

Bestimmung kritischer elektrochemischer Parameter von Elektrolyten auf der Basis von Mischungen ionischer Flüssigkeiten für den Einsatz in Farbstoffsolarzellen

Dissertation zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von

Markus Zistler

Regensburg 2008

Promotionsgesuch eingereicht am: 20.12.07

Tag des Kolloquiums: 24.01.08

Diese Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. H. J. Gores

Prüfungsausschuss: Prof. em. Dr. Dr. h.c. J. Barthel, Vorsitzender
Prof. Dr. H. J. Gores
Prof. Dr. G. Schmeer
Prof. Dr. A. Pfitzner

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum Oktober 2005 bis Dezember 2007 am Lehrstuhl für Chemie VI – Physikalische Chemie (Solution Chemistry) – an der naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie – der Universität Regensburg. Natürlich ist man nach einer solchen Arbeit vielen Personen zu Dank verpflichtet. Allen voran gilt mein besonderer und außerordentlicher Dank der für die Entstehung dieser Arbeit wichtigsten Person, meinem Doktor-Vater

Herrn Prof. Dr. Heiner Jakob Gores,

dem ich für die Bereitstellung des interessanten Themas danke. Mit seiner außerordentlichen Betreuung und Unterstützung bei praktischen und theoretischen Problem- und Fragestellungen trug er wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Für seinen unermüdlichen Einsatz für die Arbeitsgruppe Elektrochemie, sowohl in wissenschaftlichen Belangen, als auch bei der Beschaffung von Drittmittel, verdient er den höchsten Respekt und gebührt ihm mein größter Dank.

Herrn Prof. Dr. W. Kunz und allen Mitarbeitern des Lehrstuhls sei für die angenehme Zusammenarbeit gedankt.

Meinen Laborkollegen Herrn R. Hartl, Herrn Dr. T. Herzig, Herrn Dr. J. Lodermeyer, Herrn Dipl.-Chem. M. Multerer, Herrn Dipl.-Chem. F. Wudy und Frau Dipl.-Chem. S. Zugmann sei für die Hilfsbereitschaft und die gute Arbeitsatmosphäre gedankt. Dabei gilt mein ganz besonderer Dank meinen Mitstreitern im „Kaffee-Labor“ Herrn Dipl.-Chem. P. Wachter und Herrn Dipl.-Chem. C. Schreiner, die bei Problemen jeglicher Art mit Rat und Tat zur Seite standen, wodurch diese Zeit zu einem sehr schönen und unvergesslichen Lebensabschnitt geworden ist.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sei für die Finanzierung dieser Arbeit im Rahmen des Netzwerk-Projekts „Entwicklung von Systemkomponenten für langzeitstabile Farbstoffsolarzellen mit hohem Wirkungsgrad“ (Nr. 01SF0304) gedankt.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. P. Wasserscheid (Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik, Universität Erlangen-Nürnberg) und seinen Mitarbeitern Herrn Dr. D. Gerhard und Frau Dr. S. Himmeler für die zur Verfügung gestellten ionischen Flüssigkeiten und die durchgeführten Viskositätsmessungen.

Ebenso sei dem Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) Freiburg und Herrn Dr. A. Hinsch mit seinen Mitarbeitern für die Bereitstellung der Messzellen gedankt.

Nicht vergessen möchte ich das Sekretariat, den EDV-Systemadministrator Herrn G. Berger und den „guten Geist“ des Lehrstuhls Herrn W. Simon für deren stete Hilfsbereitschaft.

Meiner Freundin Silvia möchte ich für ihre Unterstützung und Geduld während dieser Zeit danken. Dabei sorgte sie immer wieder für den nötigen Ausgleich.

Zu guter Letzt gilt mein Dank meinen Eltern und meiner Familie, die mir während meines bisherigen Lebenswegs eine sehr große Hilfe waren und stets einen sicheren Rückhalt boten.

**Für meine Eltern
und
Silvia**

INHALTSVERZEICHNIS

I	MOTIVATION	1
1	EINLEITUNG	1
2	ZIELSETZUNG DER ARBEIT	6
II	THEORIE UND MESSMETHODEN	7
3	DIE FARBSTOFFSOLARZELLE	7
3.1	KENNGRÖßEN EINER SOLARZELLE	7
3.2	ALLGEMEINE FUNKTIONSWEISE UND AUFBAU	9
3.3	DER ELEKTROLYT DER FARBSTOFFSOLARZELLE	13
4	LADUNGSTRANSPORT IN ELEKTROLYTLÖSUNGEN	17
4.1	TRANSPORT- UND DIFFUSIONSPROZESSE	17
4.2	NICHT-STOKES'SCHER LADUNGSTRANSPORT	20
5	ELEKTRODENKINETIK	23
6	DICHTE- UND KONZENTRATIONSBESTIMMUNG	30
7	BESTIMMUNG VON DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN	32
7.1	POLARISATIONSMESSUNGEN AN DÜNNSCHICHTZELLEN	32
7.1.1	Die Messzelle	33
7.1.2	Herleitung der Arbeitsgleichung	36
7.1.3	Eichung der Messzelle	43
7.1.4	Fehlerbetrachtung zur Messmethode	44
8	BESTIMMUNG DER DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE	45
8.1	ALLGEMEINES ZU IMPEDANZSPEKTROSKOPIE	45
8.2	EINFACHE IMPEDANZELEMENTE	47
8.2.1	Ohmscher Widerstand	47
8.2.2	Kapazität	47
8.2.3	Induktivität	48
8.2.4	Das Constant Phase Element (CPE)	49
8.2.5	Die Diffusionsimpedanz	50
8.3	DIE MESSZELLE	51
8.4	DAS VERWENDETE ERSATZSCHALTBILD	52
9	APPARATIVE AUSSTATTUNG	54
9.1	HANDSCHUHKASTEN	54
9.2	POTENTIOSTATEN UND IMPEDANZMESSGERÄTE	54
9.2.1	Zahner IM6	55
9.2.2	Autolab PGSTAT 30	55
9.2.3	Solartron 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer	55
III	ERGEBNISSE	56
10	DIFFUSIONSMESSUNGEN	56
10.1	DAS SYSTEM 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUMDICYANAMID/ 1-METHYL-3-PROPYLIMIDAZOLIUMIODID (EMIDCA/MPH)	56
10.1.1	Variation der IL-Zusammensetzung	57
10.1.1.1	Temperaturabhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten	57
10.1.1.2	Abhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten von der IL-Zusammensetzung	60
10.1.1.3	Betrachtung des Transportmechanismus	62

10.1.2	Variation der Iodkonzentration	64
10.1.2.1	Temperaturabhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten	65
10.1.2.2	Abhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten von der Iodkonzentration	66
10.2	DAS SYSTEM 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUMTETRAFLUOROBORAT/1-METHYL-3-PROPYLIMIDAZOLIUMIODID (EMIBF ₄ /MPII)	69
10.2.1	Variation der IL-Zusammensetzung	69
10.2.1.1	Temperaturabhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten	70
10.2.1.2	Abhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten von der IL-Zusammensetzung	71
10.2.1.3	Betrachtung des Transportmechanismus	72
10.2.2	Variation der Iodkonzentration	74
10.2.2.1	Temperaturabhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten	75
10.2.2.2	Abhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten von der Iodkonzentration	76
10.3	DAS SYSTEM 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUMBIS(TRIFLUOROMETHYLSULFONYL)-IMID/1-METHYL-3-PROPYLIMIDAZOLIUMIODID (EMINTF ₂ /MPII)	78
10.3.1	Variation der IL-Zusammensetzung	79
10.3.1.1	Temperaturabhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten	79
10.3.1.2	Abhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten von der IL-Zusammensetzung	80
10.3.1.3	Betrachtung des Transportmechanismus	81
10.4	DAS SYSTEM 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUMTRIFLUOROMETHANSULFONAT/1-METHYL-3-PROPYLIMIDAZOLIUMIODID (EMIOTf/MPII)	83
10.4.1	Variation der IL-Zusammensetzung	83
10.4.1.1	Temperaturabhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten	84
10.4.1.2	Abhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten von der IL-Zusammensetzung	85
10.4.1.3	Betrachtung des Transportmechanismus	86
11	IMPEDANZMESSUNGEN AN DER PT-ELEKTRODE	87
11.1	DAS SYSTEM EMIDCA/MPII	87
11.1.1	Variation der IL-Zusammensetzung	87
11.1.1.1	Temperaturabhängigkeit der Durchtrittswiderstände	88
11.1.1.2	Abhängigkeit der Durchtrittswiderstände von der IL-Zusammensetzung	89
11.1.2	Variation der Iodkonzentration	91
11.1.2.1	Temperaturabhängigkeit der Durchtrittswiderstände	92
11.1.2.2	Abhängigkeit der Durchtrittswiderstände von der Iodkonzentration	93
11.1.3	Bestimmung der Aktivierungsenergien	94
11.2	DAS SYSTEM EMIBF ₄ /MPII	97
11.2.1	Variation der IL-Zusammensetzung	97
11.2.1.1	Temperaturabhängigkeit der Durchtrittswiderstände	98
11.2.1.2	Abhängigkeit der Durchtrittswiderstände von der IL-Zusammensetzung	99
11.2.2	Variation der Iodkonzentration	100
11.2.2.1	Temperaturabhängigkeit der Durchtrittswiderstände	100
11.2.2.2	Abhängigkeit der Durchtrittswiderstände von der Iodkonzentration	101
11.2.3	Bestimmung der Aktivierungsenergien	102
11.3	DAS SYSTEM EMINTF ₂ /MPII	105
11.3.1	Variation der IL-Zusammensetzung	105
11.3.1.1	Temperaturabhängigkeit der Durchtrittswiderstände	106
11.3.1.2	Abhängigkeit der Durchtrittswiderstände von der IL-Zusammensetzung	107
11.3.2	Bestimmung der Aktivierungsenergien	108
11.4	DAS SYSTEM EMIOTf/MPII	111
11.4.1	Variation der IL-Zusammensetzung	111
11.4.1.1	Temperaturabhängigkeit der Durchtrittswiderstände	112
11.4.1.2	Abhängigkeit der Durchtrittswiderstände von der IL-Zusammensetzung	113
11.4.2	Bestimmung der Aktivierungsenergien	114
11.5	TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER DOPPELSCHICHTKAPAZITÄT	116
11.6	EINFLUSS VON UV-STABILISIERENDEN ADDITIVEN	120
11.6.1	Allgemeines	120

11.6.2	Impedanzmessungen von EMIBF ₄ /MPII bzw. EMIOF ₂ /MPII + MgI ₂ -Additiv	121
12	VERGLEICH DER VERSCHIEDENEN ELEKTROLYTE	123
13	ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG EINES FLUORESCENZFARBSTOFFS	128
13.1.1	Allgemeines	128
13.1.2	CV-Messung von Fluorol 7GA	129
IV	ZUSAMMENFASSUNG	133
V	ANHANG	139
14	DICHTE- UND KONZENTRATIONSBESTIMMUNG	139
14.1	DAS SYSTEM EMIDCA/MPII	140
14.1.1	Elektrolyte mit variierender Iodkonzentration	140
14.1.2	Elektrolyte mit variierender IL-Zusammensetzung	142
14.2	DAS SYSTEM EMIBF ₄ /MPII	144
14.2.1	Elektrolyte mit variierender Iodkonzentration	144
14.2.2	Elektrolyte mit variierender IL-Zusammensetzung	146
14.3	DAS SYSTEM EMINTF ₂ /MPII	148
14.3.1	Elektrolyte mit variierender IL-Zusammensetzung	148
14.4	DAS SYSTEM EMIOF ₂ /MPII	150
14.4.1	Elektrolyte mit variierender IL-Zusammensetzung	150
15	POLARISATIONSMESSUNGEN AN DÜNNSCHICHTZELLEN	152
15.1	DAS SYSTEM EMIDCA/MPII	153
15.1.1	0.05 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 91/9	153
15.1.2	0.05 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 80/20	154
15.1.3	0.05 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 70/30	155
15.1.4	0.05 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 60/40	156
15.1.5	0.04 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 50/50	157
15.1.6	0.05 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 40/60	158
15.1.7	0.05 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 20/80	159
15.1.8	0.05 mol/L I ₂ in MPII	160
15.1.9	0.10 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 20/80	161
15.1.10	0.20 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 20/80	162
15.1.11	0.30 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 20/80	163
15.1.12	0.40 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 20/80	164
15.1.13	0.49 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 20/80	165
15.2	DAS SYSTEM EMIBF ₄ /MPII	166
15.2.1	0.05 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 90/10	166
15.2.2	0.05 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 80/20	167
15.2.3	0.05 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 70/30	168
15.2.4	0.05 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 60/40	169
15.2.5	0.05 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 50/50	170
15.2.6	0.05 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 40/60	171
15.2.7	0.05 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 20/80	172
15.2.8	0.10 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 20/80	173
15.2.9	0.20 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 20/80	174
15.2.10	0.30 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 20/80	175
15.2.11	0.39 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 20/80	176
15.2.12	0.48 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 20/80	177
15.3	DAS SYSTEM EMINTF ₂ /MPII	178
15.3.1	0.05 mol/L I ₂ in EMINTF ₂ /MPII = 90/10	178
15.3.2	0.05 mol/L I ₂ in EMINTF ₂ /MPII = 80/20	179

15.3.3	0.05 mol/L I ₂ in EMINTf ₂ /MPII = 70/30	180
15.3.4	0.05 mol/L I ₂ in EMINTf ₂ /MPII = 60/40	181
15.3.5	0.05 mol/L I ₂ in EMINTf ₂ /MPII = 50/50	182
15.3.6	0.05 mol/L I ₂ in EMINTf ₂ /MPII = 40/60	183
15.3.7	0.05 mol/L I ₂ in EMINTf ₂ /MPII = 30/70	184
15.3.8	0.05 mol/L I ₂ in EMINTf ₂ /MPII = 20/80	185
15.4	DAS SYSTEM EMIOtF/MPII	186
15.4.1	0.05 mol/L I ₂ in EMIOtF/MPII = 90/10	186
15.4.2	0.05 mol/L I ₂ in EMIOtF/MPII = 80/20	187
15.4.3	0.05 mol/L I ₂ in EMIOtF/MPII = 70/30	188
15.4.4	0.05 mol/L I ₂ in EMIOtF/MPII = 60/40	189
15.4.5	0.05 mol/L I ₂ in EMIOtF/MPII = 50/50	190
15.4.6	0.05 mol/L I ₂ in EMIOtF/MPII = 40/60	191
15.4.7	0.05 mol/L I ₂ in EMIOtF/MPII = 30/70	192
15.4.8	0.05 mol/L I ₂ in EMIOtF/MPII = 20/80	193
16	IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-ZELLEN	194
16.1	DAS SYSTEM EMIDCA/MPII	195
16.1.1	0.05 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 91/9	195
16.1.2	0.05 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 80/20	195
16.1.3	0.05 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 70/30	196
16.1.4	0.05 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 60/40	197
16.1.5	0.04 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 50/50	197
16.1.6	0.05 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 40/60	198
16.1.7	0.05 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 20/80	199
16.1.8	0.05 mol/L I ₂ in MPII	199
16.1.9	0.10 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 20/80	200
16.1.10	0.20 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 20/80	201
16.1.11	0.30 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 20/80	201
16.1.12	0.40 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 20/80	202
16.1.13	0.49 mol/L I ₂ in EMIDCA/MPII = 20/80	203
16.2	DAS SYSTEM EMIBF ₄ /MPII	204
16.2.1	0.05 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 90/10	204
16.2.2	0.05 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 80/20	205
16.2.3	0.05 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 70/30	205
16.2.4	0.05 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 60/40	206
16.2.5	0.05 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 50/50	207
16.2.6	0.05 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 40/60	207
16.2.7	0.05 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 20/80	208
16.2.8	0.10 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 20/80	209
16.2.9	0.20 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 20/80	209
16.2.10	0.30 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 20/80	210
16.2.11	0.39 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 20/80	211
16.2.12	0.48 mol/L I ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 20/80	211
16.3	DAS SYSTEM EMINTf ₂ /MPII	213
16.3.1	0.05 mol/L I ₂ in EMINTf ₂ /MPII = 90/10	213
16.3.2	0.05 mol/L I ₂ in EMINTf ₂ /MPII = 80/20	213
16.3.3	0.05 mol/L I ₂ in EMINTf ₂ /MPII = 70/30	214
16.3.4	0.05 mol/L I ₂ in EMINTf ₂ /MPII = 60/40	215
16.3.5	0.05 mol/L I ₂ in EMINTf ₂ /MPII = 50/50	215
16.3.6	0.05 mol/L I ₂ in EMINTf ₂ /MPII = 40/60	216
16.3.7	0.05 mol/L I ₂ in EMINTf ₂ /MPII = 30/70	217
16.3.8	0.05 mol/L I ₂ in EMINTf ₂ /MPII = 20/80	217
16.4	DAS SYSTEM EMIOtF/MPII	219
16.4.1	0.05 mol/L I ₂ in EMIOtF/MPII = 90/10	219

16.4.2	0.05 mol/L I ₂ in EMIOTf/MPII = 80/20	219
16.4.3	0.05 mol/L I ₂ in EMIOTf/MPII = 70/30	220
16.4.4	0.05 mol/L I ₂ in EMIOTf/MPII = 60/40	221
16.4.5	0.05 mol/L I ₂ in EMIOTf/MPII = 50/50	221
16.4.6	0.05 mol/L I ₂ in EMIOTf/MPII = 40/60	222
16.4.7	0.05 mol/L I ₂ in EMIOTf/MPII = 30/70	223
16.4.8	0.05 mol/L I ₂ in EMIOTf/MPII = 20/80	223
16.5	IMPEDANZMESSUNGEN AN IL-ELEKTROLYTEN + MgI ₂ -ADDITIV	225
16.5.1	0.05 mol/L I ₂ , 0.1 mol/L MgI ₂ in EMIBF ₄ /MPII = 60/40	225
16.5.2	0.05 mol/L I ₂ , 0.1 mol/L MgI ₂ in EMIOTf/MPII = 40/60	225
17	ABKÜRZUNGEN UND AKRONYME	227
18	PHYSIKALISCHE KONSTANTEN UND GRÖßEN	228
19	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	230
20	TABELLENVERZEICHNIS	235
 VI LITERATURVERZEICHNIS		 240

I Motivation

1 Einleitung

Über viele Jahrhunderte hinweg waren die Alchemisten der Antike und des Mittelalters unter anderem auf der Suche nach dem „Stein der Weisen“, der es ihnen ermöglichen sollte, den für damalige Vorstellungen kostbarsten und wertvollsten Stoff, nämlich Gold, aus unedlen Metallen wie z. B. Blei oder Quecksilber herzustellen. Nun haben sich aber die Arbeitsweisen der unter anderem aus diesen Aktivitäten entstandenen Naturwissenschaften stark verändert. Die heutigen Naturwissenschaften stützen sich auf empirisch bestimmte Beobachtungen und Ergebnisse oder theoretisch berechnete Modellvorstellungen, und doch lassen sich Parallelen ziehen. Auch in der heutigen Zeit sind sehr viele Wissenschaftler auf eine gewisse Art und Weise auf der Suche nach einem „Stein der Weisen“, der es ermöglichen sollte, das kostbarste Gut unserer Zeit herzustellen. Jedoch im Gegensatz zur Antike bzw. Mittelalter handelt es sich dabei nicht um Edelmetalle wie Gold und Silber, denn in einer Zeit, in der beispielsweise begrenzte Vorkommen fossiler Brennstoffe Auswirkungen auf die gesamte Weltpolitik zeigen und immer wieder zur Bildung politischer Krisenherde beitragen, ist das kostbarste und wertvollste Gut die Energie.

Dass auch unser heutiger Ansatz nicht so neu ist, zeigt das folgende Zitat von Walter Schottky, einem für seine grundlegenden Arbeiten über Halbleiter bekannten Physiker aus dem Vorwort seines Buches *Thermodynamik* von 1929:

„Die Zeit des unbedenklichen Wirtschaftens mit den Energiequellen und Stofflagern, die uns die Natur zur Verfügung gestellt hat, wird wahrscheinlich schon für unsere Kinder nur noch die Bedeutung einer vergangenen Wirtschaftsepoche haben. [...] Kostbare Rohstoffe kann man, wie wir erfahren haben, für fast jeden Verwendungszweck durch ein als Rohstoff mehr oder weniger wertloses Material ersetzen; Energie ist unersetzbar. Arbeitsfähige Energie ist absolutes Gut. [...]“ [1]

Nun werden an diesen „Stein der Weisen“ der Neuzeit aber noch weitere Bedingungen gestellt, denn die Energiegewinnung sollte regenerativ, ökologisch und mit keinem großen Sicherheitsrisiko verbunden sein.

Dabei stellen diese zusätzlichen Bedingungen die größte Herausforderung dar, denn gerade dadurch scheiden viele Arten der Energiegewinnung für eine dauerhafte und nachhaltige Energieversorgung aus.

Die heutige Energieversorgung basiert in erster Linie auf der Verbrennung fossiler Brennstoffe, wie Kohle, Erdgas und Erdöl, was, neben einer Abhängigkeit von ausreichenden Vorkommen dieser Rohstoffe, zu einer Zunahme des CO₂-Gehalts und weiterer Verbrennungsprodukte in der Atmosphäre führt. So ist nach einer Abschätzung der International Energy Agency (IEA) [2] bis zum Jahr 2030 eine Zunahme der CO₂-Emission um 70% zu erwarten. Die damit verbundenen Auswirkungen auf das Weltklima durch den Treibhauseffekt und die daraus resultierenden Folgen sind hinlänglich bekannt. [3]

Eine weitere bereits in einem großen Maßstab verwendete Möglichkeit der Energieerzeugung, die Kernenergie, vermag wohl auch nicht unser Problem zu lösen. Denn diese ist zum einen mit dem dafür benötigten Uran wiederum an einen Rohstoff gebunden, zum anderen ist die Endlagerung der verbrauchten Brennelemente und der radioaktiven Abfälle aus Wiederaufbereitungsanlagen bis heute noch nicht sicher geklärt. Zusätzlich zu diesen Problemen ist die Kernenergie mit einem gewissen Sicherheitsrisiko verbunden, so dass seit der Katastrophe von Tschernobyl im Jahre 1986 die Akzeptanz gegenüber der Kernenergie innerhalb der Bevölkerung immer stärker schwindet.

Aus diesem Grund wird die Lösung dieses Problems des 21. Jahrhunderts in alternativen Formen der Energiegewinnung gesucht. Dabei stellt die Solarenergie neben Gezeitenkraftwerken, Wind- und Wasserkraft eine der vielversprechenden Energiequellen dar. Nun wäre es wohl beim heutigen Stand der Technik übertrieben, in der Solarenergie bereits den „Stein der Weisen“ für das globale Energieproblem zu sehen, denn neben ökologischen dürfen auch ökonomische Gesichtspunkte nicht außer Acht gelassen werden, um eine wirtschaftlich sinnvolle Energieerzeugung zu gewährleisten. Dies stellt immer noch eines der größten Probleme der Solarenergie dar. Denn die Herstellung konventioneller Photovoltaik-Anlagen ist, unter anderem wegen des benötigten hochreinen Siliziums, mit sehr großen Kosten verbunden.

So wird bis jetzt eine wirtschaftliche Solarenergieerzeugung nur durch staatliche Subventionen vorgetäuscht. Nach einer Abschätzung [4] muss beispielsweise bei einem Preis von 51,8 Cent pro eingespeister kWh mit einer finanziellen Amortisationszeit von mindesten 15 bis 16 Jahren gerechnet werden. Realität ist aber auch, dass vor kurzem in Norddeutschland Aluminiumhütten schlossen, weil der Preis von 4 bis 5 Cent pro verbrauchter kWh als nicht konkurrenzfähig angesehen wurde.

Außerdem wird bei der Herstellung herkömmlicher Solarmodule sehr viel Energie verbraucht, welche erst durch die Energieproduktion der Solarzelle ausgeglichen werden muss. In Tabelle 1 sind die Wirkungsgrade und energetischen Amortisationszeiten einiger Solarzelltypen zusammengefasst.

Tabelle 1: Wirkungsgrade und energetische Amortisationszeiten verschiedener Solarzelltypen.

Art der Solarzelle	Maximaler Wirkungsgrad bei Laborbetrieb	Realer, reproduzierbarer Wirkungsgrad	Energetische Amortisationszeit
Silizium-Solarzelle aus monokristallinem Silizium	24% [5]	14 bis 17% [5]	48 bis 75 Monate [6]
Silizium-Solarzelle aus polykristallinem Silizium	18% [5]	13 bis 15% [5]	25 bis 57 Monate [6]
Silizium-Solarzelle aus amorphem Silizium	13% [5]	5 bis 7% [5]	17 bis 41 Monate [6]
Farbstoffsolarzelle	10.6% [7]	7% [5]	-

Deshalb wird intensiv versucht, diese Probleme durch einen besseren Zellaufbau bzw. durch alternative Konzepte für die solare Energieerzeugung zu umgehen. Als eine mögliche Alternative zu konventionellen Solarzellen wurde nach ersten Laborversuchen im Jahr 1988 [7] von O'Regan und Grätzel im Jahr 1991 die sog. farbstoffsensibilisierte Solarzelle (dye-sensitized solar cell, DSSC) vorgestellt [8].

Obwohl die erreichten Wirkungsgrade noch unter denen von herkömmlichen Silizium-solarzellen liegen (siehe Tabelle 1), besitzt die DSSC verglichen mit herkömmlichen Solarzellen einige Eigenschaften, die sie für eine alternative kommerzielle Anwendung interessant machen:

- Geringere Herstellungskosten.
 - Für die DSSC sind in erster Linie relativ kostengünstige Materialien, wie z. B. Glas als Trägermaterial, Glaslot, Polymerfolien, TiO_2 , Iod bzw. kostenintensivere Materialien wie z. B. Platin, der Farbstoff und evtl. ionische Flüssigkeiten nur in sehr geringen Mengen nötig. Neben den geringen Kosten der Ausgangsmaterialien handelt es sich bei den einzelnen Herstellungsschritten um sehr einfache Techniken, was die Kosten weiter reduziert. [5]
- Gute Photovoltaik-Performance bei schwacher Beleuchtung.
 - Geringer Wirkungsgrad-Verlust bei schwacher bzw. Teilbeleuchtung.
- Die DSSC ist halbtransparent und kann prinzipiell in verschiedenen Farben hergestellt werden.
 - Kundenspezifische und attraktive Designmöglichkeiten (vgl. Abbildung 1).

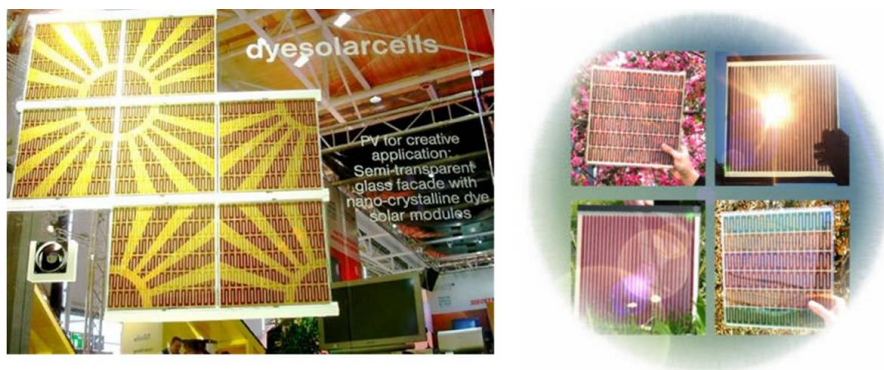


Abbildung 1: Verschiedene Designbeispiele von DSSC-Modulen (entnommen aus [9,10]).

Diese Eigenschaften haben das Interesse an der DSSC und der damit zusammenhängenden Technologie geweckt, was unter anderem in den letzten Jahren durch die drastische Zunahme der wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Arbeiten auf diesem Gebiet (vgl. Abbildung 2) verdeutlicht wird.

Mit Stolz vermerkt werden kann, dass unser Beitrag zu diesem Feld im Jahre 2006 0.1% im Jahre 2007 bisher 0.5% beträgt.

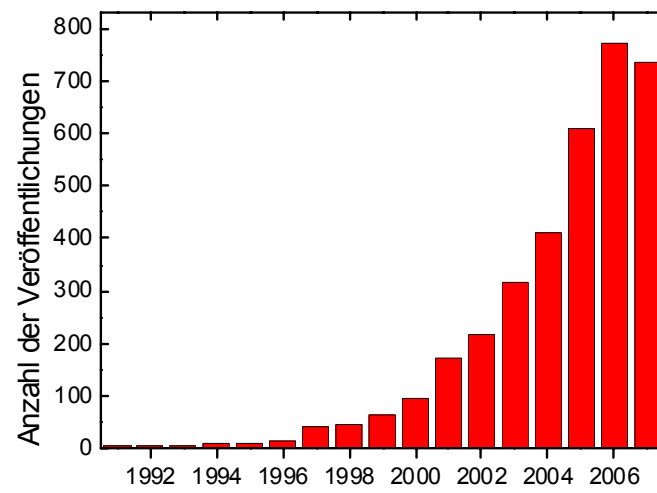


Abbildung 2: Veröffentlichungen auf dem Gebiet der DSSC [11].

2 Zielsetzung der Arbeit

Obwohl nun bereits über ein Jahrzehnt intensive Forschung an der DSSC betrieben wird und die Grundprinzipien ihrer Funktionsweise verstanden sind, ist es notwendig, das Verständnis und das Wissen über die einzelnen Teilprozesse und Komponenten der DSSC weiter auszubauen, um den Wirkungsgrad und die Stabilität der DSSC verbessern zu können. [12]

So ist ein Ziel dieser Arbeit die Charakterisierung von DSSC-Elektrolyten, um mehr über deren Eigenschaften und der im Elektrolyten stattfindenden Prozesse zu erfahren. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, die Eignung verschiedene Elektrolytsysteme für einen Einsatz in der DSSC zu überprüfen und diese anhand einfacher und schnell durchführbarer Messungen zu optimieren. Dazu wurden sowohl die I_3^- -Diffusionskoeffizienten, welche mit dem Ladungstransport, einem für die Ausbeute sehr kritischen Parameter, in der Solarzelle verknüpft sind, als auch die Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode, welche mit der I^- -Regeneration an der Pt-Gegenelektrode im Zusammenhang stehen, bestimmt, was ebenfalls eine, wenn auch weniger kritische, Größe für den Wirkungsgrad ist. Als Messmethoden für die Untersuchungen wurden Polarisationsmessungen bzw. Impedanzspektroskopie an Pt-Pt-Dünnschichtzellen verwendet. Diese Untersuchungen sind eine sehr wichtige Teilaufgabe bei der Optimierung, da Optimierungsstudien in kompletten Solarzellen sehr aufwändig sind. Dabei sollten Elektrolyte untersucht werden, die sich rein aus einer Mischung ionischer Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) zusammensetzen, da der Einsatz von ILs in der DSSC, wie in Kapitel 3 erläutert wird, hinsichtlich einzelner Herstellungsschritte, Langzeitstabilität und Umweltverträglichkeit einige Vorteile mit sich bringt.

Diese Arbeit sollte also zum einen Aufschluss über den Einfluss verschieden Faktoren (Temperatur, IL-Mischungsverhältnis und Iodkonzentration) auf diese beiden untersuchten Elektrolytparameter geben und zum anderen sollten die Leistungsfähigkeiten und die Einsatzmöglichkeiten der verschiedenen Elektrolytsysteme in Bezug auf diese Einflussfaktoren ermittelt werden, so dass zum Schluss auf der Basis der Untersuchungen dieser Arbeit die für einen DSSC-Einsatz optimalen IL-Mischungsbereiche der einzelnen Elektrolytsysteme bekannt sind und die verschiedenen Elektrolytsysteme untereinander verglichen werden können.

II Theorie und Messmethoden

3 Die Farbstoffsolarzelle

3.1 Kenngrößen einer Solarzelle

Eine der wichtigsten Kenngrößen einer Solarzelle ist natürlich der solare Wirkungsgrad η_{sol} . Der Wirkungsgrad einer Solarzelle ist definiert als das Verhältnis der maximalen entnehmbaren elektrischen Leistung P_m zur eingestrahnten optischen Leistung Φ_e [13]:

$$\eta_{sol} = \frac{P_m}{\Phi_e} \quad (1)$$

Weitere wichtige Kenngrößen sind der Kurzschlussstrom (short-circuit current) I_{SC} bzw. Kurzschlussstromdichte j_{SC} , die offene Klemm- bzw. Leerlaufspannung (open-circuit voltage) U_{OC} und der Füllfaktor (fill factor) FF (siehe dazu auch Abbildung 3).

Es sei nun angenommen, dass der Außenkreis im Lastwiderstand R_L ist, dann wird der Arbeitspunkt durch den Schnittpunkt der Widerstandgeraden $I = U/R_L$ und der Kennlinie definiert. Der optimale Lastwiderstand liegt dann vor, wenn die Fläche des dunkelgrauen Rechtecks (siehe Abbildung 3) maximal ist und sich damit ergibt [13]:

$$P_m = I_m \cdot U_m \quad (2)$$

Der dazugehörige Arbeitspunkt wird als MMP (Maximum Power Point) bezeichnet.

Somit lässt sich der Füllfaktor aus dem Verhältnis der maximal entnehmbaren Leistung und des Produkts aus I_{SC} und U_{OC} berechnen (bzw. siehe Abbildung 3, das Verhältnis aus dunkelgrauen und hellgrauen Rechteck) [13]:

$$FF = \frac{P_m}{I_{SC} \cdot U_{OC}} = \frac{I_m \cdot U_m}{I_{SC} \cdot U_{OC}} \quad (3)$$

Der prozentuale relative Füllfaktor gibt somit die Güte der Zelle wieder und liegt typischerweise im Bereich 70% bis 80% [13].

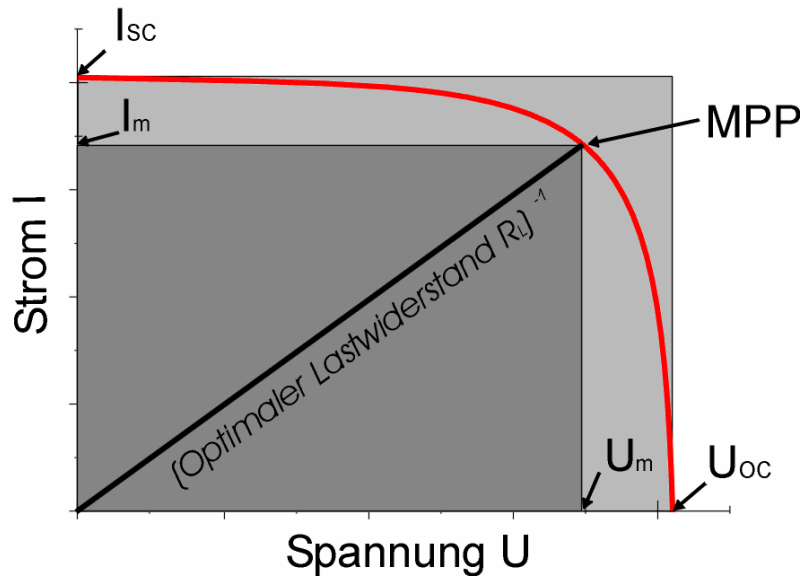


Abbildung 3: Strom-Spannungskennlinie einer Solarzelle zur Veranschaulichung der Kenngrößen I_{sc} (Kurzschlussstromdichte), U_{oc} (Offene Klemmspannung) und MPP (Punkt maximaler Leistung); die Zeichnung wurde nach [13] erstellt.

Die Kennlinie einer Solarzelle ändert sich typischerweise mit der jeweiligen Sonneneinstrahlung. So muss für einen effektiven Betrieb der Solarzelle der Lastwiderstand durch eine geeignete elektronische Schaltung so angepasst werden, dass die Zelle stets am MPP arbeitet. Als grober Schätzwert für den optimalen Lastwiderstand kann folgendes angenommen werden [13]:

$$R_{L,opt} \approx \frac{U_{oc}}{I_{sc}} \quad (4)$$

Der Wirkungsgrad der Solarzelle lässt sich schließlich aus diesen Kenngrößen nach folgender Gleichung berechnen:

$$\eta_{sol} = \frac{P_m}{\Phi_e} = \frac{I_{sc} \cdot U_{oc} \cdot FF}{\Phi_e} \quad (5)$$

Des Weiteren ist das Spektrum der Solarstrahlung von der Weglänge des Lichts durch die Atmosphäre abhängig. Ein relatives Maß für die Weglänge ist die sog. Air Mass (Luftmasse) AM . Diese ist gegeben durch $AM = l/l_0$, wobei die Weglänge l auf die minimale Länge l_0 bei senkrechtem Einfall bezogen wird. Bei der Vermessung von Solarmodulen wird als Standardwert $AM = 1.5$ ($\approx 48^\circ$ Einfallswinkel) verwendet. [13]

3.2 Allgemeine Funktionsweise und Aufbau

Der schematische Aufbau und das Energieschema der DSSC sind in Abbildung 4 gezeigt. Die Farbstoffsolarzelle setzt sich aus einem Sandwich ähnlichen Aufbau der einzelnen Teilkomponenten zusammen. Als Trägermaterial dienen zwei Glasplatten zwischen denen das Innenleben auf sehr engem Raum - Abstand der Elektroden etwa $40\text{ }\mu\text{m}$ - der Zelle eingefasst ist. Die jeweils dem Zellinneren zugewandten Seiten dieser beiden Glasplatten sind mit einer Schicht von transparentem leitfähigem Oxid (mit Fluor dotiertes Zinn(IV)oxid, transparent conducting oxide, TCO) versehen. Das eine TCO-Glas ist zusätzlich mit Platin Nanoteilchen beschichtet und dient als Gegenelektrode. Durch die Pt-Beschichtung, welche als Katalysator fungiert, wird die Gegenelektrode für die dort ablaufenden Redoxprozesse aktiviert. Die vordere Glasplatte, die Photoanode, ist mit einer nano-kristallinen TiO_2 -Beschichtung bedeckt. An dieser TiO_2 -Schicht sind Farbstoffmoleküle adsorbiert. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich der Elektrolyt der Solarzelle, der normalerweise das I^-/I_3^- -Redoxpaar enthält, welches als Redoxmediator dient. [7,8,14]

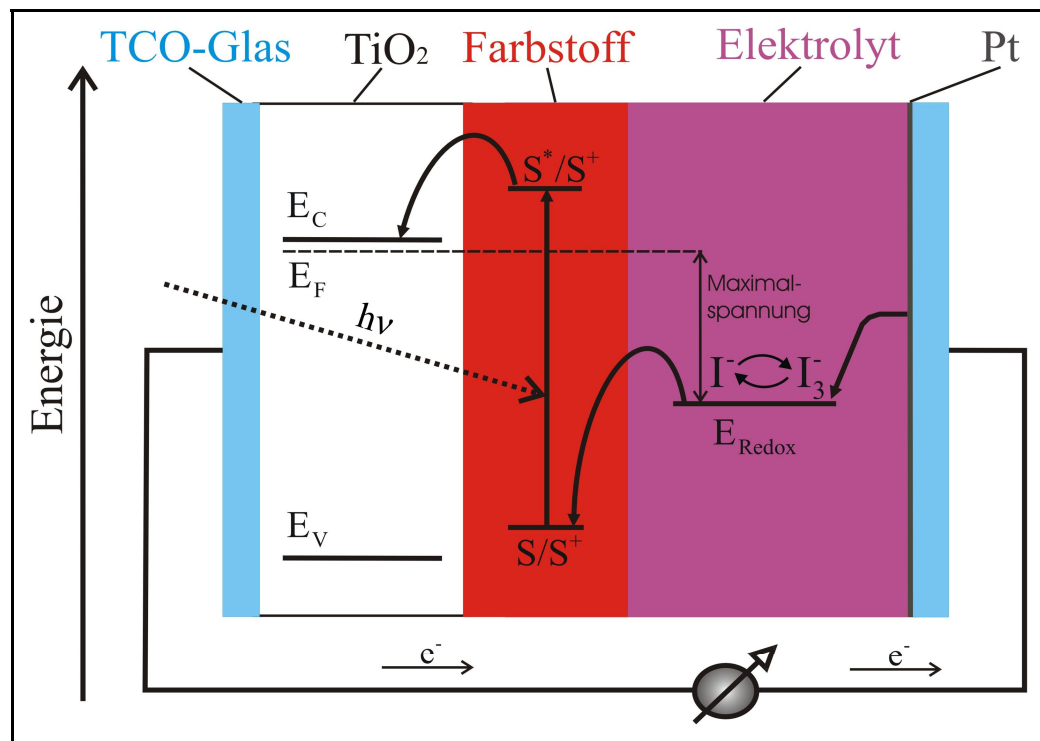


Abbildung 4: Schematischer Aufbau und Energieschema der Farbstoffsolarzelle.

