



PROJEKTTITEL

Photoelektrochemische und Photovoltaische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie

Jahresbericht 2006

Autor und Koautoren	Gion Calzaferri, Dr. Prof.
beauftragte Institution	Departement für Chemie und Biochemie, Universität Bern
Adresse	Freiestrasse 3
Telefon, E-mail, Internetadresse	031-631 42 36, gion.calzaferri@iac.unibe.ch www.dcb.unibe.ch/groups/calzaferri/
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	76645 / 36846
Dauer des Projekts	Januar 2003 – Dezember 2006
Datum	24. Januar 2007

Es ist uns gelungen, drei wichtige Probleme zu lösen:

Wir konnten als erste Antennensysteme aufbauen, die auf makroskopischer Ebene unidirektionale Transport von elektronischer Anregungsenergie bewerkstelligen (via Nahfeldwechselwirkung, nicht optisch); Ref (6) Organizing supramolecular functional dye-zeolite crystals A. Zabala Ruiz, H. Li, G. Calzaferri, Angew. Chem. Int Ed. 2006, 45, 5282-5287.

Es ist uns auch gelungen, die farbstoffbeladenen Zeolith L nano-Kristalle so in eine Polymermatrix einzubringen, dass deren sonst sehr starke Lichtstreuung im sichtbaren Bereich vernachlässigbar wird. Wir konnten zudem zeigen, dass mit unseren Materialien Fluoreszenz-Konzentratoren so gebaut werden können, dass die bisherigen grossen Probleme solcher Materialien, Eigenabsorption und Stabilität, weitgehend eliminiert sind; Ref (17) Transparent Zeolite-Polymer Hybrid Materials with Tunable Properties, S. Suárez, A. Devaux, J. Bañuelos, O. Bossart, A. Kunzmann, G. Calzaferri, Adv. Func. Mater, 2007, in press.

Organische Solarzellen auf Zn-Phthalocyanin Basis sind sehr attraktiv, haben jedoch das Problem, dass sie im Bereich 400 nm - 500 nm kaum Licht absorbieren, was Ihren Wirkungsgrad wesentlich beeinträchtigt. Wir konnten nachweisen, dass dieses Problem mit Hilfe unserer Antennen-Materialien gelöst werden kann; Ref. (20) Advanced photon harvesting concepts for low energy gap organic solar R. Köppe, O. Bossart, G. Calzaferri, N.S. Sariciftci, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007, in press.

Ich möchte speziell auf die beiden PCT Patentanmeldungen hinweisen, die in diesem Jahr realisiert werden konnten:

P_2: Oriented zeolite material and method for producing the same

G. Calzaferri, A. Zabala Ruiz, H. Li, S. Huber

PCT/CH2006/000394; priority US 60/698,480 and CH 1266/05, Priority date: , July 29, 2005.

P_3: Transparent zeolite-polymer hybrid material with tunable properties

G. Calzaferri, S. Suárez, A. Devaux, A. Kunzmann, H.J. Metz

PCT European Patent Application EP 06013435

Projektziele

Entwicklung einer Dünnschicht-Antennen-Solarzelle basierend auf Farbstoff-Zeolith L Antennen

Es wird angestrebt, brauchbare Vorrichtungen für die Speicherung von Sonnenenergie in Form von Wasserstoff, bzw. für den Einsatz als neue Generation von photovoltaischen (Festkörper-)Solarzellen zu entwickeln.

Farbstoffgefüllte Zeolith-Minikristalle zum Abfangen und Einspeisen von Lichtenergie werden für die Entwicklung einer neuen, leistungsfähigeren Generation von farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt. Dabei verfolgen wir drei Strategien: (i) Plastik Solarzellen mit Hilfe von bipolaren Antennen, (ii) Dünnschicht-Solarzelle auf Basis einer sehr dünnen Silizium Schicht als Substrat, (iii) langfristig die Entwicklung einer Dünnschicht Tandemsolarzelle und (iv) Lumineszenz Solarkonzentratoren.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Dünnschicht-Antennen-Solarzelle

