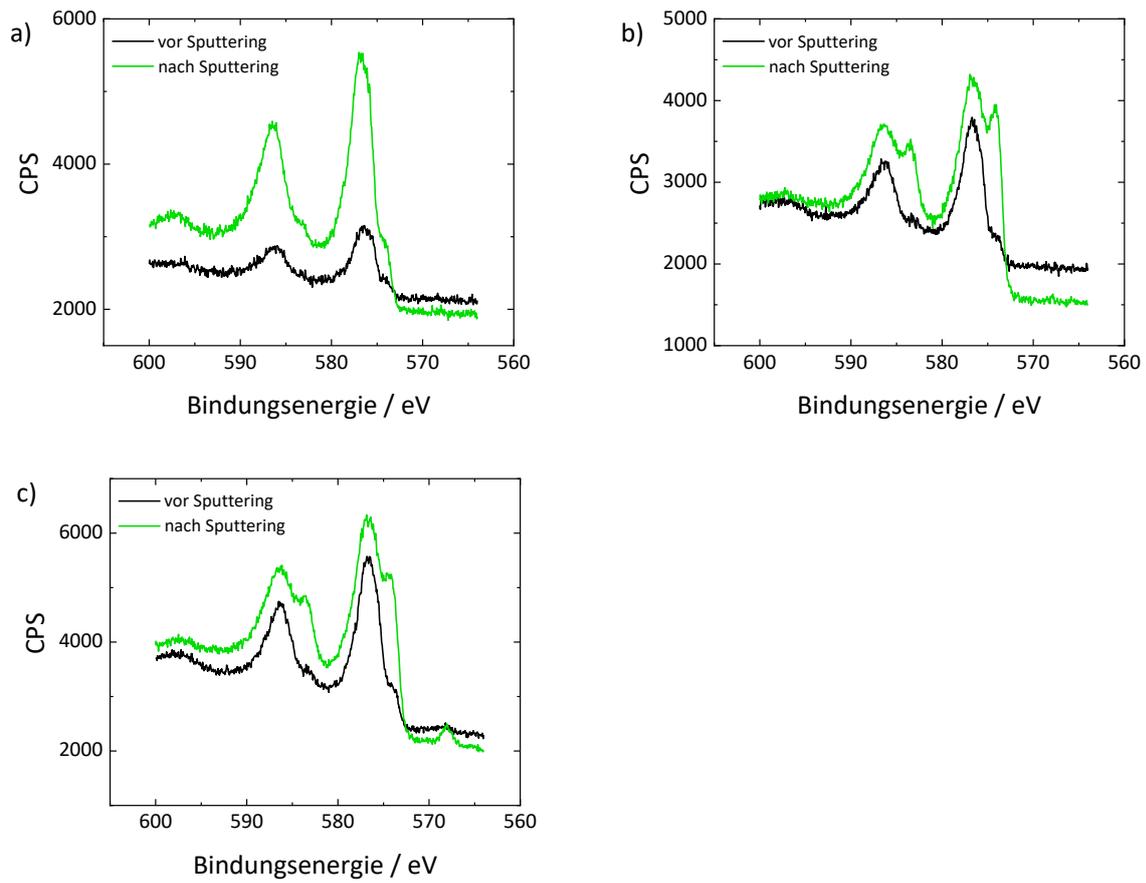


Abb. 10.17 Cr_{2p}-XPS-Spektren von V2A- (a), 316Ti- (b) und Carpenter20-Stahl (c).

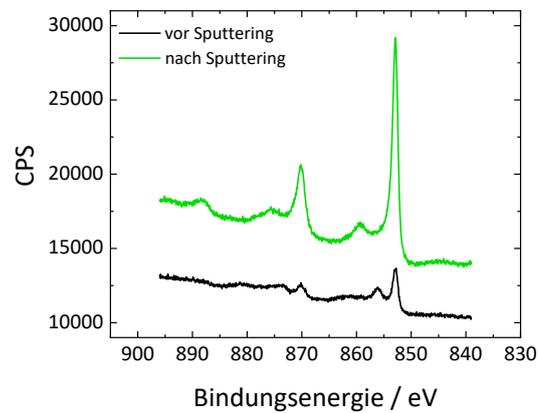


Abb. 10.18 Ni_{2p}-XPS-Spektrum von Carpenter20-Stahl.

10.5 SEM-, EDX- und lichtmikroskopische Untersuchungen

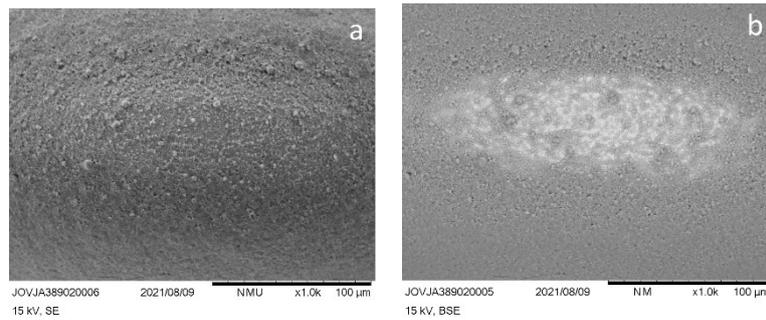


Abb. 10.19 SEM-Aufnahmen einer mpTiO_2 -Verarmung an einer konvexen Biegung des Edelstahlrahtes. Sekundärelektronenbild (a) und Elektronenbild rückgestreuter Elektronen (b).