Ein alternativer Aufbau ist die sog. monolithische Zelle, bei der statt des platinieren TCO-Glases eine Graphitgenelektrode verwendet wird. [15]

Das Herzstück der DSSC ist ein Oxid-Halbleiter mit einer sehr großen Energielücke, der mit dem Elektrolyten in Kontakt steht. Dafür wird meistens TiO_2 (Anatas) verwendet, aber auch ZnO [16] und Nb_2O_5 [17] wurden als alternative Halbleiter untersucht. [7]

Bei dem Farbstoff-Sensibilisator, mit dem das Titandioxid beladen ist, handelt es sich meist um Ruthenium- oder Osmium-Komplexe (vgl. Abbildung 5), mit der allgemeinen Struktur $\text{ML}_2(\text{X})_2$. Wobei M für Ru bzw. Os, L für 2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylat und X z. B. für Halogenide, Cyanid, Thiocyanat steht. [7,18]

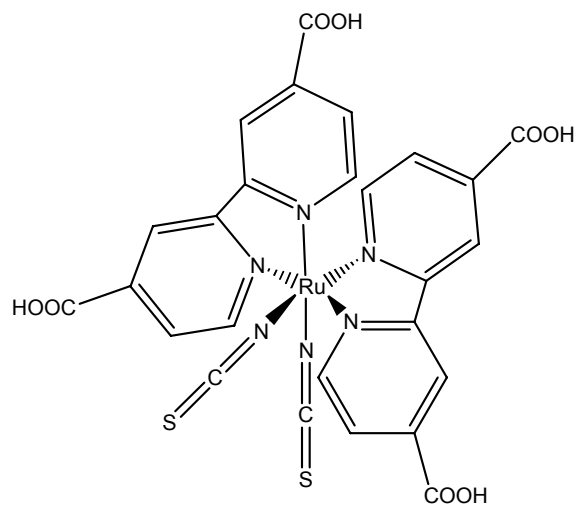


Abbildung 5: Strukturformel von $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{NCS})_2]$.

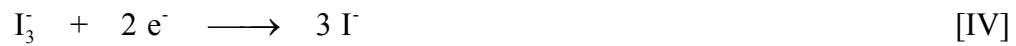
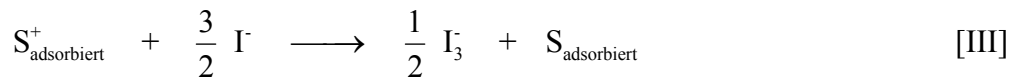
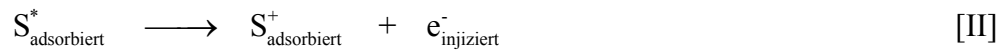
Der Farbstoff absorbiert das einfallende Licht und geht dabei in einen angeregten Zustand über. In einer Zeitskala von unter 10^{-12} s werden die so angeregten Elektronen in das TiO_2 -Leitungsband injiziert. Dieser Schritt ist die eigentliche Ladungstrennung. [19-22] Die injizierten Elektronen diffundieren schließlich durch das Leitungsband des TiO_2 [22,23], bis sie den Frontkontakt der DSSC erreichen.

Eine direkte Lichtabsorption des Halbleiters ist unerwünscht, da die so entstehenden reaktiven Löcher im Valenzband des Halbleiters zu unerwünschten Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten führen können. [14]

Das im Elektrolyten enthaltene Iodid reduziert durch die Reaktion $3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$ den ionisierten Farbstoff unter Bildung von Triiodid. Dieser Prozess findet innerhalb von 10 ns statt. [19,24] Die durch Ladungstrennung erhaltenen Elektronen wandern über den externen Stromkreis zur Gegenelektrode, an der dann das Triiodid durch die umgekehrte Reaktion wieder zum Iodid reduziert wird.

Im Elektrolyten diffundiert somit I^- von der Platin-Gegenelektrode zur Photoanode und I_3^- von der Photoanode zur Gegenelektrode. [25]

Die relevanten chemischen und elektrochemischen Reaktionen während des Zellbetriebs lassen sich wie folgt zusammenfassen [26]:



Die Reaktionen [I] bis [III] finden an der Photoanode, die Reaktion [IV] findet an der Kathode statt.

Die redox-aktive Spezies die an der Anode verbraucht wird, wird an der Kathode wieder zurückgebildet. Es handelt sich also um eine regenerative photoelektrochemische Zelle. Damit sind die Ladungsgenerierung und der Ladungstransport in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle räumlich voneinander getrennt. [14]

Die erhaltene Photospannung ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Fermi-Niveau der Elektronen im Festkörper und dem Redoxpotential des Elektrolyten. [7,18]

Unerwünschte Reaktionen, die Verluste bei diesem Zelltyp verursachen sind [26]:



Dabei kann der Rückfall der Elektronen des Farbstoffs vom angeregten in den Grundzustand [V], wegen der ca. 10^5 mal schnelleren Ladungsinjektion [II], vernachlässigt werden. [14] Ebenso trägt der Rekombinationsprozess [VI] nur gering zu Effizienzeinbußen bei, da er im Bereich von Mikro- bis Millisekunden stattfindet und der Farbstoff in dieser Zeit schon durch I^- reduziert wurde. [19,27]

Da die TiO_2 -Oberfläche nicht hundertprozentig vom Farbstoff bedeckt ist, kann sie nicht vollständig gegenüber Reaktion [VII] passiviert werden. Diese Rekombination beschränkt die Effizienz der Farbstoffsolarzelle am stärksten, weshalb der in der DSSC verwendete Elektrolyt eine wichtige Rolle spielt. [27] Dabei spielt der Diffusionskoeffizient des Triiodids im Elektrolyten eine entscheidende Rolle, da der Ladungstransport in der DSSC stark von ihm abhängt. [25] Ein schneller Ladungstransport führt zu einer geringeren Aufenthaltszeit des Triiodids an der Photoanode und somit zu einer geringeren Wahrscheinlichkeit für das Stattfinden der unerwünschten Reaktion [VII].

3.3 Der Elektrolyt der Farbstoffsolarzelle

Der wichtigste Elektrolytbestandteil eines DSSC-Elektrolyten ist das Redoxpaar, welches als Redoxmediator fungiert, da es in der DSSC sowohl für den Ladungstransport als auch für die Farbstoffregeneration verantwortlich ist. Das I^-/I_3^- -Redoxpaar hat sich dabei als sehr effizienter Redoxmediator erwiesen. [28]

Trotzdem wurde schon versucht, Alternativen für das I^-/I_3^- -Redoxpaar zu finden. Eine mögliche Alternative sind andere Redoxpaare wie z. B. $SeCN^-/Se(CN)_3^-$ [29] oder $Co(II)/Co(III)$ -Komplexe [30]. Außerdem wurden anorganische Halbleitermaterialien, wie z. B. $CuSCN$ [31] oder CuI [32], die als Lochleiter fungieren, untersucht.

In der DSSC werden sehr oft Elektrolyte auf Basis organischer Lösungsmittel verwendet, da bis jetzt mit diesen Elektrolyten die höchsten Wirkungsgrade erreicht werden konnten. Trotzdem führt die Verwendung dieser Elektrolyte in der DSSC zu einigen Nachteilen [33]:

- Die Zelle muss wegen der Flüchtigkeit der Lösungsmittel absolut dicht sein.
- Die Löslichkeit der Salze kann bei niedrigen Temperaturen überschritten werden.
- Die Lösungsmittel sind oft unverträglich mit den Klebstoffen, die zur Zellversiegelung genutzt werden.

Außerdem wird durch das Verdunsten dieser flüchtigen Lösungsmittel eine Alterung der Zelle verursacht. [34] Ein weiterer allgemeiner Nachteil sind Gefahren und Gesundheitsrisiken die von organischen Lösungsmitteln ausgehen. Eine mögliche „grüne“ Alternative, um die herkömmlichen Lösungsmittel zu ersetzen sind ionische Flüssigkeiten. [35]

Ionische Flüssigkeiten besitzen folgende Eigenschaften [36,37]:

- vernachlässigbaren Dampfdruck
- hohe thermische Stabilität
- hohe elektrochemische Stabilität
- geringe Toxizität

- hohe Leitfähigkeit
- großen Flüssigkeitsbereich
- gute Löslichkeit organischer und anorganischer Stoffe über einen weiten Mischungsbereich
- hohe Ionenstärke

Diese Eigenschaften machen ILs für eine Anwendung in der DSSC sehr interessant, denn neben einem positiven Einfluss auf die Langzeitstabilität der Farbstoffsolarzelle, [38] werden durch den vernachlässigbaren Dampfdruck einzelne Herstellungs- und Versiegelungsschritte der DSSC erleichtert. Außerdem sind hohe Iodidkonzentrationen möglich, da prinzipiell die Möglichkeit besteht, eine IL mit einem Iodid-Anion zu verwenden. Eine hohe Iodidkonzentration in der DSSC ist wünschenswert, da dadurch eine ausreichende Regeneration des Farbstoffs gewährleistet werden kann. [39]

Ein großer Nachteil der ILs sind deren hohen Viskositäten und die daraus resultierenden vergleichsweise niedrigen I_3^- -Diffusionskoeffizienten der DSSC-Elektrolyte auf IL-Basis. Somit ist der limitierte Ladungstransport eines der größten Probleme der IL-Elektrolyte in Farbstoffsolarzellen.

Vor allem in der letzten Zeit ist das Interesse an alternativen Elektrolyten sehr gestiegen, und es werden vermehrt Versuche unternommen, die herkömmlichen DSSC-Elektrolyte auf der Basis organischer Lösungsmittel unter anderem durch IL-basierte Elektrolyte zu ersetzen. Dies zeigt sich in vielen Veröffentlichungen auf diesem Gebiet; hier sind nur die wichtigsten und neuesten Publikationen aufgelistet. [34,38,40-56] Obwohl es sehr sinnvoll erscheint, die IL-Elektrolyte über einen großen Mischungsbereich und bezüglich des Einflusses anderer Faktoren wie z. B. Temperatur zu untersuchen, wurden in den meisten dieser Veröffentlichungen die Mischungsverhältnisse nicht optimiert, sondern das Verhalten des Elektrolyten nur in einer festen Zusammensetzung untersucht. Außerdem wurde nur selten der Einfluss der Temperatur mit in Betracht gezogen.

Es gibt unter anderen zwei Kenndaten mit denen man eine Aussage über die Güte eines DSSC-Elektrolyten treffen kann, ohne aufwendige Photovoltaik-Messungen durchführen zu müssen. Einer davon ist der I_3^- -Diffusionskoeffizient im Elektrolyten, da der Ladungstransport in der DSSC direkt an diesen Parameter gekoppelt ist. [26,57,58]

Der Diffusionskoeffizient, der im Elektrolyten erreicht werden muss, um einen ausreichenden Ladungstransport zu gewährleisten, hängt von verschiedenen Faktoren wie z. B. der Bauweise der Solarzelle (monolithisch oder konventionell), dem Elektrodenabstand der Solarzelle, der Porosität der TiO_2 -Schicht und der Triiodidkonzentration etc. ab. So ergibt sich nach einer Abschätzung von Rau et al. ein Grenzwert von ca. $> 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [59]. Anhand der Arbeiten von Papageorgiou et al. [57] und Asano et al. [58] ergibt sich ein Richtwert von ca. $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Trotzdem wird im Rahmen dieser Arbeit der Richtwert von $> 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ verwendet, da I_3^- -Diffusionskoeffizienten dieser Größenordnung bereits im Bereich der I_3^- -Diffusion in Elektrolyten auf der Basis organischer Lösungsmittel sind [25], und man somit in erster Näherung von einem ausreichenden Ladungstransport ausgehen kann.

Ein anderer entscheidender Parameter ist der Durchtrittswiderstand an der Pt-Elektrode. Um eine möglichst schnelle und ausreichende Regeneration des Elektrolyten in der Solarzelle zu ermöglichen, sollte die durch das Platin katalysierte Reaktion $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$ an der Pt-Gegenelektrode sehr schnell und ungehindert ablaufen. Je geringer der per Impedanzspektroskopie gemessene Durchtrittswiderstand an der Pt-Elektrode ist, desto leichter reagiert das I^-/I_3^- -Redoxpaar an der Elektrode.

Außerdem führt der Durchtrittswiderstand an der Gegenelektrode zu einem Spannungsverlust der Solarzelle. Nach einer Abschätzung von Papageorgiou et al. ergibt sich bei einer angenommenen Kurzschluss-Stromdichte von $j_{\text{SC}} = 20 \text{ mA}/\text{cm}$ [60], was dem derzeitigen technologischen Maximum der Photoanode entspricht, und einer Toleranz für den Spannungsverlust von $< 10 \text{ mV}$ ein Grenzwert von $< 0.5 \Omega \text{ cm}^2$. [57,61]

Die verwendeten IL-Elektrolyte setzen sich im Allgemeinen aus einer Iodid-Quelle (meistens 1-Methyl-3-propylimidazoliumiodid, MPPI), Iod (zur Bildung des Triiodids), einer Träger-IL (eine niedrigviskose IL, die als eine Art Lösungsmittel fungiert), und noch zusätzlichen Additiven (diese erhöhen beispielsweise U_{OC} , oder die UV-Stabilität) zusammen. Auch die in dieser Arbeit untersuchten Elektrolyte sind nach diesem Schema (siehe Abbildung 6) aufgebaut, nur dass für die Optimierungsuntersuchungen keine Additive verwendet wurden.

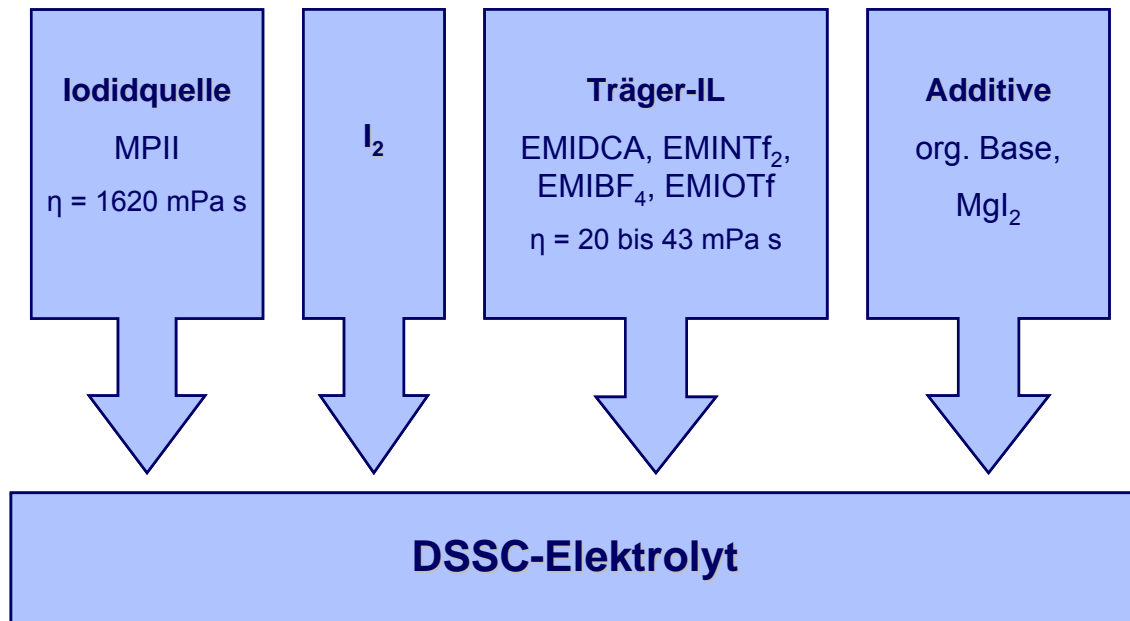


Abbildung 6: Schema der einzelnen Elektrolytkomponenten eines DSSC-Elektrolyten auf IL-Basis.

4 Ladungstransport in Elektrolytlösungen

4.1 Transport- und Diffusionsprozesse

Im Allgemeinen erfolgt der Massen- bzw. Ladungstransport in Elektrolytlösungen durch Diffusion, Migration und Konvektion und wird durch die Nernst-Planck-Gleichung beschrieben:

$$\vec{J} = -D\nabla c - \frac{zF}{RT} Dc\nabla\Phi + c\vec{v} \quad (6)$$

wobei D der Diffusionskoeffizient, c die Konzentration und z die Ladung der betrachteten Teilchen ist. F ist die Faraday-Konstante, R die allgemeine Gaskonstante, Φ das elektrostatische Potential und v die extern durch Konvektion erzwungene Geschwindigkeit. [62]

Bei den DSSC-Elektrolyten kann angenommen werden, dass der Ladungstransport in erster Linie über Diffusionsprozesse erfolgt, da Migration aufgrund der hohen Ionenstärke und Konvektion aufgrund der geringen Elektrodenabstände ausgeschlossen werden können.

Das heißt, der Teilchentransport erfolgt in der Elektrolytlösung von einer Region mit großer Teilchenkonzentration zu einer Region mit einer geringen Teilchenkonzentration. Betrachtet man diesen Prozess auf molekularer Ebene, so ist die Bewegungsrichtung der einzelnen Moleküle zufällig. Jedoch ist in einem Volumenelement mit einer gewissen Größe die mittlere Bewegungsrichtung der Teilchen in dieser Volumeneinheit in Richtung niedriger Konzentrationen. [63]

Da man in der Solarzelle von einem eindimensionalen Ladungstransport ausgehen kann, und um die Betrachtung der Diffusionsprozesse zu erleichtern, wird im Folgenden die Diffusion in eindimensionaler Richtung betrachtet. Damit ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Fluss und Konzentrationsgradienten, auch bekannt als 1. Ficksches Gesetz, in der eindimensionalen Form [63]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7)$$

Dabei ist es wichtig, die partielle Ableitung zu betrachten, da die Konzentration sowohl von der Zeit als auch von der Entfernung abhängig ist.

Wegen des negativen Konzentrationsgradienten wird das negative Vorzeichen in Gleichung (7) eingeführt.

Obwohl sich der Diffusionskoeffizient in vielen Experimenten annähernd konstant verhält, ist er keinesfalls eine Konstante und auch nicht als eine solche definiert. [63]

Gleichung (7) ist bei Diffusionsuntersuchungen mit steady-state Methoden, bei denen sich der Konzentrationsgradient mit der Zeit nicht ändert, von sehr großer Bedeutung. Bei vielen anderen Untersuchungsmethoden ändert sich jedoch der Konzentrationsgradient mit der Zeit. Für diese Fälle kann Gleichung (7) folgendermaßen in eine partielle Differential-Gleichung zweiter Ordnung umgewandelt werden, welche c , x , und t miteinander verknüpft. Man stelle sich ein Volumenelement vor, das durch zwei zur x -Achse senkrechte Ebenen an der Position x und $x + \delta x$ begrenzt wird. [63]

Nun ist die Teilchenmenge, die in dieses Volumenelement durch die Ebene an der Stelle x im Zeitintervall δt eintritt, gegeben durch [63]:

$$J\delta t = -\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right)\delta t \quad (8)$$

während die Menge die das Volumenelement durch die Ebene an der Stelle $x + \delta x$ wieder verlässt folgendermaßen beschrieben werden kann [63]:

$$J'\delta t = -\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right)'\delta t \quad (9)$$

Den Unterschied $\delta\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right)$ zwischen $\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right)'$ an der Stelle $x + \delta x$ und $\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right)$ an der Stelle x kann man ausdrücken als [63]:

$$\delta\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right)\delta x \quad (10)$$

Daraus ergibt sich für das Volumenelement in der Zeit δt netto eine Änderung des Teilchenflusses von [63]:

$$(J - J') \delta t = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \delta x \delta t \quad (11)$$

Die Flussänderung führt im Volumenelement wiederum zu einer Konzentrationsänderung δc [63]:

$$\delta c = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \delta t \quad (12)$$

Verkleinert man schließlich das Volumenelement auf eine infinitesimale Größe so ergibt sich [63]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (13)$$

Gleichung (13) kann als eine alternative Definition des Diffusionskoeffizienten angesehen werden und ist auch als eindimensionale Form des 2. Fickschen Gesetzes bekannt.

Für eine Diffusion in dreidimensionaler Richtung ergeben sich für Gleichung (7) und (13) folgende Ausdrücke [63]:

$$\vec{J} = -D \overrightarrow{\text{grad}}(c) \quad (14)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} \left(D \overrightarrow{\text{grad}}(c) \right) \quad (15)$$

4.2 Nicht-Stokes'scher Ladungstransport

Für eine Bewegung kugelförmiger Teilchen mit einer makroskopischen Dimension in einem viskosen hydrodynamischen Kontinuum ist es möglich, den Reibungswiderstand der Teilchen mit Hilfe der Dimension der Teilchen und der Viskosität des Mediums zu berechnen. So ergibt sich für ein kugelförmiges Teilchen [63-65]:

$$F_R = 6\pi\eta r v \quad (16)$$

wobei η die Viskosität des Mediums, r der Kugelradius und v die Geschwindigkeit des Teilchens sind. Auf Basis von Gleichung (16) ist es möglich, brauchbare Zusammenhänge zwischen der molaren Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und konstanter Temperatur in zwei Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Viskosität abzuschätzen (Walden-Regel) [63]:

$$\Lambda_1^\infty \eta_1 = \Lambda_2^\infty \eta_2 \quad (17)$$

Außerdem kann auf der Basis von Gleichung (16) ein Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizienten und der Viskosität des Mediums hergestellt werden, die sogenannte Einstein-Stokes-Gleichung [63,66]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (18)$$

wobei k die Boltzmannkonstante ist und T die Temperatur.

Daraus folgt, dass das sogenannte Einstein-Stokes-Verhältnis (ESV) bei konstanter Temperatur nahezu konstant sein sollte [63,67,68]:

$$\frac{D\eta}{T} = \text{const.} \quad (19)$$

Für das Einstein-Stokes-Verhältnis ergibt sich eine Einheit von:

$$\left[\frac{D\eta}{T} \right] = \left[\frac{\text{cm}^2 / \text{s} \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}}{\text{K}} \right] = \left[\frac{\text{cm}^2 \cdot \text{mPa}}{\text{K}} \right] = 10^{-2} \left[\frac{\text{cm} \cdot \text{g}}{\text{s}^2 \cdot \text{K}} \right] \quad (20)$$

Bei der ersten in der Literatur berichteten Abweichung von diesem Gesetz handelte es sich um den inzwischen allseits bekannten Protonentransport in Wasser, für den von Grotthus ein alternativer Transportmechanismus vorgeschlagen wurde. [69]

Auch für das I_3^- -Ion in DSSC-Elektrolyten auf der Basis binärer Mischungen ionischer Flüssigkeiten, konnten Diffusionskoeffizienten beobachtet werden, die höher waren als erwartet und es zeigte sich auch in diesen Fällen eine Abweichung des I_3^- -Transport von der Einstein-Stokes-Gleichung. Dabei wird ebenso vermutet, dass der Ladungstransport zumindest zu einem bestimmten Anteil über einen alternativen, dem Grotthus-Mechanismus ähnlichen, Wanderungs-/Austauschmechanismus erfolgt. [33, 40,43,47] Eine ähnliche Beobachtung konnte für den I_3^- -Transport entlang laminarer Phasen von selbstorganisierenden Flüssigkristallen gemacht werden. [70,71]

Dieser Prozess ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt.



Abbildung 7: Schematische Darstellung des nicht-Stokes'schen I_3^- -Wanderungs-/Austauschmechanismus (Zeichnung wurde von C. Schreiner erstellt*).

Es wird also angenommen, dass zusätzlich zum diffusiven Teil des Ladungstransports ein Ladungstransport durch Elektronenaustauschreaktionen (vgl. Gleichung (22)) stattfindet, und somit setzt sich der beobachtete Diffusionskoeffizient (D_{app}) aus dem physikalischen Diffusionskoeffizienten (D_{phys}) und einem auf der Ladungsaustauschreaktion basierenden Diffusionskoeffizienten (D_{ex}) zusammen [47,72-74]:

$$D_{app} = D_{phys} + D_{ex} \quad (21)$$



Obwohl in Gleichung (22) von Triiodid ausgegangen wird, ist noch nicht sicher geklärt wie lange die Polyiodidkette ist. In der Literatur sind Fälle bekannt, bei denen Ketten mit einer Kettenlänge bis zu 5 Atomen beobachtet wurden. [70,75]

* Dank an C. Schreiner für das zur Verfügung gestellte Schema.

Der Ladungstransport durch Elektronenaustauschreaktionen hat ein mechanisches Äquivalent, das diesen Prozess besonders gut veranschaulicht, den Impulstransport durch in Serie aufgehängte Pendel (vgl. Abbildung 8).



Abbildung 8: Impulspendel (als Analogon des nicht-Stokes'schen I_3^- -Wanderungs-/Austauschmechanismus).

In kinetischer Hinsicht ist der I_2 -Transfer von I_3^- auf I^- prinzipiell sehr schwierig, da für diesen Transfer ein Übergangszustand notwendig ist, in dem sich zwei negativ geladene Teilchen sehr nahe kommen müssen, und somit ist dafür sehr viel Energie notwendig. Mit zunehmender Kettenlänge nähme dieser Beitrag allerdings deutlich ab.

Da ILs, wie der Name schon besagt, aus Ionen aufgebaut sind, besitzen die ILs eine sehr hohe Ionenkonzentration, damit ist die Ionenstärke in den ILs sehr hoch und die negativ geladenen Ionen werden stark abgeschirmt. Als Folge des kinetischen Salzeffekts findet deshalb der Austausch-Prozess in ILs leichter als in anderen Medien statt [40,47], was zu einer erhöhten Diffusion des Triiodid-Anions und damit zu einem schnelleren Ladungstransport und höheren Effizienz der Solarzelle führt.

5 Elektrodenkinetik

Für eine allgemeinen Elektrodenreaktion der Form:



kann der Gleichgewichtszustand durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden, welche das Elektrodenpotential E im Gleichgewicht mit den Bulk-Konzentrationen c_O^0 und c_R^0 verknüpft:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^0}{c_R^0} \quad (24)$$

wobei E^0 das Standardpotential des Redoxprozesses, T die Temperatur, R die allgemeine Gaskonstante, F die Faradaykonstante und n die Anzahl der übertragenen Elektronen ist.

Schon im Jahre 1905 konnte von Tafel für den Fall, dass der Stromfluss nicht vom Massentransport im Elektrolyten limitiert wird, also bei geringen Strömen bzw. bei stark gerührten Elektrolyten, festgestellt werden, dass der Strom exponentiell von der angelegten Überspannung η abhängt. Dieser Zusammenhang kann mit der sogenannten Tafel-Gleichung beschrieben werden:

$$\eta = a + b \log i \quad (25)$$

Ein gültiges Modell für die Elektrodenkinetik, mit dem die Strom-Spannungs-Kurve der Elektrodenreaktion beschrieben werden soll, muss also die beide Gleichungen ((24) und (25)) der jeweiligen Grenzfälle erfüllen. [62]

Die folgende Herleitung stützt sich im Wesentlichen auf die Literaturquelle [62].

Um die Strom-Spannungs-Charakteristik eines Elektrodenprozesses zu beschreiben, wird von der Theorie des aktivierten Komplexes nach Arrhenius ausgegangen. Es kann gezeigt werden, dass die allgemeine Arrhenius-Gleichung, welche die Aktivierungsenergie E_A des jeweiligen Prozesses mit der Geschwindigkeitskonstante k verknüpft, in

eine Form, in der die für die Aktivierung benötigte freie Standardenergie $\Delta G^\#$ berücksichtigt wird, umgewandelt werden kann:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (26)$$

bzw.

$$k = A' \exp\left(-\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) \quad (27)$$

mit dem Frequenzfaktor $A = A' \exp(\Delta S^\# / R)$.

Ausgehend von Gleichung (23) kann angenommen werden, dass die Geschwindigkeiten der Reduktionsreaktion und der Oxidationsreaktion proportional zu einem kathodischen bzw. anodischen Teilstrom sind:

$$v_R = k_R c_O(0, t) = \frac{i_{kat}}{nFA} \quad (28)$$

$$v_O = k_O c_R(0, t) = \frac{i_{an}}{nFA} \quad (29)$$

mit den Oberflächenkonzentrationen $c(0, t)$ für die oxidierende bzw. reduzierende Spezies. Es ergibt sich also eine Netto-Geschwindigkeit von:

$$v_{net} = v_R - v_O = k_R c_O(0, t) - k_O c_R(0, t) = \frac{i}{nFA} \quad (30)$$

und daraus ergibt sich ein Gesamtstrom von:

$$i = nFA [k_R c_O(0, t) - k_O c_R(0, t)] \quad (31)$$

Im Folgenden wird eine der einfachsten Elektrodenreaktionen mit einem Ein-Elektronenübergang betrachtet. Wird nun ausgehend von E^0 das Potential um ΔE zu einem Potential E geändert, so ändert sich die freie Standardenergie um $-F\Delta E = -F(E - E^0)$, wodurch sich, je nach dem Vorzeichen der Potentialänderung, die Reaktionskurve von $O + e^-$ um diesen Teil nach oben oder unten verschiebt. In Abbildung 9 ist dieser

Zusammenhang für eine Potentialänderung mit $\Delta E > 0$ schematisch dargestellt und es zeigt sich, dass die Barriere für die Oxidation $\Delta G_O^\#$ um einen Bruchteil geringer wird als $\Delta G_{0,O}^\#$. Dieser Bruchteil wird als $(1-\alpha)$ bezeichnet, wobei α der sogenannte Durchtritts- bzw. Symmetriefaktor ist und in Abhängigkeit der Kurvenform in einem Wertebereich von 0 bis 1 liegt. Es ergibt sich somit:

$$\Delta G_O^\# = \Delta G_{0,O}^\# - (1-\alpha)F(E - E^0) \quad (32)$$

Folglich erhöht sich Barriere für die Reduktionsreaktion entsprechend um $\alpha F(E - E^0)$:

$$\Delta G_R^\# = \Delta G_{0,R}^\# + \alpha F(E - E^0) \quad (33)$$

Wie schon eingangs angedeutet, können die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_R und k_O durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden:

$$k_R = A_R \exp\left(\frac{-\Delta G_R^\#}{RT}\right) \quad (34)$$

$$k_O = A_O \exp\left(\frac{-\Delta G_O^\#}{RT}\right) \quad (35)$$

Kombiniert mit Gleichung (32) und Gleichung (33) folgt daraus:

$$k_R = A_R \exp\left(\frac{-\Delta G_{0,R}^\#}{RT}\right) \exp\left[-\alpha f(E - E^0)\right] \quad (36)$$

$$k_O = A_O \exp\left(\frac{-\Delta G_{0,O}^\#}{RT}\right) \exp\left[(1-\alpha)f(E - E^0)\right] \quad (37)$$

wobei $f = F/(RT)$. Im Falle eines Gleichgewichtszustandes an der Phasengrenze mit einer Lösung in der $c_O^0 = c_R^0$ ist, folgt $E = E^0$ und $k_R c_O^0 = k_O c_R^0$ und daher ist $k_R = k_O$. Somit haben am Potential E^0 die Reduktion und die Oxidation dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit mit der sogenannten Standardreaktionskonstante k^0 .

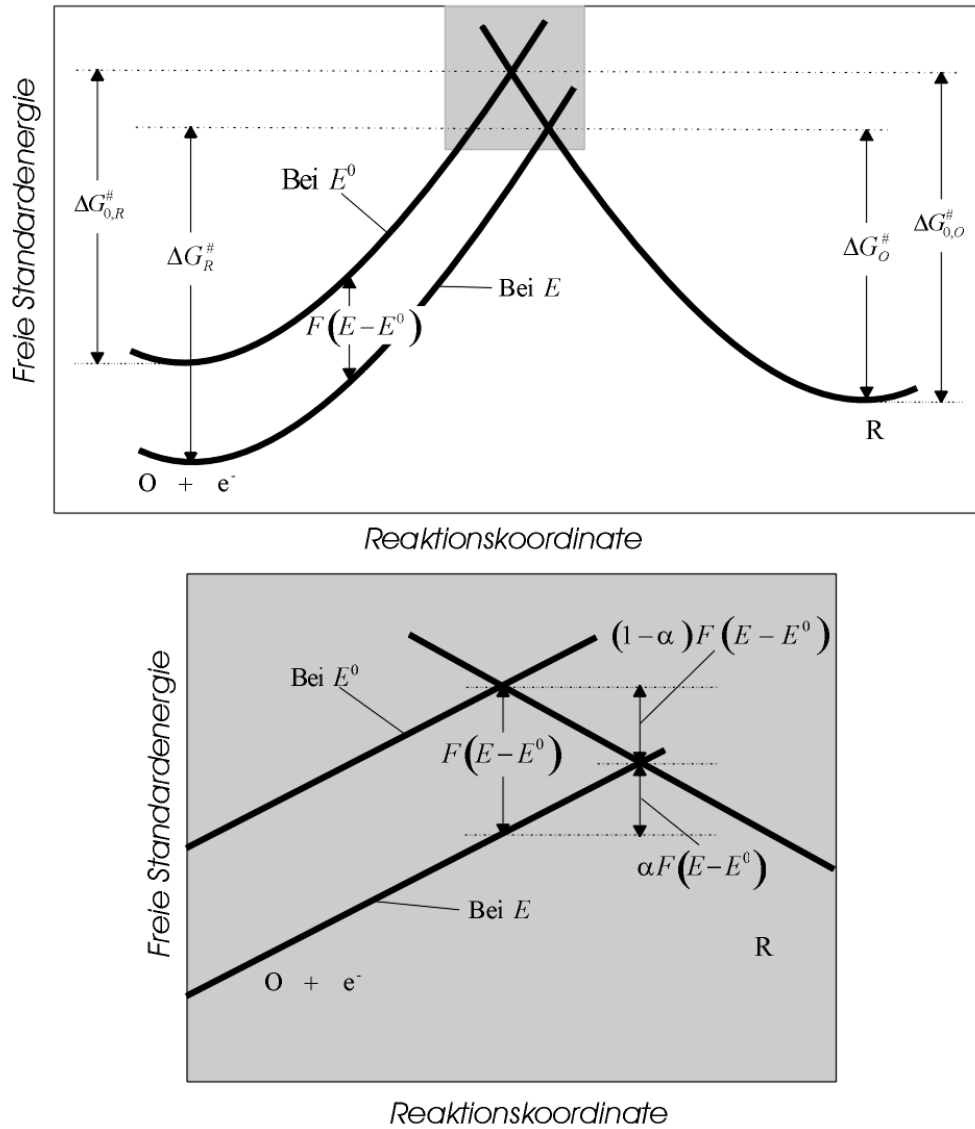


Abbildung 9: Einfluss einer Potentialänderung auf die freie Gibbsche Standardenergie $\Delta G^\#$ der Aktivierung der Oxidation und Reduktion. Die untere grau hinterlegte Zeichnung entspricht dem grauen Abschnitt in der oberen Zeichnung. Die Darstellung ist nach [62] erstellt.

So können die Reaktionskonstanten bei anderen Potentialen in Abhängigkeit von k^0 angegeben werden:

$$k_R = k^0 \exp \left[-\alpha f (E - E^0) \right] \quad (38)$$

$$k_O = k^0 \exp \left[(1 - \alpha) f (E - E^0) \right] \quad (39)$$

Nach dem Einsetzen dieser Ergebnisse in Gleichung (31) kann die vollständige Strom-Spannungs-Beziehung erhalten werden:

$$i = F A k^0 \left[c_O(0, t) \exp \left[-\alpha f (E - E^0) \right] - c_R(0, t) \exp \left[(1 - \alpha) f (E - E^0) \right] \right] \quad (40)$$

Im Gleichgewicht bei einem Gleichgewichtspotential E_{eq} an dem kein Stromfluss stattfindet, erhält man die Nernst-Gleichung in ihrer exponentiellen Schreibweise:

$$\exp \left[f (E_{eq} - E^0) \right] = \frac{c_O^0}{c_R^0} \quad (41)$$

Obwohl der Nettostromfluss gleich null ist, kann trotzdem eine sich ausgleichende faradaysche Aktivität beobachtet werden, die durch den Austauschstrom i_0 beschrieben werden kann, der für beide Teilströme i_R (kathodischer Teilstrom) oder i_O (anodischer Teilstrom) identisch ist:

$$i_0 = F A k^0 c_O^0 \exp \left[-\alpha f (E_{eq} - E^0) \right] = -F A k^0 c_R^0 \exp \left[(1 - \alpha) f (E_{eq} - E^0) \right] \quad (42)$$

Durch Einführen des Exponenten α in Gleichung (41) und Kombination mit Gleichung (42) und Division durch die Elektrodenfläche erhält man für die Austauschstromdichte j_0 :

$$j_0 = F k^0 c_O^{0(1-\alpha)} c_R^{0\alpha} \quad (43)$$

Somit ist die Austauschstromdichte proportional zu k^0 . Deshalb wird k^0 in kinetischen Gleichungen sehr oft durch j_0 substituiert.

Die Division von Gleichung (40) durch Gleichung (43) führt zur Strom-Überspannungs-Gleichung:

$$j = j_0 \left[\frac{c_O(0, t)}{c_O^0} \exp \left[-\alpha f \eta \right] - \frac{c_R(0, t)}{c_R^0} \exp \left[(1 - \alpha) f \eta \right] \right] \quad (44)$$

mit der Überspannung $\eta = E - E_{eq}$.

Wird nun die Elektrolytlösung ausreichend gut gerührt oder auch bei sehr niedrigen Strömen, unterscheidet sich die Konzentration an der Elektrodenoberfläche nicht nennenswert von der Bulk-Konzentration und man erhält aus Gleichung (44) die Butler-Volmer-Gleichung:

$$j = j_0 \left[\exp[-\alpha f \eta] - \exp[(1-\alpha) f \eta] \right] \quad (45)$$

Bei großen Überspannungen kann die jeweilige Gegenreaktion vernachlässigt werden. Für anodische Überspannungen wird eine positive, für kathodische Überspannungen eine negative Stromdichte erhalten:

$$j = j_0 \exp[-\alpha f \eta] \quad (46)$$

$$j = -j_0 \exp[(1-\alpha) f \eta] \quad (47)$$

Mit der sogenannten Tafel-Auftragung $\log|j|$ gegen η ist es möglich, die Austauschstromdichte j_0 und den Durchtrittsfaktor α zu bestimmen.