Unsere Antennenmaterialien zum Einfangen und strahlungslosen (via Nahfeldwechselwirkung, nicht optisch) Weiterleiten von Sonnenlicht können zum Aufbau von Dünnschicht-Antennen-Solarzellen verschiedener Art dienen, die wir wie folgt einteilen: sensibilisierte Festkörper-Solarzellen, sensibilisierte Plastik-Solarzellen und sensibilisierte Farbstoff-TiO₂-Solarzellen. Der Grund für die breite Einsetzbarkeit unseres Materials hängt damit zusammen, dass in jeder Solarzelle zunächst möglichst viel Licht absorbiert werden muss, das in einem zweiten Schritt in stabile Elektron-Lochpaare umgewandelt wird. Bei den heute im Einsatz stehenden Solarzellen liegen diese beiden Schritte sowohl zeitlich als auch räumlich sehr nahe beisammen. Das ist bei den grünen Pflanzen anders. Diese sammeln im Antennensystem die Energie der absorbierten Photonen und transportieren sie strahlungslos als quantisierte Energiepakete zum Reaktionszentrum. Pro Reaktionszentrum stehen dabei wenige hundert bis einige tausend Chromophore (vorwiegend Chlorophyllmoleküle) für das Einsammeln der Photonenergie zur Verfügung. Unsere Antennenmaterialien tun dasselbe.

Im Blauen, Grünen und Roten absorbierende Farbstoffmoleküle transportieren die elektronische Anregungsenergie strahlungslos auf ein sogenanntes Stopfenmolekül. Dieses bildet die Nahtstelle zur Isolatorphasengrenze und erlaubt es u.a. einen genau kontrollierbaren Abstand einzuhalten. Vom Stopfenmolekül wird die elektronische Anregungsenergie strahlungslos durch eine dünne (ca. 3 nm) elektrisch isolierende Phasengrenze (z.B. SiO₂) auf den Halbleiter übertragen wo die Elektron-Lochpaare gebildet werden. Von diesem Moment an funktioniert alles wie in den konventionellen Solarzellen.

Für Details zum Aufbau des Materials und zum Mechanismus der strahlungslosen Energieübertragung verweisen wir auf unseren BFE Bericht 2005 und auf die in den Publikation 1-20 beschriebenen Ergebnisse. Eine Übersicht ist in Refs. 1 und 2 zu finden.

Es ist uns im vergangenen Jahr gelungen, drei wichtige Probleme zu lösen:

- (1) Wir konnten erstmals Antennensysteme aufbauen, die auf makroskopischer Ebene unidirektionalen Transport von elektronischer Anregungsenergie bewerkstelligen; Ref (6) Organizing supramolecular functional dye-zeolite crystals.
- (2) Es ist uns gelungen, die farbstoffbeladenen Zeolith L nano-Kristalle so in eine Polymermatrix einzubringen, dass deren sonst sehr starke Lichtstreuung im sichtbaren Bereich vernachlässigbar wird. Wir konnten auch zeigen, dass Fluoreszenz-Konzentratoren mit Hilfe unserer Materialien so gebaut werden können, dass die bisherigen grossen Probleme solcher Anordnungen, Eigenabsorption und Stabilität, weitgehend eliminiert sind; Ref (17) Transparent Zeolite-Polymer Hybrid Materials with Tunable Properties.
- (3) Organische Solarzellen auf Zn-Phthalocyanin basis sind sehr attraktiv, haben jedoch das Problem, dass sie im Bereich 400 nm-500 nm kaum Licht absorbieren, was Ihren Wirkungsgrad wesentlich beeinträchtigt. Wir konnten nachweisen, dass dieses Problem mit Hilfe unserer Antennensystem-Materialien gelöst werden kann; Ref. (20) Advanced photon harvesting concepts for low energy gap organic solar cells.