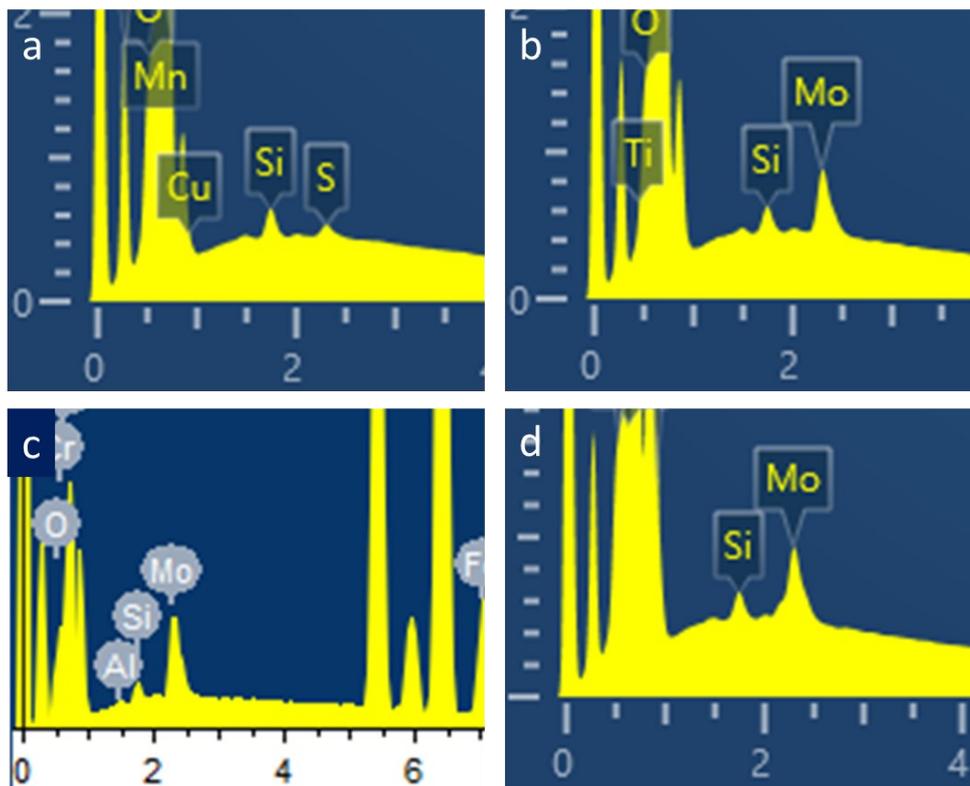


Abb. 10.20 Ausschnitte aus EDX-Summenspektren von V2A- (a), 316Ti- (b), 904L- (c) und Carpenter20-Stahl (d). Bei 316Ti-, 904L- und Carpenter20-Stahl erscheint der S/Mo-Peak asymmetrisch, bei V2A-Stahl symmetrisch.