Bei sehr niedrigen Überspannungen kann die Butler-Volmer-Gleichung durch eine Reihenentwicklung der Exponentialfunktion mit Abbruch nach dem ersten Glied nach $e^x = 1 + x$ linearisiert werden:

$$j = j_0 \frac{F}{RT} \eta \quad (48)$$

Es zeigt sich also eine Linearität zwischen der Stromdichte und der Überspannung und es lässt sich das Verhältnis $-\eta/j$ durch einen Flächenwiderstand ausdrücken und es folgt:

$$R_{CT} = \frac{RT}{Fj_0} \quad (49)$$

Dieser Widerstand wird als Durchtrittswiderstand (charge-transfer resistance) bezeichnet.

Für den Fall einer Elektrodenreaktion mit einer Übertragung von n Elektronen und einem Multistep-Mechanismus, kann ein ähnlicher Ausdruck für die Austauschstromdichte und den daraus folgenden Durchtrittswiderstand erhalten werden, falls es sich um quasi-reversible und reversible Prozesse nahe am Gleichgewicht handelt [62]:

$$j = j_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (50)$$

$$R_{CT} = \frac{RT}{nFj_0} \quad (51)$$

Die Impedanzspektroskopie ist eine Messmethode, bei der diese Bedingung erfüllt ist, da nur eine sehr geringe Auslenkung aus dem Gleichgewicht erfolgt. [62]

Da der Durchtrittswiderstand mit der Austauschstromdichte und damit mit k^0 zusammenhängt, kann durch den, z. B. mittels Impedanzspektroskopie bestimmten, Durchtrittswiderstand eine Aussage über die Elektrodenkinetik getroffen werden. So erhält man für ein chemisches System, das sich sehr schwerfällig verhält, sehr große Werte für den Durchtrittswiderstand. Ein chemisches System, das sehr leicht reagiert, liefert dagegen sehr kleine Werte für den Durchtrittswiderstand. [62]

6 Dichte- und Konzentrationsbestimmung

Um die Zusammensetzung der zu untersuchenden Elektrolyt-Lösungen möglichst genau zu kennen, wurden diese durch Einwiegen der einzelnen Bestandteile und unter Verwendung eines Konzentrationsmaßes, welches sich auf die Masse bezieht, hergestellt. Dazu bieten sich zwei Konzentrationsmaße an, nämlich die Molalität \bar{m} mit $\bar{m} = n / m_{\text{Lösungsmittel}}$ und die Molonität \tilde{m} mit $\tilde{m} = n / m_{\text{Lösung}}$, wobei n die Stoffmenge der gelösten Substanz und m die Masse des Lösungsmittels bzw. der Lösung ist. Ein weiterer Vorteil dieser Konzentrationsmaße ist deren Temperaturunabhängigkeit. Um nun aus den gemessenen Grenzströmen die Diffusionskoeffizienten für die jeweiligen Ionen zu bestimmen, muss aber deren Molarität c bekannt sein (siehe dazu Kapitel 7).

Die Molarität c lässt sich über die Dichte der Lösung ρ_{Lsg} bei der entsprechenden Temperatur aus der Molalität bzw. Molonität nach folgender Gleichung berechnen:

$$c = \frac{\bar{m} \rho_{\text{Lsg}}}{1 + M_{\text{Salz}} \bar{m}} = \tilde{m} \rho_{\text{Lsg}} \quad (52)$$

wobei M_{Salz} die molare Masse des gelösten Salzes ist.

Die Molarität ist von der Temperatur T abhängig und somit muss für deren Berechnung die Dichte für die Temperatur, bei der die Elektrolyte untersucht werden, bekannt sein. Dazu wird in dieser Arbeit folgende Schreibweise für die Molarität verwendet: $c^T(\text{Substanz})$, wobei der angegebene Wert für T der jeweiligen Temperatur in °C entspricht. Wird bei einer Angabe der Molarität keine Temperatur explizit angegeben, so bezieht sich diese auf eine Temperatur von 25 °C.

Außerdem muss, um die Zusammensetzung der Elektrolytmischungen auf der Basis einer binären Mischung zweier ionischen Flüssigkeiten komplett zu erfassen, das Mischungsverhältnis der beiden ionischen Flüssigkeiten bekannt sein. Dazu wird für die Elektrolyte in dieser Arbeit das Mischungsverhältnis ξ :

$$\xi = \frac{n(IL_1)}{n(IL_2)} \quad (53)$$

angegeben, welches sich auf das Verhältnis der Stoffmengen ($n(IL_1)$, $n(IL_2)$) der beiden ILs bezieht.

Die Dichten wurden mit einer digitalen Präzisions-Dichtemesseinrichtung der Firma *Paar*, Modell *DMA 60 / DMA 602* (Steuergerät und Messzelle) bestimmt. Die Messmethode beruht dabei auf dem Biegeschwingerprinzip. Es wird die Schwingungsdauer τ eines mit Flüssigkeit bzw. Gas befüllten Glas-U-Rohrs gemessen, das auf elektronischem Wege zu einer gedämpften Schwingung angeregt wird. Die Schwingungsdauer wird durch das zu vermessene Präparat beeinflusst.

Es ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Dichte der Substanz und der Schwingungsdauer:

$$\tau^2 = A\rho + B \quad (54)$$

wobei A und B gerätespezifische Konstanten sind.

Die Konstanten wurden über eine Eichung des Biegeschwingers mit Wasser (entgast, Millipore) und Stickstoff bestimmt. Es wurde für Wasser nach den Angaben des Herstellers eine Dichte bei 25 °C von $\rho_{H_2O} = 0.9970429 \text{ kg/L}$ angenommen. Die Dichte des Stickstoffs wurde für den vorhandenen Druck über das Van der Waals-Gesetz berechnet. Mit den bekannten Dichten lassen sich A und B berechnen:

$$A = \frac{\tau_{H_2O}^2 - \tau_{N_2}^2}{\rho_{H_2O} - \rho_{N_2}} \quad (55)$$

$$B = \tau_{H_2O}^2 - A\rho_{H_2O} \quad (56)$$

Die Temperatur der Messzelle wurde mit einem Thermostaten (*LAUDA*, Lauda-Königshofen, Germany, *RK 8 KP*, $\pm 0.02 \text{ °C}$) geregelt und mit einem Thermistor kontrolliert.

7 Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

7.1 Polarisationsmessungen an Dünnschichtzellen

Die Diffusionskoeffizienten einer oxidierten und reduzierten Spezies, D_O und D_R , eines löslichen Redoxpaares können durch steady-state-Amperometrie an Zwei-Elektroden-Dünnschichtzellen bestimmt werden.

Bei den verwendeten Lösungen sollte das Produkt $c_O D_O$ kleiner oder größer als $c_R D_R$ sein (näheres dazu in Kapitel 7.1.2). [76] Bei dieser Messmethode kann die Konvektion vernachlässigt werden, falls die Schichtdicke der Lösung kleiner als 200 μm ist [76], was bei dem in Kapitel 7.1.1 vorgestellten Messaufbau der Fall ist. Migration kann durch Leitsalzzugabe oder durch einen großen Konzentrationsüberschuss einer Spezies des Redoxpaares verhindert werden, da nur die Spezies im Unterschuss für eine Diffusionslimitierung sorgt (vgl. Kapitel 7.1.2).

Der Diffusionsgrenzstrom wird gemessen, indem an die Elektroden eine sich zeitlich ansteigende Spannung angelegt wird, bis der Strom seine Diffusionssättigung erreicht hat. Dabei wird das Potential zuerst in positive, also anodische Richtung bis zu einem Umkehrpotential an dem sich der Diffusionsgrenzstrom einstellt, erhöht.

Nach dem Umkehren des Potentials wird in negative, also kathodische Richtung bis zum Erreichen des kathodischen Umkehrpotentials gemessen. Prinzipiell kann der Messzyklus auch in der anderen Richtung durchlaufen werden, da es sich um eine Zwei-Elektrodenanordnung mit gleicher Arbeits- und Gegenelektrode handelt (siehe Kapitel 7.1.1).

Zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten wird aber nur der jeweils erste gemessene Grenzstrom verwendet. Der Messzyklus wird in beide Richtungen (anodische und kathodische) gemessen, um evtl. auftretende Hysterese-Erscheinungen, die durch irreversible Reaktionen hervorgerufen werden, zu beobachten. [25] Es ist wichtig, die Potentialvorschubgeschwindigkeit auf kleine Werte einzustellen (ca. 1 bis 5 mV/s), damit sich für jeden Messpunkt ein stationärer Strom einstellt.

Wenn die Vorschubgeschwindigkeit gering genug ist, nähert sich der Strom asymptotisch dem Grenzstrom. Ist sie zu hoch, dann fällt der Strom nach Durchlaufen eines Maximums bei hohen Spannungen wieder ab. [25]

Der Diffusionsgrenzstrom ist durch den gemessenen Strom am Umkehrpotential, kurz vor dem Einsetzen nachfolgender elektrochemischen Reaktionen, gegeben. Dabei handelt es sich um Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten oder zusätzliche Reaktionen der Elektrolytbestandteile.

Sollte das Umkehrpotential zu groß gewählt werden, zeigt sich dies durch einen erneuten langsamen Stromanstieg der bereits abgeflachten Strom-Spannungs-Kurve.

Da die Diffusion ein stark temperaturabhängiger Prozess ist, ist eine Thermostatisierung während der Messung äußerst wichtig.

7.1.1 Die Messzelle

Die Messzellen wurden von unserem Projektpartner, dem *ISE-Fraunhofer Institut* in Freiburg, hergestellt und im Rahmen des „Farbstoffsolarzellen“-Netzwerkprojekts zur Verfügung gestellt*. Der schematische Aufbau der Messzelle ist in Abbildung 10 gezeigt. Der prinzipielle Aufbau ist dem der Solarzellen sehr ähnlich, außerdem besitzt die Messzelle die gleichen geometrischen Maße. Fünf Messzellen sind aneinander gereiht und zu einem sogenannten „Masterplate“ zusammengefasst (vgl. Abbildung 11).

Die Elektroden bestehen jeweils aus zwei platinieren TCO-Gläsern mit einer Elektrodenfläche von 2.5 cm². Die Platinierung erfolgte durch Sputtern, woraus eine Pt-Schicht mit ca. 3-4 nm Schichtdicke resultierte. Die beiden TCO-Gläser werden durch einen Verschmelzungsprozess mit Glaslot bei ca. 600 °C zusammengebracht und versiegelt, so dass die Elektroden in einem Abstand von ca. 30 bis 45 µm voneinander entfernt sind. Die Messzelle besitzt auf einer Seite zwei Einfülllöcher, über die sie mit Elektrolyten befüllt wird. Dabei wird der Elektrolyt an einem Einfüllloch eingefüllt und an dem anderen mit Hilfe eines Spritzenvakuums in die Messzelle eingezogen.

* Dank an Dr. Andreas Hinsch und seine Mitarbeiter.

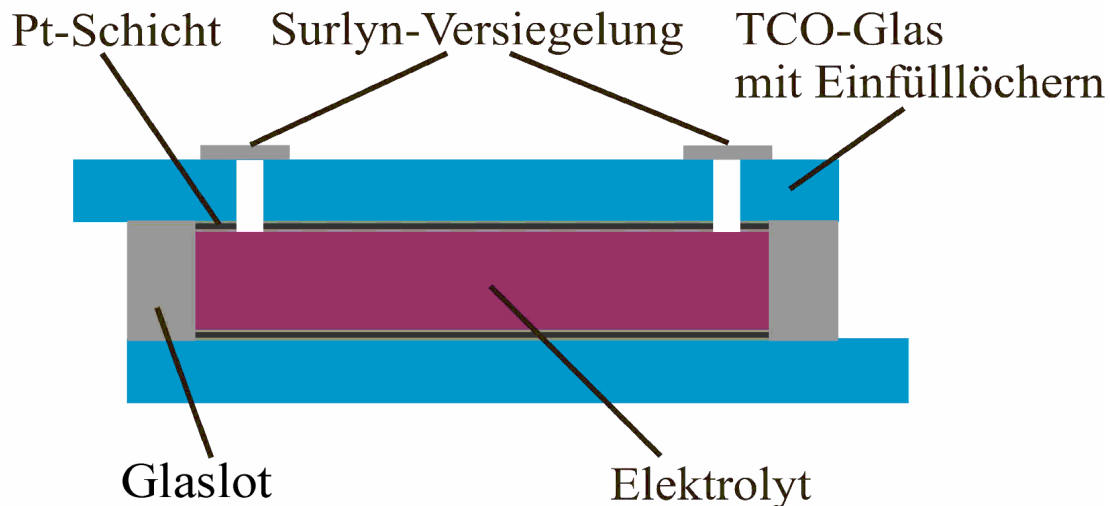


Abbildung 10: Schematischer Aufbau der Dünnschichtzelle.

Mit diesem Verfahren lässt sich die Messzelle sogar mit sehr zähflüssigen Elektrolyten gleichmäßig befüllen und es werden evtl. entstandene Gasbläschen aus der Zelle gezogen. Das Befüllen der Messzellen erfolgte im Handschuhkasten unter Ar-Schutzgasatmosphäre. Nach dem Befüllen werden die Einfüllöffnungen mit Surlyn® gasdicht versiegelt, so dass eine Messung außerhalb des Handschuhkastens möglich ist. Dabei wird eine Folie, die aus einer Surlyn- und einer Polyethylen-Schicht besteht, mit der Surlyn-Seite nach unten über die Einfülllöcher gelegt. Anschließend wird auf diese Folie ein ca. 160 °C heißer flacher Gegenstand (Modellbau-Bügeleisen) gepresst; so dass die Löcher durch das Anhaften der Surlyn-Folie versiegelt werden (vgl. Abbildung 11).

Entgegen der Meinung mancher Arbeitsgruppen, die auf diesem Forschungsgebiet tätig sind, ist die Arbeit unter einer Schutzgasatmosphäre unumgänglich. Es konnte gezeigt werden, dass ansonsten aufgrund der Hydrophilie der Elektrolyte und der Aufnahme von Wasser aus der Luftfeuchtigkeit ein Fehler des Diffusionskoeffizienten von bis zu 100% beobachtet werden kann. [15]

Da der Diffusionskoeffizient sehr stark von der Temperatur abhängt, ist eine Thermostatisierung während der Messung sehr wichtig. Dazu wurde das versiegelte Masterplate flüssigkeitsdicht verpackt und die Messung erfolgte in einem Thermostatenbad (*RK 8 KP*, der Firma *Lauda Dr. R. Wobser GMBH & CO. KG, Lauda-Königshofen*).

Nachteile dieser Messzelle sind:

- Bei zähflüssigen Elektrolyten ist das Befüllen oft sehr schwierig und aufwändig.
- Es handelt sich um eine Zwei-Elektrodenanordnung ohne Referenzelektrode; damit kann die Interpretation der Messungen erschwert sein und die Messungen werden durch Prozesse an Arbeits- und Gegenelektrode bestimmt.

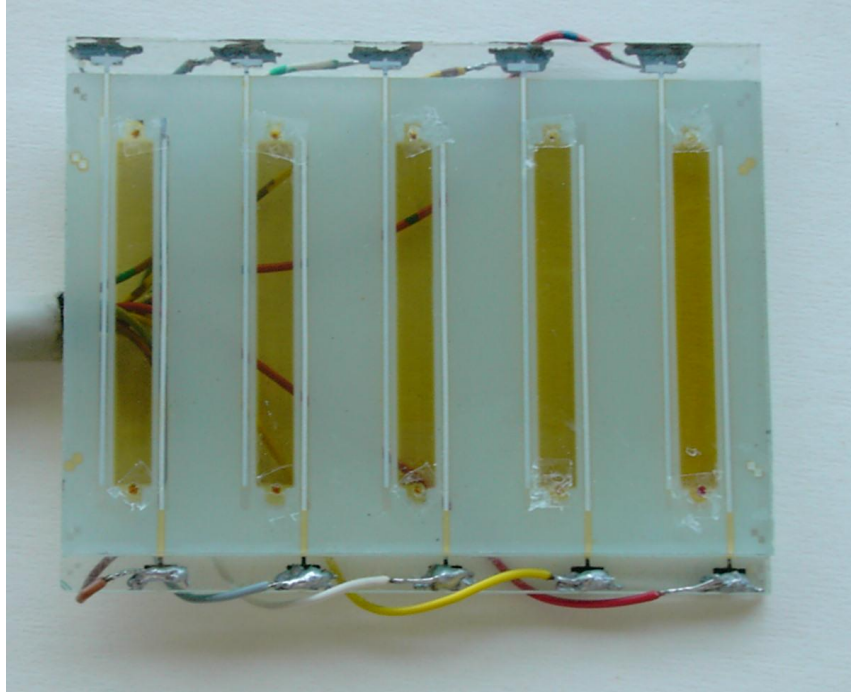


Abbildung 11: Bild eines befüllten und versiegelten Masterplates.

Vorteile dieser Messzelle sind [25]:

- Für eine Messung werden nur sehr geringe Mengen benötigt.
- Die Zellgeometrie entspricht der Solarzelle und somit ist der Messaufbau dem der Solarzelle sehr ähnlich.
- Wegen des geringen Elektrodenabstands treten keine Konvektionseffekte auf.

7.1.2 Herleitung der Arbeitsgleichung

Der Grenzstrom wird mittels einer steady-state-Amperometrie in Dünnschichtzellen gemessen. Nach einer Abschätzung [76] dauert es ca. 0.05 s bis sich der steady-state Zustand eingestellt hat. Im steady-state kann in guter Näherung ein linearer Konzentrationsgradient angenommen werden. [77] Der Konzentrationsverlauf in der Dünnschichtzelle ist in Abbildung 12 für verschiedene Zeiten t dargestellt, wobei $t = 0 < t_1 < t_2 < t_L$ ist und sich nach der Zeit t_L ein linearer Konzentrationsgradient eingestellt hat. Bei dieser Darstellung ist die reduzierte Spezies im Überschuss.

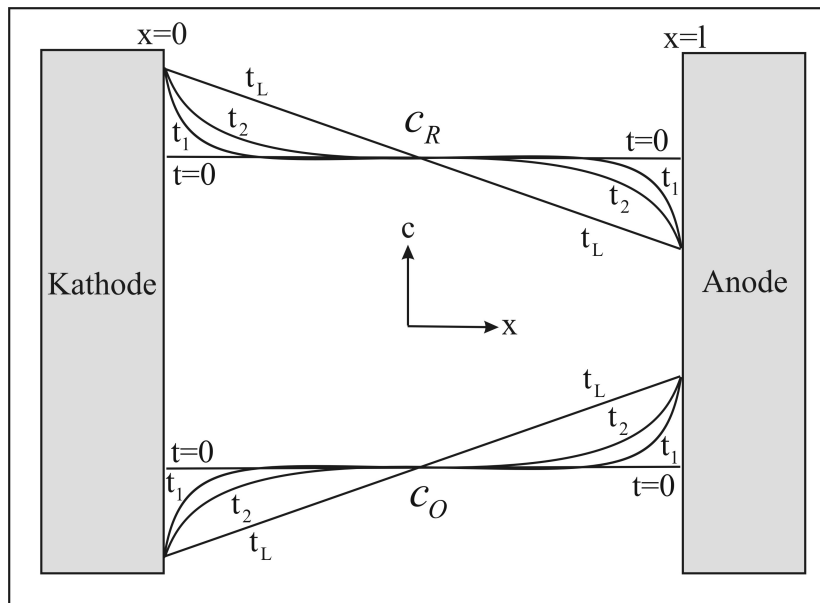


Abbildung 12: Konzentrationsprofil in einer Dünnschichtzelle.

Bei der Messung sind die reduzierte Spezies R und die oxidierte Spezies O von Beginn an in der Lösung. Wird nun eine Spannung $\Delta E > 0$ an die Elektroden angelegt, führt das zu einem Stromfluss der schnell in einen steady-state übergeht. [76]

Der Zusammenhang zwischen der angelegten Spannung ΔE und dem gemessenen Strom kann wie folgt berechnet werden:

Diese Herleitung stützt sich auf die Literaturquelle [76]. An einigen Stellen wurde sie ein wenig stärker ausgearbeitet.

Allgemein ist die Stromdichte an einer Elektrode durch den Teilchenfluss der elektrochemisch aktiven Spezies zur Elektrode gegeben:

$$j = nFJ(x=0) \quad (57)$$

wobei j die Stromdichte, n die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante und J der Teilchenfluss ist.

Der Teilchenfluss J ist durch das 1. Ficksche Gesetz gegeben:

$$\vec{J} = -D\overrightarrow{\text{grad}}(c) \quad (58)$$

In der Dünnschichtzelle erfolgt der Teilchenfluss nur in eine Dimension, daraus folgt für das 1. Ficksche Gesetz:

$$J = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad (59)$$

Somit ergibt sich für die Stromdichte nach Einsetzen des 1. Fickschen Gesetzes in Gleichung (57):

$$j = -nFD \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad (60)$$

Durch multiplizieren der Stromdichte mit der Elektrodenfläche erhält man den Strom i :

$$i = jA = -nFAD \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad (61)$$

Die zeitliche Änderung der Konzentration ist durch das 2. Ficksche Gesetz gegeben:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \text{div} D \overrightarrow{\text{grad}}(c) \quad (62)$$

Bei einem Teilchenfluss in eine Dimension ist das 2. Ficksche Gesetz bei konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten gegeben durch:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (63)$$

Bei steady-state Bedingungen ist die zeitliche Änderung der Konzentration konstant:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} = 0 \quad (64)$$

Diese Bedingung gilt sowohl für die Konzentration der oxidierten Spezies $c_O \equiv c_O(x,t)$, als auch für die der reduzierten Spezies $c_R \equiv c_R(x,t)$. Im steady-state Zustand ist wegen des Massenerhaltungssatzes der Fluss der einen Spezies, die zur Elektrode hin wandert, gleich dem Fluss der anderen, die sich von der Elektrode entfernt:

$$D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} = -D_R \frac{\partial c_R}{\partial x} \quad (65)$$

Es ergibt sich für den steady-state Fall ein linearer Konzentrationsgradient und es gilt [76,77]:

$$D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} = D_O \frac{(c_O^A - c_O^C)}{l} \quad (66)$$

$$-D_R \frac{\partial c_R}{\partial x} = D_R \frac{(c_R^C - c_R^A)}{l} \quad (67)$$

wobei c_O^A bzw. c_O^C die Konzentration der oxidierten Spezies an der Anode bzw. der Kathode sind. Die Bezeichnung ist für die Konzentration der reduzierten Form analog anzusetzen.

Der Elektrodenabstand l wurde dabei kleiner als die Nernst-Diffusionsschicht δ angenommen $l < \delta$, was für einen Elektrodenabstand von ca. 30 bis 45 μm sehr gut erfüllt ist. Dabei wurde angenommen, dass die Kathode bei $x = 0$ und die Anode bei $x = l$ ist.

Nach Einsetzen der Gleichungen (66) und (67) in Gleichung (65) und Umformen ergibt sich:

$$(c_R^C - c_R^A) = \frac{D_O}{D_R} (c_O^A - c_O^C) \quad (68)$$

Außerdem ergibt sich durch die Gleichungen (66) und (67) für den Strom i :

$$i = nFA \frac{D_O}{l} (c_O^A - c_O^C) = nFA \frac{D_R}{l} (c_R^C - c_R^A) \quad (69)$$

Um nun eine Verknüpfung mit der angelegten Spannung ΔE zu erhalten, benötigt man die Nernst-Gleichung:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left[\left(\frac{c_O^A}{c_O^C} \right) \left(\frac{c_R^C}{c_R^A} \right) \right] \quad (70)$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur ist.

Während des ganzen Experiments ist wegen des Massenerhaltungssatzes der kathodische Strom gleich dem anodischen, da an der Kathode soviel Substanz verbraucht wie an der Anode gebildet wird. Deshalb bleibt die gesamte Konzentration der Reaktanden $\overline{c_O}$ und $\overline{c_R}$ in der Dünnschichtzelle während der kompletten Messung konstant und kann durch das Mittel der Konzentrationen an der Anode und der Kathode berechnet werden:

$$\overline{c_O} = c_O^0 = \frac{c_O^A + c_O^C}{2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} c_O^A = c_O^0 + \frac{1}{2}(c_O^A - c_O^C) \\ c_O^C = c_O^0 - \frac{1}{2}(c_O^A - c_O^C) \end{cases} \quad (71)$$

$$\overline{c_R} = c_R^0 = \frac{c_R^A + c_R^C}{2} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} c_R^A = c_R^0 - \frac{1}{2}(c_R^C - c_R^A) \\ c_R^C = c_R^0 + \frac{1}{2}(c_R^C - c_R^A) \end{cases} \quad (72)$$

Werden die Ergebnisse aus Gleichungen (71) und (72) in die Nernst-Gleichung eingesetzt, so erhält man:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{\left[c_O^0 + \frac{1}{2}(c_O^A - c_O^C) \right] \left[c_R^0 + \frac{1}{2}(c_R^C - c_R^A) \right]}{\left[c_O^0 - \frac{1}{2}(c_O^A - c_O^C) \right] \left[c_R^0 - \frac{1}{2}(c_R^C - c_R^A) \right]} \right\} \quad (73)$$

Nun kann das Ergebnis aus Gleichung (68) in den so eben erhaltenen Ausdruck eingesetzt werden:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{\left[c_O^0 + \frac{1}{2}(c_O^A - c_O^C) \right] \left[c_R^0 + \frac{D_O}{2D_R}(c_O^A - c_O^C) \right]}{\left[c_O^0 - \frac{1}{2}(c_O^A - c_O^C) \right] \left[c_R^0 - \frac{D_O}{2D_R}(c_O^A - c_O^C) \right]} \right\} \quad (74)$$

Der Konzentrationsunterschied $(c_O^A - c_O^C)$ lässt sich über Gleichung (69) mit dem Strom verknüpfen:

$$(c_O^A - c_O^C) = \frac{il}{nFAD_O} := 2I \quad (75)$$

wobei der Strom i mit allen Konstanten zusammengefasst und durch $2I$ substituiert wurde, um die folgenden Rechnungen einfacher zu gestalten.

Durch Zusammenfassen der Gleichungen (74) und (75) kann ein Zusammenhang zwischen der angelegten Spannung und dem Strom angegeben werden:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{(c_O^0 + I) \left[c_R^0 + (D_O / D_R) I \right]}{(c_O^0 - I) \left[c_R^0 - (D_O / D_R) I \right]} \right\} \quad (76)$$

bzw.

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{(c_O^0 - I) \left[c_R^0 - (D_O / D_R) I \right]}{(c_O^0 + I) \left[c_R^0 + (D_O / D_R) I \right]} \right\} \quad (77)$$

Aus dieser Gleichung erhält man durch Umformen:

$$\left[\frac{(c_O^0 - I) \left(c_R^0 - \frac{D_O}{D_R} I \right)}{(c_O^0 + I) \left(c_R^0 + \frac{D_O}{D_R} I \right)} \right] = \exp \left[-\frac{nF \Delta E}{RT} \right] \quad (78)$$

Für sehr große Spannungen geht der gemessene Strom in einen diffusionslimitierten Grenzstrom über (vgl. dazu Abbildung 13).

Somit ergibt sich für den „substituierten“ Strom I bei großen Spannungen:

$$\lim_{\Delta E \rightarrow \infty} I = I_L \quad (79)$$

Die rechte Seite der Gleichung (78) ist bei großen Spannungen gegeben durch:

$$\lim_{\Delta E \rightarrow \infty} \exp \left[-\frac{nF\Delta E}{RT} \right] = 0 \quad (80)$$

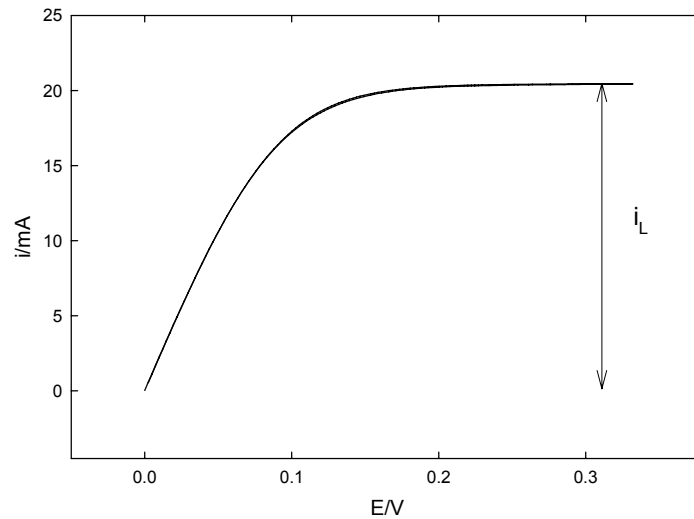


Abbildung 13: Stromverlauf an einer Dünnschichtzelle bei steigender Spannung.

Also ergibt sich bei großen Spannungen für Gleichung (78):

$$\left[\frac{(c_O^0 - I_L) \left(c_R^0 - \frac{D_O}{D_R} I_L \right)}{(c_O^0 + I_L) \left(c_R^0 + \frac{D_O}{D_R} I_L \right)} \right] = 0 \quad (81)$$

Und daraus folgt:

$$(c_O^0 - I_L) \left(c_R^0 - \frac{D_O}{D_R} I_L \right) = 0 \quad (82)$$

Für Gleichung (82) erhält man nun zwei Lösungen:

$$(1) \quad I_L = c_O^0 \quad \text{und} \quad (2) \quad I_L = \frac{D_R}{D_O} c_R^0 \quad (83)$$

Mit diesen beiden Lösungen lässt sich durch Rücksubstitution (Gleichung (75)) der diffusionslimitierte Grenzstrom berechnen:

$$(1) \Rightarrow \frac{i_L l}{nFAD_O} = 2c_O^0 \Rightarrow i_L = \frac{2nFAD_O c_O^0}{l} \quad (84)$$

$$(2) \Rightarrow \frac{i_L l}{nFAD_O} = 2 \frac{D_R}{D_O} c_R^0 \Rightarrow i_L = \frac{2nFAD_R c_R^0}{l} \quad (85)$$

Dabei ist die erste Lösung, also Gleichung (84), gültig, wenn die Bedingung $D_O c_O^0 < D_R c_R^0$ erfüllt ist. Bei Gleichung (85) gilt das Umgekehrte. Falls die beiden Diffusionskoeffizienten ungefähr gleich sind, dann wird der Grenzstrom i_L durch die niedrigere der beiden Konzentrationen bestimmt.

Mit Hilfe der Gleichung (84) bzw. (85) lässt sich also der Diffusionskoeffizient mit Hilfe des gemessenen Grenzstroms berechnen:

$$D_X = \frac{i_L l}{2nF A c_X^0} \quad (86)$$

wobei D_X und c_X^0 für den Diffusionskoeffizienten und die Konzentration der diffusionslimitierenden Spezies stehen.

Für die Grenzstromdichte j_L hat die Gleichung (86) die Form:

$$D_X = \frac{j_L l}{2nF c_X^0} \quad (87)$$

7.1.3 Eichung der Messzelle

Da es nicht sehr einfach ist, den Elektrodenabstand mit Hilfe mechanischer Messungen genau zu bestimmen und die Elektroden überdies wahrscheinlich nicht zu 100% parallel verlaufen, ist es besser, eine Zelleichung mit einem Redoxpaar durchzuführen, deren Diffusionskoeffizient bekannt ist. [76]

Deshalb wird der Elektrodenabstand mit einer von Zistler et al. beschriebenen [40] Zelleichung mit dem Hexacyanoferrat-Redoxpaar $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ bestimmt.

Als Eichlösung wurde eine vor jeder Eichung frisch hergestellte Lösung von 0.025 mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 0.25 mol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und 0.5 mol/L KCl (Leitsalz) verwendet. Da die Diffusionskoeffizienten von Hexacyanoferrat(II) und Hexacyanoferrat(III) ungefähr gleich sind ($D(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 6.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [78] und $D(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 7.17 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [79]), wird der Strom durch die Diffusion des Hexacyanoferrat(III) begrenzt, da es in der Lösung im Überschuss vorhanden ist.

Der Elektrodenabstand kann dann mittels Gleichung (87) berechnet werden und es folgt:

$$l = \frac{2nFD(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})c^0(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})}{j_L} \quad (88)$$

Die Eichmessung erfolgte, indem die Diffusionsgrenzstromdichten durch die Messung von jeweils zwei Zyklen in anodischer und zwei in kathodischer Richtung bestimmt wurden und von den so erhaltenen vier Grenzstromdichten der Mittelwert gebildet wurde. Mit diesem Mittelwert wurde dann über Gleichung (88) der Elektrodenabstand bestimmt. Während der Eichmessungen wurden die Elektroden immer gleich an den Potentiostaten angeschlossen, so dass eine Elektrode zweimal als Anode und zweimal als Kathode geschaltet ist. Die Eichmessungen erfolgten bei einem Potentialvorschub von 5 mV/s.

Die Vorteile einer Eichung mit einer Hexacyanoferrat-Lösung sind [40]:

- Es ist kein Feuchtigkeit- bzw. Luftausschluss nötig. Deshalb sind die Herstellung der Eichlösung und das Befüllen der Messzelle ohne größeren Aufwand an Luft möglich.
- Der Diffusionskoeffizient von Hexacyanoferrat(III) in wässriger Lösung wurde schon sehr oft bestimmt, was für eine hohe Genauigkeit des Literaturwertes spricht.
- Im Vergleich zu einer mechanischen Messung wird bei der Zelleichung mit einer Hexacyanoferrat-Lösung evtl. auftretende Unebenheiten der Elektroden oder einer nicht 100% parallelen Anordnung der Elektroden Rechnung getragen.

7.1.4 Fehlerbetrachtung zur Messmethode

Der Fehler der Messungen wird mit der Größtfehlermethode bestimmt. Bei einer multiplikativen Verknüpfung der einzelnen Variablen verhalten sich die Relativfehler additiv. Bei der für die Auswertungen verwendeten Gleichung (87) ist dies der Fall.

Als fehlerbehaftete Größen sind in der Gleichung (87) der Elektrodenabstand l und die Grenzstromdichte j_L enthalten. Es werden dabei relative Fehler von [40]:

- $\frac{\Delta l}{l} = 10\%$ für den Elektrodenabstand
- $\frac{\Delta j_L}{j_L} = 3\%$ für die Grenzstromdichte

angenommen. Aufgrund der sehr genauen Bestimmung der Konzentration (Einwiegen und Dichtemessung) kann der Fehler dieser Größe vernachlässigt werden. Somit ergibt sich ein Gesamtgrößtfehler für den Diffusionskoeffizienten von:

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta j_L}{j_L} = 13\% \quad (89)$$

8 Bestimmung der Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode

8.1 Allgemeines zu Impedanzspektroskopie

Bei der Impedanzspektroskopie wird die frequenzabhängige Impedanz (Wechselstromwiderstand) eines elektrochemischen Systems ermittelt, indem an das zu untersuchende System eine Wechselspannung angelegt wird, deren Frequenz variiert. [80]

Dabei wird an die Messzelle ein Spannungssignal $U(t)$ der Form:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (90)$$

mit der Frequenz $\nu = \omega / 2\pi$ angelegt und der resultierende Strom:

$$i(t) = i_0 \sin(\omega t + \theta_i) \quad (91)$$

Gemessen, wobei θ_i die Phasedifferenz zwischen Spannung und Strom ist. [81]

Die konventionelle Impedanz kann dann aus dem Quotienten der angelegten Spannung und dem gemessenen Strom errechnet werden [81]:

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{i(t)} \quad (92)$$

Dabei ist der Betrag der Impedanz gegeben durch [81]:

$$|Z(\omega)| = \frac{U_0}{i_0(\omega)} \quad (93)$$

Da bei der Impedanz auch der Phasenwinkel $\theta(\omega)$ berücksichtigt wird, ist der Begriff der Impedanz etwas allgemeiner als der des Widerstands. Die Impedanz lässt sich in einen reellen und einen imaginären Anteil aufspalten [81]:

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' \quad (94)$$

wobei in diesem Fall i für die imaginäre Einheit $i = \sqrt{-1}$ steht.

Der Real- bzw. Imaginärteil ist dabei gegeben durch [81]:

$$\operatorname{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\theta) \quad \text{und} \quad \operatorname{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin(\theta) \quad (95)$$

Wobei der Phasenwinkel und der Betrag der Impedanz gegeben sind durch [81]:

$$\theta = \tan^{-1}(Z'' / Z') \quad \text{und} \quad |Z| = \left[(Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{1/2} \quad (96)$$

Dieser Zusammenhang wird in der sogenannten Nyquist-Darstellung von Impedanzspektren verwendet, wobei der Imaginärteil der Impedanz gegen den Realteil aufgetragen wird.

Aus der Eulerschen Beziehung: $\exp(i\theta) = \cos(\theta) + i \sin(\theta)$ und Gleichung (94) ergibt sich eine weitere Möglichkeit die Impedanz zu beschreiben:

$$Z(\omega) = |Z| \exp(i\theta) \quad (97)$$

Daraus folgt eine andere Darstellungsmöglichkeit der Impedanzspektren, nämlich die sogenannte Bode-Darstellung, bei welcher der Betrag der Impedanz und der Phasenwinkel gegen die Frequenz aufgetragen werden.