Ich möchte auch speziell auf die beiden PCT Patentanmeldungen, die in diesem Jahr realisiert werden konnten, hinweisen:

P_2: Oriented zeolite material and method for producing the same

und P_3: Transparent zeolite-polymer hybrid material with tunable properties

Nationale Zusammenarbeit

Prof. Andreas Luzzi : Institut für Solartechnik SPF, Hochschule für Technik Rapperswil HSR
Dr. Andreas Kunzmann: Optical Aditives, Staufen, Schweiz: KTI Projekt
Firma Clariant: Dr. H. Metz, Clariant Produkte AG, Muttenz, Schweiz
Dr. Dominik Brühwiler, Inst. für Anorg. Chemie, Universität Zürich

Internationale Zusammenarbeit

Wir pflegen regen Austausch mit verschiedenen Forschungsgruppen in der Schweiz und im Ausland. Siehe EU Projekt "Nanochannel" (barolo.ipc.uni-tuebingen.de/nanochannel/) und das Nachfolgeprojekt „NANOMATCH“. Zu erwähnen sind insbesondere:

Prof. Luisa De Cola: Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Physikalisches Institut
Mendelstr. 7, D-48149 Münster
Prof. Serdar Sariciftci : Linzer Institut für Organische Solarzellen (LIOS), Johannes Kepler
Universität Linz, Linz, Österreich
Prof. R. E. I. Schropp : Debye Institute, Physics of Devices, Utrecht University, Utrecht, The
Netherlands
Prof. Gary Hodes : Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science,
Rehovot, Israel
Prof. Ken'ichi Kuge : Department of Information and Imaging Sciences, Chiba University,
Chiba, Japan
Prof. Peter Würfel : Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe, Deutschland
Prof. Rolf Brendel : Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hameln/Emmerthal, Deutschland
Dr. Robert Pansu : PPSM, Ecole Normale Supérieure de Cachan, Cachan, Frankreich

Bewertung 2006 und Ausblick 2007

Wir haben Materialien bereitgestellt, die jetzt in praktischen Anwendungen getestet werden können. Dazu ist Zusammenarbeit mit der Industrie notwendig, wobei nicht übersehen werden darf, dass jeder Anwendungsversuch neue Probleme mit sich bringt, die wiederum am Besten an einem Hochschulinstitut im Rahmen von Doktorarbeiten oder Postdokarbeiten studiert werden.

Durch meinen Rücktritt am 28. 02.2007 ergibt sich ein erheblicher know-how Verlust. Zwei Bereiche dieser Forschung werden von Dr. Brühwiler im Rahmen einer Doktor-Arbeit (Le-Quyenh Dieu) und im Rahmen eines KTI Projektes (Dr. A. Deveaux und Dr. D. Zhao; Industriepartner Dr. A. Kunzmann, Leitung G. Calzaferri) weitergeführt. Hinzu kommen verschiedene Arten der internationalen Zusammenarbeit von G. Calzaferri.

Es wäre jedoch sehr wünschenswert, dieses Projekt auf eine breitere Basis zu stellen, damit die erzielten Ergebnisse in eine technische Anwendung überführt werden können.

Referenzen (Publikationen 2006 und Patente)

- 1 Energy Collection, Transport, and Trapping by Supramolecular Organization of Dyes in Hexagonal Zeolite Nano Crystals
C. Minkowski, R. Pansu, M. Takano, G. Calzaferri
Adv. Func. Mater, 2006, 16, 273-285.
- 2 Light-harvesting host-guest antenna materials for quantum solar energy conversion devices
G. Calzaferri, O. Bossart, D. Brühwiler, S. Huber, C. Leiggner, M. van Veen, A. Zabala
Comptes Rendues Chimie, 2006, 9, 214-225
- 3 Solubilization of Dye-Loaded Zeolite L Nanocrystals,
A. Devaux, Z. Popovic, O. Bossart, L. De Cola, A. Kunzmann, G. Calzaferri
Microp. Mesop. Mater. 2006, 90, 69-72.
- 4 Transfer of electronic excitation energy between randomly mixed dye molecules in the channels of zeolite L
Katsyarina Lutkouskaya, Gion Calzaferri
J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 5633-5638.
- 5 Luminescence quenching by O₂ of a Ru²⁺ complex with a tail penetrating into a channel of zeolite L
R. Albuquerque, Z. Popovic, L. De Cola, G. Calzaferri
ChemPhysChem, 2006, 07, 1050-1053.