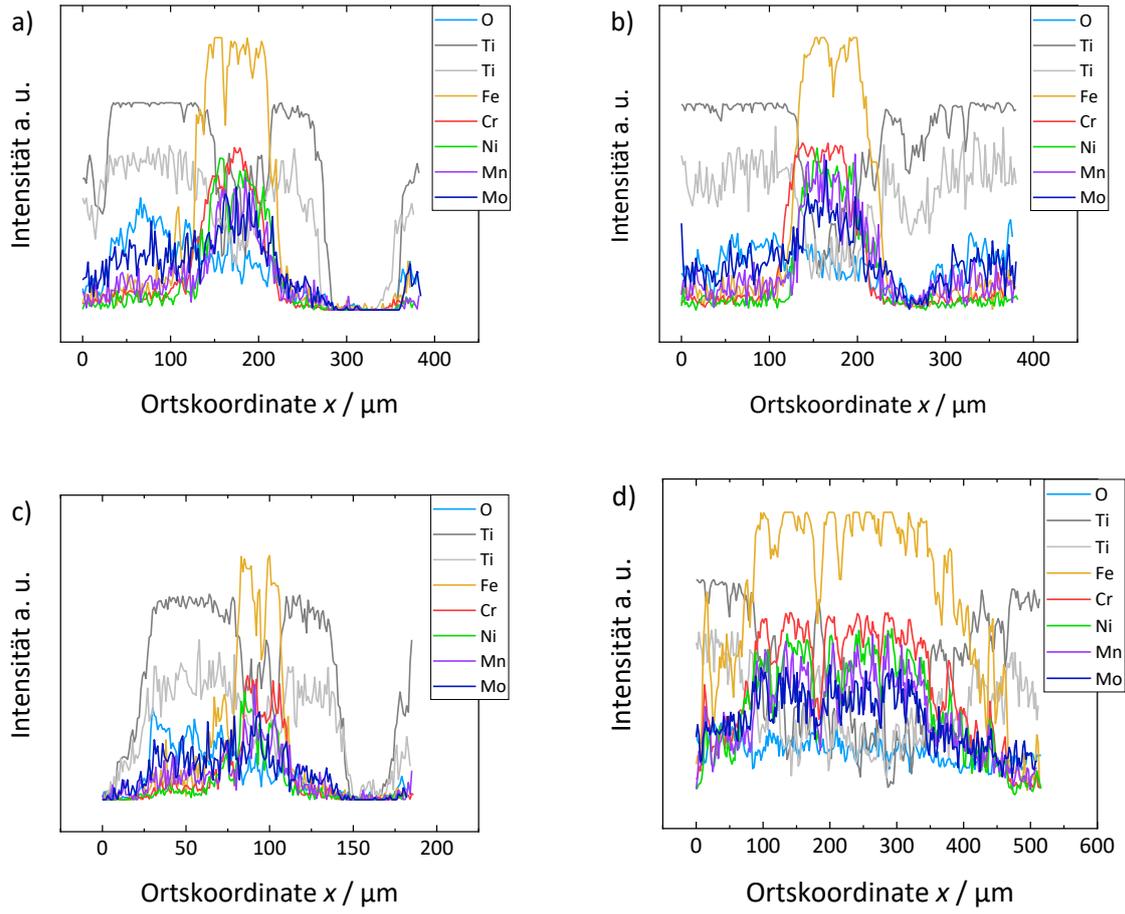


Abb. 10.21 Farbintensitätsprofile vom EDX-Mapping eines TiO_2 -beschichteten 904L-Edelstahlnetzes (Abb. 4.30). Vertikale1 **(a)**, Vertikale2 **(b)**, Vertikale3 **(c)** und Horizontale **(d)**. Methodik vgl. Kapitel 3.3.

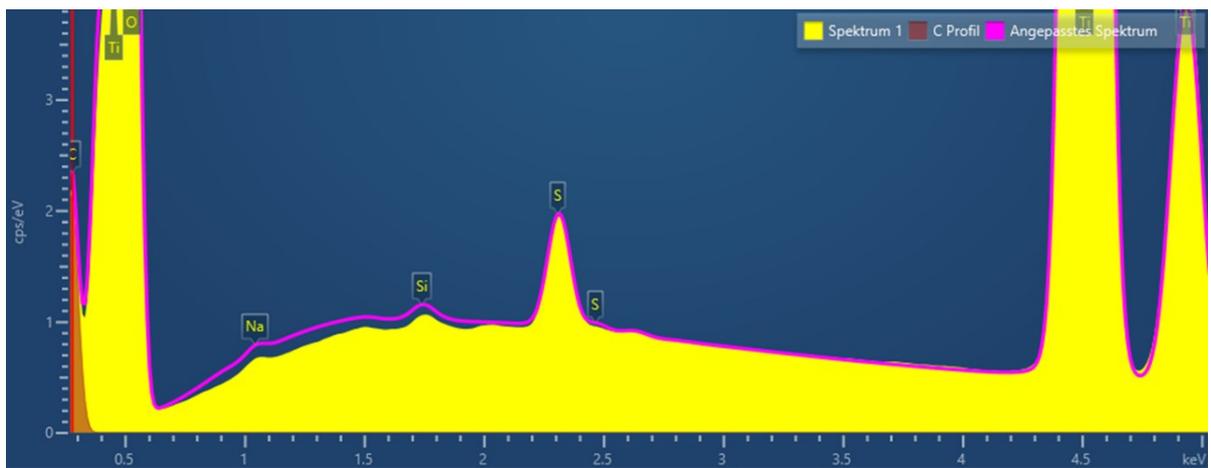
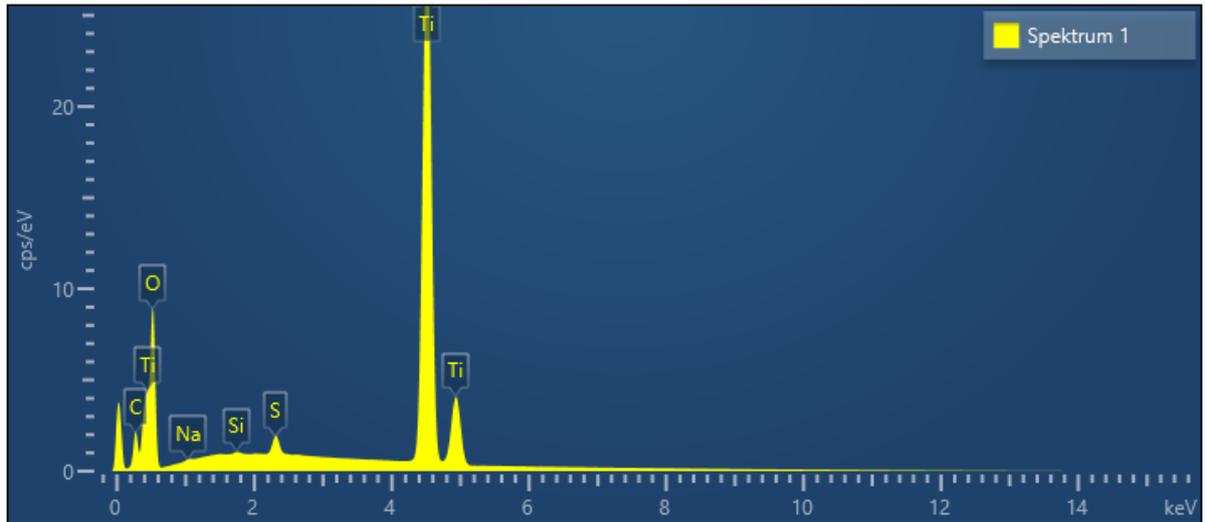


Abb. 10.22 EDX-Spektrum vom abgelösten TiO_2 -Pulver eines TiO_2 -beschichteten 904L-Stahlbleches (**oben**) und in Vergrößerung (**unten**).