Bei der Auswertung eines Impedanzspektrums wird versucht, das elektrochemische System durch ein Ersatzschaltbild, das aus Reihen- und Parallelschaltungen von Impedanzelementen (z. B. ohmscher Widerstand, Kondensator etc.) besteht, zu beschreiben. Die physikalischen Eigenschaften des Systems werden durch die verwendeten Impedanzelemente interpretiert. Das so erhaltene Ersatzschaltbild sollte das gleiche frequenzabhängige Impedanzverhalten wie das untersuchte System zeigen. Solange sich die Ladungsträger, also die Ionen, im elektrochemischen System ein ähnliches Impedanzverhalten zeigen wie Elektronen in ohmschen Widerständen oder Kondensatoren, ist ein solcher Vergleich unproblematisch. [80]

Die physikalische Interpretation kann aber sehr trügerisch und schwierig sein. Zum einen muss auf nichtlokale Prozesse, wie z. B. die Diffusion geachtet werden. Zum anderen sind mikroskopische Materialeigenschaften, die z. B. durch das Constant Phase Element (CPE) beschrieben werden, zu berücksichtigen. [81]

8.2 Einfache Impedanzelemente

8.2.1 Ohmscher Widerstand

Wird an einen ohmschen Widerstand R ein Potential in der Form von Gleichung (90) angelegt, so resultiert ein Strom der Form [82]

$$i(t) = \frac{U_0}{R} \sin(\omega t) \quad (98)$$

Es wird also keine Phasenverschiebung durch den ohmschen Widerstand verursacht und somit ist die Impedanz eines ohmschen Widerstands gegeben durch:

$$Z_R(\omega) = R \quad (99)$$

Ein ohmscher Widerstand tritt bei nicht zu hohen Frequenzen auf, falls einer der folgenden Prozesse stattfindet:

- Feldtransport von Ladungsträgern durch homogene Leiter. Dabei handelt es sich z. B. um den Widerstand einer Deckschicht, oder der Widerstand der Lösung zwischen den Elektroden. Dabei würden Relaxationseffekte meist erst oberhalb des überstrichenen Frequenzbereichs eine Störung des Widerstandsverhaltens bewirken. [83]
- Durchtrittsreaktion zwischen Elektronen- und Ionenleiter. [83] Denn die erforderliche Aktivierungsenergie für den Elektronenaustausch zwischen Elektrode und Ionen wird im Ersatzschaltbild durch den sog. Durchtrittswiderstand repräsentiert. [80]

8.2.2 Kapazität

Ist die Änderung einer Spannung U bei einem „Ladeprozess“ mit einem hervorgerufenen Fluss einer Ladung Q verbunden, bewirkt eine differentielle Spannungsänderung dU im einfachsten Fall eine, zu dU proportionale, Ladungsänderung dQ . Dieses Verhalten entspricht dem eines dynamischen Kondensators. [83]

Eine angelegte Wechselspannung, führt bei einem Kondensator mit der Kapazität C zu einem Stromsignal der Form [82]:

$$Q = CU \quad (100)$$

$$i(t) = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt} = \omega CU_0 \cos(\omega t) = \omega CU_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (101)$$

Ein Kondensator bewirkt folglich eine Phasenverschiebung des Stroms um $+\pi/2$, im Vergleich zur angelegten Wechselspannung. Die Impedanz eines Kondensators kann folglich geschrieben werden als [83]:

$$Z_c(\omega) = \frac{1}{i\omega C} \quad (102)$$

wobei der Phasenwinkel $\theta(\omega) = -\pi/2$ beträgt.

In elektrochemischer Hinsicht kann die Beobachtung einer Kapazität in verschiedene Ursachen begründet sein:

- Ladung der Helmholtz-Schichten. [83] In der elektrochemischen Doppelschicht an den Elektroden (Helmholtz-Schicht) werden die Ionen der Lösung aufgrund der elektrostatischen Anziehung angereichert. Es bilden sich somit zwei „Platten“, bestehend aus der Elektrode und der mit Ionen angereicherten Schicht. Dieses Verhalten wird im Ersatzschaltbild durch die sogenannte Doppelschichtkapazität beschrieben. [80]
- Adsorptionsvorgänge an Elektroden. [83]
- Feldstärkeänderungen in homogenen Schichten. [83]

8.2.3 Induktivität

Bei einer Stromänderung baut sich in einem stromdurchflossenen Leiter aufgrund seiner Induktivität L eine Spannung auf [83]:

$$U = L \frac{di}{dt} \quad (103)$$

Daraus resultiert ein Strom der gegeben ist durch [82]:

$$i = \frac{1}{L} \int U dt = -\frac{U_0}{\omega L} \cos(\omega t) = \frac{U_0}{\omega L} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (104)$$

Eine Induktivität verursacht also eine Phasenverschiebung des Stroms um $-\pi/2$ und ihre Impedanz ist gegeben durch [83]:

$$Z_L(\omega) = i\omega L \quad (105)$$

mit einem Phasenwinkel von $\theta(\omega) = \pi/2$.

Bei der Messung eines Impedanzspektrums, sollte darauf geachtet werden, dass die Zuleitungen möglichst kurz und verdreht gehalten werden. So kann erreicht werden, dass solche Induktivitäten meist im für Elektrodenprozesse interessanten Frequenzbereich, der kaum über 100 kHz hinausgeht, keine merkliche Rolle spielen. [83]

8.2.4 Das Constant Phase Element (CPE)

Das Constant Phase Element (CPE) wird oft im Äquivalenzstromkreis als Ersatz für einen Kondensator verwendet, um Ungleichmäßigkeiten des zu untersuchenden Systems, die durch die Rauigkeit oder Porosität der Elektroden verursacht werden, auszugleichen. [84]

Die Impedanz des CPE ist gegeben durch [25,40]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{B(i\omega)^\beta} \quad 0 \leq \beta \leq 1 \quad (106)$$

wobei B ein kapazitiver Faktor mit einer Dimension von $[F s^{\beta-1}]$ und β der sogenannte CPE-Exponent ist. Das Constant Phase Element geht für einen Wert $\beta = 1$ in einen idealen Kondensator über. Für den Fall $\beta = 0$ handelt es sich um einen idealen ohmschen Widerstand. [81]

8.2.5 Die Diffusionsimpedanz

Eine durch die angelegte Spannung hervorgerufene Konzentrationsänderung der elektrochemisch aktiven Teilchen führt zu einer Änderung des Teilchenflusses, der wiederum mit dem Strom zusammenhängt. Durch diese Änderung des Teilchenflusses wird ein Beitrag zur Impedanz eines elektrochemischen Systems bewirkt, die sogenannte Diffusionsimpedanz. [85] Die genaue Form des Impedanzbeitrags hängt stark vom untersuchten System und den jeweiligen Randbedingungen ab und kann mit diesen aus den Fickschen Gesetzen abgeleitet werden.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Pt-Pt-Dünnschichtzellen handelt es sich dabei um die sogenannte finite Warburg Impedanz [81], die auch Nernst Impedanz [85] genannt wird, und ist gegeben durch [25,40,86]:

$$Z(\omega) = R_D \frac{\tanh(\sqrt{i\omega\tau_D})}{\sqrt{i\omega\tau_D}} \quad (107)$$

wobei R_D die Dimension Ω hat; $\tau_D = \frac{\delta^2}{D} = \frac{(l/2)^2}{D}$ hat die Dimension s.

Allgemein lässt sich sagen, dass Diffusionsprozesse erst bei niedrigen Frequenzen zum Impedanzspektrum beitragen. [40] Neben dem Diffusionskoeffizienten hängt der Frequenzbereich, in dem Diffusionsprozesse beginnen, zur Impedanz beizutragen, stark von der Kinetik des Elektrodenprozesses ab. Verglichen mit Elektrodenreaktion, die sehr leicht stattfinden, zeigt sich die Diffusionsimpedanz bei einer gehemmten Elektrodenreaktion erst bei niedrigeren Frequenzen. [62]

8.3 Die Messzelle

Bei den Impedanzmessungen wurde eine Messzelle wie in Kapitel 7.1.1 beschrieben verwendet. Sie besteht aus zwei Elektroden mit einer Fläche von 2.5 cm^2 , die in einem Abstand von ca. 30 bis 45 μm voneinander entfernt sind. Die Elektroden bestehen aus leitfähigem TCO-Glas, auf das eine Platinschicht aufgebracht ist.

Die Messzellen wurden im Handschuhkasten unter Argonatmosphäre befüllt und versiegelt. Es wurde bereits in Kapitel 7.1.1 darauf hingewiesen, dass es dabei sehr wichtig ist, die Messzellen unter Schutzgas zu befüllen. Die Messungen der versiegelten Zellen erfolgten außerhalb der Glove-Box unter Thermostatisierung mit dem Thermostaten *RK 8 KP*, der Firma *Lauda Dr. R. Wobser GMBH & CO. KG*, Lauda-Königshofen.

8.4 Das verwendete Ersatzschaltbild

Die Impedanzeigenschaften einer elektrochemischen Zelle können durch einen Ersatzschaltkreis beschrieben werden. Dieser setzt sich aus einer Kombination verschiedenen Impedanzelemente, wie ohmscher Widerstand, Kapazität, Induktivität, sowie weiteren möglichen Komponenten zusammen. Dabei ist darauf zu achten, dass nicht zu viele Impedanzelemente im Ersatzschaltbild vorhanden sind, da es sonst schwierig oder gar unmöglich wird, die dazugehörigen Parameter richtig zuzuordnen. [87]

Eines der einfachsten Ersatzschaltbilder, das trotz seiner Einfachheit auf viele elektrochemische Systeme anwendbar ist, ist das nach Randles benannte Randles'sche Ersatzschaltbild (siehe Abbildung 14). [82]

Im Schaltkreis nach Randles sind folgende Impedanzelemente enthalten:

- Der Serienwiderstand R_s , der die Impedanz der Zelle bei hohen Frequenzen beeinflusst. Er setzt sich aus dem Widerstand des Elektrolyten und der Zuleitungen zusammen.
- Der Charge-Transfer-Widerstand R_{CT} , der durch den Elektronenübergang an der Elektrode zustande kommt. Sein Einfluss zeigt sich im mittleren Frequenzbereich des Impedanzspektrums.
- Die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht an der Elektrode C_{DL} . Sie wird ebenfalls im mittleren Frequenzbereich bestimmend.
- Die Warburgimpedanz W , die den Diffusionsprozess der elektrochemisch aktiven Spezies repräsentiert. Diffusionsprozesse zeigen sich erst bei sehr niedrigen Frequenzen ab etwa 10^{-1} Hz. [40]

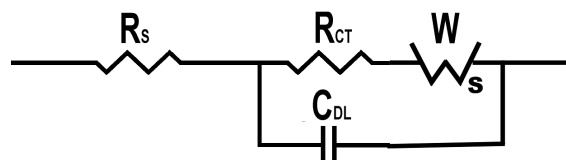


Abbildung 14: Randles'sches Ersatzschaltbild.

Die Auswertung der Impedanzmessungen erfolgte mit einem Ersatzschaltbild, das dem nach Randles sehr ähnlich ist, jedoch müssen noch kleine Modifikationen durchgeführt werden damit es für die Impedanzmessungen in dieser Arbeit geeignet ist (siehe Abbildung 15).

So werden bei dem für die Auswertung verwendeten Ersatzschaltbild keine Diffusionsprozesse berücksichtigt, da im untersuchten Frequenzbereich nur die Durchtrittsreaktion zur Impedanz beiträgt.

Außerdem ist das Ersatzschaltbild nach Randles nur bei Impedanzmessungen unter Verwendung einer großflächigen Gegenelektrode gültig, so dass der Impedanzanteil der Gegenelektrode vernachlässigt werden kann und die Impedanz nur von der Arbeitselektrode bestimmt wird. [80] Bei Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen mit einer Zwei-Elektroden-Anordnung und bei gleicher Elektrodenoberfläche, muss die Zellgeometrie bei der Auswertung berücksichtigt werden [25,40]:

- Der gemessene Durchtrittswiderstand $R_{CT,gem}$ setzt sich aus den Durchtrittswiderständen an beiden Elektroden (R_{CT1} , R_{CT2}) zusammen. Da die Elektroden identisch sind und aufgrund der Symmetrie ergibt sich: $R_{CT1} = R_{CT2} = R_{CT}$ und $R_{CT,gem} = 2R_{CT}$.
- Ebenso setzt sich die gemessene Doppelschichtkapazität $C_{DL,gem}$ aus den Kapazitäten der einzelnen Elektroden (C_{DL1} , C_{DL2}) zusammen. Auch hier kann aufgrund der Gleichheit der Elektroden und der Symmetrie der Messzelle gefolgert werden, dass: $C_{DL1} = C_{DL2} = C_{DL}$ und $C_{DL,gem} = \frac{1}{2}C_{DL}$
- Der Serienwiderstand R_S der Dünnschichtzelle wird hauptsächlich durch das TCO-Glas erzeugt, da der Widerstand der dünnen Elektrolytschicht gegenüber dem des TCO-Glases vernachlässigt werden kann.

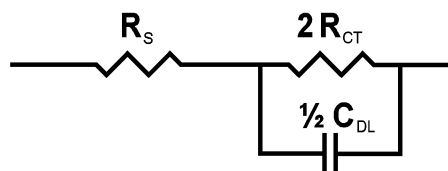


Abbildung 15: Das für die Auswertung der Impedanzmessungen an Dünnschichtzellen verwendete Ersatzschaltbild.

9 Apparatative Ausstattung

9.1 Handschuhkasten

Um eine geeignete Schutzgasatmosphäre für die Lagerung luftempfindlicher Substanzen und bei den durchzuführenden Arbeiten zu gewährleisten, wurden diese in einem Handschuhkasten der Firma *MBraun* (Typ: MB150BG) durchgeführt. Im Handschuhkasten konnte so unter Argon (*Linde, Ar 4.6*) mit einem Wassergehalt < 1 ppm und einem Sauerstoffgehalt < 5 ppm gearbeitet werden. Der Wasser- und Sauerstoffgehalt wurden jeweils durch externe Messgeräte (H_2O -Analyzer, *MBraun*, Digital, 1991 und O_2 -Analyzer, *MBraun*, Digital, 1991) überprüft. Durch fortwährendes Umwälzen der Argonatmosphäre über ein Molsieb (X-13) und einen BTS-Katalysator wird diese ständig gereinigt. Dabei wird das Inertgas außerdem über einen 740°C heißen Titanschwamm geleitet (Gasreinigungs-System MB200N) um Stickstoffspuren aus dem Inertgas zu entfernen. Eine extern in den Kreislauf eingefügte Kühlfalle, die mit Flüssigstickstoff befüllt wird, ermöglicht bei Bedarf das Entfernen von Lösungsmitteldämpfen. Die Regeneration erfolgt mit Hilfe eines Gasgemischs von 93.5 % Argon und 6.5 % Wasserstoff (*Linde, Varigon®*).

9.2 Potentiostaten und Impedanzmessgeräte

Für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mittels Polarisationsmessung an Pt-Pt-Dünnschichtzellen wurden die Messgeräte, *IM6* der Firma *Zahner Elektrik, Kronach* und das *Autolab PGSTAT30* der Firma *ECO Chemie BV, Utrecht/Niederlande* (Vertrieb in Deutschland durch *Deutsche Metrohm GmbH, Filderstadt*) verwendet. Die Aufnahme der Impedanzspektren erfolgte mit dem *Solartron 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer (StandAloneMode)*, der Firma *Solartron Analytical, Farnborough, United Kingdom*. Die Datenaufnahme mit dem Solartron erfolgte durch die Software *ZPlot*, die Auswertung mit der Software *ZView*, beide von *Scribner Associates, Inc., Southern Pines*.

9.2.1 Zahner IM6

Das *Zahner IM6* ist mit einem digital gesteuertem Potentiostaten und einer Impedanzmesseinheit ausgestattet. Der Potentiostat ermöglicht Messungen in einem Spannungsbereich von ± 4 V ohne und ± 10 V mit Pufferverstärker. Der Strommessbereich erstreckt sich von ± 1 nA bis ± 3 A. Das Messgerät ist über eine Flink-Karte mit einem PC verbunden über den es mit der *Thales-Software* von *Zahner* bedient werden kann.

9.2.2 Autolab PGSTAT 30

Mit dem *Autolab PGSTAT30* sind Messungen in einem Potentialbereich von ± 10 V und einem Strombereich von 10 nA bis 1 A möglich. Die Bedienung erfolgt mit der vom Hersteller mitgelieferten Software *GPES* an einem PC, der über eine ISA-Karte mit dem *Autolab* verbunden ist.

9.2.3 Solartron 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer

Das *Solartron 1260* wurde ohne Potentiostaten (*StandAloneMode*) verwendet. Es ist über ein GBIP (IEE-488)-Interface mit einem PC verbunden, mit dem es bedient werden kann. Dieser Messaufbau ermöglicht Messungen in einem Frequenzbereich von 10 μ Hz bis 32 MHz, mit einem Wechselspannungsbereich von 0 bis 3 V bei Frequenzen < 10 MHz und 0 bis 1 V bei Frequenzen > 10 MHz.

III Ergebnisse

Die im folgenden Kapitel untersuchten Ionischen Flüssigkeiten wurden von verschiedenen Quellen bezogen. So wurden einige von *Solvent Innovation*, erworben. Andere wurden uns von unseren Projektpartner der Universität Erlangen zur Verfügung gestellt.* Ein weiterer großer Teil der in dieser Arbeit verwendeten ILs wurde von Schreiner im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert und für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt.† Die genaue Beschreibung der Synthesen wird in seiner Dissertation erfolgen. [88] Das verwendete Iod wurde von Riedel de Haën mit einer Reinheit von $\geq 99.8\%$ bezogen. Das $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ das für die Eichung der Messzellen verwendet wurde, war von *Merck* mit der Reinheit *p.a.*. Das für die Cyclovoltammetrie verwendete Acetonitril und das Tetraethylammoniumtetrafluoroborat waren ebenfalls von *Merck* mit der Reinheitsangabe *Selectipur*.

Die Reinheit der ILs wurde mittels NMR-Messungen überprüft; es konnten dabei keine Verunreinigungen festgestellt werden. Der Wassergehalt wurde durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Die Wassergehalte der verwendeten ILs waren < 100 ppm. ILs mit einem Wassergehalt von mehr als 100 ppm wurden am Hochvakuum bei einem Druck von ca. 10^{-5} bis 10^{-6} mbar und teilweise bei mäßig erhöhter Temperatur (ca. 60°C) getrocknet bis Wassergehalte von < 100 ppm erreicht wurden.

10 Diffusionsmessungen

10.1 Das System 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdicyanamid/ 1-Methyl-3-propylimidazoliumiodid (EMIDCA/MPII)

Die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdicyanamid (EMIDCA) wurde aufgrund ihrer ausreichenden elektrochemischen Stabilität [89] und ihrer sehr geringen Viskosität von nur 21 mPa s [90] als Träger-IL gewählt. Durch diese geringe Viskosität der Träger-IL EMIDCA sollte eine Viskositätserniedrigung des Mischelektrolyten erreicht werden, was sich in einer sehr starken Verbesserung des I_3^- -Transports

* Dank ab Prof. Wasserscheid und seinen Mitarbeitern.

† Dank an C. Schreiner.

widerspiegeln sollte. Das System wurde sowohl bei konstanter Iodkonzentration und variierender IL-Zusammensetzung, als auch bei konstanter IL-Zusammensetzung und variierender Iodkonzentration untersucht, um den Einfluss der jeweiligen Konzentrationsparameter auf den I_3^- -Diffusionskoeffizienten zu bestimmen.

10.1.1 Variation der IL-Zusammensetzung

Um den Einfluss der IL-Zusammensetzung des Elektrolytsystems auf den I_3^- -Transport bei konstanter Iodkonzentration und die Eigenschaften der Elektrolyten im Hinblick auf einen ausreichenden Ladungstransport zu untersuchen, wurden die I_3^- -Diffusionskoeffizienten von verschiedenen Elektrolytmischung mit einer konstanten Iodkonzentration von ca. 0.05 mol/L in EMIDCA/MPH mit variierender IL-Zusammensetzung mittels Polarisationsmessung an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bestimmt. Die Elektrolyte wurden in einem Mischungsbereich EMIDCA/MPH von 91/9 bis 0/100 untersucht. Die Polarisationsmessungen mit den jeweiligen Messparametern und deren Auswertung sind im Anhang in Kapitel 15.1 zusammengefasst. Die Diffusionskoeffizienten wurden für jede Temperatur durch drei unabhängige Messungen bestimmt und daraus der Mittelwert gebildet, dabei lag die Standardabweichung der Mittelwerte immer unter dem abgeschätzten relativen Größtfehler von 13% (siehe Kapitel 7.1.4).

Tabelle 2: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von ≈ 0.05 mol/L I_2 in EMIDCA/MPH mit variierender IL-Zusammensetzung.

$D(I_3^-) / 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$								
EMIDCA/MPH								
$\theta / ^\circ\text{C}$	91/9	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100
25	9.0	7.2	7.0	6.2	5.4	4.7	2.8	1.1
30	10.7	8.7	8.5	7.8	6.7	5.9	3.7	1.5
40	15.0	12.5	12.1	12.2	10.0	9.6	6.2	2.8
50	20.0	17.4	17.1	15.5	14.8	13.1	9.7	5.0
60	25.7	22.7	22.6	19.3	20.2	17.3	14.7	8.0

10.1.1.1 Temperaturabhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 16 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es ist ein starker Anstieg der Diffusionskoeffizienten mit ansteigender Temperatur zu beobachten, was im untersuchten Temperaturbereich von 25 °C bis 60 °C zu einer Zunahme des Diffusionskoeffizienten von ca. $7.9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$

für EMIDCA/MPII = 0/100 bis zu ca. $16.7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ für eine IL-Zusammensetzung von EMIDCA/MPII = 91/9 führt.

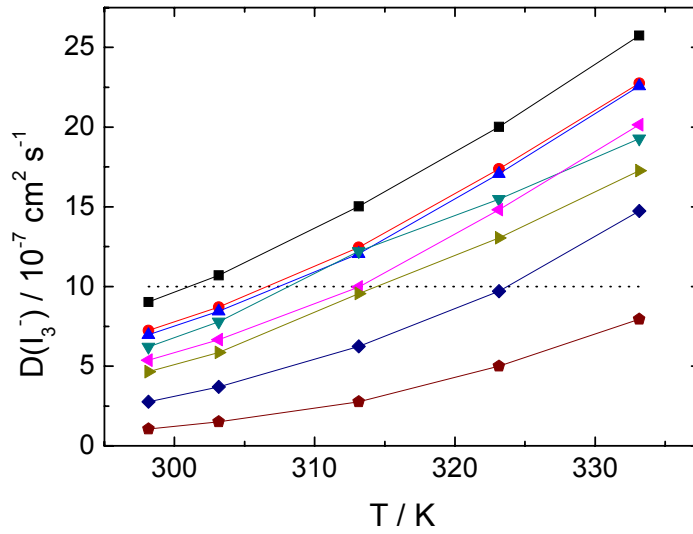


Abbildung 16: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von $\approx 0.05 \text{ mol/L I}_2$ in EMIDCA/MPII in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender IL-Zusammensetzung; (—■—) EMIDCA/MPII = 91/9, (—●—) EMIDCA/MPII = 80/20, (—▲—) EMIDCA/MPII = 70/30, (—▼—) EMIDCA/MPII = 60/40, (—◀—) EMIDCA/MPII = 50/50, (—▶—) EMIDCA/MPII = 40/60, (—◆—) EMIDCA/MPII = 20/80, (—◆—) EMIDCA/MPII = 0/100, (···) $D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Normalerweise lässt sich die Temperaturabhängigkeit von Transportprozessen wie Leitfähigkeit und Diffusion in Elektrolyten und ionischen Flüssigkeiten in erster Linie auf Viskositätseffekte zurückführen. [91] Dabei wird die Temperaturabhängigkeit der Viskosität am besten durch die Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (VFT) beschrieben [92,93]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left\{B/(T - T_0)\right\} \quad (108)$$

Somit ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Diffusion, falls diese an die Viskosität gekoppelt ist, einen zur VFT-Gleichung analogen Zusammenhang [91]:

$$D(T) = A \exp\left\{-B'/(T - T_0)\right\} \quad (109)$$

In Tabelle 3 und Tabelle 4 sind die VFT-Parameter nach den Gleichungen ((108) und (109)) der Viskosität und der I_3^- -Diffusionskoeffizienten für die Elektrolytmischungen von $\approx 0.05 \text{ mol/L I}_2$ in EMIDCA/MPII mit variierendem IL-Mischungsverhältnis aufgelistet. Jedoch ist ein Vergleich der VFT-Fitparameter (v. a. der T_0 -Werte) der

Viskosität und Diffusion, um den Einfluss der Viskosität auf die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten abschätzen zu können, leider nicht möglich, da die Fitparameter sehr große Fehler und Schwankungen besitzen. Der Grund hierfür liegt zum einen in der verglichen mit Viskositätsmessungen recht ungenauen Messung der Diffusionskoeffizienten, zum anderen in dem für einen VFT-Fit wohl zu kleinen untersuchten Temperaturbereich von nur 25 °C bis 60 °C. Deswegen wird bei den restlichen Elektrolytsystemen auf einen temperaturabhängigen VFT-Fit verzichtet.

Tabelle 3: VFT-Parameter der Viskositäten von ≈ 0.05 mol/L I_2 in EMIDCA/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung; entnommen aus [43].

mol% MPII	η_0 (mPa s)	B (K)	T_0 (K)
9	0.1878 ± 0.0324	698.94 ± 46	145.58 ± 4.49
20	0.1912 ± 0.0293	703.83 ± 38	152.61 ± 3.43
30	0.1299 ± 0.0333	837.25 ± 67	146.24 ± 5.25
40	0.1247 ± 0.0249	836.88 ± 47	156.42 ± 3.29
50	0.0825 ± 0.0225	957.25 ± 64	154.05 ± 3.98
60	0.0623 ± 0.0143	1045.68 ± 53	155.50 ± 2.92
80	0.0124 ± 0.0039	1536.85 ± 77	143.99 ± 3.12
100	0.0222 ± 0.0067	1463.50 ± 82	161.87 ± 3.87

Tabelle 4: VFT-Parameter der Diffusionskoeffizienten von ≈ 0.05 mol/L I_2 in EMIDCA/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung.

mol% MPII	A	B' (K)	T_0 (K)
9	0.00391 ± 0.00497	1587 ± 483	132 ± 28
20	0.00019 ± 0.00018	742 ± 289	165 ± 29
30	0.00039 ± 0.00052	961 ± 467	146 ± 41
40	$7.1912E-6 \pm 2.3193E-6$	100 ± 38	258 ± 10
50	0.00035 ± 0.00056	875 ± 499	163 ± 44
60	$0.00002 \pm 8.4082E-6$	224 ± 78	237 ± 14
80	0.00389 ± 0.00495	1585 ± 482	132 ± 28
100	0.00061 ± 0.00104	992 ± 470	184 ± 32

Auf der Basis theoretischer Rechnungen und Modellierungen von Farbstoffsolarzellen, durchgeführt von Rau et al., ist ab einem I_3^- -Diffusionskoeffizienten von $> 10^{-6}$ cm²/s keine Diffusionslimitierung des Ladungstransports in der DSSC zu erwarten. [59]

Wie bereits in Kapitel 3.3 erwähnt, beeinflussen viele verschiedene Faktoren den für einen ausreichenden Ladungstransport benötigten Diffusionskoeffizienten. In dieser Arbeit wird der von Rau postulierte Grenzwert von 10^{-6} cm²/s verwendet, da I_3^- -Diffusionskoeffizienten dieser Größenordnung bereits im Bereich der I_3^- -Diffusion in

Elektrolyten auf der Basis organischer Lösungsmittel sind [25], und man somit in erster Näherung von einem ausreichenden Ladungstransport ausgehen kann.

Die an EMIDCA reichen Elektrolytmischungen ($> 40 \text{ mol\% EMIDCA}$) zeigten bei Temperaturen von mehr als ca. $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, was ein typischer Temperaturbereich im Hinblick auf die spätere Anwendung der Farbstoffsolarzelle ist, einen I_3^- -Transport mit Diffusionskoeffizienten $> 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Also sollte bei einem Einsatz dieser Elektrolyte im angesprochenen Temperaturbereich der Ladungstransport in der Zelle ausreichend sein und in der Solarzelle keine Diffusionslimitierung in der Kurzschluss-Stromdichte auftreten und somit ist kein limitierender Einfluss des Ladungstransports auf den Wirkungsgrad der Energieumwandlung der Solarzelle zu erwarten.

Für den Elektrolyten mit einer EMIDCA-Konzentration von 90 mol\% ist dies für den ganzen untersuchten Temperaturbereich zu erwarten und sogar bei einer EMIDCA-Konzentration von nur 20 mol\% ist bei über $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ein ausreichender Ladungstransport zu beobachten.

10.1.1.2 Abhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten von der IL-Zusammensetzung

Um den Einfluss der IL-Zusammensetzung auf die I_3^- -Diffusion besser analysieren zu können, sind die I_3^- -Diffusionskoeffizienten in Abbildung 17 gegen die MPII-Konzentration aufgetragen. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten im Bereich 30 bis 50 mol\% zeigen leichte Schwankungen, es ist jedoch ein klarer Trend zu erkennen. Eine Zunahme des MPII-Gehalts führt zu einer starken Abnahme des I_3^- -Diffusionskoeffizienten.

Der Elektrolyt mit einem MPII-Gehalt von 9 mol\% zeigt bei $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ einen Diffusionskoeffizienten, der um das 8fache größer ist als der Diffusionskoeffizient des Elektrolyten auf reiner MPII-Basis.

Diese Zunahme im Diffusionskoeffizienten durch EMIDCA-Zusatz nimmt bei höheren Temperaturen ab. So ist bei $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ nur mehr eine 3fache Vergrößerung im Diffusionskoeffizienten für die Mischung mit 9 mol\% MPII , verglichen mit reinem MPII zu verzeichnen.

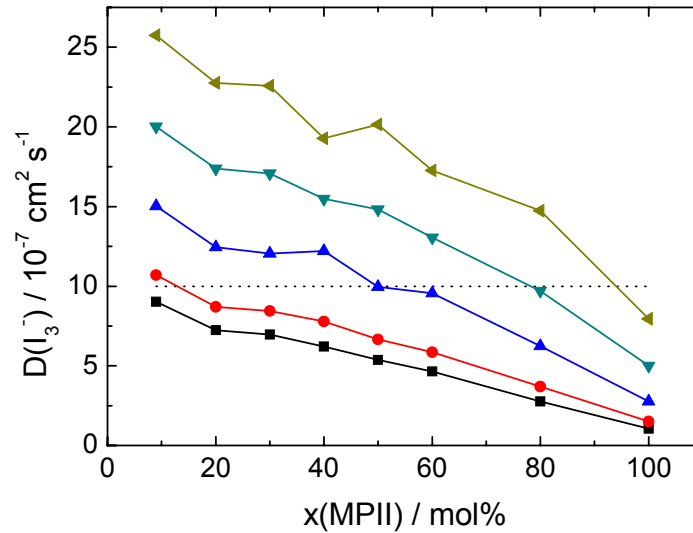


Abbildung 17: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von $\approx 0.05 \text{ mol/L I}_2$ in EMIDCA/MPII in Abhängigkeit von der IL-Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen; (—■—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—▲—) 40 °C, (—▼—) 50 °C, (—◆—) 60 °C, (...) $D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Der Elektrolyt mit einem MPII-Gehalt von 9 mol% zeigt für einen Elektrolyt, der auf einer binären IL-Mischung basiert, einen hervorragenden I_3^- -Transport, denn für diese Mischung konnten Diffusionskoeffizienten im Bereich von $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ und darüber bestimmt werden. Aus diesem Grund sollte sich eine Elektrolytmischung dieser Zusammensetzung im Hinblick auf den Ladungstransport hervorragend für den Einsatz in einer DSSC eignen.

Bei einem Einsatz der Elektrolyten im Bereich 20 bis 60 mol% MPII könnte es bei niedrigeren Temperaturen evtl. zu einer Limitierung des Ladungstransports in der Solarzelle kommen, bei höheren Temperaturen ist dies nicht zu erwarten. Diese Elektrolyte würden jedoch aufgrund ihrer höheren I^- -Konzentration sehr gute Eigenschaften im Hinblick auf die Regeneration des oxidierten Farbstoffs in der Solarzelle besitzen. Denn eine möglichst große I^- -Konzentration in der späteren Solarzelle ist wünschenswert, da dadurch eine ausreichende Regeneration des oxidierten Farbstoffs in der Solarzelle gewährleistet wird. [39]

Die Mischung mit einem MPII-Gehalt von 80 mol% zeigt nur mehr bedingt einen ausreichenden Ladungstransport (bei $> 50 \text{ °C}$) und der Elektrolyt auf Basis von reinem MPII zeigt keine ausreichende I_3^- -Diffusion. Aus diesem Grund liegt der optimale Mischungsbereich, im Hinblick auf den Ladungstransport, in einem Bereich mit einer

EMIDCA-Konzentration > 60 mol%, da sonst eine Begrenzung der Kurzschluss-Stromdichte und somit eine Verringerung des Wirkungsgrades zu erwarten ist.

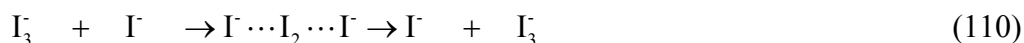
10.1.1.3 Betrachtung des Transportmechanismus

Um den Transportmechanismus des Ladungstransports zu betrachten, ist es sinnvoll auf der Basis der Einstein-Stokes-Gleichung einen Zusammenhang zwischen Viskosität und Diffusionskoeffizienten herzustellen. Es gilt, dass das Einstein-Stokes-Verhältnis (ESV) (Gleichung (109)) bei gleichbleibender Temperatur konstant sein sollte (siehe Kapitel 4.2):

$$\frac{D\eta}{T} = \text{const.} \quad (109)$$

In Abbildung 18 sind die Einstein-Stokes-Verhältnisse gegen den MPII-Gehalt der EMIDCA/MPII-Mischungen aufgetragen. Es ist aus der Auftragung eindeutig eine starke Zunahme der Einstein-Stokes-Verhältnisse zu entnehmen ($\approx 590\%$ bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\approx 500\%$ bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\approx 375\%$ bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$), somit gehorcht der Transport des I_3^- -Ions im Elektrolytssystem EMIDCA/MPII nicht der Einstein-Stokes-Gleichung.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen ist eine Änderung im Wanderungsmechanismus des I_3^- -Ions. Wahrscheinlich erfolgt der Ladungstransport nicht nur durch einen reinen Diffusionsprozess, sondern zusätzlich über einen chemischen bzw. elektronischen Austausch-Mechanismus, der dem Grotthus-Mechanismus ähnlich ist:



Zusätzlich zum diffusiven Ladungstransport wird also ein Ladungstransport durch Elektronenaustauschreaktionen (Gleichung (110)) angenommen. Dabei bleibt zunächst offen, wie lange die Polyiodidkette ist. In Gleichung (110) wird zwar vom Triiodid ausgegangen, denkbar sind aber auch längere Ketten; aus der Literatur sind Ketten bis 5 Atome bereits bekannt. [70,75]

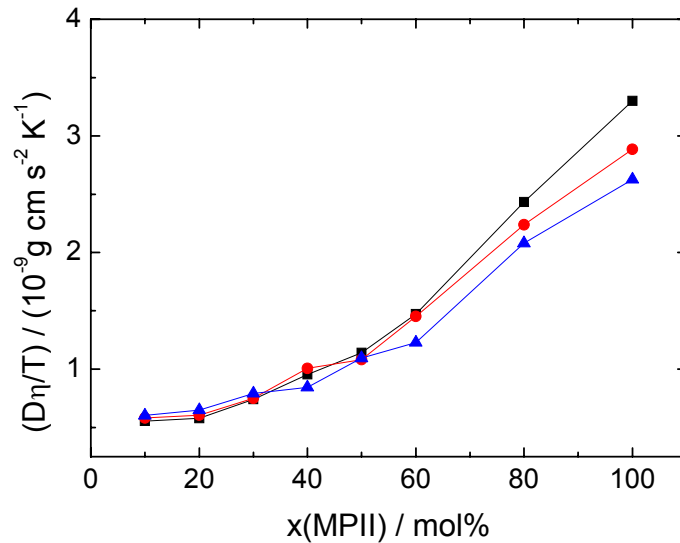


Abbildung 18: Einstein-Stokes-Verhältnisse für $\approx 0.05 \text{ mol/L I}_2$ in EMIDCA/MPII in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung bei: (—■—) 25 °C, (—●—) 40 °C, (—▲—) 60 °C (Die Viskositätsdaten wurden von unseren Projektpartnern an der Universität Erlangen bestimmt.*).

Verstärkt wird diese These, da eine Zunahme der Einstein-Stokes-Verhältnisse mit steigender Iodidkonzentration zu beobachten ist. Denn für eine Wanderung nach diesem Mechanismus ist eine Austauschreaktion von I_3^- und I^- nötig. Eine große I^- -Konzentration erhöht die Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens von Iodid und Triiodid und begünstigt aus diesem Grund diesen Wanderungsmechanismus.

Der Transfer des I_2 von I_3^- auf I^- ist prinzipiell in kinetischer Hinsicht sehr schwierig, denn für diesen Transfer ist ein Übergangszustand notwendig, in dem sich zwei negativ geladene Teilchen sehr nahe kommen müssen, und somit ist dafür sehr viel Energie notwendig. Dieser Effekt würde aber mit zunehmender Kettenlänge des Polyiodids kleiner.

Da das verwendete Elektrolyt-System EMIDCA/MPII nur auf einer binären Mischung von ionischen Flüssigkeiten basiert, besitzen diese Elektrolyten eine hohe Ionenstärke. Durch diese hohe Ionenstärke werden die negativen Ladungen während des Übergangszustands abgeschirmt und die Transferreaktion durch den sogenannten kinetischen Salzeffekt erleichtert [47,66] und damit auch der, für diesen alternativen Wanderungsmechanismus notwendige, I_2 -Transfer.

* Dank an D. Gerhard für die Viskositätsmessungen.

Da mit steigender Temperatur die Viskosität abnimmt und gleichzeitig Diffusionsprozesse durch höhere Temperaturen begünstigt werden ist eine Zunahme des Diffusions-Anteils des Ladungstransports bei höherer Temperatur anzunehmen. Dies zeigt sich auch in Abbildung 18, da die Zunahme im Einstein-Stokes-Verhältnis mit steigender Temperatur nachlässt.

10.1.2 Variation der Iodkonzentration

Um den Einfluss der Iodkonzentration auf den I_3^- -Diffusionskoeffizienten zu untersuchen, wurde eine IL-Zusammensetzung von EMIDCA/MPII = 20/80 gewählt, da bei diesen Elektrolytmischungen schon ein geringer Zusatz von Träger-IL zu einem starken Abfall der Viskosität führt und so in der untersuchten Elektrolytmischung sowohl eine relativ niedrige Viskosität der Elektrolyte als auch eine große Iodidkonzentration vorhanden ist. So ist in diesem Mischungsbereich am ehesten mit einer Veränderung des Ladungstransports bedingt durch die I_3^- -Konzentration zu rechnen.

Außerdem muss für die Bestimmung der I_3^- -Diffusionskoeffizienten durch Polarisationsmessungen mit Dünnschichtzellen ein ausreichender Überschuss von I^- vorhanden sein und dies ist bei 80 mol% MPII für die untersuchten I_3^- -Konzentrationen der Fall.

Mit diesen Untersuchungen sollte aufgeklärt werden, ob I_3^- in diesen Elektrolyten ein ähnliches Transportverhalten zeigt wie Ferrocen in 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid. Denn für dieses System konnte eine Zunahme des Ferrocen-Diffusionskoeffizienten mit steigender Ferrocen-Konzentration beobachtet werden. [94-96]

Die Diffusionsmessungen wurden für I_3^- -Konzentrationen von 0.05 mol/L bis 0.49 mol/L und in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 60 °C durchgeführt. Die Polarisationsmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen mit den dazugehörigen Parametern und deren Auswertungen sind im Anhang unter 15.1 aufgeführt. Es wurden für jede Temperatur drei unabhängige Messungen durchgeführt und daraus die Mittelwerte mit Standardabweichungen bestimmt. Diese sind kleiner als der abgeschätzten Größtfehler von 13% (siehe Kapitel 7.1.4). Die bestimmten I_3^- -Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von I_2 in EMIDCA/MPH = 20/80 mit variierender I_2 -Konzentration.