- 6 Organisation and Solubilisation of Zeolite L Crystals
 Olivia Bossart and Gion Calzaferri
 Chimia, 2006, 60, 179-181.
- 7 Organizing supramolecular functional dye-zeolite crystals
 Arantzazu Zabala Ruiz, Huanrong Li, Gion Calzaferri
 Angew. Chem. Int Ed. 2006, 45, 5282-5287.
- 8 Carboxyester functionalised dye-zeolite L host-guest materials
 Huanrong Li, André Devaux, Zoran Popovic, Luisa De Cola, Gion Calzaferri
 Micropor. Mesopor. Mater. 95, 2006, 112-117.
- 9 Light-harvesting host-guest antenna materials for photonic devices
 G Calzaferri, S Huber, A Devaux, A Zabala Ruiz, H Li, O Bossart, L.-Q. Dieu
 Proc. of SPIE, Organic Optoelectronics and Photonics II, Vol. 6192, 2006, 619216-1 – 9.
- 10 Luminescence quenching measurements on zeolite L monolayers
 R. Q. Albuquerque, A. Zabala Ruiz, H. Li, L. De Cola, G. Calzaferri
 Proc. of SPIE, Photonics for Solar Energy Systems, Vol. 6197, 2006, 61970B-1 - 5.
- 11 Electronic excitation energy transfer from dye-loaded zeolite L monolayers to a semiconductor
 Huanrong Li, André Devaux, Arantzazu Zabala Ruiz, Gion Calzaferri
 Proc. of SPIE, Nanophotonics, Vol. 6195, 2006, 61951G-1 - 5.
- 12 Light-harvesting host-guest antenna materials for solar energy conversion devices
 Stefan Huber, Gion Calzaferri
 Proc. of SPIE, Photonics for Solar Energy Systems, Vol. 6197, 2006, 619708-1 - 5.
- 13 Hexagonal Network Organization of Dye-loaded Zeolite L Crystals by Surface Tension Driven Auto-assembly
 S. Yunus, F. Spano, A. Bolognesi, Ch. Botta, G. Patrinoiu, D. Brühwiler,
 A. Zabala Ruiz, G. Calzaferri
 Adv. Func. Mater, 16, 2006, 2213-2217
- 14 Optical spectroscopy of inorganic-organic host-guest nanocrystals organized as oriented monolayers
 S. Huber, A. Zabala Ruiz, H. Li, G. Patrinoiu, Ch. Botta, G. Calzaferri
 Inorg. Chim. Acta 2007, in press
- 15 Gold and silver metal nanoparticle-modified AgCl photocatalyst for water oxidation to O₂
 R. R. Vanga, A. Currao, G. Calzaferri
 J. of Physics, 2007, in press.
- 16 Fluorescent electrospun nanofibres embedding dye-loaded zeolite crystals
 I. Cucchi, F. Spano, U. Giovanella, M. Catellani, C. Tonin, G. Calzaferri, Ch. Botta
 Small, 2007, in press
- 17 Transparent Zeolite-Polymer Hybrid Materials with Tunable Properties
 S. Suárez, A. Devaux, J. Bañuelos, O. Bossart, A. Kunzmann, G. Calzaferri
 Adv. Func. Mater, 2007, in press
- 18 Controlling Size and Morphology of Zeolite L
 Arantzazu Zabala Ruiz, Dominik Brühwiler, Le-Quyenh Dieu, Gion Calzaferri
 MATSYN, Edt. U. Schubert, R. M. Laine, N. Huesing, Wiley, 2007, in press
- 19 Convenient synthesis of Zeolite A and ZK 4
 Claudia Leiggner, Antonio Currao, Gion Calzaferri
 MATSYN, Edt. U. Schubert, R. M. Laine, N. Huesing, Wiley, 2007, in press
- 20 Advanced photon harvesting concepts for low energy gap organic solar cells
 R. Köppe, O. Bossart, G. Calzaferri, N.S. Sariciftci
 Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007, in press

Patente

- P_3 Orientierte Zeolith L Kristalle auf einem Substrat
 Gion Calzaferri, Arantzazu Zabala Ruiz, Huanrong Li, Stefan Huber
 Patentschrift Nr. 1266/05, 29. Juli 2005
 and later included in
 Oriented zeolite material and method for producing the same
 PCT/CH2006/000394; priority US 60/698,480 and CH 1266/05.
- P_4 Transparent zeolite-polymer hybrid material with tunable properties
 G. Calzaferri, S. Suarez, A. Devaux, A. Kunzmann, H.J. Metz
 PCT European Patent Application EP 06013435