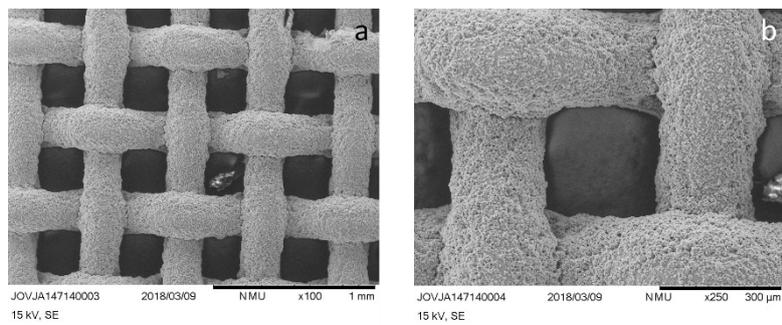


Abb. 10.23 316Ti-Netze mit mpTiO_2 ohne verschlossene Maschen.

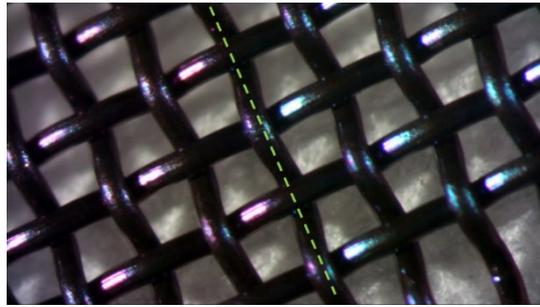


Abb. 10.24 Rötliche und bläuliche Verfärbung eines teilweise mit 4 nm Titan beschichteten und bei 500 °C (30 min) angelassenen 316Ti-Edelstahlnetzes. Links ohne Beschichtung, rechts mit 4 nm Ti.

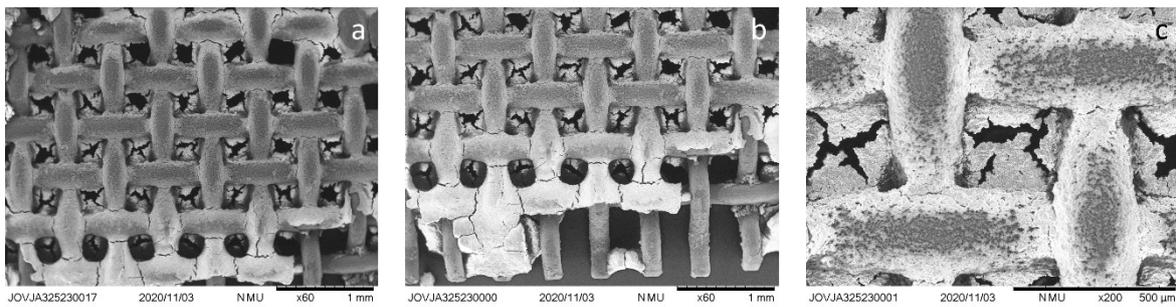


Abb. 10.25 SEM-Aufnahmen (15 kV, SE) einer gebrauchten 316Ti-Arbeits Elektrode mit herstellungsbedingter mpTiO_2 - und Farbstoffbeschichtung.