$D(\text{I}_3^-) / 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$						
$\theta / ^\circ\text{C}$	$c(\text{I}_3^-) / \text{mol L}^{-1}$					
	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.49
25	2.8	2.9	2.9	3.2	3.2	3.6
30	3.7	4.0	3.9	4.2	4.4	4.7
40	6.2	6.3	6.6	6.9	7.0	6.1
50	9.7	10.2	10.1	9.7	7.8	6.8
60	14.7	14.1	14.0	11.0	8.4	7.3

10.1.2.1 Temperaturabhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten

In Abbildung 19 sind die gemessenen I_3^- -Diffusionskoeffizienten gegen die Temperatur aufgetragen. Auch in diesem Fall kann ein starker Anstieg der Diffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur beobachtet werden. Es zeigt sich auch schon in dieser Auftragung, dass die ermittelten Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Triiodidkonzentrationen sehr nahe beieinander liegen und ein ähnliches Verhalten zeigen. Mit zunehmender Konzentration und Temperatur weichen die ermittelten Diffusionskoeffizienten von diesem Verhalten ab. Die Viskositätsmessungen und eine unabhängige Untersuchung der Transporteigenschaften dieser Elektrolyte mit Mikroelektroden durchgeführt von Wachter [43,97] zeigten, dass es sich dabei nicht direkt um Transport-Effekte der Elektrolyte handelt, sondern um ein messtechnisches Problem. Wachter fand, dass alle Diffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur zunehmen und keinen Einbruch bei größerer I_3^- -Konzentration und höherer Temperatur zeigen.

Eine mögliche Erklärung für dieses messtechnische Problem könnte sein, dass während der Messung neben der normalen Elektrodenreaktion des I^-/I_3^- -Redoxpaares eine Korrosion der Pt-Elektrode durch das Triiodid stattfindet. Eine solche von Kay et al. [98] postulierte Korrosionsreaktion wurde durch Untersuchungen von Olsen et al. [99] bestätigt. Dabei wurde beobachtet, dass sich auf TCO-Glas aufgebracht Platin unter der Bildung v. a. von PtI_4 und $[\text{PtI}_6]^{2-}$ in iodhaltigen Elektrolytlösungen auflöst, während an einem massiven Pt-Metall keine Korrosion festgestellt werden konnte. Für diese Annahme spricht auch, dass sich diese messtechnischen Probleme nur bei hoher Temperatur und größeren Iodkonzentrationen (beides begünstigt eine Korrosionsreaktion) zeigten. Außerdem konnte ein ähnliches Phänomen bei den Impedanzmessungen beobachtet werden (siehe Kapitel 11). Dort zeigten manche Impedanzspektren

bei hoher Temperatur und u. a. bei großen Iodkonzentrationen einen untypischen Verlauf und konnten daher teilweise nicht mehr ausgewertet werden.

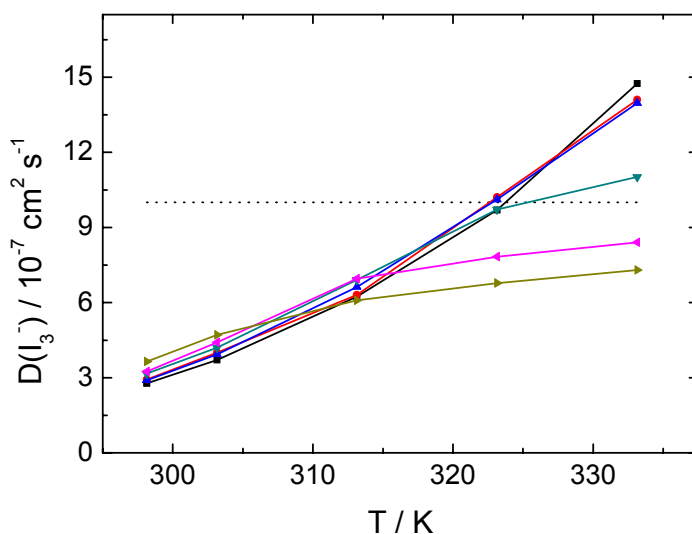


Abbildung 19: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von I_2 in EMIDCA/MPH = 20/80 in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender I_2 -Konzentration; (—■—) $c(I_2) = 0.05$ mol/L, (—●—) $c(I_2) = 0.10$ mol/L, (—▲—) $c(I_2) = 0.20$ mol/L, (—▼—) $c(I_2) = 0.30$ mol/L, (—◀—) $c(I_2) = 0.40$ mol/L, (—▶—) $c(I_2) = 0.49$ mol/L, (...) $D = 1 \cdot 10^{-6}$ cm²/s.

Aus diesem Grund sollte bei Beobachtung eines anscheinend anomalen Transportverhaltens bei größeren I_3^- -Konzentrationen und höheren Temperaturen zusätzlich zu den Diffusionsuntersuchungen mit Dünnschichtzellen eine Verifizierung der Messwerte durch eine zweite unabhängige Messmethode (z. B. Messungen mit Mikroelektroden) durchgeführt werden.

10.1.2.2 Abhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten von der Iodkonzentration

In Abbildung 20 wird die Abhängigkeit der ermittelten Diffusionskoeffizienten von der Triiodidkonzentration verdeutlicht. Die ermittelten Werte für 25 °C und 30 °C zeigen einen leichten Anstieg in der Diffusion des I_3^- , dieser kann mit einer geringen Viskositätserniedrigung der Elektrolytmischungen erklärt werden, die durch den I_2 -Zusatz zu den Mischungen beobachtet werden kann (vgl. Abbildung 21). Der Einbruch der Diffusionskoeffizienten bei höheren Temperaturen ist, wie schon oben beschrieben, auf ein messtechnisches Problem zurückzuführen.

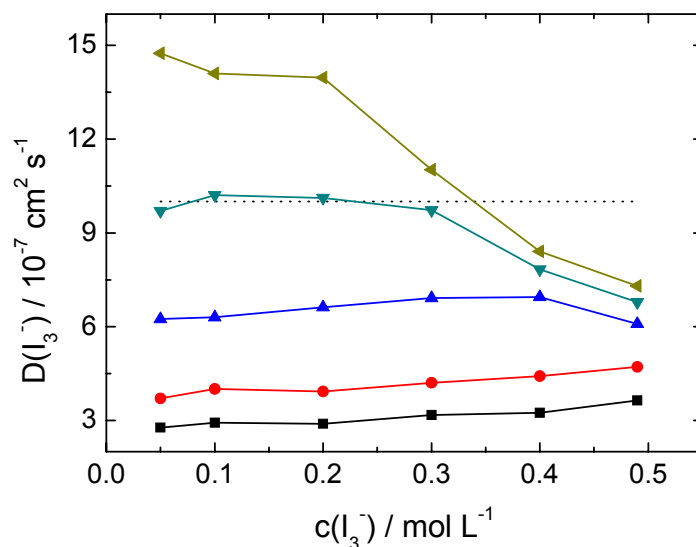


Abbildung 20: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von I_2 in EMIDCA/MPH = 20/80 in Abhängigkeit von der I_3^- -Konzentration bei verschiedenen Temperaturen; (—■—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—▲—) 40 °C, (—▼—) 50 °C, (—◄—) 60 °C, (...) $D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

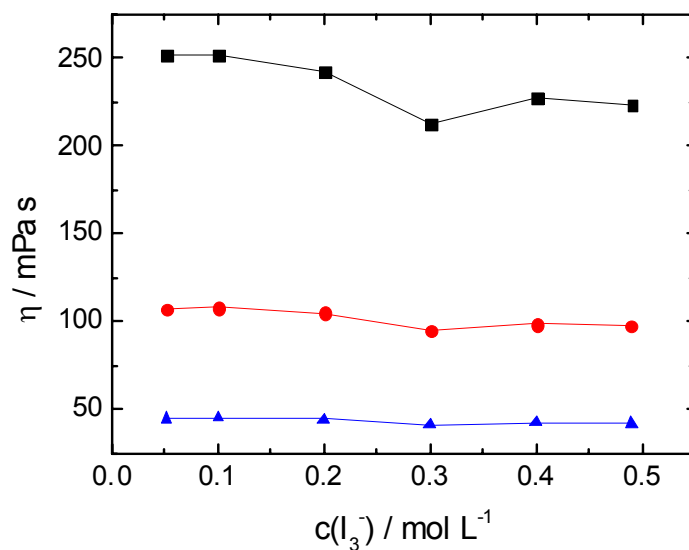


Abbildung 21: Viskositäten von I_2 in EMIDCA/MPH = 20/80 in Abhängigkeit von der I_3^- -Konzentration bei: (—■—) 25 °C, (—●—) 40 °C, (—▲—) 60 °C (Die Viskositätsdaten wurden von unseren Projektpartnern an der Universität Erlangen bestimmt. *).

Es konnte also bis auf einen kleinen Effekt keine signifikante Wirkung der I_3^- -Konzentrationen auf den I_3^- -Ladungstransport festgestellt werden.

* Dank an D. Gerhard für die Viskositätsmessungen.

Einige Untersuchungen zeigten, dass sich große I_3^- -Konzentrationen negativ auf den Wirkungsgrad der Solarzelle auswirken können, da sowohl die unerwünschte Lichtabsorption durch den Elektrolyten zunimmt, als auch Rekombinationsprozesse an der TiO_2 |Elektrolyt-Phasengrenze erleichtert werden. [34,100]

Aus diesem Grund scheint für das System EMIDCA/MPII die Verwendung von Elektrolytmischungen mit einer geringen I_3^- -Konzentration im Bereich von 0.05 mol/L sinnvoll.

10.2 Das System 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat/1-Methyl-3-propylimidazoliumiodid (EMIBF₄/MPII)

EMIBF₄ wurde trotz seiner etwas größeren Viskosität von 37 mPa s [101] als Träger-IL untersucht, da es sich bei EMIBF₄ um eine gängige, relativ kostengünstige, elektrochemisch sehr stabile ionische Flüssigkeit handelt [89], die auch in anderen technischen und elektrochemischen Bereichen (z. B. Doppelschichtkondensatoren [102,103]) eingesetzt wird. Es wurde sowohl der Einfluss der IL-Zusammensetzung als auch der Einfluss der Iodkonzentration auf den I₃⁻-Transport untersucht.

10.2.1 Variation der IL-Zusammensetzung

Um den Einfluss der IL-Zusammensetzung des Systems EMIBF₄/MPII auf den Triiodidtransport zu untersuchen, wurden die I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von Elektrolytmischungen mit ca. 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII in einem Mischungsbereich von 90/10 bis 0/100 mittels Polarisationsmessungen an Dünnschichtzellen bestimmt. Es wurden jeweils drei unabhängige Messungen durchgeführt und daraus der Mittelwert bestimmt. Die Streuung des Mittelwerts lag dabei unter dem abgeschätzten relativen Größtfehler von 13% (siehe Kapitel 7.1.4). Die Messungen und deren Auswertungen sind im Anhang in Kapitel 15.2 zusammengefasst. In Tabelle 6 sind die gemessenen I₃⁻-Diffusionskoeffizienten zusammengefasst.

Tabelle 6: I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung.

$D(I_3^-) / 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$								
EMIBF ₄ /MPII								
$\theta / ^\circ\text{C}$	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100
25	3.7	3.7	3.5	3.3	3.0	2.9	2.0	1.1
30	4.5	4.6	4.4	4.2	3.9	3.9	2.7	1.5
40	6.7	6.9	6.8	6.5	6.2	6.3	4.7	2.8
50	9.8	9.8	10.1	10.0	9.8	9.9	7.9	5.0
60	13.3	13.3	13.8	14.0	13.9	14.3	12.2	8.0

10.2.1.1 Temperaturabhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten

Es ist in Abbildung 22 klar zu erkennen, dass die I_3^- -Diffusionskoeffizienten auch für das System EMIBF₄/MPII eine starke Temperaturabhängigkeit zeigen. Die Zunahme der Diffusionskoeffizienten liegt von 25 °C bis 60 °C im Bereich von ca. $7.9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ für reines MPII bis ca. $9.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ für EMIBF₄/MPII = 90/10.

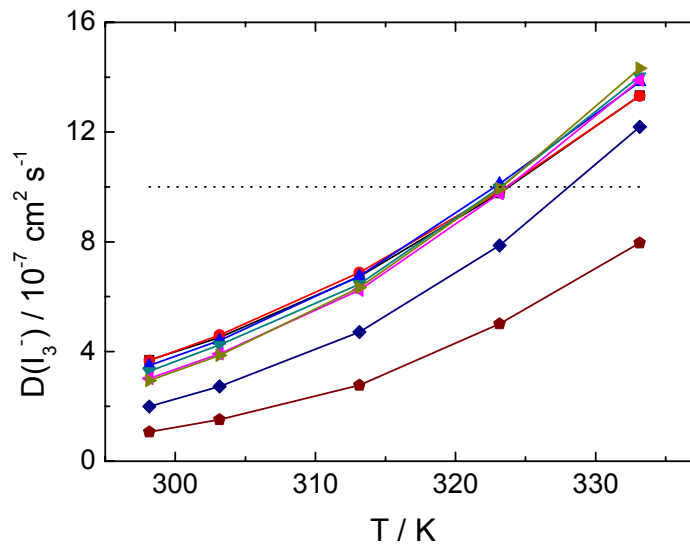


Abbildung 22: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I_2 in EMIBF₄/MPII in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender IL-Zusammensetzung; (—■—) EMIBF₄/MPII = 90/10, (—●—) EMIBF₄/MPII = 80/20, (—▲—) EMIBF₄/MPII = 70/30, (—▼—) EMIBF₄/MPII = 60/40, (—◀—) EMIBF₄/MPII = 50/50, (—▶—) EMIBF₄/MPII = 40/60, (—◆—) EMIBF₄/MPII = 20/80, (—◆—) EMIBF₄/MPII = 0/100, (...) $D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Diffusionskoeffizienten im Bereich von $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ werden bei diesem System erst bei Temperaturen von ca. 50 °C erreicht. Aus diesem Grund ist eine Diffusionslimitierung der Kurzschluss-Stromdichte erst bei höheren Temperaturen auszuschließen. Bei Betriebstemperaturen im Bereich Raumtemperatur kann es also in der Solarzelle selbst bei einem Träger-IL-Gehalt von 90 mol% zu einer Limitierung des Wirkungsgrades aufgrund eines zu geringen Ladungstransports kommen.

Somit ist, falls man eine Limitierung des Ladungstransports ausschließen will, eine Verwendung dieses Elektrolytsystems im Hinblick auf die I_3^- -Diffusionskoeffizienten nur bei höheren Temperaturen empfehlenswert.

10.2.1.2 Abhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten von der IL-Zusammensetzung

Der Einfluss der IL-Zusammensetzung der Elektrolytmischungen auf der Basis von EMIBF₄/MPII auf den I_3^- -Diffusionskoeffizienten ist in Abbildung 23 dargestellt.

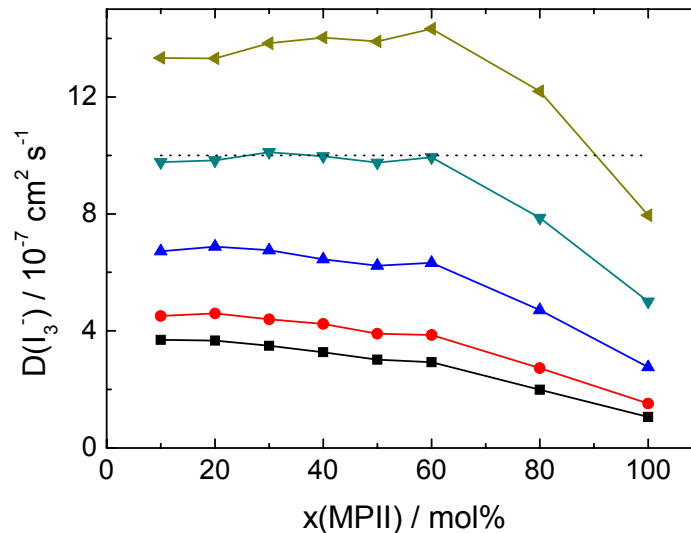


Abbildung 23: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I_2 in EMIBF₄/MPII in Abhängigkeit von der IL-Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen; (—■—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—▲—) 40 °C, (—▼—) 50 °C, (—◄—) 60 °C, (...) $D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Es ist auch in dieser Auftragung deutlich zu sehen, dass für dieses Elektrolytsystem selbst bei den EMIBF₄-reichen Elektrolyten mit einem EMIBF₄-Gehalt von 90 bis 40 mol% I_3^- -Diffusionskoeffizienten im Bereich von $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ erst bei höheren Temperaturen erreicht werden.

Andererseits zeigt dieses Elektrolytsystem, bezogen auf die MPII-Konzentration, ein sehr interessantes Verhalten, denn im Mischungsbereich von 10 bis 60 mol% MPII ist die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten vom MPII-Gehalt anders als sie aufgrund der Viskositätsdaten zu erwarten wäre. Bei 25 °C und 30 °C ist nur eine sehr geringe Abnahme der I_3^- -Diffusionskoeffizienten zu beobachten. Im Temperaturbereich von 40 °C bis 50 °C ist sogar eine Art Übergang zu erkennen. Bei 40 °C wird der Abfall der Diffusionskoeffizienten noch flacher und die Werte bei 50 °C sind nahezu konstant bei ca. $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Bei 60 °C durchlaufen die ermittelten Diffusionskoeffizienten sogar ein Maximum bei 60 mol% MPII. Dieses Verhalten ist unter anderem ein Hinweis darauf,

dass auch in diesen Elektrolyten der I_3^- -Transport zusätzlich über einen nicht-Stokes'schen Ladungstransport erfolgt.

Da eine möglichst große Iodidkonzentration in der Solarzelle wünschenswert ist, um den oxidierten Farbstoff ausreichend schnell wieder zu regenerieren, ist dieses MPPII-abhängige Verhalten entscheidend für den späteren Einsatz des Elektrolyten in der Solarzelle. Denn ab 40 mol% EMIBF₄ bringt eine weitere Zugabe der Träger-IL EMIBF₄ keine eindrucksvolle Verbesserung des I_3^- -Transports in der Solarzelle, und deshalb ist mit Blick auf den Ladungstransport der Einsatz eines Elektrolyten auf der Basis EMIBF₄/MPPII ab einer MPPII-Konzentration von 60 mol% am sinnvollsten.

10.2.1.3 Betrachtung des Transportmechanismus

Die Konstanz der Diffusionskoeffizienten in Kapitel 10.2.1.2 deutet, wie schon erwähnt, auf ein nicht-Stokes'sches Transportverhalten hin. Aus diesem Grund sollte auch für dieses System der Transportmechanismus genauer analysieren werden. Die Einstein-Stokes-Verhältnisse für die Elektrolytmischungen 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPPII sind in Abbildung 24 gegen die MPPII-Konzentration aufgetragen.

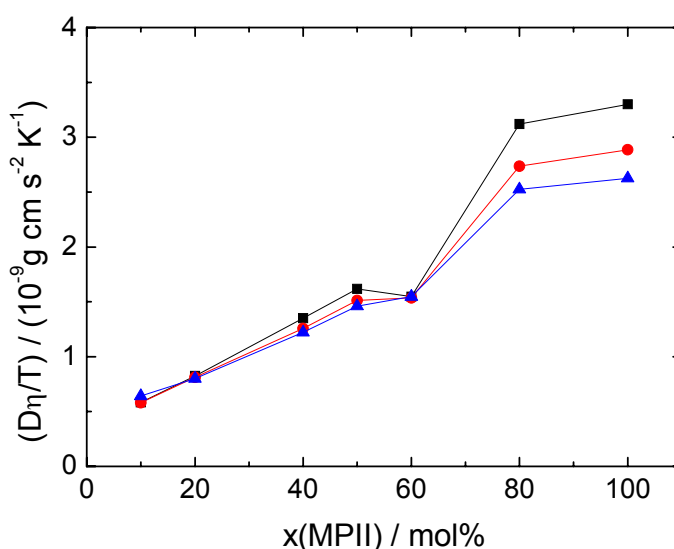


Abbildung 24: Einstein-Stokes-Verhältnisse für 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPPII in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung bei: (—■—) 25 °C, (—●—) 40 °C, (—▲—) 60 °C (Die Viskositätsdaten wurden von unseren Projektpartnern an der Universität Erlangen bestimmt. *).

* Dank an D. Gerhard für die Viskositätsmessungen.

Auch hier ist ein deutlicher Anstieg der Einstein-Stokes-Verhältnisse und somit ein eindeutiger Hinweis auf einen nicht-Stokes'schen Ladungstransport zu erkennen. Bei dem ermittelten Wert bei 60 mol% MPPII handelt es sich wohl um einen Ausreißer, denn der für die Berechnung verwendete Viskositätswert liegt etwas unterhalb des sonstigen Viskositätsverhaltens des Systems. Wahrscheinlich hatte der Elektrolyt während der Messung aufgrund einer nicht ausreichenden Schutzgasflutung Luftkontakt, was eine Zunahme des Wassergehalts und damit eine Viskositätserniedrigung zur Folge gehabt haben könnte.

Auch das System EMIBF₄/MPPII zeigt ein prinzipiell ähnliches Verhalten wie das System EMIDCA/MPPII (vgl. Kapitel 10.1.1.3). Es ist eine Steigerung der Einstein-Stokes-Verhältnisse (ESV) zu mit zunehmender Iodidkonzentration zu beobachten, was auch in diesem Fall für einen zusätzlichen Ladungstransport nach einem dem Grotthus-Mechanismus ähnlichen Wanderungs- bzw. Austauschmechanismus spricht. Auch für den auf EMIBF₄ basierenden Elektrolyten wird der Anstieg der Einstein-Stokes-Verhältnisse bei höheren Temperaturen geringer. Die Vergrößerungen der ESVs von 10 mol% MPPII bis 100 mol% MPPII liegen für den auf EMIBF₄ basierten Elektrolyten mit $\approx 570\%$ bei 25 °C, $\approx 500\%$ bei 40 °C und $\approx 410\%$ bei 60 °C in derselben Größe wie für den Elektrolyt auf der Basis einer binären Mischung mit EMDCA. Es ist jedoch ein entscheidender Unterschied zu beobachten, denn das System EMBF₄/MPPII zeigt einen sehr steilen Anstieg der ESVs auch schon bei geringeren MPPII-Gehalten.

Durch den zusätzlichen Ladungstransport aufgrund dieser Austauschreaktion wird der I₃⁻-Ladungstransport u. a. bei zunehmender Iodidkonzentration zusätzlich zum diffusiven Ladungstransport beschleunigt. Damit ist auch die unerwartete Konstanz der I₃⁻-Diffusionskoeffizienten im IL-Mischungsbereich bis zu ca. 60 mol% MPPII zu erklären. Anscheinend wird in diesem Bereich die Abnahme des diffusiven Ladungstransports, bedingt durch die zunehmende Viskosität, durch einen zusätzlichen, durch den nicht-Stokes'sche Wanderungsmechanismus bewirkten, I₃⁻-Transport kompensiert.

Dies verdeutlicht die Wichtigkeit und Bedeutung des nicht-Stokes'schen Ladungstransport für die Farbstoffsolarzelle. Denn der Transportmechanismus wird durch große Iodidkonzentration begünstigt und daraus folgt ein schnellerer I₃⁻-Ladungstransport, als aufgrund der Viskosität der Elektrolyte erwartet wird. Dies ermöglicht den Einsatz von

Elektrolyten mit hoher Iodidkonzentration ohne einen Verlust im Ladungstransport der Solarzelle in Kauf nehmen zu müssen.

Zusätzlich wird durch eine große Iodidkonzentration eine ausreichende Regeneration des Farbstoffs in der Solarzelle sichergestellt [39] und dadurch weitere mögliche Effizienzeinbußen verhindert.

10.2.2 Variation der Iodkonzentration

Um abzuklären ob eine größere I_3^- -Konzentration eine Steigerung des I_3^- -Ladungstransports bewirkt, wurde analog zum Elektrolytsystem EMIDCA/MPH (vgl. Kapitel 10.1.2) auch beim System EMIBF₄/MPH der Einfluss des Triiodidgehalts auf den I_3^- -Diffusionskoeffizienten untersucht. Auch bei den auf EMIBF₄ basierenden Elektrolyten wurden ein Mischungsverhältnis von EMIBF₄/MPH = 20/80 und einer Triiodidkonzentration im Bereich 0.05 mol/L bis 0.48 mol/L gewählt.

Die Diffusionskoeffizienten wurden mittels Polarisationsmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bestimmt. Dabei wurde der Mittelwert aus drei unabhängigen Messungen ermittelt. Der Mittelwert zeigte für alle Messungen eine geringere Streuung als der abgeschätzte Größtfehler von 13% (siehe Kapitel 7.1.4). Die Messungen und deren Auswertung sind im Anhang in Kapitel 15.2 aufgeführt.

Tabelle 7: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von I_2 in EMIBF₄/MPH = 20/80 mit variierender I_2 -Konzentration.

$D(I_3^-) / 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$						
	$c(I_3^-) / \text{mol L}^{-1}$					
$\theta / ^\circ\text{C}$	0.05	0.10	0.20	0.30	0.39	0.48
25	2.0	2.1	2.2	2.6	2.8	2.9
30	2.7	2.9	3.0	3.5	3.8	4.0
40	4.7	4.8	5.1	5.8	6.3	7.0
50	7.9	7.8	8.7	9.8	10.2	6.8
60	12.2	12.2	12.7	14.7	15.6	7.2

10.2.2.1 Temperaturabhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten

Auch bei den Diffusionsmessungen an den auf $EMIBF_4$ basierenden Elektrolyten mit variierender Iodkonzentration ist wie bei den $EMIDCA/MPII$ Elektrolyten (vgl. Kapitel 10.1.2.1) bei größeren I_3^- -Konzentrationen und höheren Temperaturen ein Einbruch der ermittelten Diffusions-Werte zu beobachten. Auch in diesem Fall handelt es sich wohl um ein messtechnisches Problem, denn ein solches Verhalten ist aufgrund der Viskositätsmessungen nicht zu erwarten. Außerdem zeigten die Diffusionskoeffizienten, die in einer Untersuchung mit Mikroelektroden von Wachter bestimmt wurden, nicht dieses Verhalten. [97] Hier traten diese messtechnischen Probleme erst bei I_3^- -Konzentrationen > 0.39 mol/L auf.

Ansonsten ist auch im Fall dieser Elektrolytmischungen ein starker Anstieg der Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur zu beobachten. Es ist schon in Abbildung 25 zu erkennen, dass die ermittelten Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Konzentrationen in einem ähnlichen Wertebereich liegen.

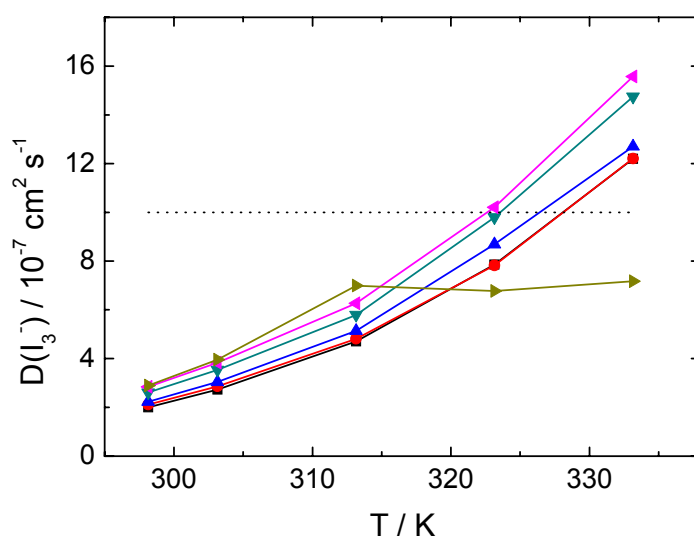


Abbildung 25: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von I_2 in $EMIBF_4/MPII = 20/80$ in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender I_2 -Konzentration; (—■—) $c(I_3^-) = 0.05$ mol/L, (—●—) $c(I_3^-) = 0.10$ mol/L, (—▲—) $c(I_3^-) = 0.20$ mol/L, (—▼—) $c(I_3^-) = 0.30$ mol/L, (—◀—) $c(I_3^-) = 0.39$ mol/L, (—▶—) $c(I_3^-) = 0.48$ mol/L, (...) $D = 1 \cdot 10^{-6}$ cm²/s.

10.2.2.2 Abhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten von der Iodkonzentration

Ebenso wie für das System EMIDCA/MPII ist in Abbildung 26 zu erkennen, dass sich auch bei dem Elektrolytsystem EMIBF₄/MPII der Einfluss der Triiodidkonzentration auf den Ladungstransport im Elektrolyten als sehr gering erweist. Mit zunehmender I_3^- -Konzentration ist nur ein leichter Anstieg der I_3^- -Diffusionskoeffizienten zu erkennen. Dieser leichte Anstieg ist auf eine geringe Viskositätserniedrigung zurückzuführen (siehe Abbildung 27).

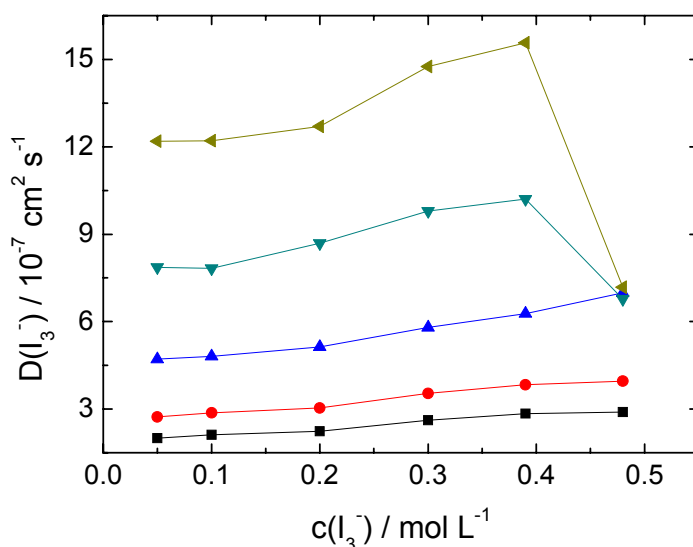


Abbildung 26: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von I_2 in EMIBF₄/MPII = 20/80 in Abhängigkeit von der I_3^- -Konzentration bei verschiedenen Temperaturen; (—■—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—▲—) 40 °C, (—▼—) 50 °C, (—◄—) 60 °C, (...) $D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Da auch bei diesem System keine großen positiven Effekte im Ladungstransport durch eine Vergrößerung der I_3^- -Konzentration erreicht werden konnten und große I_3^- -Konzentration, aufgrund zunehmender Rekombinationsprozesse, zu einem Einbruch in der Photovoltaik-Performance der Solarzelle führen können, scheint auch für dieses Elektrolytsystem im Hinblick auf den Ladungstransport die Verwendung von Elektrolytmischungen mit einer I_3^- -Konzentration im Bereich von ca. 0.05 mol/L am sinnvollsten.

Da sowohl für das System EMIBF₄/MPII, als auch für EMIDCA/MPII keine Verbesserung des Ladungstransports durch eine Vergrößerung der I_3^- -Konzentration erreicht werden konnte, wurden die weiteren Systeme in dieser Arbeit nur mehr bei konstanter I_3^- -Konzentration in Abhängigkeit von der IL-Zusammensetzung untersucht.

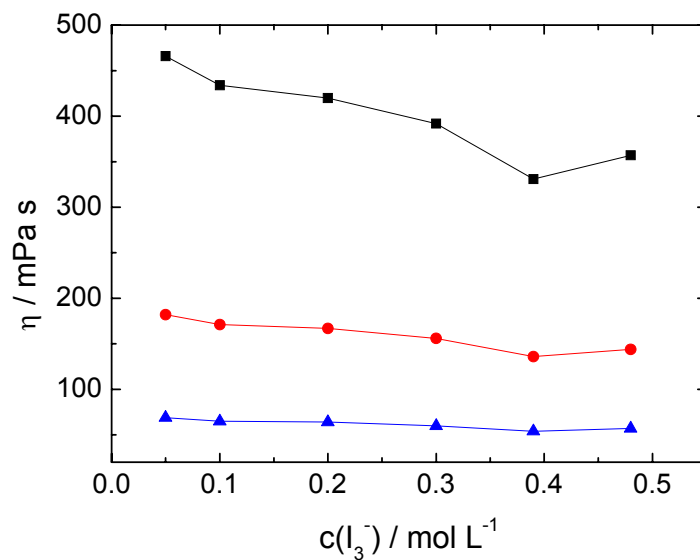


Abbildung 27: Viskositäten von I_2 in $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 20/80$ in Abhängigkeit von der I_3^- -Konzentration bei: (—■—) 25 °C, (—●—) 40 °C, (—▲—) 60 °C (Die Viskositätsdaten wurden von unseren Projektpartnern an der Universität Erlangen bestimmt.*).

* Dank an D. Gerhard für die Viskositätsmessungen.

10.3 Das System 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid/1-Methyl-3-propylimidazoliumiodid (EMINTf₂/MPII)

Die ionische Flüssigkeit EMINTf₂ besitzt einige Eigenschaften, die sie für eine Anwendung in der Farbstoffsolarzelle interessant machen. Neben einer Viskosität von 28 mPa s bei 25 °C [102], handelt es sich beim Imid-Anion um ein sehr inertes und elektrochemisch stabiles Anion [89], das auch in Form von Lithiumsalzen in Lithium-ionenzellen Anwendung findet [104,105]. Ein weiterer entscheidender Grund für die Untersuchung dieser IL ist, dass es sich bei EMINTf₂ um eine im Vergleich zu EMIBF₄ und EMIDCA hydrophobere IL handelt. [106,107] Diese Hydrophobie wird in erster Linie durch das Imid-Anion verursacht und kann ein entscheidender Vorteil bei der Herstellung der Solarzelle sein, denn durch dieses hydrophobe Verhalten der IL und des daraus resultierenden Elektrolyten muss bei der Elektrolytbefüllung der Solarzelle kein so großer Wert auf eine trockene Schutzgasatmosphäre gelegt werden, wie es bei hydrophilen ionischen Flüssigkeiten der Fall ist, v. a. hinsichtlich der Hydrolyse der ionischen Flüssigkeiten. Dies kann bei einer kommerziellen Verwendung und Produktion der Farbstoffsolarzellen entscheidend sein.

Da bei den Elektrolytsystemen EMIDCA/MPII und EMIBF₄/MPII eine Variation der I₃⁻-Konzentration keine große Auswirkung auf den Ladungstransport zeigte, wurde das Elektrolytsystem EMINTf₂/MPII bei konstanter I₃⁻-Konzentration in Abhängigkeit von der IL-Zusammensetzung untersucht.

Jedoch zeigt sich während der Untersuchungen der auf EMINTf₂-basierenden Elektrolyten auch, dass durch diese IL zusätzliche Probleme verursacht werden. Im mittleren Mischungsbereich des Systems bei einer MPII-Konzentration von 30 bis 60 mol% wurde in den Elektrolytmischungen nach längerer Zeit die Bildung von farblosen Kristallen beobachtet. Dabei handelt es sich wohl um 1-Ethyl-3-methylimidazoliumiodid (EMII), das bei Raumtemperatur ein Feststoff ist und im mittleren Mischungsbereich des Systems von dem hydrophoben Elektrolyten nicht mehr ausreichend gut gelöst werden kann.

Da die Kristallbildung erst nach längerer Zeit beobachtet wurde, wurde das System trotz dieser Instabilität über den ganzen Mischungsbereich untersucht, um den Ladungstransport ausreichend analysieren zu können.

10.3.1 Variation der IL-Zusammensetzung

Es wurden Elektrolytmischungen mit einer I_3^- -Konzentration von ca. 0.05 mol/L über einen Mischungsbereich von EMINTf₂/MPII = 90/10 bis 0/100 auf deren Eigenschaften des I_3^- -Ladungstransports untersucht. Die I_3^- -Diffusionskoeffizienten wurden mit Hilfe von Polarisationsmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bestimmt. Es wurden jeweils drei unabhängige Messungen durchgeführt, deren Mittelwerte Standardabweichungen zeigten, die kleiner waren als der angenommene relative Größtfehler von 13% (siehe Kapitel 7.1.4). Die Messungen und deren Auswertungen sind im Anhang in Kapitel 15.3 zusammengefasst.

In Tabelle 8 sind die für das System EMINTf₂/MPII ermittelten Diffusionskoeffizienten aufgelistet.

Tabelle 8: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I_2 in EMINTf₂/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung.

$D(I_3^-) / 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$									
EMINTf ₂ /MPII									
$\theta / ^\circ\text{C}$	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	0/100
25	4.5	4.3	4.0	3.7	3.6	3.3	2.8	2.5	1.1
30	5.5	5.3	4.9	4.6	4.5	4.2	3.6	3.3	1.5
40	7.6	7.3	7.0	6.8	6.5	6.2	5.8	5.3	2.8
50	10.7	10.2	9.9	9.8	9.5	9.4	9.2	8.4	5.0
60	14.1	13.8	13.6	13.4	13.5	13.5	13.2	12.2	8.0

10.3.1.1 Temperaturabhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten

Auch das System EMINTf₂/MPII zeigt durch den starken Einfluss der Temperatur eine Steigerung des I_3^- -Ladungstransports. Somit werden auch in diesem System bei 50 °C Diffusionskoeffizienten im Bereich von $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ erreicht, was gleichbedeutend mit einem ausreichenden Ladungstransport in der Solarzelle ist.

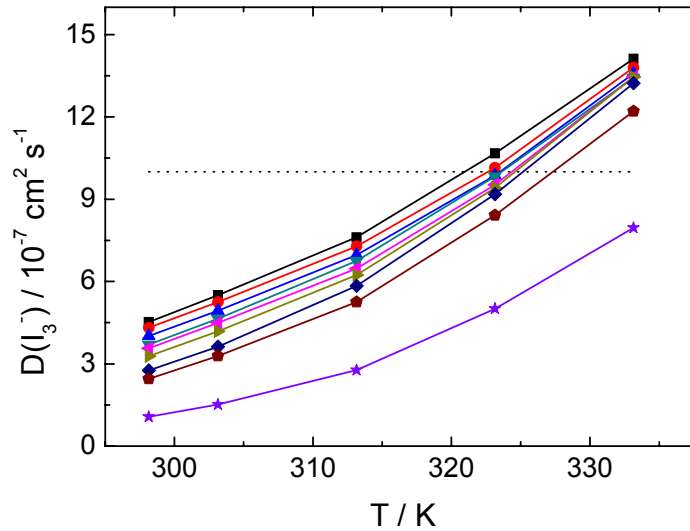


Abbildung 28: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I_2 in $\text{EMINTf}_2/\text{MPH}$ in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender IL-Zusammensetzung; (—■—) $\text{EMINTf}_2/\text{MPH} = 90/10$, (—●—) $\text{EMINTf}_2/\text{MPH} = 80/20$, (—▲—) $\text{EMINTf}_2/\text{MPH} = 70/30$, (—▼—) $\text{EMINTf}_2/\text{MPH} = 60/40$, (—◆—) $\text{EMINTf}_2/\text{MPH} = 50/50$, (—◆—) $\text{EMINTf}_2/\text{MPH} = 40/60$, (—◆—) $\text{EMINTf}_2/\text{MPH} = 30/70$, (—◆—) $\text{EMINTf}_2/\text{MPH} = 20/80$, (—★—) $\text{EMINTf}_2/\text{MPH} = 0/100$, (...) $D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Bei niedrigeren Temperaturen ($< 40^\circ\text{C}$) könnte es in der Solarzelle aber zu einer Limitierung des I_3^- -Transports kommen. Aus diesem Grund ist dieses Elektrolytsystem im Hinblick auf den Ladungstransport und die daraus resultierende Effizienz vor allem für Anwendungen geeignet, bei denen mit höheren Betriebstemperaturen der Solarzelle zu rechnen ist.