10.6 Stickstoffsorption

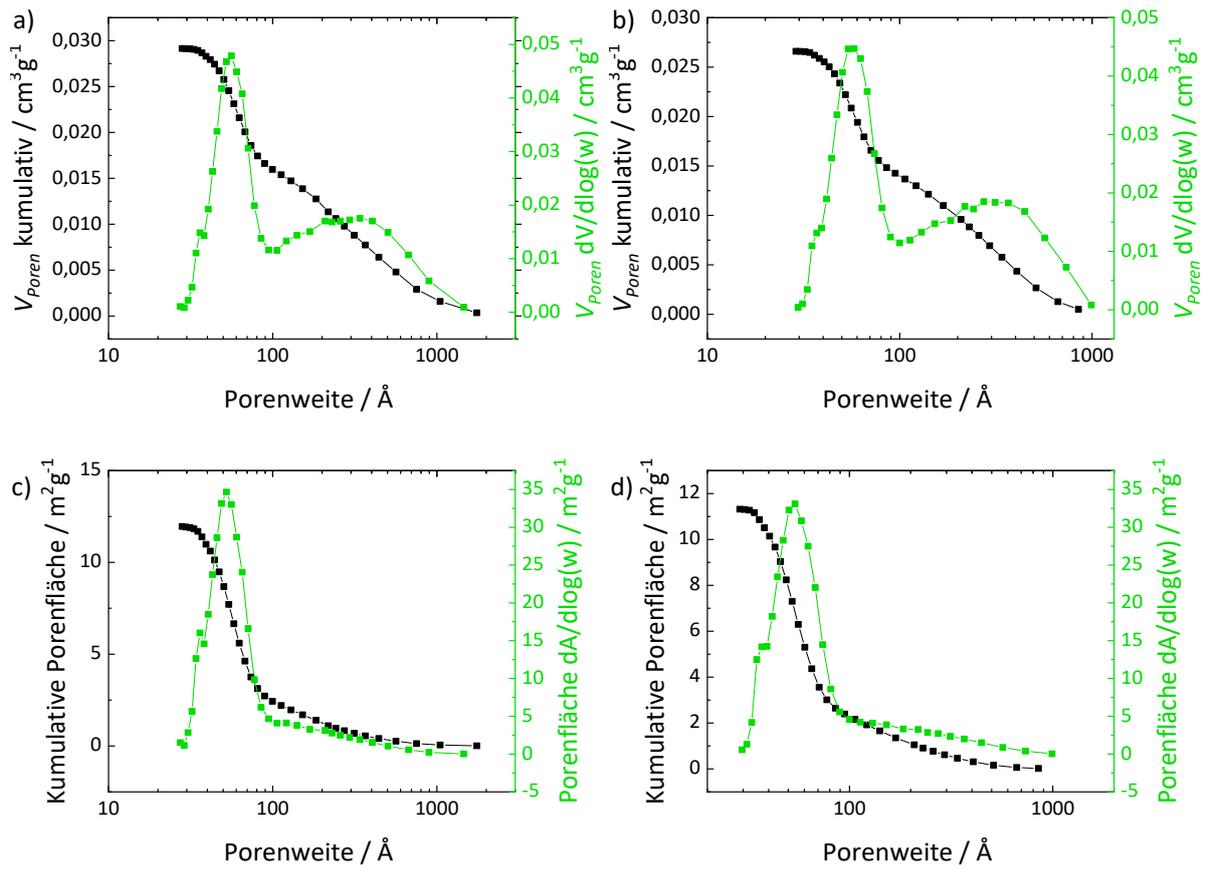


Abb. 10.26 Porengrößenverteilung gegenüber Porenvolumen (a, b) und -fläche (c, d) aus N_2 -Sorptions.

10.7 Zuordnung von Proben und Experimenten zu Abbildungen und Tabellen

Abb. 2.10	MLW-AC-210-05-(03, 06, 09, 12) (a), MLW-AA-059-03-(03, 06, 09, 12) (b)
Abb. 2.13	JOV-JA-299-01-(03, 06)
Abb. 3.10	MLW-AC-117-01
Abb. 3.11	JOV-JA-(328-03, 328-11)
Abb. 3.12	JOV-JA-322-01 (250x)
Abb. 4.1	MLW-AC-((160, 210)-06), MLW-PC-032-03
Abb. 4.2	MLW-AC-(160-162, 210, 213, 216)
Abb. 4.3	MLW-AC-162-(05, 06)-(03, 06, 09, 12)
Abb. 4.4	MLW-AC-(191, 193, 198)-03 (a), JOV-JA-((396-401)-03, 402-04, (403-410)-03), MLW-AC-((160-162)-(05, 06), (163-168, 190-198)-03, 210-05, 211-03, 213-05, 214-03, 216-05, 217-03), (224, 225, 227-235)-03), MLW-AD-(044, 046, 048, 050, 052, 054, 059-067, 071-079)-03 (b).
Abb. 4.5	JOV-JA-151-02, MLW-AC-((032, 036)-02, 072-01) (a), MLW-PC-062-02 (b)
Abb. 4.6	JOV-JA-323-01 (a), JOV-JA-217-02 (b), JOV-JA-217-06 (c), UNU-UA-520 (d), UNU-UA-482-02 (e)
Abb. 4.7	JOV-JA-321-02
Abb. 4.8	UNU-UA-482-05
Abb. 4.9	JOV-JA-389-01
Abb. 4.10	JOV-JA-333-04
Abb. 4.11	JOV-JA-((299, 300)-04, (302, 303, 305, 306)-03, (375-379)-05, (396-401)-03, 402-04, (403-410)-03), MLW-AC-((169-180, 209, 212, 215, 224, 225, 228, 229, 232, 233)-03)
Abb. 4.12	JOV-JA-((299, 300)-04, (302, 303, 305, 306)-03, (396-401)-03, 402-04, (403-410)-03), MLW-AC-((169-180, 209, 212, 215, 224, 225, 228, 229, 232, 233)-03)
Abb. 4.13	JOV-JA-((299, 300)-04, (302, 303, 305, 306)-03, (396-401)-03, 402-04, (403-410)-03), MLW-AC-((169-180, 209, 212, 215, 224, 225, 228, 229, 232, 233)-03)
Abb. 4.14	JOV-JA-389-01 (d), UNU-UA-482-05 (e)
Abb. 4.15	MLW-AC-(225, 227, 229, 231, 233-235)-03
Abb. 4.16	JOV-JA-410-01, MLW-PC-(075, 082)-02 (a), JOV-JA-(400, 405, 410)-02, MLW-PC-(074-02, (075, 076, 081)-03, 082-02) (b)
Abb. 4.17	JOV-JA-348