10.3.1.2 Abhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten von der IL-Zusammensetzung

Ähnlich dem System $\text{EMIBF}_4/\text{MPH}$ kann auch bei dem System $\text{EMINTf}_2/\text{MPH}$ eine interessante Abhängigkeit von der IL-Zusammensetzung beobachtet werden (Abbildung 29). So zeigt der I_3^- -Ladungstransport im Mischungsbereich der beiden ionischen Flüssigkeiten von $\text{EMINTf}_2/\text{MPH} = 90/10$ bis $20/80$ und bei höheren Temperaturen ($> 40^\circ\text{C}$), was dem für diesen Elektrolyten geeignete Temperaturbereich entspricht, nur eine sehr geringe Abnahme der I_3^- -Diffusionskoeffizienten (31% bei 40°C , 21% bei 50°C , 13% bei 60°C). Auch in diesem Fall handelt es sich dabei um einen positiven Effekt eines nicht-Stokes'schen Ladungstransports (vgl. Kapitel 10.3.1.3).

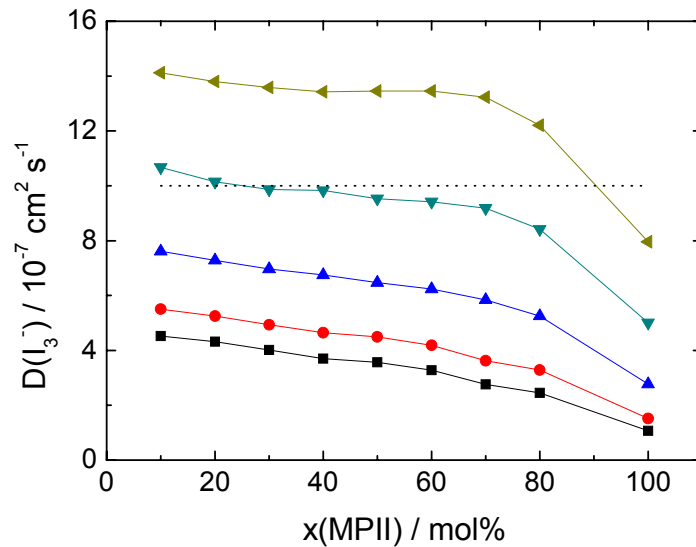


Abbildung 29: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I_2 in $\text{EMINTf}_2/\text{MPII}$ in Abhängigkeit von der IL-Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen; (—■—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—▲—) 40 °C, (—▼—) 50 °C, (—◄—) 60 °C, (...) $D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Von der Seite des Ladungstransports betrachtet, ergibt sich also für das System $\text{EMINTf}_2/\text{MPII}$ ein optimaler Mischungsbereich für Elektrolytmischungen mit einer IL-Zusammensetzung von $\text{EMINTf}_2/\text{MPII} = 30/70$ bis $20/80$. Denn in diesem Mischungsbereich wurde keine Kristallisation von EMII beobachtet und es zeigt sich bei dem für dieses Elektrolytsystem empfohlenen Anwendungstemperaturbereich ein ausreichender I_3^- -Ladungstransport bei gleichzeitig sehr großer Iodidkonzentration.

10.3.1.3 Betrachtung des Transportmechanismus

Die Auftragung der ESVs für das System $\text{EMINTf}_2/\text{MPII}$ in Abbildung 30 zeigt, dass auch bei diesem Elektrolytsystem der I_3^- -Transport über einen nicht-Stokes'schen Ladungstransport erfolgt.

Es ist eine eindeutige Zunahme der ESVs zu beobachten, die im Falle von EMINTf_2 als Träger-IL in einem Bereich ($\approx 612\%$ bei 25 °C, $\approx 560\%$ bei 40 °C, $\approx 543\%$ bei 60 °C) erfolgt, der etwas über dem liegt, der für EMIDCA und EMIBF_4 beobachtet wurde.

Die Zunahme der ESVs erfolgt auch bei dem System basierend auf der hydrophoben Träger-IL EMINTf_2 mit steigender Iodidkonzentration, was ein Zeichen für einen dem Grotthus-Mechanismus ähnlichen Wanderungs- bzw. Austauschmechanismus ist.

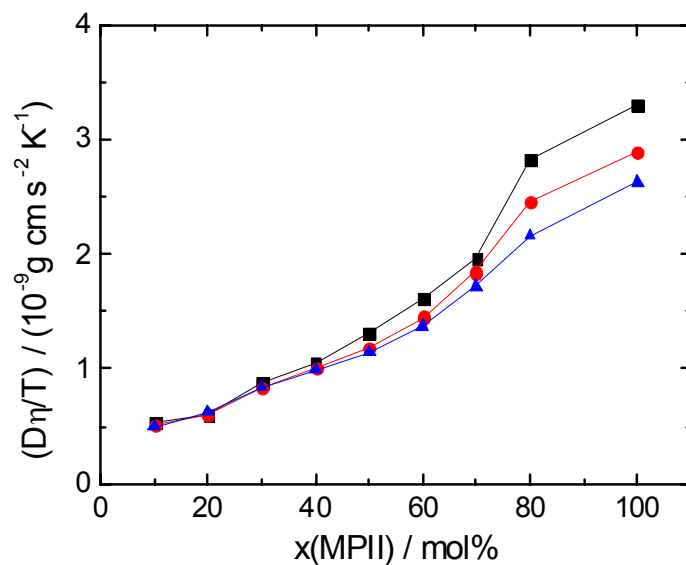


Abbildung 30: Einstein-Stokes-Verhältnisse für 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPhI in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung bei: (—■—) 25 °C, (—●—) 40 °C, (—▲—) 60 °C (Die Viskositätsdaten wurden von unseren Projektpartnern an der Universität Erlangen bestimmt. *).

Der Einfluss des nicht-Stokes'schen Transports zeigt sich v. a. in der geringen Abnahme des I₃⁻-Ladungstransports über einen großen Mischungsbereich der beiden ionischen Flüssigkeiten (vgl. Kapitel 10.3.1.2).

* Dank an S. Himmler für die Viskositätsmessungen.

10.4 Das System 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluoromethansulfonat/1-Methyl-3-propylimidazoliumiodid (EMIOTf/MPII)

Die ionische Flüssigkeit EMIOTf besitzt eine ausreichende elektrochemische Stabilität für die Verwendung in DSSC-Elektrolyten mit dem Redoxpaar Γ/I_3^- [89]. Außerdem ist auch trotz einer relativ großen Viskosität von 42.7 mPa s bei 25 °C [37] eine durch Viskositätserniedrigung der binären IL-Mischung bedingte, Erleichterung des Ladungstransports zu erwarten.

Das System EMIOTf/MPII wurde ebenso wie EMINTf₂ nur in Abhängigkeit von der IL-Zusammensetzung über den gesamten IL-Mischungsbereich untersucht.

10.4.1 Variation der IL-Zusammensetzung

Die Elektrolytmischungen wurden bei einer I_3^- -Konzentration von 0.05 mol/L und in einem Mischungsbereich von EMIOTf/MPII = 90/10 bis 0/100 untersucht. Die Messung der Diffusionskoeffizienten erfolgte über Polarisationsmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen. Die Messungen und deren Auswertung sind im Anhang in Kapitel 15.4 zusammengefasst. Es wurde der Mittelwert aus drei unabhängigen Messungen gebildet. Die daraus erhaltene Standardabweichung lag immer unter dem angenommenen relativen Größtfehler von 13% (Kapitel 7.1.4).

Die aus den Messungen erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I_2 in EMIOTf/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung.

$D(\text{I}_3^-) / 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$									
	EMIOTf/MPII								
$\theta / ^\circ\text{C}$	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	0/100
25	3.4	3.3	3.2	3.2	3.0	2.8	2.5	2.2	1.1
30	4.1	4.0	4.1	4.0	3.9	3.6	3.3	2.9	1.5
40	5.9	6.1	6.2	6.3	6.2	5.9	5.5	5.1	2.8
50	8.2	8.6	8.9	8.9	9.1	9.0	8.6	8.2	5.0
60	11.1	11.6	12.1	12.5	12.6	12.7	12.6	12.2	8.0

10.4.1.1 Temperaturabhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten

Abbildung 31 zeigt die temperaturabhängige Auftragung der ermittelten Diffusionskoeffizienten. Auch im Falle der Verwendung von EMIOtf als Träger-IL ist eine starke Zunahme der Diffusionskoeffizienten zu beobachten.

Trotzdem zeigt sich in dieser Auftragung auch der Nachteil der Träger-IL EMIOtf, da die ermittelten Diffusionskoeffizienten, bedingt durch die vergleichsweise große Viskosität des EMIOtf, erst bei ca. 55 °C den Sollwert von $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ erreichen.

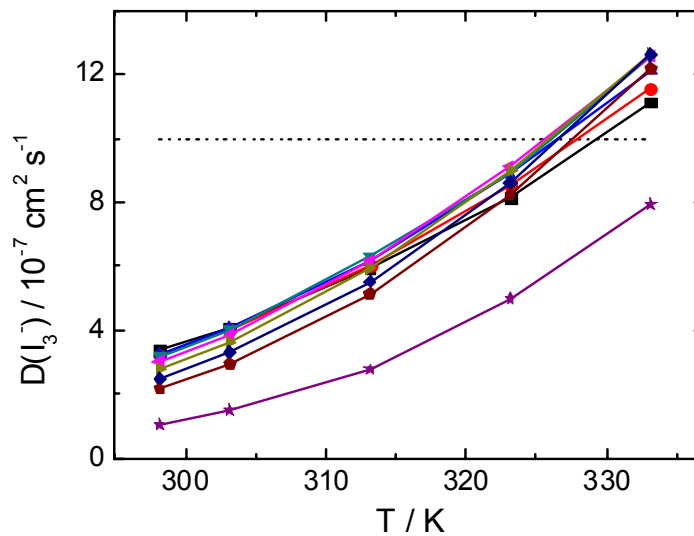


Abbildung 31: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I_2 in EMIOtf/MPH in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender IL-Zusammensetzung; (—■—) EMIOtf/MPH = 90/10, (—●—) EMIOtf/MPH = 80/20, (—▲—) EMIOtf/MPH = 70/30, (—▼—) EMIOtf/MPH = 60/40, (—◀—) EMIOtf/MPH = 50/50, (—▶—) EMIOtf/MPH = 40/60, (—◆—) EMIOtf/MPH = 30/70, (—◆—) EMIOtf/MPH = 20/80, (—★—) EMIOtf/MPH = 0/100, (···) $D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Daraus folgt ein möglicherweise nicht ausreichender Ladungstransport in der Solarzelle bei niedrigen bzw. selbst bei leicht erhöhten Temperaturen. Dies hat eine Diffusionslimitierung der Kurzschluss-Stromdichte zur Folge und damit auch eine Limitierung der Effizienz der Solarzelle.

10.4.1.2 Abhängigkeit der I_3^- -Diffusionskoeffizienten von der IL-Zusammensetzung

Die I_3^- -Diffusionskoeffizienten zeigen auch für das Elektrolytsystem auf der Basis EMIOTf/MPII ein unerwartetes Verhalten in Bezug auf die IL-Mischungszusammensetzung (vgl. Abbildung 32). Denn bei niedrigen Temperaturen ist nur eine sehr geringe Abnahme der Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem MPII-Gehalt zu beobachten. Bei höheren Temperaturen ist sogar ein Maximum der Diffusionskoeffizienten im mittleren Mischungsbereich der beiden ILs zu beobachten.

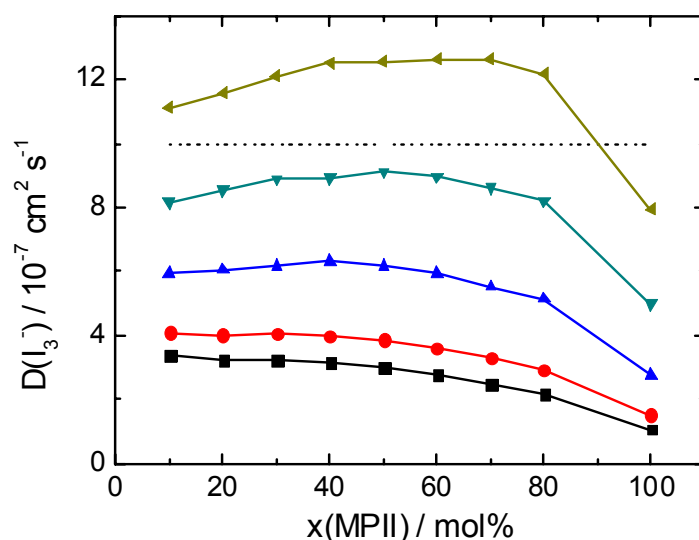


Abbildung 32: I_3^- -Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I_2 in EMIOTf/MPII in Abhängigkeit von der IL-Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen; (—■—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—▲—) 40 °C, (—▼—) 50 °C, (—▲—) 60 °C, (...) $D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Aufgrund dieses Verhaltens liegt der optimale Mischungsbereich, von der Seite des Ladungstransports in der DSSC betrachtet, im Bereich 40 bis 70 mol% MPII. Denn in diesem Bereich wird ein für dieses System vergleichsweise guter Ladungstransport (bei höheren Temperaturen sogar Maximum) mit einer möglichst großen Iodidkonzentration verknüpft, welche, wie schon in Kapitel 10.1.1.2 erwähnt, zusätzliche Vorteile für die Effizienz der Solarzelle mit sich bringt.

10.4.1.3 Betrachtung des Transportmechanismus

Auch bei dem System EMIOTf/MPII deutet die Auftragung der Einstein-Stokes-Verhältnisse (Abbildung 33) auf einen nicht-Stokes'schen Ladungstransport des I_3^- -Ions hin, denn auch in diesem Fall ist eine Zunahme der ESVs mit steigender Iodidkonzentration zu verzeichnen. Dieses Verhalten führt auch hier zur Vermutung, dass der Ladungstransport in den IL-Elektrolyten über einen zusätzlichen Wanderungs-/Austauschmechanismus erfolgt.

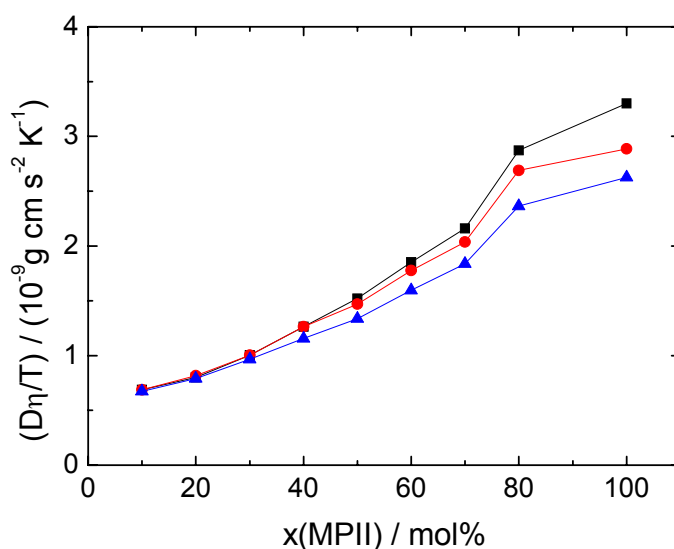


Abbildung 33: Einstein-Stokes-Verhältnisse für 0.05 mol/L I_2 in EMIOTf/MPII in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung bei: (—■—) 25 °C, (—●—) 40 °C, (—▲—) 60 °C (Die Viskositätsdaten wurden von unseren Projektpartnern an der Universität Erlangen bestimmt. *).

Die Zunahme der ESVs liegt mit $\approx 480\%$ bei 25 °C, $\approx 419\%$ bei 40 °C und $\approx 390\%$ bei 60 °C etwas unter den bei den anderen IL-Mischungen erhaltenen Werten.

Trotzdem beeinflusst der nicht-Stokes'sche Wanderungsmechanismus den I_3^- -Ladungstransport im System EMIOTf/MPII sehr stark, was (vgl. Kapitel 10.4.1.2) bei höheren Temperaturen sogar zu einem Maximum des Triiodid-Diffusionskoeffizienten im mittleren IL-Mischungsbereich führt, obwohl aufgrund der Viskosität eine Reduktion des I_3^- -Transports zu erwarten ist.

* Dank an S. Himmler für die Viskositätsmessungen.

11 Impedanzmessungen an der Pt-Elektrode

11.1 Das System EMIDCA/MPII

Das System EMIDCA/MPII besitzt verschiedene, schon in Kapitel 10.1 erwähnte Eigenschaften, die es für einen Einsatz in einer Farbstoffsolarzelle interessant machen. Aus diesem Grund wurde ein weiterer limitierender Parameter, das kinetische Verhalten der I^-/I_3^- -Redoxreaktion an der Pt-Elektrode, mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Dabei wurde sowohl der Einfluss der IL-Mischungszusammensetzung, als auch der Einfluss der I_3^- -Konzentration untersucht.

11.1.1 Variation der IL-Zusammensetzung

Um den Einfluss der IL-Mischungsverhältnisse des Elektrolytsystems EMIDCA/MPII auf den Durchtrittswiderstand an der Pt-Gegenelektrode der DSSC zu analysieren, wurde das Impedanzverhalten von Elektrolytmischungen mit ca. 0.05 mol/L I_2 in EMIDCA/MPII an Pt-Pt-Dünnschichtzellen untersucht. Die Zusammensetzung von EMIDCA/MPII erstreckte sich dabei von 91/9 bis zu 0/100. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 60 °C durchgeführt und sind im Anhang in Kapitel 11.1 mit den dazugehörigen Fitparametern zusammengefasst. Die ermittelten Durchtrittswiderstände sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von ≈ 0.05 mol/L I_2 in EMIDCA/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung.

$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$								
EMIDCA/MPII								
$\theta / ^\circ\text{C}$	91/9	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100
25	9.2	9	7.9	10.9	15.3	13.5	32.3	39.6
30	6.7	6.6	5.8	7.7	10.6	9.4	20.7	23.5
40	3.6	3.5	3.1	3.8	5	4.7	8.8	9.0
50	1.9	1.8	1.5	1.8	2.4	2.4	4.2	3.6
60	0.58	0.55	0.58	0.45	0.73	1	1.9	1.4

11.1.1.1 Temperaturabhängigkeit der Durchtrittswiderstände

Um eine möglichst schnelle und ausreichende Regeneration des Elektrolyten in der Solarzelle zu ermöglichen, sollte die durch das Platin katalysierte Reaktion $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ an der Pt-Gegenelektrode sehr schnell und ungehindert ablaufen.

Je geringer der durch Impedanzspektroskopie gemessene Durchtrittswiderstand an der Pt-Elektrode ist, desto leichter reagiert das I^-/I_3^- -Redoxpaar an der Elektrode.

Außerdem führt der Durchtrittswiderstand an der Gegenelektrode zu einem Spannungsverlust der Solarzelle. Nach einer Abschätzung von Papageorgiou et al. ergibt sich bei einer angenommenen Kurzschluss-Stromdichte von $j_{SC} = 20 \text{ mA/cm}$ und einer Toleranz für den Spannungsverlust von $< 10 \text{ mV}$, ein Grenzwert von $< 0.5 \Omega \text{ cm}^2$. [57,61]

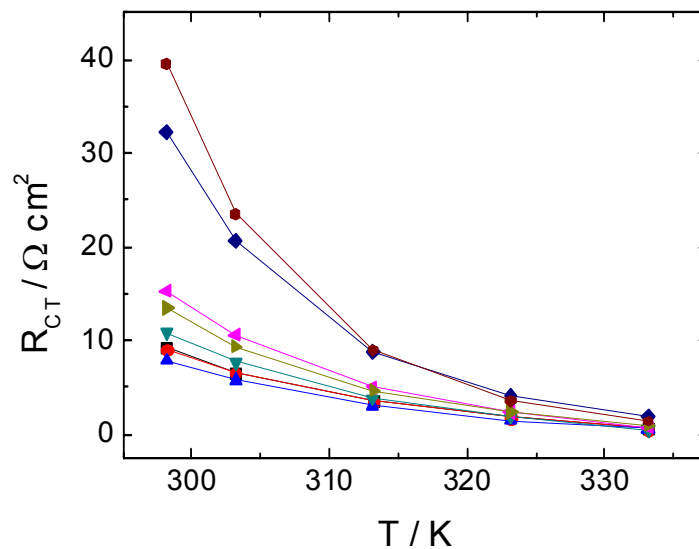


Abbildung 34: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von $\approx 0.05 \text{ mol/L I}_2$ in EMIDCA/MPII in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender IL-Zusammensetzung;
 (—■—) EMIDCA/MPII = 91/9, (—●—) EMIDCA/MPII = 80/20, (—▲—) EMIDCA/MPII = 70/30,
 (—▼—) EMIDCA/MPII = 60/40, (—◆—) EMIDCA/MPII = 50/50, (—►—) EMIDCA/MPII = 40/60,
 (—◆—) EMIDCA/MPII = 20/80, (—◆—) EMIDCA/MPII = 0/100.

Ähnlich wie bei den Diffusionskoeffizienten ist für das Elektrolytssystem auf der Basis EMIDCA/MPII auch bei den Durchtrittswiderständen ein positiver Einfluss durch eine Temperatursteigerung zu beobachten. Denn die Durchtrittswiderstände zeigen, wie in Abbildung 34 deutlich zu erkennen ist, eine starke Abnahme mit steigender Temperatur. Daraus folgt, dass durch höhere Temperatur die Rückreaktion des Triiodids zum Iodid in der DSSC erleichtert wird. Am stärksten ist dieser Einfluss der Temperatur bei den

Elektrolytmischungen mit einem MPII-Gehalt von 80 bzw. 100 mol% zu erkennen. Trotzdem erreichen die Elektrolyte erst im Bereich 60 °C Durchtrittswiderstände im Bereich von $0.5 \Omega \text{ cm}^2$.

Somit sollten, ebenso wie beim Ladungstransport, auch im Hinblick auf die Elektrolytregeneration an der Pt-Gegenelektrode höhere Betriebstemperaturen die Leistungsfähigkeit und Effizienz der DSSC steigern.

Eine weitere interessante Beobachtung ist, dass der Unterschied zwischen den Durchtrittswiderständen der einzelnen Elektrolytmischungen mit steigender Temperatur immer geringer wird. Deshalb ist ab einer Temperatur von ca. $> 40 \text{ °C}$ bei allen Elektrolyten eine ähnliche Reaktionsgeschwindigkeit der Triiodid-Reduktion an der Pt-Gegenelektrode zu erwarten. Somit sollte hinsichtlich der I^- -Regeneration des Elektrolyten bei diesen Temperaturen auch für alle Elektrolyte ein ähnlicher Wirkungsgrad der DSSC erzielt werden.

11.1.1.2 Abhängigkeit der Durchtrittswiderstände von der IL-Zusammensetzung

In Abbildung 35 sind die ermittelten Durchtrittswiderstände gegen die IL-Mischungszusammensetzung aufgetragen. Bei den Werten bei einem MPII-Gehalt von 30 und 60 mol% handelt es sich wohl um zwei Ausreißer. Diese kleinen Abweichungen werden durch geringe Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften der einzelnen Pt-Elektroden verursacht. Trotzdem ist eine Untersuchung des charakteristischen Impedanzverhaltens der Elektrolyte möglich, da die einzelnen Messungen und die daraus ermittelten Durchtrittswiderstände in Abbildung 35 einen eindeutigen Trend zeigen.

Bei niedrigen Temperaturen ist ein starker Anstieg der Durchtrittswiderstände mit steigendem MPII-Gehalt zu verzeichnen.

Es zeigt sich somit für das kinetische Verhalten des I^-/I_3^- -Redoxgleichgewichts an der Pt-Elektrode für dieses Elektrolytsystem auf der Basis der beiden ionischen Flüssigkeiten EMIDCA und MPII eine andere Abhängigkeit von der I^- -Konzentration als für organische Lösungsmittel bzw. wässrige Elektrolyte. Denn im Falle der Verwendung organischer Lösungsmittel konnte kein Einfluss [25] und im Falle wässriger Elektrolyte sogar ein gegensätzlicher Einfluss der I^- -Konzentration auf die Reaktionskinetik fest-

gestellt werden [108]. Im Gegensatz zu diesen niedrigviskosen Elektrolyten muss bei den Elektrolyten auf IL-Basis auch der Einfluss der Viskosität berücksichtigt werden. Aufgrund der hohen Viskosität von MP11, verglichen mit der von EMIDCA, führt eine Vergrößerung des MP11-Gehalts nicht nur zu einer Vergrößerung der Γ^- -Konzentration sondern auch zu einer Viskositätserhöhung. In den Arbeiten von Hoshikawa et al. wird ein starker Einfluss der Viskosität auf den Durchtrittswiderstand berichtet. [100] Deshalb wird der Einfluss der MP11-Konzentration auf R_{CT} nicht direkt durch die Γ^- -Konzentration hervorgerufen sondern ist eher auf einen Viskositätseffekt zurückzuführen.

Dieser Einfluss der IL-Zusammensetzung auf R_{CT} nimmt mit steigender Temperatur ab. Ab ca. 40 °C liefern alle Elektrolyte vergleichbare Werte für R_{CT} und zeigen eine ähnliche Kinetik an der Pt-Elektrode. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Vermutung, dass es sich bei der Vergrößerung von R_{CT} um einen Viskositätseffekt handelt, da mit steigender Temperatur der Einfluss der Viskosität an Bedeutung verliert.

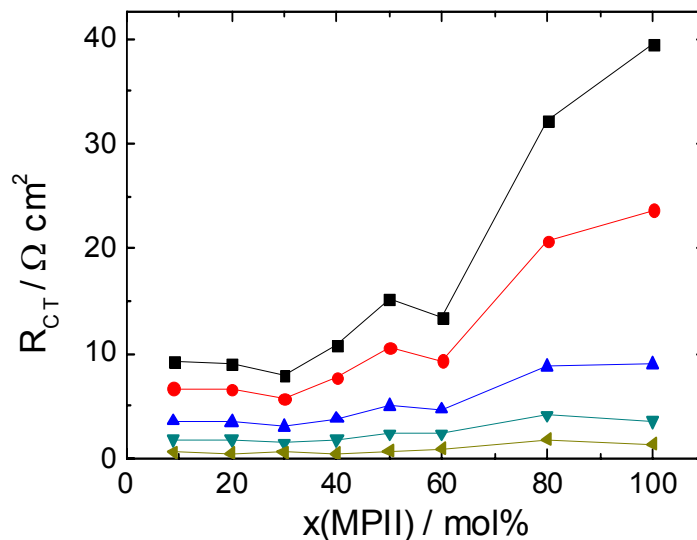


Abbildung 35: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von $\approx 0.05 \text{ mol/L I}_2$ in EMIDCA/MP11 in Abhängigkeit von der IL-Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen; (—■—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—▲—) 40 °C, (—▼—) 50 °C, (—◄—) 60 °C.

Das bedeutet, dass man, hinsichtlich Γ^- -Regeneration, für DSSC-Anwendungen bei niedrigen Temperaturen eher Elektrolyte mit einem MP11-Gehalt von ca. $< 50 \text{ mol\%}$ verwenden sollte. Bei höheren Temperaturen sollte man, wie schon in Kapitel 11.1.1.1 erwähnt, keine großen Unterschiede zwischen den Elektrolyten bei der Γ^- -Regeneration in der Solarzelle feststellen können.

11.1.2 Variation der Iodkonzentration

Es wurde bei dem System EMIDCA/MPHII auch das Impedanzverhalten bei konstanter IL-Zusammensetzung und variierender Iodkonzentration untersucht, um den Einfluss der I_3^- -Konzentration auf die Kinetik der I^-/I_3^- -Redoxreaktion an der Pt-Gegenelektrode zu bestimmen. Dazu wurden Impedanzmessungen von I_2 in EMIDCA/MPHII an Pt-Pt-Dünnschichtzellen durchgeführt. Die I_3^- -Konzentration lag dabei im Bereich von 0.05 mol/L bis 0.49 mol/L. Die Messungen sind im Anhang in Kapitel 16.1 aufgeführt. Tabelle 11 zeigt die ermittelten Durchtrittswiderstände. Die Auswertung der Impedanzspektren und damit die Bestimmung der Durchtrittswiderstände war für die Mischungen mit $c(I_3^-) \geq 0.20$ mol/L bei 60 °C nicht mehr möglich. Bei 0.49 mol/L I_3^- war dies sogar schon bei 50 °C der Fall. Dies ist wohl, wie schon in Kapitel 10.1.2 erwähnt, auf eine Korrosion der Pt-Schicht durch Triiodid zurückzuführen. Denn diese Korrosionsreaktion überlagert sich mit der eigentlichen Elektrodenreaktion der Impedanzmessung und führt dazu, dass manche Impedanzspektren im Nyquist-Plot eine leichte Verzerrung des idealen typischen halbkreisförmigen Verlaufs zeigen. Mit zunehmender Korrosion des Pt, also bei großen Triiodidkonzentrationen und hoher Temperatur, nimmt diese Verzerrung teilweise sehr stark zu bzw. die Impedanzspektren zeigen ein völlig untypisches Verhalten, so dass eine Auswertung der Spektren unmöglich wird.

Tabelle 11: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von I_2 in EMIDCA/MPHII = 20/80 mit variierender I_2 -Konzentration.

$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$						
$\theta / ^\circ\text{C}$	$c(I_3^-) / \text{mol L}^{-1}$					
	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.49
25	32.3	15.2	5.2	4.3	4.3	2.5
30	20.7	9.8	3.4	2.8	2.8	1.5
40	8.8	4.6	1.4	1	1	0.47
50	4.2	1.7	0.44	0.19	0.17	--*
60	1.9	0.66	--*	--*	--*	--*

* In manchen Fällen war eine Auswertung der Impedanzspektren nicht möglich (siehe Text).

11.1.2.1 Temperaturabhängigkeit der Durchtrittswiderstände

Auch die Elektrolytmischungen des Systems EMIDCA/MPH mit variierender Iodkonzentration zeigen ein sehr stark temperaturabhängiges Verhalten der Redoxkinetik an der Pt-Elektrode (vgl. Abbildung 36). Mit steigender Temperatur nehmen die ermittelten Werte für die Durchtrittswiderstände ab und somit die Reaktionsgeschwindigkeit der Redoxreaktion an der Pt-Elektrode zu.

Vor allem bei den Elektrolytmischungen mit geringer I_3^- -Konzentration ist ein starker Einfluss der Temperatur zu beobachten. Bei den Mischungen größerer I_3^- -Konzentration nimmt der Einfluss der Temperatur etwas ab, da diese Elektrolytmischungen für Elektrolyte auf reiner IL-Basis schon sehr geringe Durchtrittswiderstände besitzen.

Auch hier zeigt sich, dass die Unterschiede der R_{CT} -Werte der einzelnen Elektrolyte mit zunehmender Temperatur geringer werden.

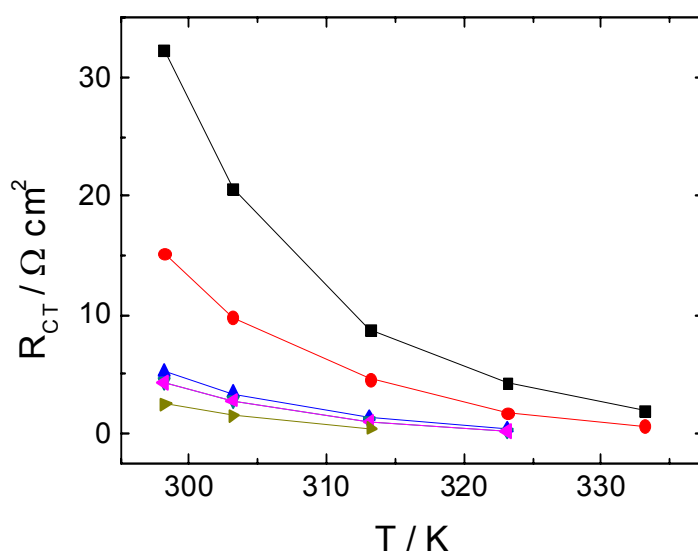


Abbildung 36: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von I_2 in EMIDCA/MPH = 20/80 in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender I_2 -Konzentration; (—■—) $c(I_3^-) = 0.05$ mol/L, (—●—) $c(I_3^-) = 0.10$ mol/L, (—▲—) $c(I_3^-) = 0.20$ mol/L, (—▼—) $c(I_3^-) = 0.30$ mol/L, (—◀—) $c(I_3^-) = 0.40$ mol/L, (—▶—) $c(I_3^-) = 0.49$ mol/L.

11.1.2.2 Abhängigkeit der Durchtrittswiderstände von der Iodkonzentration

Der Einfluss der I_3^- -Konzentration auf die Durchtrittswiderstände des Elektrolytsystems EMIDCA/MPII ist, wie in Abbildung 37 zu sehen ist, sehr stark. Es ist eindeutig eine Abnahme der Durchtrittswiderstände mit zunehmender I_3^- -Konzentration zu beobachten. Am stärksten zeigt sich der Einfluss der I_3^- -Konzentration bei 25 °C im Konzentrationsbereich von 0.05 mol/L bis 0.20 mol/L mit einer Abnahme von R_{CT} von $27.1 \Omega \text{ cm}^2$. Bei höheren I_3^- -Konzentrationen verringert sich deren Einfluss ebenso wie bei höheren Temperaturen.

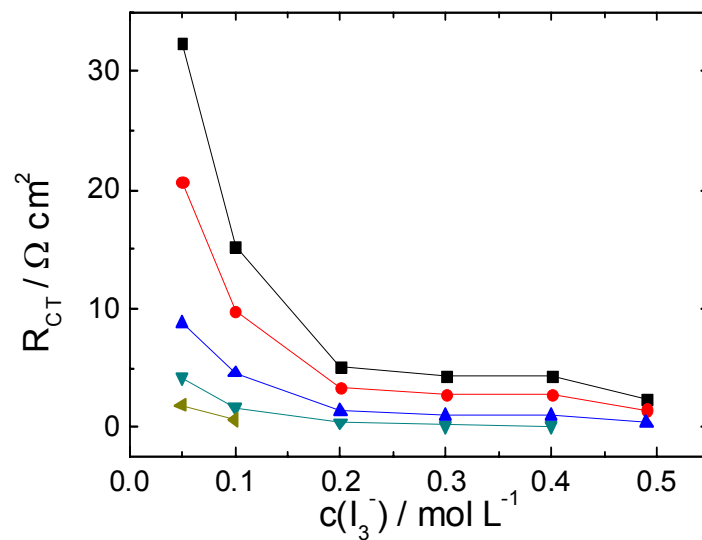


Abbildung 37: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von I_2 in EMIDCA/MPII = 20/80 in Abhängigkeit von der I_3^- -Konzentration bei verschiedenen Temperaturen; (—■—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—▲—) 40 °C, (—▼—) 50 °C, (—◀—) 60 °C.

Also wird durch größere I_3^- -Konzentrationen die Redoxreaktion an der Pt-Elektrode und somit die I^- -Regeneration an der Gegenelektrode der DSSC erleichtert. Auch wenn eine große I_3^- -Konzentration eine schnellere I^- -Regeneration ermöglicht, so muss man bei der Wahl der Elektrolyte die gesamten Prozesse in der DSSC berücksichtigen, denn eine große I_3^- -Konzentration kann in der Solarzelle zu unerwünschter Lichtabsorption durch den Elektrolyten und zu einer Zunahme der Rekombinationsprozesse an der TiO_2 |Elektrolyt-Phasengrenze führen. [34,100] Des Weiteren spricht die bereits in Kapitel 10.1.2 erwähnte Korrosion der Elektrodenoberfläche gegen einen Einsatz zu großer Triiodidkonzentrationen.

Aus diesem Grund muss für eine optimale Triiodidkonzentration ein Kompromiss aus diesen sich gegensätzlich auf den Wirkungsgrad auswirkenden Effekten der Triiodidkonzentration gefunden werden. Dies ist aber nur in einer I_3^- -konzentrationsabhängigen Photovoltaikuntersuchung möglich.

11.1.3 Bestimmung der Aktivierungsenergien

Da der Kurvenverlauf der temperaturabhängigen Auftragungen der Durchtrittswiderstände in Kapitel 11.1.1.1 auf einen exponentiellen Abfall der Durchtrittswiderstände hindeutet, wird für das Elektrolytssystem ein Arrhenius-Verhalten der Elektrodenreaktion angenommen und das System auf ein solches Verhalten untersucht.

Ein anderer typischer Parameter, der die kinetischen Eigenschaften und die Reaktionsgeschwindigkeit eines Redoxprozesses an Elektrodenoberflächen widerspiegelt, ist die Austauschstromdichte j_0 . Diese lässt sich aus dem Durchtrittswiderstand berechnen [62,77]:

$$j_0 = \frac{RT}{nFR_{CT}} \quad (111)$$

Mit Hilfe von Gleichung (111) wurden die Austauschstromdichten berechnet und auf ein temperaturabhängiges Arrhenius-Verhalten mit folgender linearisierten Gleichung getestet:

$$\ln(j_0) = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (112)$$

In Abbildung 38 sind die, aus den Durchtrittswiderständen berechneten, Austauschstromdichten von $\approx 0.05 \text{ mol/L } I_2$ in EMIDCA/MPH mit variierender IL-Zusammensetzung nach Gleichung (112) aufgetragen. Die Linearität der Austauschstromdichten in dieser Auftragung bekräftigt die Annahme eines Arrhenius-Verhaltens der Elektrodenreaktion. So können mit Hilfe der aus einem linearen Fit bestimmten Steigungen (siehe Tabelle 12) und Gleichung (112) die Aktivierungsenergien für die Elektrodenreaktionen der einzelnen Elektrolytmischungen berechnet werden. [109]

Um die Qualität der Fits zu verbessern, wurden bei manchen Elektrolytmischungen die gemessenen Werte für höhere Temperaturen ($> 50\text{ °C}$) nicht in den Fit miteinbezogen, da diese Werte aufgrund von messtechnischen Schwierigkeiten bei höheren Temperaturen oft ein wenig vom idealen Verhalten abweichen.

Da eine Auswertung der Impedanzspektren der Elektrolytmischungen mit größerer Iodkonzentration und bei höherer Temperatur, wie schon in Kapitel 11.1.2 beschrieben, nicht möglich war, konnte die Bestimmung der Aktivierungsenergien für die Elektrolytmischungen mit variierender I_3^- -Konzentration nicht durchgeführt werden, da für eine aussagekräftige lineare Ausgleichsrechnung zu wenig Datenpunkte zur Verfügung stehen.

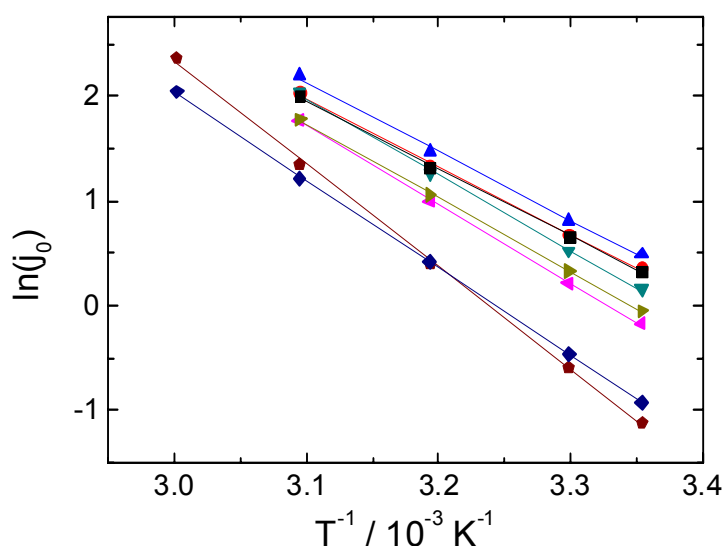


Abbildung 38: Linearisierte Arrhenius-Auftragung mit den dazugehörigen linearen Fits der berechneten Austauschstromdichten von $\approx 0.05\text{ mol/L I}_2$ in EMIDCA/MPH in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender IL-Zusammensetzung; (—■—) EMIDCA/MPH = 91/9, (—●—) EMIDCA/MPH = 80/20, (—▲—) EMIDCA/MPH = 70/30, (—▼—) EMIDCA/MPH = 60/40, (—◆—) EMIDCA/MPH = 50/50, (—◆—) EMIDCA/MPH = 40/60, (—◆—) EMIDCA/MPH = 20/80, (—◆—) EMIDCA/MPH = 0/100.

Die aus den linearen Fits der Arrhenius-Auftragung berechneten Aktivierungsenergien und deren Fehler sind in Tabelle 13 aufgeführt. Obwohl die Aktivierungsenergien wegen der etwas unterschiedlichen Elektrodenoberflächeneigenschaften der verschiedenen Messzellen leichten Schwankungen unterliegen, ist trotzdem, aufgrund einer eindeutigen Tendenz, eine Interpretation der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom IL-Mischungsverhältnis der Elektrolyte möglich.

Tabelle 12: Parameter der linearen Fits der linearisierten Arrhenius-Auftragung von ≈ 0.05 mol/L I_2 in EMIDCA/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung.

$y = y_0 - m \cdot x$				
EMIDCA/MPII	$y_0 \pm \sigma_{y_0}$	$m \pm \sigma_m$	R^2	X^2
91/9	21.8 ± 0.4	6417 ± 131	0.99916	0.00068
80/20	22.1 ± 0.6	6489 ± 174	0.99857	0.0012
70/30	24.4 ± 0.6	6597 ± 206	0.99806	0.00168
60/40	25.0 ± 0.4	7236 ± 186	0.99867	1.38E-03
50/50	28.4 ± 0.2	7523 ± 115	0.99953	0.00052
40/60	23.5 ± 0.2	7037 ± 63	0.99984	1.60E-04
20/80	27.1 ± 0.3	8367 ± 86	0.99968	0.00061
0/100	31.8 ± 0.5	9826 ± 148	0.99932	0.00183

Tabelle 13: Aktivierungsenergien (E_A) für das I^-/I_3^- -Redoxgleichgewicht von ≈ 0.05 mol/L I_2 in EMIDCA/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung; bestimmt aus Arrhenius-Auftragungen (vgl. Abbildung 38).

EMIDCA/MPII	91/9	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100
$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	53 ± 1	54 ± 1	55 ± 2	60 ± 2	63 ± 1	58.5 ± 0.5	69.6 ± 0.7	82 ± 1

Es zeigt sich eine Zunahme der Aktivierungsenergie mit zunehmendem MPII-Gehalt. Aus dieser Zunahme der Aktivierungsenergie folgt, dass der Ablauf der Elektrodenreaktion des I^-/I_3^- -Redoxpaares durch eine Vergrößerung der MPII-Konzentrationen gehindert wird. Außerdem zeigt dieser Anstieg, dass der Einfluss der Temperatur auf die Elektrodenreaktion bei großen MPII-Konzentrationen am stärksten ist.

Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem in Kapitel 11.1.1 ermittelten Verhalten des Elektrolytsystems.

11.2 Das System EMIBF₄/MPII

Auch für das Elektrolytsystem EMIBF₄/MPII wurde das kinetische Verhalten des I⁻/I₃⁻-Redoxpaares an der Pt-Elektrode mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Da auch dieses System einige Eigenschaften besitzt (vgl. Kapitel 10.2), die für einen Einsatz in einer DSSC von Vorteil sein können, wurde sowohl der Einfluss der IL-Mischungs-
zusammensetzung, als auch der Einfluss der I₃⁻-Konzentration auf die Elektrodenkinetik analysiert.

11.2.1 Variation der IL-Zusammensetzung

Es wurden Impedanzmessungen an Elektrolytmischungen mit einer I₂-Konzentration von 0.05 mol/L in EMIBF₄/MPII mit einem variierenden IL-Mischungsverhältnis im Temperaturbereich 25 °C bis 60 °C an Pt-Pt-Dünnschichtzellen durchgeführt. Die IL-Zusammensetzung lag dabei in einem Bereich von EMIBF₄/MPII = 90/10 bis 0/100. Die Messungen und deren Fitparameter sind im Anhang in Kapitel 16.2 zusammengefasst. Die daraus bestimmten Durchtrittswiderstände sind in Tabelle 14 aufgelistet. Bei zwei Elektrolytmischungen war die Auswertung der Impedanzspektren bei 60 °C nicht möglich (vgl. Kapitel 11.1.2).

Tabelle 14: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung.

$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$								
EMIBF ₄ /MPII								
$\theta / ^\circ\text{C}$	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100
25	5.1	7.5	4.7	10	15	16.7	23.2	39.6
30	3.2	5.1	3.2	6.5	9.8	10.9	17.8	23.5
40	1.6	2.6	1.4	2.9	4.4	4.7	9.6	9.0
50	0.63	1.1	0.42	1.1	1.7	1.8	4.3	3.6
60	0.13	0.29	--*	--*	0.40	0.39	0.77	1.4

* In manchen Fällen war eine Auswertung der Impedanzspektren nicht möglich (vgl. Kap. 11.1.2).

11.2.1.1 Temperaturabhängigkeit der Durchtrittswiderstände

Die Durchtrittswiderstände des Systems EMIBF₄/MPII zeigen ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten wie die des Systems EMIDCA/MPII. Auch hier kann eine sehr starke Abnahme der R_{CT} -Werte mit steigender Temperatur beobachtet werden (vgl. Abbildung 39). Es werden aber auch bei diesem System Durchtrittswiderstände in der Größenordnung von $0.5 \Omega \text{ cm}^2$ erst bei hohen Temperaturen erreicht.

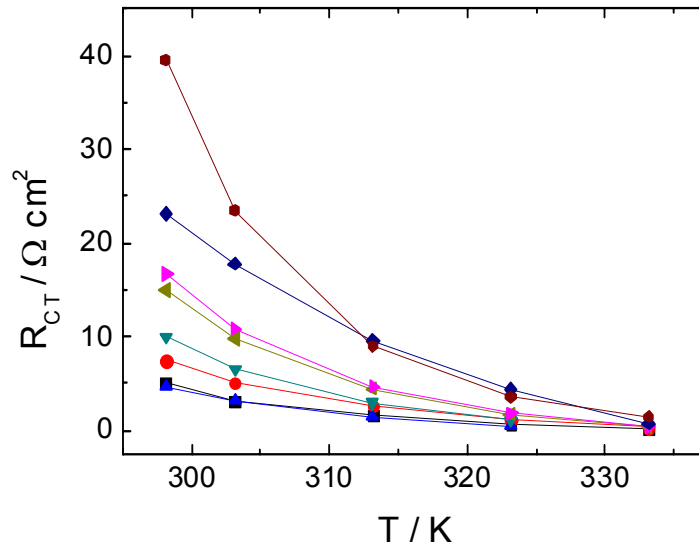


Abbildung 39: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender IL-Zusammensetzung;

(—■—) EMIBF₄/MPII = 90/10, (—●—) EMIBF₄/MPII = 80/20, (—▲—) EMIBF₄/MPII = 70/30, (—▼—) EMIBF₄/MPII = 60/40, (—◆—) EMIBF₄/MPII = 50/50, (—◀—) EMIBF₄/MPII = 40/60, (—◇—) EMIBF₄/MPII = 20/80, (—◈—) EMIBF₄/MPII = 0/100.

Daraus folgt, dass bei einem Betrieb der Farbstoffsolarzelle mit dem Elektrolyt auf der Basis EMIBF₄/MPII die Reaktion des I⁻/I₃⁻-Redoxpaares an der Pt-Gegenelektrode der Solarzelle bei hohen Temperaturen begünstigt und damit die Effizienz der DSSC hinsichtlich der I⁻-Regeneration durch eine Steigerung der Temperatur vergrößert wird.

Des Weiteren zeigt sich in Abbildung 39, dass die Unterschiede der Durchtrittswiderstände der einzelnen Elektrolytmischungen mit zunehmender Temperatur geringer werden und sich die Unterschiede der R_{CT} -Werte der verschiedenen Mischungen bei höherer Temperatur verringern. Aus diesem Grund kann man, ausgehend von der Elektrodenreaktion an der Pt-Gegenelektrode, bei Temperaturen von ca. $> 40 \text{ °C}$ von allen Elektrolytmischungen dieses Systems eine annähernd ähnliche Photovoltaik-Performance erwarten.

11.2.1.2 Abhängigkeit der Durchtrittswiderstände von der IL-Zusammensetzung

In Abbildung 40 sind die Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode des System EMIBF₄/MPII gegen das IL-Mischungsverhältnis aufgetragen. Bei den ermittelten Durchtrittswiderständen bei 30 mol% MPII handelt es sich wohl um Ausreißer, verursacht durch geringe Unterschiede der Elektrodenoberflächen der verschiedenen Messzellen, da sie deutlich unterhalb des Verlaufs der restlichen Messwerte liegen.

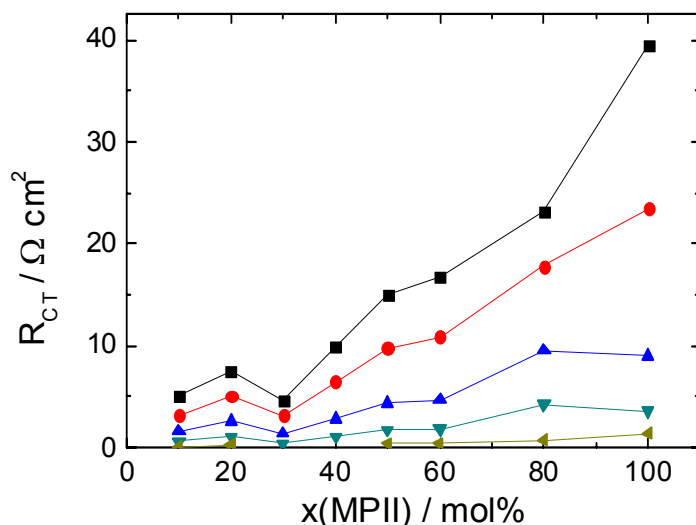


Abbildung 40: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII in Abhängigkeit von der IL-Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen; (—■—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—▲—) 40 °C, (—▼—) 50 °C, (—◆—) 60 °C.

Auch bei den Elektrolyten mit der Träger-IL EMIBF₄ steigen die R_{CT} -Werte v. a. bei niedriger Temperatur stark mit zunehmender MPII-Konzentration an. Dieser Anstieg ist, ebenso wie bei den Elektrolyten mit der Träger-IL EMIDCA (siehe Kapitel 11.1.1.2), auf die Vergrößerung der Viskosität durch das hochviskose MPII zurückzuführen und wohl kein direkter Effekt der I⁻-Konzentration. Dieser Effekt lässt mit steigender Temperatur nach und die verschiedenen Elektrolytmischungen liefern bei hohen Temperaturen annähernd die selben Durchtrittswiderstände.

Aufgrund der großen Durchtrittswiderstände dieses Elektrolytsystems bei großen MPII-Konzentrationen ist hinsichtlich der Elektrolytregeneration an der Pt-Gegenelektrode bei Verwendung dieses Elektrolytsystem ein MPII-Gehalt von < 50 mol% empfehlenswert.

11.2.2 Variation der Iodkonzentration

Das Impedanzverhalt an der Pt-Elektrode des Elektrolytsystems EMIBF₄/MPII wurde auch in Abhängigkeit der I₃⁻-Konzentration untersucht. Dazu wurden die Impedanzspektren von Elektrolytmischungen mit variierendem Iodgehalt in einer Mischung aus EMIBF₄/MPII = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen gemessen. Die I₃⁻-Konzentration erstreckte sich dabei von 0.05 mol/L bis zu 0.48 mol/L. Die Impedanzmessungen wurden in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 60 °C durchgeführt. Die Impedanzmessungen sind zusammen mit deren Fitparametern im Anhang in Kapitel 16.2 aufgeführt. Bei einigen Messungen an Elektrolyten mit großer I₃⁻-Konzentration und höherer Temperatur war eine Auswertung der Impedanzspektren unmöglich (vgl. Kapitel 11.1.2).

Tabelle 15: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80 mit variierender I₂-Konzentration.

$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$						
$\theta / ^\circ\text{C}$	$c(\text{I}_3^-) / \text{mol L}^{-1}$					
	0.05	0.10	0.20	0.30	0.39	0.48
25	23.2	21.2	11.1	9.9	7.5	4.3
30	17.8	14.8	7.8	6.4	4.7	2.6
40	9.6	7.2	3.7	2.6	1.8	0.88
50	4.3	3.1	1.3	0.66	--*	--*
60	0.77	0.33	--*	--*	--*	--*

* In manchen Fällen war eine Auswertung der Impedanzspektren nicht möglich (vgl. Kap. 11.1.2).

11.2.2.1 Temperaturabhängigkeit der Durchtrittswiderstände

Die Elektrolytmischungen auf der Basis EMIBF₄/MPII mit variierender I₃⁻-Konzentration verhalten sich ähnlich wie die Mischungen auf EMIDCA-Basis. In der temperaturabhängigen Auftragung der Durchtrittswiderstände in Abbildung 41 ist auch hier ein starker Abfall der R_{CT} -Werte mit steigender Temperatur zu beobachten. Am stärksten zeigt sich diese Abnahme bei geringen I₃⁻-Konzentrationen. Dies liegt wohl auch in diesem Fall daran, dass die Elektrolyte mit großer I₃⁻-Konzentration bereits bei 25 °C für DSSC-Elektrolyte auf der Basis einer binären Mischung von zwei ionischen Flüssigkeiten relativ geringe Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode besitzen und daher der Einfluss der Temperatur keine so großen Effekte erzeugt.

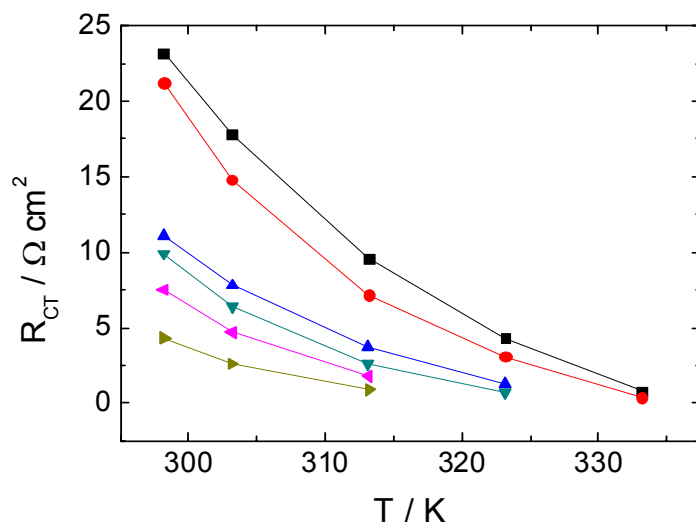


Abbildung 41: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von I_2 in $EMIBF_4/MPII = 20/80$ in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender I_2 -Konzentration; (—■—) $c(I_3^-) = 0.05$ mol/L, (—●—) $c(I_3^-) = 0.10$ mol/L, (—▲—) $c(I_3^-) = 0.20$ mol/L, (—▼—) $c(I_3^-) = 0.30$ mol/L, (—◀—) $c(I_3^-) = 0.39$ mol/L, (—▶—) $c(I_3^-) = 0.48$ mol/L.

Die Mischungen mit geringerer I_3^- -Konzentration (0.05 mol/L und 0.10 mol/L) liefern erst bei 60 °C Durchtrittswiderstände in der Größenordnung von ca. $0.5 \Omega \text{ cm}^2$. Bei den Elektrolyten mit größerer I_3^- -Konzentration (> 0.10 mol/L) konnten teilweise die Durchtrittswiderstände bei höherer Temperatur leider nicht bestimmt werden. Trotzdem erreichen diese Elektrolyte schon bei gemäßigten Temperaturen für IL-Elektrolyte relativ geringe R_{CT} -Werte ($\approx 1 \Omega \text{ cm}^2$).

11.2.2.2 Abhängigkeit der Durchtrittswiderstände von der Iodkonzentration

Die konzentrationsabhängige Auftragung der Durchtrittswiderstände in Abbildung 42 verdeutlicht den starken Einfluss der I_3^- -Konzentration auf den Durchtrittswiderstand der Elektrodenreaktion des I^-/I_3^- -Redoxpaares an der Pt-Elektrode. Auch hier nehmen die Durchtrittswiderstände mit steigender I_3^- -Konzentration stark ab, jedoch im Vergleich zu dem System auf der Basis EMIDCA (vgl. Kapitel 11.1.2.2), nehmen die R_{CT} -Werte eher kontinuierlich mit zunehmender I_3^- -Konzentration ab. Auch bei diesem System flacht dieser Abfall jedoch mit steigender Temperatur ab.

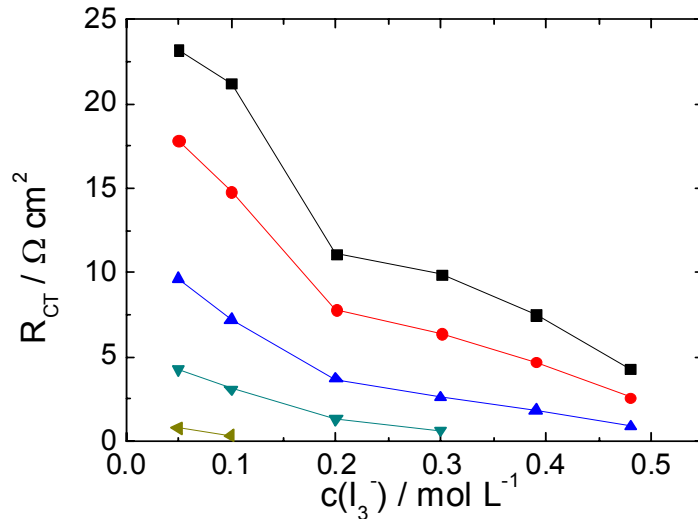


Abbildung 42: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von I_2 in $EMIBF_4/MPII = 20/80$ in Abhängigkeit von der I_3^- -Konzentration bei verschiedenen Temperaturen; (—■—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—▲—) 40 °C, (—▼—) 50 °C, (—▼—) 60 °C.

Eine Vergrößerung der I_3^- -Konzentration bewirkt also auch bei dem System auf der Basis $EMIBF_4/MPII$ eine Beschleunigung der Elektrodenreaktion des I^-/I_3^- -Redoxpaares an der Pt-Elektrode und somit der I^- -Regeneration des Elektrolyten an der Gegenelektrode der Solarzelle. Dem gegenüber stehen allerdings negative Effekte großer I_3^- -Konzentrationen in der Solarzelle (erhöhte Lichtabsorption und Zunahme von Rekombinationsprozessen [100,34] und zusätzlich die in Kapitel 10.1.2 erwähnte Korrosion der Gegenelektrode).

Deshalb muss man, wie schon in Kapitel 11.1.2.2 erläutert, weitere Optimierungsstudien in kompletten Solarzellen durchführen um den optimalen Konzentrationsbereich der Triiodidkonzentration zu finden.

11.2.3 Bestimmung der Aktivierungsenergien

Das System $EMIBF_4/MPII$ wurde ebenfalls mittels einer linearisierten Auftragung nach Gleichung (112) der aus den Durchtrittswiderständen berechneten Austauschstromdichten (Gleichung (111)) auf ein temperaturabhängiges Arrhenius-Verhalten geprüft. Die Linearität der Arrhenius-Auftragungen in Abbildung 43 für die Elektrolytmischungen mit variierendem IL-Mischungsverhältnis zeigt, dass auch in Elektrolyten auf der Basis $EMIBF_4/MPII$ ein Arrhenius-Verhalten für die I^-/I_3^- -Elektrodenreaktion angenommen werden kann. Mit Hilfe eines linearen Fits, der daraus erhaltenen Steigung (siehe

Tabelle 16) und Gleichung (112) lassen sich die Aktivierungsenergien für die Elektrodenreaktion der verschiedenen Elektrolytmischungen bestimmen. Die ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Um eine möglichst gute Qualität der Fits zu erhalten wurden für einige Elektrolytmischungen die Datenpunkte für höhere Temperaturen ($\geq 50\text{ °C}$) nicht in die Ausgleichsrechnung miteinbezogen, da bei manchen Elektrolytmischungen eine genaue Messung der Durchtrittswiderstände bei höheren Temperaturen sehr schwierig bzw. nicht möglich war.

Aus einem ähnlichen Grund konnten die Aktivierungsenergien für die Elektrolyte mit größerer Triiodidkonzentration nicht durchgeführt werden, da bei diesen Mischungen aufgrund messtechnischer Probleme zu wenig Datenpunkte vorhanden waren um eine aussagekräftige Ausgleichsrechnung durchführen zu können.

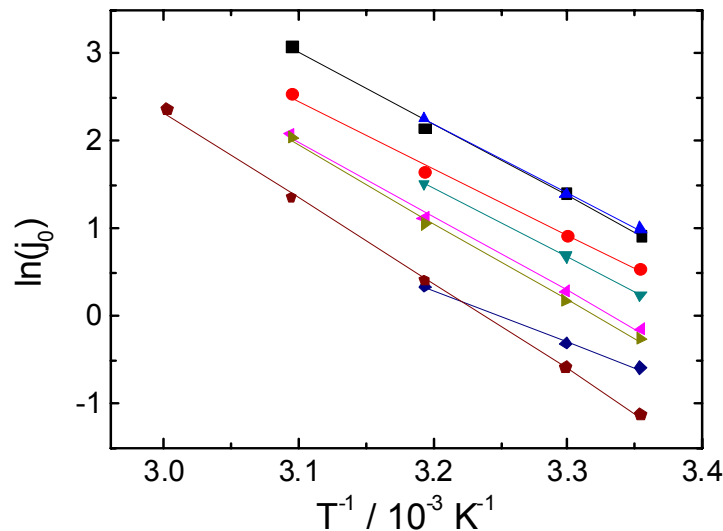


Abbildung 43: Linearisierte Arrhenius-Auftragung mit den dazugehörigen linearen Fits der berechneten Austauschstromdichten von 0.05 mol/L I_2 in $\text{EMIBF}_4/\text{MPII}$ in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender IL-Zusammensetzung; (—■—) $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 90/10$, (—●—) $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 80/20$, (—▲—) $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 70/30$, (—▼—) $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 60/40$, (—◆—) $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 50/50$, (—◇—) $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 40/60$, (—◆—) $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 20/80$, (—◆—) $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 0/100$.

Trotz sehr starker Schwankungen der so bestimmten Aktivierungsenergien, hervorgerufen durch die Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften der Pt-Elektroden der unterschiedlichen Messzellen, ist tendenziell ein Anstieg der Aktivierungsenergie mit steigendem MPII-Gehalt zu erkennen. Das heißt, dass auch beim Elektrolytsystem $\text{EMIBF}_4/\text{MPII}$ die Elektrodenreaktion des I^-/I_3^- -Redoxgleichgewichts an Platin und somit die I^- -Regeneration an der Gegenelektrode in der DSSC durch große MPII-

Konzentrationen gehemmt wird. Diese Beobachtung bekräftigt die Empfehlung in Kapitel 11.2.1.2, bei diesem Elektrolytssystem auf der Basis der Träger-IL EMIBF₄ Mischungen mit einem MPPI-Gehalt von < 50 mol% MPPI zu verwenden. Außerdem deutet die Zunahme der Aktivierungsenergie darauf hin, dass die Temperaturabhängigkeit der Elektrodenreaktion am stärksten für MPPI-reiche Elektrolyte ist.

Tabelle 16: Parameter der linearen Fits der linearisierten Arrhenius-Auftragung von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPPI mit variierender IL-Zusammensetzung.

$y = y_0 - m \cdot x$				
EMIBF ₄ /MPPI	$y_0 \pm \sigma_{y_0}$	$m \pm \sigma_m$	R^2	X^2
90/10	29 ±1	8228 ±362	0.99615	0.0052
80/20	27 ±1	7651 ±340	0.99607	0.00459
70/30	28 ±1	7931 ±296	0.99861	0.00117
60/40	26.81 ±0.05	7920 ±15	1	2.96E-06
50/50	29 ±1	8556 ±306	0.99745	0.00371
40/60	29 ±1	8860 ±335	0.99716	0.00444
20/80	20.0 ±0.8	5835 ±256	0.99808	0.00087
0/100	31.8 ±0.5	9826 ±148	0.99932	0.00183

Tabelle 17: Aktivierungsenergien (E_A) für das I⁻/I₃⁻-Redoxgleichgewicht von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPPI mit variierender IL-Zusammensetzung; bestimmt aus Arrhenius-Auftragungen (vgl. Abbildung 43).

EMIBF ₄ /MPPI	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100
E_A / kJ mol ⁻¹	68 ±3	64 ±3	66 ±2	65.9 ±0.1	71 ±3	74 ±3	49 ±2	82 ±1

11.3 Das System EMINTf₂/MPII

Das System EMINTf₂/MPII besitzt, wie schon in Kapitel 10.3 erläutert, einige Eigenschaften, die es für eine Anwendung in der Farbstoffsolarzelle interessant machen. Eine davon ist, dass es sich bei EMINTf₂ um eine relativ hydrophobe IL handelt. Jedoch zeigt das System aufgrund dieser Hydrophobie, wie ebenfalls schon in Kapitel 10.3 erwähnt, eine mangelnde Mischbarkeit im mittleren Mischungsbereich. Trotzdem wurde das System über den gesamten Mischungsbereich untersucht, um den Einfluss der Mischungszusammensetzung des Systems auf die Elektrodenreaktion des I⁻/I₃⁻-Redoxsystems besser analysieren zu können.

11.3.1 Variation der IL-Zusammensetzung

Das Impedanzverhalten an der Pt-Elektrode des Systems wurde in einem IL-Mischungsbereich von EMINTf₂/MPII = 90/10 bis 0/100 und einer I₃⁻-Konzentration von 0.05 mol/L untersucht. Dazu wurden die Impedanzspektren der jeweiligen Elektrolyten an Pt-Pt-Dünnschichtzellen in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 60 °C gemessen. Die Messungen sind mit den dazugehörigen Fitparametern im Anhang in Kapitel 16.3 zusammengefasst. In Tabelle 18 sind die daraus ermittelten Durchtrittswiderstände aufgelistet. Für die Mischungen mit einem MPII-Gehalt von ≤ 40 mol% war die Auswertung der Impedanzspektren bei 60 °C nicht möglich.

Tabelle 18: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung.

$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$									
$\theta / ^\circ\text{C}$	EMINTf ₂ /MPII								
	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	0/100
25	3.3	2.7	3.1	3.6	3.9	4.4	5.8	6.8	39.6
30	2.4	1.8	2.1	2.1	2.7	3.0	3.9	4.6	23.5
40	1.2	0.7	0.9	1.1	1.2	1.3	1.8	2.1	9.0
50	0.5	0.2	0.2	0.4	0.4	0.5	0.7	0.9	3.6
60	--*	--*	--*	--*	0.3	0.2	0.3	0.2	1.4

* In manchen Fällen war eine Auswertung der Impedanzspektren nicht möglich (vgl. Kap. 11.1.2).

11.3.1.1 Temperaturabhängigkeit der Durchtrittswiderstände

Auch beim System EMINTf₂/MPII zeigt sich, wie auch für die anderen untersuchten Elektrolytsysteme, durch die starke temperaturbedingte Abnahme der Durchtrittswiderstände (siehe Abbildung 44) deutlich, dass die Temperatur einen sehr starken Einfluss auf die Kinetik der Elektrodenreaktion des I⁻/I₃⁻-Redoxpaares hat. Es sollte also auch bei diesen Elektrolyten der Wirkungsgrad und die Effizienz der DSSC im Hinblick auf die I⁻-Regeneration durch eine Steigerung der Temperatur vergrößert werden.

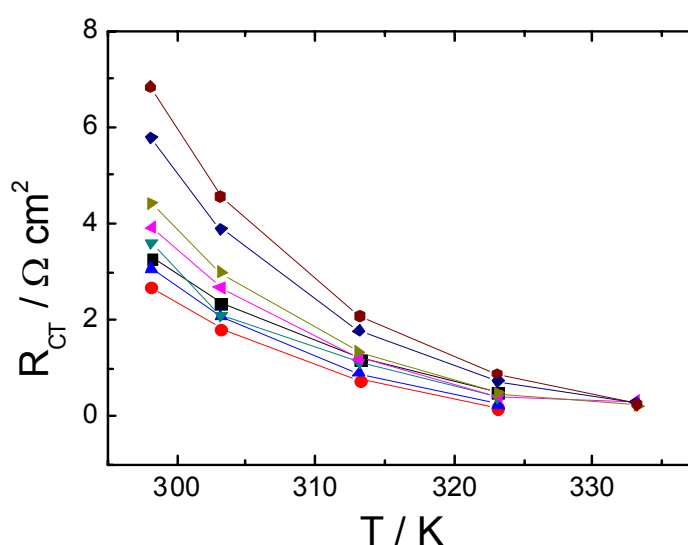


Abbildung 44: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender IL-Zusammensetzung;
 (—■—) EMINTf₂/MPII = 90/10, (—●—) EMINTf₂/MPII = 80/20, (—▲—) EMINTf₂/MPII = 70/30,
 (—▼—) EMINTf₂/MPII = 60/40, (—◆—) EMINTf₂/MPII = 50/50, (—►—) EMINTf₂/MPII = 40/60,
 (—◆—) EMINTf₂/MPII = 30/70, (—◆—) EMINTf₂/MPII = 20/80.

Im Unterschied zu den Elektrolyten mit EMIDCA bzw. EMIBF₄ (vgl. Kapitel 11.1 und 11.2) als Träger-IL werden bei dem System EMINTf₂/MPII viel geringere R_{CT} -Werte erreicht. So werden hier R_{CT} -Werte im Bereich von 0.5 Ω cm² schon bei 50 °C erreicht und Werte von 1 Ω cm² teilweise schon bei 40 °C unterschritten. Aus diesem Grund wurde in Abbildung 44 auf die Auftragung der R_{CT} -Werte für die Elektrolytmischung auf der Basis von reinem MPII verzichtet, da sich sonst die Skalierung der Auftragung für die restlichen R_{CT} -Werte zu groß wird und die Auftragung zu unübersichtlich würde.

Die ionische Flüssigkeit EMINTf₂ zeigt also, verglichen mit EMIBF₄ und EMIDCA, bezogen auf die Elektrodenreaktion an der Pt-Elektrode, bessere Eigenschaften als Träger-IL.

Auch bei diesem Elektrolytsystem nähern sich die Durchtrittswiderstände der einzelnen Elektrolytmischungen mit steigender Temperatur einander an, und ab einer Temperatur von ca. 40°C besitzen die Mischungen mit einem MPPII-Gehalt von ≤ 80 mol% R_{CT} -Werte, die alle in einem ähnlichen Bereich liegen. Somit ist auch für die Photovoltaik-Performance dieses System hinsichtlich der Elektrodenreaktion an der Gegenelektrode bei höheren Temperaturen kein großer Unterschied zwischen den einzelnen Elektrolytmischungen mit MPPII ≤ 80 mol% zu erwarten

11.3.1.2 Abhängigkeit der Durchtrittswiderstände von der IL-Zusammensetzung

In Abbildung 45 sind die ermittelten Durchtrittswiderstände in Abhängigkeit der IL-Mischungsverhältnisse dargestellt. Eine Vergrößerung der MPPII-Konzentration bewirkt eine Zunahme der Durchtrittswiderstände. Dieser Effekt wird mit zunehmender Temperatur geringer. Auch hier ist diese Zunahme, ähnlich wie bei EMIDCA und EMIBF₄ als Träger-IL, wohl auf den Einfluss der Viskosität zurückzuführen (siehe Kapitel 11.1.1.2), jedoch liegen die R_{CT} -Werte für die Elektrolyte dieses Systems mit MPPII ≤ 80 mol% weit unter den R_{CT} -Werten der Mischungen mit EMIDCA bzw. EMIBF₄. Deshalb wurden bei der Auftragung der R_{CT} -Werte die ermittelten Durchtrittswiderstände der Elektrolytmischung auf der Basis von reinem MPPII nicht berücksichtigt, da sich sonst die Skalierung der Auftragung für die restlichen R_{CT} -Werte zu groß wird und die Auftragung zu unübersichtlich würde.

Aus den Ergebnissen der Untersuchung folgt, dass sich der Einfluss der Träger-IL auf den Durchtrittswiderstand an der Pt-Elektrode nicht nur auf eine Veränderung der Viskosität beschränkt. Denn das System EMINTf₂/MPPII zeigt einen ähnlichen Viskositätsverlauf wie z. B. EMIDCA/MPPII. Die Viskositätswerte der einzelnen Mischungen mit EMINTf₂ liegen sogar über den Viskositäten der Mischungen mit EMIDCA.

Aufgrund der guten Eigenschaften bezogen auf die I⁻-Regeneration an der Gegenelektrode des Elektrolytsystems ist im Hinblick auf diese Elektrodenreaktion die Verwendung von Elektrolyten mit MPPII-Konzentrationen von ≤ 80 mol% vorstellbar.

Da dieses System jedoch Probleme wegen der Unlöslichkeit von Elektrolytbestandteilen im Mischungsbereich von 30 bis 60 mol% MPII zeigte (vgl. Kapitel 10.3), kommen die Elektrolytmischungen in diesem Mischungsbereich für einen Einsatz in der DSSC nicht in Frage.

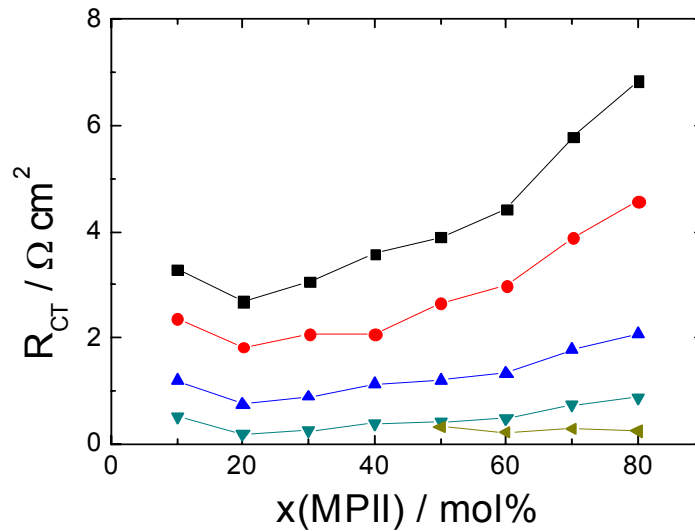


Abbildung 45: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von 0.05 mol/L I_2 in $EMINTf_2$ /MPII in Abhängigkeit von der IL-Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen; (—■—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—▲—) 40 °C, (—▼—) 50 °C, (—◄—) 60 °C.

11.3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergien

Auch für das System $EMINTf_2$ /MPII wurde die Elektrodenreaktion des I^-/I_3^- -Redoxpaares auf dessen temperaturabhängiges Arrhenius-Verhalten überprüft. Dazu wurden die nach Gleichung (111) berechneten Austauschstromdichten einer linearisierten Auftragung nach Gleichung (112) unterzogen und die erhaltenen Datenpunkte linear gefittet. In Abbildung 46 sind die linearisierten Auftragungen und deren Fits für die jeweiligen Elektrolytmischungen aufgetragen. Das lineare Verhalten der einzelnen Elektrolytmischungen deutet auch bei diesem System auf ein Arrhenius-Verhalten der Elektrodenreaktion hin.

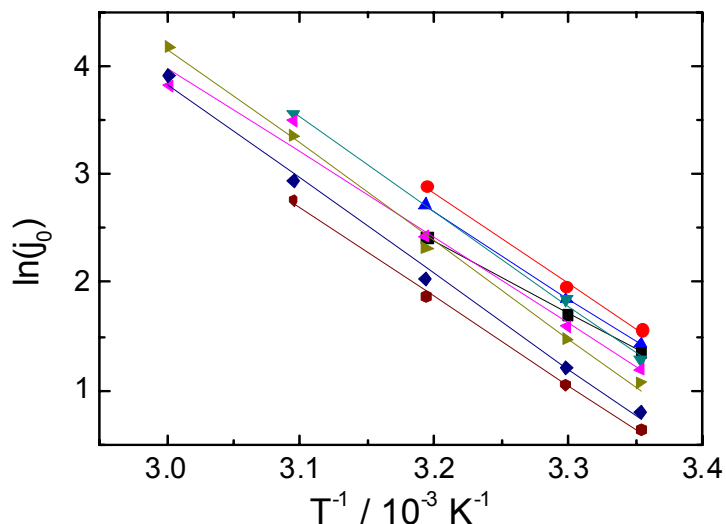


Abbildung 46: Linearisierte Arrhenius-Auftragung mit den dazugehörigen linearen Fits der berechneten Austauschstromdichten von 0.05 mol/L I_2 in EMINTf₂/MPII in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender IL-Zusammensetzung; (—■—) EMINTf₂/MPII = 90/10, (—●—) EMINTf₂/MPII = 80/20, (—▲—) EMINTf₂/MPII = 70/30, (—▼—) EMINTf₂/MPII = 60/40, (—◆—) EMINTf₂/MPII = 50/50, (—►—) EMINTf₂/MPII = 40/60, (—◄—) EMINTf₂/MPII = 30/70, (—◈—) EMINTf₂/MPII = 20/80.

Tabelle 19: Parameter der linearen Fits der linearisierten Arrhenius-Auftragung von 0.05 mol/L I_2 in EMINTf₂/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung.

$y = y_0 - m \cdot x$				
EMINTf ₂ /MPII	$y_0 \pm \sigma_{y_0}$	$m \pm \sigma_m$	R^2	X^2
90/10	23.6 ±0.4	6634 ±125	0.99964	0.00021
80/20	29 ±1	8325 ±372	0.99801	0.00184
70/30	28.4 ±0.9	8039 ±280	0.99879	0.00105
60/40	31 ±1	8728 ±296	0.99885	3.28E-03
50/50	28 ±2	7893 ±608	0.98249	0.03083
40/60	31 ±1	8943 ±299	0.99667	0.00742
30/70	30 ±1	8791 ±350	0.99528	0.01018
20/80	28.1 ±0.8	8184 ±241	0.99827	0.0023
0/100	31.8 ±0.5	9826 ±148	0.99932	0.00183

Um eine möglichst gute Qualität der Fits zu erhalten wurden bei einigen Mischungen die Werte bei höheren Temperaturen nicht in den Fit miteinbezogen, da diese aufgrund messtechnischer Probleme (vgl. Kapitel 11.2.2) eine zu starke Abweichung vom idealen Verhalten zeigten. Aus den durch Fitten bestimmten Steigungen (siehe Tabelle 19) wurden die Aktivierungsenergien der unterschiedlichen Elektrolytmischungen bestimmt. Diese sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Auch bei diesem System kann man trotz einiger Schwankungen eine tendenzielle Zunahme der Aktivierungsenergien mit steigender MPfI-Konzentration erkennen. Daraus folgt zum einen, dass mit zunehmendem MPfI-Gehalt die Elektrodenreaktion stärker gehemmt wird und zum anderen, dass der Temperatureinfluss bei Mischungen mit großer MPfI-Konzentration am stärksten ist.