Abb. 4.18	MLW-AD-037-03
Abb. 4.19	JOV-JA-(375-379)-(05), MLW-AC-(169-180, 209, 212, 215)-03
Abb. 4.20	MLW-AD-(036-06, (037, 038)-05) (a, b), MLW-AD-052-04 (c, d)
Abb. 4.21	MLW-AD-(036-06, (037, 038)-05), MLW-AD-052-04 (b)
Abb. 4.22	MLW-AC-(169-180, 209, 212, 215)-03 (a), JOV-JA-(396-401)-03, 402-04, (403-410)-03 (b)
Abb. 4.23	JOV-JA-(400, 405, 410)-03, MLW-AC-((169, 173, 177, 209)-03, 210-05, 212-03, 213-05, 215-03, 216-05), MLW-AD-(036-06, (037, 038)-05) (a), MLW-AD-(044, 046, 048, 050, 052, 054, 071-079)-03 (b)
Abb. 4.24	JOV-JA-(300-04, (301, 303, 304, 306, 307)-03), MLW-AC-(210-05, 211-03, 213-05, 214-03, 216-05, 217-03)
Abb. 4.25	JOV-JA-((396-399, 401)-03, 402-04, (403, 404, 406-409)-03), MLW-AC-(210, 213, 216)-05
Abb. 4.26	JOV-JA-(396-401)-03, 402-04, (403-410)-03), MLW-AC-(169-180)-03
Abb. 4.27	MLW-AC-192-03, JOV-JA-151-02 (a), MLW-AC-095-03, MLW-AC-096-03 (b)
Abb. 4.28	JOV-JA-405-02, MLW-PC-(076, 082)-02
Abb. 4.29	MLW-AD-052-03 (a, b), MLW-AD-054-03 (c, d)
Abb. 4.30	JOV-JA-322-01
Abb. 4.32	JOV-JA-391-(01, 03)
Abb. 4.33	JOV-JA-391-03
Abb. 4.34	MLW-AD-080
Abb. 4.35	JOV-JA-413-03 (a), JOV-JA-413-4 (b, c)
Abb. 4.36	JOV-JA-(375-379)-(03, 05)
Abb. 4.37	JOV-JA-382 (a), JOV-JA-372-(04, 05) (b)
Abb. 4.38	MLW-PC-073 (a), JOV-JA-325 (b)
Abb. 4.39	MLW-AC-(163-168)-02, MLW-PC-(031-033, 035-037, 041-043)-02
Abb. 4.40	MLW-AD-(044, 048, 050, 052, 054, 071-076, 078)-03
Abb. 5.3	MLW-AC-117-01
Abb. 10.1	MLW-AD-117
Abb. 10.2	MLW-AC-227-03-06

Abb. 10.6	JOV-JA-335-20-0006
Abb. 10.7	MLW-AC-(160-162)
Abb. 10.8	MLW-AC-(171, 173, 176, 178, 209)-(03, 06)
Abb. 10.9	JOV-JA-(300-04, (301, 303, 304, 306, 307)-03)
Abb. 10.10	MLW-AC-(210-05, 211-03, 213-05, 214-03, 216-05, 217-03)
Abb. 10.11	MLW-AC-(190-198)-03
Abb. 10.13	JOV-JA-(375-379)-(04, 05)
Abb. 10.12	JOV-JA-(371-05 (a), 373-05 (b), 375-05 (c), 376-04 (d))
Abb. 10.14	JOV-JA-391-(01-04)
Abb. 10.15	JOV-JA-391-(02, 04)
Abb. 10.17	JOV-JA-391-(01, 02, 04)
Abb. 10.16	JOV-JA-391-(02, 04)
Abb. 10.18	JOV-JA-391-04
Abb. 10.19	JOV-JA-389-02
Abb. 10.20	JOV-JA-(322-02, 370-(04, 07, 11)). -07 Neuauswertung vom 18.05.2022
Abb. 10.21	JOV-JA-322-01
Abb. 10.22	JOV-JA-351-02 (Neuauswertung vom 18.05.2022)
Abb. 10.23	JOV-JA-147-14
Abb. 10.24	MLW-AB-142-01
Abb. 10.25	JOV-JA-325-23
Abb. 10.26	JOV-JA-333-03 (a, c), JOV-JA-333-04 (b, d)
Tab. 4.1	MLW-AC-((160-162)-06, (163, 165, 167)-03)), MLW-AD-(036-04, (037, 038, 044, 048, 052)-03)
Tab. 4.2	JOV-JA-(335-20-0006, 389-01-0002), MLW-AC-(224-226, 228-230, 232-234)
Tab. 4.3	UNU-UA-338-(02, 04, 06, 08)
Tab. 4.4	JOV-JA-(335-20-0006, 389-01-0002), MLW-AC-(224-226, 228-230, 232-234)
Tab. 4.5	JOV-JA-(346-349)
Tab. 4.6	Elementverteilungssummenspektren von JOV-JA-(322-02, 370-(04, 07, 11)). -07 Neuauswertung vom 18.05.2022

Tab. 4.7	JOV-JA-351-02 (Neuauswertung vom 18.05.2022)
Tab. 4.8	JOV-JA-391-(01-04)
Tab. 4.9	MLW-AC-218
Tab. 4.10	JOV-JA-386
Tab. 4.11	JOV-JA-((375-379)-05, 382)
Tab. 4.12	JOV-JA-((375-379)-05, 382)
Tab. 10.1	JOV-JA-216-(05, 10, 19, 27, 31)
Tab. 10.3	MLW-AC-(224-226, 228-230, 232-234)
Tab. 10.4	Parallelfächen nach JOV-JA-(335-20-0006, 389-01-0002)
Tab. 10.2	JOV-JA-(282-284, 299), MLW-AC-(242, 232)-06

10.8 Tabellarische Übersicht über die Konfiguration von ECCs und DSSCs

Tab. 10.5 Konfiguration von DSSCs, gemessen mit dem zeitlich asymmetrischen LabVIEW-Programm Version 25.01.2014-9.0.vi, $V_{max} = 1,5$ V und ohne Reflektor. MLW-PC-Proben wurden vor der Farbstoffadsorption mit 120 °C (anstelle 90 °C) ausgeheizt.

ELNA	Zell- Nummer	Substrat			Typ		EL B13-1_	Besonderheit
		CE	WE	kpTiO ₂	mpTiO ₂			
MLW-AB-(049, 050)	14, 15	V2A	V2A	FTO	MM	MM	100MPI	
JOV-JA-151	152	316Ti MM	316Ti MM	MM	MM	MM	100MPI	
MLW-AC-032	145	316Ti MM	316Ti MM	MM	-	-	100MPI	
MLW-AC-036	148	316Ti MM	316Ti MM	MM	MM	MM	100MPI	Kein Farbstoff
MLW-PC-(031-033)	236-238	316Ti MM	316Ti MM	MM	MM	MM	20Li	
MLW-PC-(035-037)	239-241	316Ti MM	316Ti MM	MM	MM	MM	20Li	5x kpTiO ₂
MLW-PC-(041-043)	242-244	316Ti MM	316Ti MM	MM	MM	MM	20Li	10x kpTiO ₂
MLW-PC-062	256	316Ti MM	316Ti MM	MM	MM	MM	20Li	WE: 10 nm Pt
MLW-PC-(074-076)	266-268	FTO	FTO	FTO	MM	MM	20Li	
MLW-PC-077	269	FTO	316Ti MM	MM	MM	MM	20Li	
MLW-PC-(081, 082)	273, 274	316Ti MM	FTO	MM	MM	MM	20Li	

Tab. 10.6 Konfiguration von ECCs und DSSCs gemessen mit dem neuen LabVIEW-Programm Version 20180716 V2.07 beta 3 extended.vi.

ELNA	Zell-Nummer	Substrat			Typ		EL B13-1_	Reflektor	Besonderheit
		CE	WE	kpTiO ₂	mpTiO ₂				
JOV-JA-(282-284)	331-333	FTO	FTO	FTO	FTO	FTO	20Li	-	$V_{max} = 1,5 V$
JOV-JA-(299, 302, 305)	343, 346, 349	FTO	FTO	FTO	FTO	FTO	20Li	-	$V_{max} = 1,5 V$
JOV-JA-(300, 303, 306)	344, 347, 350	FTO	316Ti MS	FTO	FTO	FTO	20Li	-	$V_{max} = 1,5 V$, 3x Surllyn
JOV-JA-(301, 304, 307)	345, 348, 351	FTO	316Ti MS	FTO	FTO	FTO	20Li	-	$V_{max} = 1,5 V$, 3x Surllyn, Variante „fit“
JOV-JA-348	501	316Ti Draht	316Ti MM	MM	MM	MM	100Li	X	
JOV-JA-349	502	316Ti MM	316Ti MM	MM	MM	MM	100Li	X	
JOV-JA-(396, 401, 406)	512, 517, 522	904L	V2A	MM	MM	MM	20Li	X	
JOV-JA-(397, 402, 407)	513, 518, 523	904L	316Ti MM	MM	MM	MM	20Li	X	
JOV-JA-(398, 403, 408)	514, 519, 524	904L	904L	MM	MM	MM	20Li	X	
JOV-JA-(399, 404, 409)	515, 520, 525	904L	Carp20	MM	MM	MM	20Li	X	
JOV-JA-(400, 405, 410)	516, 521, 526	904L	FTO	FTO	MM	MM	20Li	X	
MLW-AC-095	317	904L	904L	MM	MM	MM	100MPL_L	X	$V_{max} = 1,5 V$
MLW-AC-096	318	904L	904L	MM	MM	MM	20Li_L	X	$V_{max} = 1,5 V$
MLW-AC-(117-119)	352-354	904L	904L	MM	MM	MM	20Li	-	$V_{max} = 1,5 V$
MLW-AC-(160-162)	374-376	904L	904L	MM	MM	MM	20Li	X, -	

ELNA	Zell-Nummer	Substrat			Typ		EL B13-1_	Reflektor	Besonderheit
		CE	WE	kpTiO ₂	mpTiO ₂				
MLW-AC-(163, 165, 167)	380, 382, 384	904L	904L	MM	MM	MM	20Li	X	
MLW-AC-(164, 166, 168)	381, 383, 385	904L	904L	-	-	MM	20Li	X	
MLW-AC-(169, 173, 177)	386, 390, 394	904L	904L	-	-	-	20Li	X	Kein Farbstoff
MLW-AC-(170, 174, 178)	387, 391, 395	904L	316Ti MM	-	-	-	20Li	X	Kein Farbstoff
MLW-AC-(171, 175, 179)	388, 392, 396	904L	V2A	-	-	-	20Li	X	Kein Farbstoff
MLW-AC-(172, 176, 180)	389, 393, 397	904L	Carp20	-	-	-	20Li	X	Kein Farbstoff
MLW-AC-(190, 193, 196)	398, 401, 404	904L	904L	MM	MM	MM	100Li	X	
MLW-AC-(191, 194, 197)	399, 402, 405	904L	904L	MM	MM	MM	100Na	X	
MLW-AC-(192, 195, 198)	400, 403, 406	904L	904L	MM	MM	MM	100MPI	X	
MLW-AC-(209, 212, 215)	407, 410, 413	FTO	FTO	-	-	-	20Li	X	Kein Farbstoff
MLW-AC-(210, 213, 216)	408, 411, 414	FTO	FTO	FTO	FTO	FTO	20Li	X	
MLW-AC-(211, 214, 217)	409, 412, 415	FTO	FTO	FTO	FTO	FTO	20Li	X	Variante „fit“
MLW-AC-(224, 228, 232)	416, 420, 424	FTO	FTO	MM	MM	MM	20Li	X	3x Surllyn
MLW-AC-(225, 229, 233)	417, 421, 425	FTO	316Ti MS	MM	MM	MM	20Li	X	3x Surllyn
MLW-AC-(226, 230, 234)	418, 422, 426	FTO	316Ti MS	MM	MM	MM	20Li	X	3x Surllyn, Variante „fit“
MLW-AC-(227, 231, 235)	419, 423, 427	FTO	316Ti MM	MM	MM	MM	20Li	X	

ELNA	Zell-Nummer	Substrat			Typ		EL B13-1_	Reflektor	Besonderheit
		CE	WE	kpTiO ₂	mpTiO ₂				
MLW-AD-(036-038)	428-430	904L	904L	MM	MM	MM	20Li	X	
MLW-AD-(044, 048, 052)	432, 436, 440	904L	904L	MM	MM	MM	20Li	X	
MLW-AD-(046, 050, 054)	434, 438, 442	904L	904L	MM	MM	MM	20Li	X	WE 15 Min. 450 °C
MLW-AD-(059, 062, 065)	445, 448, 451	904L	904L	MM	MM	MM	100Li	X	
MLW-AD-(060, 063, 066)	446, 449, 452	904L	904L	MM	MM	MM	100Na	X	
MLW-AD-(061, 064, 067)	447, 450, 453	904L	904L	MM	MM	MM	100MPI	X	
MLW-AD-(071, 074, 077)	454, 457, 460	904L	904L	MM	MM	MM	20Li	X	WE 15 Min. 450 °C
MLW-AD-(072, 075, 078)	455, 458, 461	904L	904L	MM	MM	MM	20Li	X	WE 1 h 450 °C
MLW-AD-(073, 076, 079)	456, 459, 462	904L	904L	MM	MM	MM	20Li	X	WE 2 h 450 °C

10.9 Liste der Publikationen

- (1) Abdellatif, Sameh; Josten, Sabine; Sharifi, Parvin; Kirah, Khaled; Ghannam, Rami; Khalil, Ahmed S. G.; Erni, Daniel; Marlow, Frank, Optical investigation of porous TiO₂ in mesostructured solar cells. In *Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XXVI*, Proc. SPIE: 2018; Vol. 10526, pp. 105260A(1-9).
- (2) Abdellatif, Sameh O.; Josten, Sabine; Khalil, Ahmed S. G.; Erni, Daniel; Marlow, Frank, Transparency and Diffused Light Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells: Tuning and a New Figure of Merit. *IEEE J. Photovolt.* **2020**, *10* (2), 522-530.
- (3) Mohamed, E.; Josten, S.; Marlow, F., A purely ionic voltage effect soft triode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24* (14), 8311-8320.
- (4) Marlow, F.; Mohamed, E.; Josten, S., Ionic Voltage Effect Triode Cell, Studiengesellschaft Kohle mbH, EP22155655.8 (08.02.2022).
- (5) Josten, S.; Koehler, T.; Marlow, F., Dye-sensitized solar cells on stainless steel. *Sol. Energy*, **2022**, *247*, 346-354.
- (6) Marlow, F.; Josten, S.; Leiting, S., Electronics with stainless steel: The work functions. *J. Appl. Phys.* **2023**, *133*, 085104(1-6)

10.10 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Farbstoffsensibilisierte Solarzellen auf Edelstahlsubstraten“

selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt wurde. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen, der angegebenen Quellen und Hilfsmittel, sind als solche gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde an keiner anderen Stelle in dieser oder ähnlicher Form vorgelegt und es gab keine vorausgehenden Promotionsverfahren.

Essen, Januar 2024



Sabine Josten