Tabelle 20: Aktivierungsenergien (E_A) für das I^-/I_3^- -Redoxgleichgewicht von 0.05 mol/L I_2 in EMINTf₂/MPfI mit variierender IL-Zusammensetzung; bestimmt aus Arrhenius-Auftragungen (vgl. Abbildung 46).

EMINTf ₂ /MPfI	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	0/100
$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	55 ±1	69 ±3	67 ±2	73 ±2	66 ±5	74 ±2	73 ±3	68 ±2	82 ±1

11.4 Das System EMIOTf/MPII

Das Elektrolytssystem auf der Basis EMIOTf/MPII besitzt, wie schon in Kapitel 10.4 gezeigt, Eigenschaften, die es für einen Einsatz in der DSSC interessant machen. Deshalb wurde auch dieses in Abhängigkeit der IL-Mischungsverhältnisse auf sein Impedanzverhalten an der Pt-Elektrode untersucht.

11.4.1 Variation der IL-Zusammensetzung

Das Elektrolytssystem wurde über den kompletten Mischungsbereich der beiden ILs (EMIOTf/MPII = 10/90 bis 0/100) und bei einer Triiodidkonzentration von 0.05 mol/L auf deren Impedanzverhalten an der Pt-Gegenelektrode untersucht. Dazu wurden die Impedanzspektren in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 60 °C bestimmt. Die Messungen und deren Auswertungen sind im Anhang in Kapitel 16.4 zusammengefasst. Tabelle 21 zeigt die ermittelten Durchtrittswiderstände. Leider war eine Auswertung der Impedanzspektren bei 60 °C für die Mischungen mit einem MPII-Gehalt von ≤ 80 mol% wegen, den schon in Kapitel 11.1.2 dargestellten, messtechnischen Problemen nicht möglich.

Tabelle 21: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von 0.05 mol/L I_2 in EMIOTf/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung.

$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$									
EMIOTf/MPII									
$\theta / ^\circ\text{C}$	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	0/100
25	3.2	3.9	4.0	4.7	5.5	8.9	11.7	13.4	39.6
30	2.3	2.6	2.6	3.0	3.5	5.7	7.4	8.5	23.5
40	1.0	1.0	1.0	1.3	1.5	2.5	3.0	3.2	9.0
50	0.3	0.2	0.2	0.3	0.4	0.7	0.9	1.1	3.6
60	--*	--*	--*	--*	--*	--*	--*	--*	1.4

* In manchen Fällen war eine Auswertung der Impedanzspektren nicht möglich (vgl. Kap. 11.1.2).

11.4.1.1 Temperaturabhängigkeit der Durchtrittswiderstände

Abbildung 47 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Durchtrittswiderstände der Elektrolytmischungen auf der Basis EMIOTf/MPII. Die R_{CT} -Werte für die Mischung mit 100 mol% MPII wurden nicht mit in die Auftragung einbezogen, um eine bessere Übersichtlichkeit der Auftragung zu gewährleisten.

Auch für die DSSC-Elektrolyte auf der Basis EMIOTf/MPII kann eine starke Temperaturabhängigkeit der Durchtrittswiderstände festgestellt werden (siehe Abbildung 47). Somit bewirkt eine Temperaturerhöhung auch bei diesem Elektrolytsystem eine Erleichterung der I^- -Regeneration an der Gegenelektrode in der Solarzelle und somit bezogen auf diesen Parameter eine Steigerung der Effizienz und der Photovoltaik-Performance.

Das System reiht sich, bezogen auf Reaktionsgeschwindigkeit der Elektrodenreaktion des I^-/I_3^- -Redoxpaares, hinter dem Elektrolytsystem auf EMINTf₂-Basis ein. So werden bei diesem Elektrolytsystem für Mischungen mit MPII ≤ 50 mol% Durchtrittswiderstände von $0.5 \Omega \text{ cm}^2$ bei 50°C erreicht. Bei 40°C erreichen diese Mischungen bereits Werte im Bereich von ca. $1 \Omega \text{ cm}^2$.

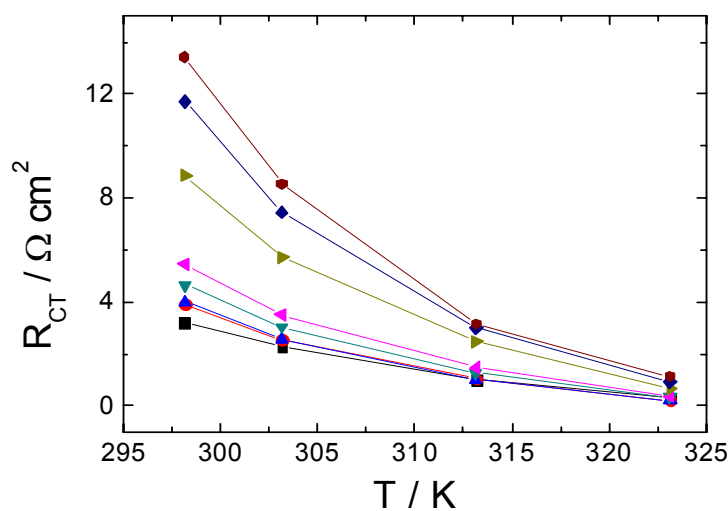


Abbildung 47: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von 0.05 mol/L I_2 in EMIOTf/MPII in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender IL-Zusammensetzung;
 (—■—) EMIOTf/MPII = 90/10, (—●—) EMIOTf/MPII = 80/20, (—▲—) EMIOTf/MPII = 70/30,
 (—▼—) EMIOTf/MPII = 60/40, (—◀—) EMIOTf/MPII = 50/50, (—▶—) EMIOTf/MPII = 40/60,
 (—◆—) EMIOTf/MPII = 30/70, (—◆—) EMIOTf/MPII = 20/80.

Auch hier ist zu beobachten, dass die Unterschiede zwischen den einzelnen Elektrolytmischungen (v. a. Mischungen mit $\text{MPII} \leq 50 \text{ mol}\%$) immer geringer werden und somit bei hoher Temperatur ein ähnliches Verhalten der Elektrodenreaktion der verschiedenen Elektrolyten zu erwarten ist.

11.4.1.2 Abhängigkeit der Durchtrittswiderstände von der IL-Zusammensetzung

In Abbildung 48 sind die ermittelten Durchtrittswiderstände gegen die IL-Zusammensetzung der Elektrolytmischungen aufgetragen. Die Werte für die Elektrolytmischung mit 100 mol% MPII sind wegen der besseren Übersichtlichkeit der Zeichnung nicht aufgetragen.

Auch für dieses System zeigt sich eine Zunahme der Durchtrittswiderstände für große MPII-Konzentrationen, welche bei höheren Temperaturen nachlässt. Außerdem ist in Abbildung 48 deutlich zu erkennen, dass ab einer MPII-Konzentration von $> 50 \text{ mol}\%$ eine stärkere Zunahme der Durchtrittswiderstände zu verzeichnen ist.

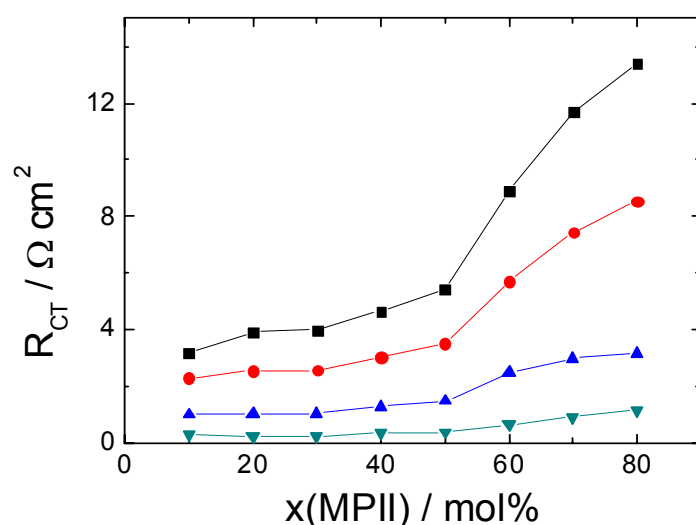


Abbildung 48: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode von 0.05 mol/L I_2 in EMIOtf/MPII in Abhängigkeit von der IL-Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen; (—■—) $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (—●—) $30 \text{ }^\circ\text{C}$, (—▲—) $40 \text{ }^\circ\text{C}$, (—▼—) $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aus diesem Grund ist, bezogen auf die I^- -Regeneration an der Pt-Gegenelektrode, für das Elektrolytsystem EMIOtf/MPII eine IL-Mischungszusammensetzung mit einem MPII-Gehalt von $\leq 50 \text{ mol}\%$ am besten für einen Einsatz in der DSSC geeignet.

11.4.2 Bestimmung der Aktivierungsenergien

In Abbildung 49 ist zu erkennen, dass auch die für das System EMIOTf/MPII nach Gleichung (111) berechneten Austauschstromdichten ein lineares Verhalten nach Gleichung (112) zeigen, was auf ein Arrhenius-Verhalten der Γ/I_3^- -Elektrodenreaktion hindeutet. Leider konnte für die Auftragung bzw. die linearen Ausgleichsrechnungen der meisten Elektrolyte nur die Werte im Temperaturbereich 25 °C bis 40 °C verwendet werden, da die Datenpunkte bei höherer Temperatur, wegen der in Kapitel 11.1.2 genauer beschriebenen messtechnischen Probleme, von diesem idealen Verhalten abweichen. Für eine aussagekräftige Auftragung ist dieser Temperaturbereich schon sehr gering; ebenso die Anzahl der Wertepaare.

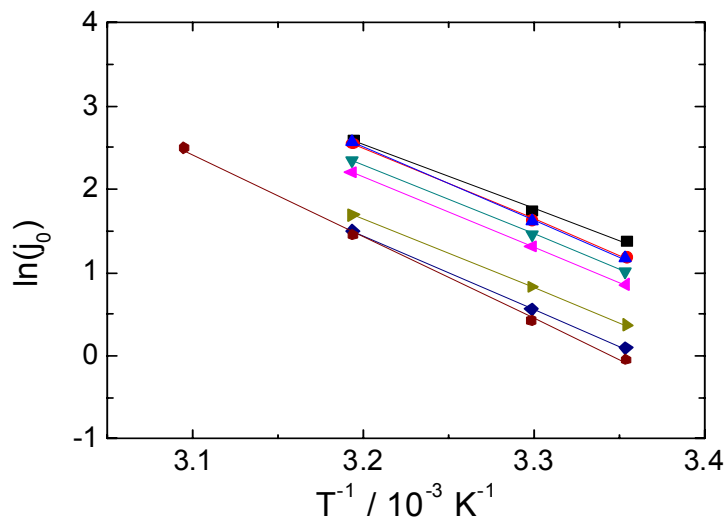


Abbildung 49: Linearisierte Arrhenius-Auftragung mit den dazugehörigen linearen Fits der berechneten Austauschstromdichten von 0.05 mol/L I_2 in EMIOTf/MPII in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender IL-Zusammensetzung; (—■—) EMIOTf/MPII = 90/10, (—●—) EMIOTf/MPII = 80/20, (—▲—) EMIOTf/MPII = 70/30, (—▼—) EMIOTf/MPII = 60/40, (—◀—) EMIOTf/MPII = 50/50, (—▶—) EMIOTf/MPII = 40/60, (—◆—) EMIOTf/MPII = 30/70, (—◆—) EMIOTf/MPII = 20/80.

Mit den mittels linearer Ausgleichsrechnung bestimmten Steigungen konnten nach Gleichung (112) die Aktivierungsenergien bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Auch für das System EMIOTf/MPII zeigt sich, trotz Schwankungen, tendenziell eine leichte Zunahme der Aktivierungsenergien mit steigender MPII-Konzentration. Es ist also auch in diesem Fall anzunehmen, dass die Elektrodenreaktion des Γ/I_3^- -Redox-

paares und somit die Γ -Regeneration in der Solarzelle mit steigender MPfI-Konzentration gehemmt wird. Außerdem folgt daraus, dass die Γ/Γ^- -Elektrodenreaktion der Elektrolyte mit großer MPfI-Konzentration am stärksten von der Temperatur beeinflusst wird.

Tabelle 22: Parameter der linearen Fits der linearisierten Arrhenius-Auftragung von 0.05 mol/L I_2 in EMfOTf/MPfI mit variierender IL-Zusammensetzung.

$y = y_0 - m \cdot x$				
EMfOTf/MPfI	$y_0 \pm \sigma_{y_0}$	$m \pm \sigma_m$	R^2	X^2
90/10	27 ± 1	7666 ± 447	0.99661	0.00266
80/20	30.0 ± 0.6	8599 ± 190	0.99951	0.00048
70/30	30.7 ± 0.7	8814 ± 202	0.99948	0.00054
60/40	29.0 ± 0.4	8338 ± 121	0.99979	1.90E-04
50/50	29.0 ± 0.1	8398 ± 42	0.99998	0.00002
40/60	28.05 ± 0.02	8251 ± 6	1	4.62E-07
30/70	29.6 ± 0.4	8805 ± 30	0.99981	0.00019
20/80	32.9 ± 0.9	9831 ± 264	0.99856	0.00276
0/100	31.8 ± 0.5	9826 ± 148	0.99932	0.00183

Tabelle 23: Aktivierungsenergien (E_A) für das Γ/Γ^- -Redoxgleichgewicht von 0.05 mol/L I_2 in EMfOTf/MPfI mit variierender IL-Zusammensetzung; bestimmt aus Arrhenius-Auftragungen (vgl. Abbildung 49).

EMfOTf/MPfI	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	0/100
$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	64 ± 4	71 ± 2	73 ± 2	69 ± 1	69.8 ± 0.3	68.60 ± 0.04	73 ± 1	82 ± 2	82 ± 1

11.5 Temperaturabhängigkeit der Doppelschichtkapazität

Zusätzlich zu den für die Solarzelle relevanten Durchtrittswiderständen, wurden bei den Impedanzmessungen die Doppelschichtkapazitäten der Elektrolyte an der Pt-Elektrode bestimmt. Dabei wurde eine Anomalie der Temperaturabhängigkeit der Doppelschichtkapazität beobachtet. Diese Beobachtung ist zwar nicht entscheidend für die Farbstoffsolarzelle, jedoch kann diese Eigenschaft von IL-Elektrolyten für andere elektrochemische Anwendungen wie z. B. Doppelschichtkondensatoren sehr interessant sein.

Um die Struktur der elektrochemischen Doppelschicht an der Elektrolyt|Elektrode-Phasengrenze theoretisch zu beschreiben, könnte man das Modell nach Gouy-Chapman-Stern (GCS), das allgemein akzeptiert ist, anwenden. Dabei wird angenommen, dass sich die elektrochemische Doppelschicht aus einem starren Helmholtz- und einem diffusen Anteil zusammensetzt. [62] Dabei werden für den Ansatz der diffusen Doppelschicht nach Gouy-Chapman dieselben Annahmen wie in der späteren Debye-Hückel-Theorie verwendet [110], so dass es sich evtl. nicht direkt auf die IL-Elektrolyte anwenden lässt.

Auf der Basis dieses Modells sollte die Doppelschichtkapazität der elektrochemischen Doppelschicht mit steigender Temperatur abnehmen. [111,112]

Bei den Impedanzmessungen an den DSSC-Elektrolyten auf der Basis einer binären Mischung von ionischen Flüssigkeiten in dieser Arbeit wurde jedoch ein entgegengesetztes temperaturabhängiges Verhalten der elektrochemischen Doppelschichtkapazität festgestellt. Bei allen Elektrolytmischungen wurde ein Anstieg der Doppelschichtkapazität bei zunehmender Temperatur beobachtet. In Abbildung 50 und Abbildung 51 sind als Beispiel die ermittelten Doppelschichtkapazitäten für das System 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPII bzw. EMIBF₄/MPII gegen die Temperatur aufgetragen. In beiden Auftragungen zeigt sich ein starker Anstieg der Doppelschichtkapazität. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die restlichen Elektrolytmischungen beobachtet.

In der Literatur wird ein solches anomales temperaturabhängiges Verhalten der elektrochemischen Doppelschichtkapazität an der Metall|Elektrolyt-Phasengrenze für geschmolzene Salze in der Nähe des Nullladungspunkts (point of zero charge, pzc) beschrieben. [112,113] Basierend auf der hohen Ladungsdichte in den geschmolzenen

Salzen [114-116] und unter Berücksichtigung der Ionenassoziation und deren Einfluss auf die elektrochemische Doppelschicht [111] wurde versucht, dieses Phänomen theoretisch zu beschreiben und zu simulieren. So wurden von Boda et al. [114,115] die Eigenschaften der elektrochemischen Grenzschicht unter der Annahme von harten geladenen Kugeln (restrictive primitive model, RPM) über einen weiten Temperatur- und Ladungsdichtebereich simuliert. Dabei zeigte sich, dass die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht bei niedrigen Temperaturen mit fallender Temperatur abnimmt. Bei höherer Temperatur durchlaufen die Kapazitäten ein Maximum und nehmen dann mit steigender Temperatur ab.

In der Arbeit von Holovko et al. [111] konnte der Wechsel der Temperaturabhängigkeit der Doppelschichtkapazität, bis auf den Übergangsbereich, über einen sehr großen Temperaturbereich mittels mean sphere approximation (MSA) simuliert werden.

Auch in Doppelschichtkondensatoren konnte für Elektrolyte auf der Basis ionischer Flüssigkeiten eine solche entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Doppelschichtkapazität beobachtet werden. [117-119] Vergleichbare Resultate wurden auch bei Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe erhalten [120,-122]. Im Falle der Doppelschichtkondensatoren könnte ein zusätzlicher Effekt durch die porösen Strukturen der Elektrodenmaterialien hervorgerufen werden. Denn unter der daraus resultierenden Annahme eines Transmissionslinienmodell nach de Levie [123,124], ist anzunehmen, dass eine durch die Temperaturerhöhung bewirkte Viskositätserniedrigung zu einer stärkeren Porendurchdringung des Elektrolyten führt und somit zu einer Vergrößerung der Doppelschichtkapazität.

Eine mögliche Erklärung für das beobachtete unerwartete Verhalten der Temperaturabhängigkeit der Doppelschichtkapazität liegt in der Struktur der elektrochemischen Doppelschicht an der Elektronen-Leiter|Elektrolyt-Phasengrenze in ionischen Flüssigkeiten. So zeigen verschiedene Arbeiten, dass wohl das typischerweise für wässrige Elektrolyte verwendete Modell der diffusen Doppelschicht für ionische Flüssigkeiten mit ihren hohen Elektrolytkonzentrationen ungeeignet ist. Stattdessen wird ein Multilayer-Modell vorgeschlagen, nach dem angenommen wird, dass an die Elektrodenoberfläche alternierende Schichten von Kationen und Anionen angrenzen. So bilden

sich abwechselnde Schichten mit positiver und negativer Ladung aus, wobei sich die Überschussladung über mehrere dieser Schichten weit erstreckt. [117,125,126]

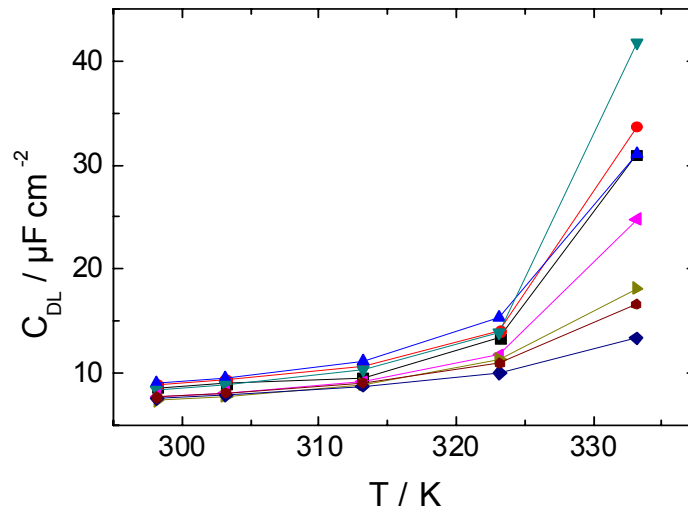


Abbildung 50: Doppelschichtkapazitäten C_{DL} an der Pt-Elektrode von ≈ 0.05 mol/L I_2 in EMIDCA/MPH in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender IL-Zusammensetzung; (—■—) EMIDCA/MPH = 91/9, (—●—) EMIDCA/MPH = 80/20, (—▲—) EMIDCA/MPH = 70/30, (—▼—) EMIDCA/MPH = 60/40, (—◄—) EMIDCA/MPH = 50/50, (—►—) EMIDCA/MPH = 40/60, (—◆—) EMIDCA/MPH = 20/80, (—◆—) EMIDCA/MPH = 0/100.

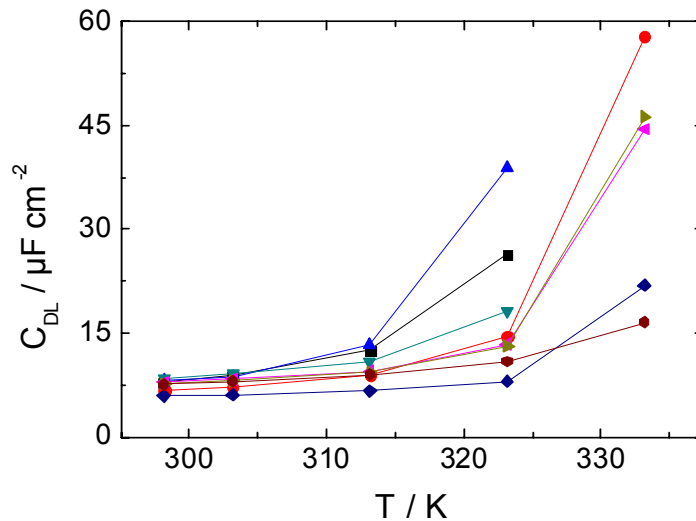


Abbildung 51: Doppelschichtkapazitäten C_{DL} an der Pt-Elektrode von 0.05 mol/L I_2 in EMIBF₄/MPH in Abhängigkeit von der Temperatur mit variierender IL-Zusammensetzung; (—■—) EMIBF₄/MPH = 90/10, (—●—) EMIBF₄/MPH = 80/20, (—▲—) EMIBF₄/MPH = 70/30, (—▼—) EMIBF₄/MPH = 60/40, (—◄—) EMIBF₄/MPH = 50/50, (—►—) EMIBF₄/MPH = 40/60, (—◆—) EMIBF₄/MPH = 20/80, (—◆—) EMIBF₄/MPH = 0/100 .

Eine andere mögliche Erklärung für dieses Verhalten der DSSC-Elektrolyte könnte mit der Elektrodenreaktion zusammenhängen. Im von Hauch et al. beschriebenen Reaktionsmechanismus der Γ/I_3^- -Elektrodenreaktion an Platin wird die Adsorption von Γ^- an der Platinoberfläche postuliert. [25] Aus diesem Grund ist es auch denkbar, dass eine steigende Reaktionsgeschwindigkeit zu einer vermehrten Γ^- -Adsorption führt und daher auch die Doppelschichtkapazität zunimmt.

11.6 Einfluss von UV-stabilisierenden Additiven

11.6.1 Allgemeines

Ein großes Problem, was die Langzeitstabilität und eine spätere Applikation der DSSC betrifft, ist, dass bei UV-Belichtung der DSSC bei manchen Zellen eine schädliche Wirkung der UV-Strahlung und eine daraus resultierende zu geringe UV-Stabilität festgestellt werden konnte. [127] Es konnte unter UV-Belichtung ein irreversibler Verlust von Iod im Elektrolyten beobachtet werden. Dabei reagiert wahrscheinlich das Triiodid mit photogenerierten oxidativen Löchern am Titandioxid. Iod bzw. Triiodid ist aber als Redoxmediator in Form des I^-/I_3^- -Redoxpaares in der Solarzelle notwendig. Außerdem wird durch den Iod-Verlust im Elektrolyten die Reaktion an der Gegenelektrode blockiert. [127]

Für eine Anwendung der DSSC in Solarmodulen müssen diese jedoch stabil und resistent gegen UV-Licht sein. Mit einer Zugabe von MgI_2 als Additiv zum Elektrolyt konnte die UV-Stabilität von Farbstoffsolarzellen außerordentlich erhöht werden. Langzeitstabilitätstests von Hinsch et al. [127] zeigten, dass man mit MgI_2 -Additiv ohne Verwendung von UV-Filtern bei Außenanwendungen mit einer Stabilität von mindestens 3 Jahren rechnen kann. Unter Verwendung einfacher UV-Filter kann die UV-Stabilität sogar bis auf mindestens 10 Jahre gesteigert werden. [127] Der Einfluss dieser Additivzugabe auf den I_3^- -Diffusionskoeffizienten in den IL-Elektrolyten ist als sehr gering einzuschätzen. Der Durchtrittswiderstand an der Pt-Elektrode könnte jedoch durch MgI_2 in DSSC-Elektrolyten auf der Basis ionischer Flüssigkeiten beeinflusst werden, denn die Arbeiten von Wang et al. [128] zeigten, dass bei DSSC-Elektrolyten auf organischer Lösungsmittelbasis die Zugabe verschiedener anorganischer Iodidsalze u. a. zu einer Veränderung des R_{CT} an der Pt-Gegenelektrode führte. Deswegen wurde auch der Einfluss von MgI_2 -Zusatz auf den Durchtrittswiderstand in DSSC-Elektrolyten auf IL-Basis mittels Impedanzspektroskopie untersucht.

11.6.2 Impedanzmessungen von EMIBF₄/MPII bzw. EMIOTf/MPII + MgI₂-Additiv

Es wurden die Durchtrittswiderstände von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 60/40 und in EMIOTf/MPII = 40/60 mit einem Zusatz von 0.1 mol/L MgI₂ an der Pt-Elektrode bestimmt*. Die Konzentration des MgI₂ war wohl etwas zu groß gewählt da es sich im Elektrolyten nicht ganz auflösen konnte und sich ein fein verteilter weißer Niederschlag im Elektrolyten bildete. Trotzdem wurden die Impedanzspektren dieser Elektrolyte gemessen, da sie bei den Photovoltaik-Tests einen guten Wirkungsgrad und eine gute UV-Stabilität zeigten. Die Impedanzmessungen mit den dazugehörigen Fitparametern sind im Anhang in Kapitel 16.5 aufgeführt.

Tabelle 24: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode für IL-Elektrolyte ohne und mit einem MgI₂-Zusatz von 0.1 mol/L; c(I₃⁻) = 0.05 mol/L.

	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$			
	EMIBF ₄ /MPII		EMIOTf/MPII	
	60/40		40/60	
Θ	Kein Add.	MgI ₂	Kein Add.	MgI ₂
25 °C	10	5.1	8.9	7.3
30 °C	6.5	3.3	5.7	5.1
40 °C	2.9	1.4	2.5	2.6
50 °C	1.1	0.46	0.7	1.3
60 °C	--*	--*	--*	0.60

* In manchen Fällen war eine Auswertung der Impedanzspektren nicht möglich (vgl. Kap. 11.1.2).

Für die Elektrolyte auf EMIBF₄-Basis kann eine Abnahme der Durchtrittswiderstände nach MgI₂-Zusatz beobachtet werden. Dies ist im Einklang mit den Arbeiten von Wang et al. [128], bei denen auch eine Abnahme der R_{CT} -Werte nach Zugabe von MgI₂ festgestellt wurde. Bei dem System mit EMIOTf als Träger-IL zeigt sich nur bei niedrigen Temperaturen eine, durch die Zugabe von MgI₂ hervorgerufene, geringe Abnahme der Durchtrittswiderstände. Natürlich ist es schwierig, die Messwerte aufgrund der nicht ausreichenden Löslichkeit des MgI₂ zu bewerten. Trotzdem ist im Einklang mit den bereits in der Literatur beschriebenen Beobachtungen eine Tendenz zu erkennen und davon auszugehen, dass ein Zusatz von MgI₂ zu den DSSC-Elektrolyten zu einer Abnahme der Durchtrittswiderstände an der Pt-Gegenelektrode führt. Daher

* Dank an D. Gerhard, Universität Erlangen, für die zur Verfügung gestellten Elektrolyte.

könnte neben weiteren möglichen Einflüssen auf andere Parameter der DSSC, die UV-stabilisierende Wirkung des MgI_2 durch die Erleichterung der Elektrodenreaktion an der Pt-Elektrode erreicht werden, da dies der Blockierung der Elektrodenreaktion, verursacht durch den UV-bedingten Iod-Verlust im Elektrolyten, entgegenwirkt.

12 Vergleich der verschiedenen Elektrolyte

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Elektrolytsysteme mit Bezug auf verschiedene Aspekte und Parameter zusammenfassend gegeneinander verglichen und ein Resümee gezogen.

Ein für das Funktionieren der Solarzelle entscheidender Parameter ist der I_3^- -Diffusionskoeffizient, da eine schnelle I_3^- -Diffusion für den Ladungstransport in der DSSC sehr wichtig ist und letztlich den Kurzschlussstrom der Zelle limitiert. In Abbildung 52 A und B sind die I_3^- -Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Elektrolytsysteme in Abhängigkeit von der IL-Mischungszusammensetzung bei 25 °C bzw. 40 °C gezeigt. Es zeigt sich eindeutig, dass das System auf der Basis EMIDCA/MPII mit Abstand die besten Ladungstransporteigenschaften besitzt, da für dieses System, verglichen mit den anderen, bis zu doppelt so große I_3^- -Diffusionskoeffizienten ermittelt werden konnten. Der Unterschied im Ladungstransport unter den restlichen Elektrolytsystemen auf EMIBF₄-, EMINTf₂- und EMIOTf-Basis ist eher gering. So zeigt sich bei niedrigen Temperaturen ein etwas besserer Ladungstransport bei dem System auf EMINTf₂-Basis. Bei höheren Temperaturen, und vor allem höheren MPII-Konzentrationen (≥ 40 mol%) gleichen sich die I_3^- -Transporteigenschaften dieser drei Elektrolytsysteme sehr stark einander an, sodass von allen drei Systemen in der Solarzelle annähernd derselbe Ladungstransport zu erwarten ist.

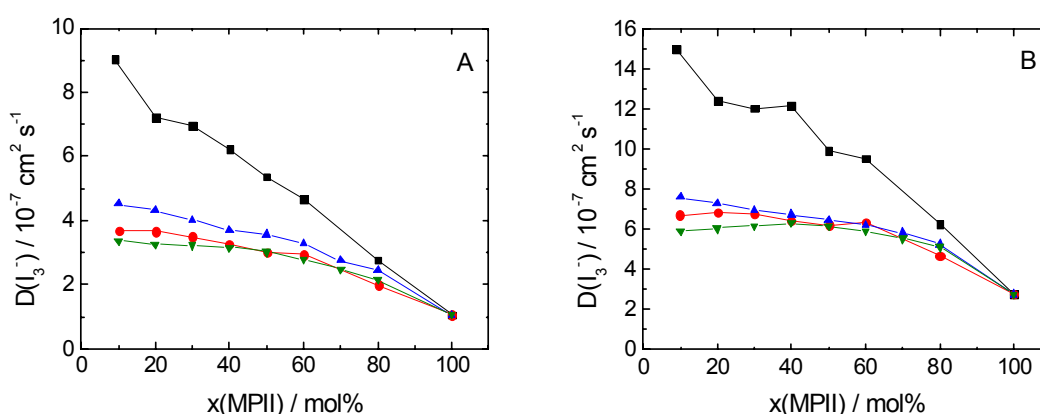


Abbildung 52: I_3^- -Diffusionskoeffizienten der untersuchten IL-Elektrolytsysteme mit $c(I_3^-) = 0.05 \text{ mol/L}$ in Abhängigkeit der IL-Mischungsverhältnisse bei 25 °C (A) und bei 40 °C (B); (—■—) EMIDCA/MPII, (—●—) EMIBF₄/MPII, (—▲—) EMINTf₂/MPII, (—▼—) EMIOTf/MPII.

Der Durchtrittswiderstand für die I_3^- -Reduktion an der Pt-Elektrode ist ein weiterer sehr wichtiger Parameter, da er eine Aussage darüber zulässt, wie gut die Regeneration des Iodids im Elektrolyten durch Rückreaktion des Triiodids an der Gegenelektrode stattfindet. Außerdem ist diese Reaktion mit einem Spannungsverlust verbunden und somit ist ein geringer Durchtrittswiderstand für die Effizienz der DSSC sehr wichtig. Hinsichtlich des Durchtrittswiderstands an der Pt-Gegenelektrode zeigt sich ein anderes Bild als für die I_3^- -Diffusionskoeffizienten. Denn wie in den Auftragungen in Abbildung 53 A und B zu erkennen ist, wurden für das System auf EMIDCA-Basis die höchsten Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode ermittelt. Die beiden Systeme auf EMIDCA und EMIBF₄-Basis besitzen aufgrund ihrer relativ hohen Durchtrittswiderstände im Bezug auf die I^- -Regeneration an der Pt-Gegenelektrode die schlechtesten Eigenschaften. Für die Systeme unter Verwendung von EMINTf₂ und EMIOTf als Träger-IL konnten deutlich niedrigere Durchtrittswiderstände und damit eine bessere Rückreaktion des I_3^- -Ions beobachtet werden. Unter den beiden letztgenannten zeigt das System EMINTf₂/MPII die niedrigsten R_{CT} -Werte, somit findet in diesem Elektrolyt-system die I^- -Regeneration in der DSSC am leichtesten statt. Es ist deswegen bei Verwendung dieses Systems mit den geringsten Spannungsverlusten an der Gegenelektrode zu rechnen.

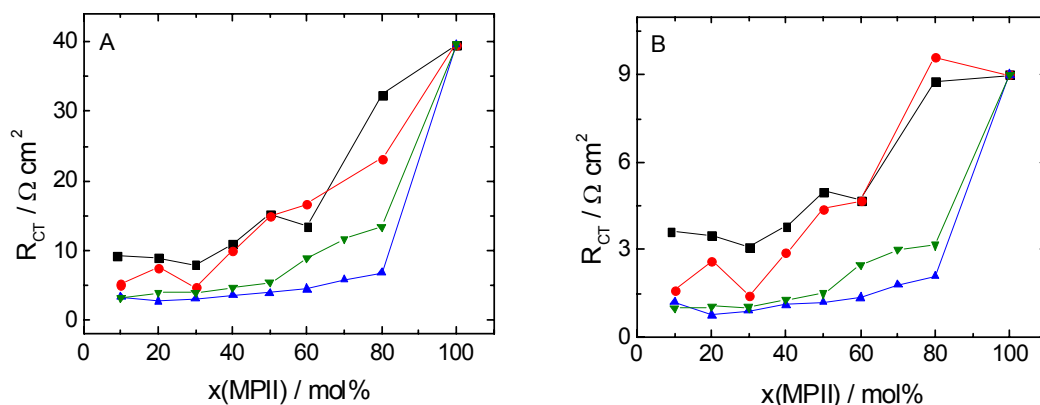


Abbildung 53: Durchtrittswiderstände an der Pt-Elektrode der untersuchten IL-Elektrolytsysteme mit $c(I_3^-) = 0.05 \text{ mol/L}$ in Abhängigkeit der IL-Mischungsverhältnisse bei 25 °C (A) und bei 40 °C (B); (—■—) EMIDCA/MPII, (—●—) EMIBF₄/MPII, (—▲—) EMINTf₂/MPII, (—▼—) EMIOTf/MPII.

Es zeigt sich also, dass sich der Vergleich der Elektrolyte bezogen auf die für den Einsatz in der DSSC wichtigen Eigenschaften wie Ladungstransport und Durchtrittswiderstand als sehr schwierig gestaltet, da sich je nach Parameter ein anderes Elektrolytsystem am stärksten erweist. Deshalb ist es zunächst (als erste Näherung) sinnvoll,

die unterschiedlichen Parameter zu einer Größe zu verknüpfen, um so einen groben Gesamtvergleich zwischen den einzelnen Elektrolyten zu erhalten, der sich auf alle untersuchten Eigenschaften bezieht. Es muss dabei aber berücksichtigt werden, dass nur eine komplette mathematische Modellierung der Zelle, an der Rau [59] arbeitet, auch noch eine adäquate Gewichtung für diese und andere Parameter liefern kann.

In erster Näherung werden die ermittelten I_3^- -Diffusionskoeffizienten mit den ermittelten Durchtrittswiderständen nach folgender Gleichung zu einer Größe (OP , overall parameter) zusammengefasst:

$$OP = \frac{D(I_3^-)}{D_0} \cdot \frac{R_0}{R_{CT}} \quad (113)$$

wobei $D(I_3^-)$ der I_3^- -Diffusionskoeffizient, R_{CT} der Durchtrittswiderstand, D_0 eine Normierungskonstante für die Diffusion und R_0 eine Normierungskonstante für den Durchtrittswiderstand ist.

In diesem zusammenfassenden Parameter sind die einzelnen Parameter je nach deren Anforderung, also ob sie möglichst groß oder niedrig sein sollten, im Zähler bzw. Nenner berücksichtigt. Daraus folgt, dass ein möglichst großer Wert für OP für eine gute Performance und Effizienz der DSSC sprechen sollte. Damit die einzelnen Parameter gegeneinander richtig verrechnet und gewichtet werden, müssen die Einzelparameter noch jeweils normiert werden. Dazu werden sie noch auf eine für den Parameter spezifische Normierungskonstante bezogen. Als Normierungskonstanten wurden die bereits in Kapitel 10 und Kapitel 11 angesprochenen Grenzwerte verwendet. Es ergibt sich also für die Normierungskonstante der Diffusion ein Wert von $D_0 = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ und für die Normierungskonstante des Durchtrittswiderstands ein Wert von $R_0 = 0.5 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$.

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, diesen Gesamtparameter auf weitere Elektrolyteigenschaften bzw. Parameter, wie z. B. Leitfähigkeit, Festpunkte etc., beliebig zu erweitern, solange die Parameter durch Normierung mit einem vernünftigen und sinnvollen Grenzwert gegeneinander gewichtet werden.

In Abbildung 54 A und B sind die so berechneten Gesamtparameter OP der verschiedenen Elektrolytsysteme, für die in dieser Arbeit bestimmten I_3^- -Diffusionskoeffizienten und Durchtrittswiderstände gegen das IL-Mischungsverhältnis aufgetragen.

Diese Auftragungen führen zu dem Schluss, dass sich das System EMINTf₂/MPII bezogen auf den Gesamtparameter OP am besten für den Einsatz in der DSSC eignet. Bei den restlichen drei Systemen zeigt das auf EMIBF₄ basierende Elektrolytsystem bei 25 °C die schlechtesten Voraussetzungen für einen Einsatz in der Solarzelle. Die Systeme auf EMIDCA- und EMIOTf-Basis liegen bei 25 °C beide in einem ähnlichen Wertebereich für den OP . Bei höheren Temperaturen (40 °C) jedoch erreichen die EMIOTf/MPII-Elektrolyte bessere OP -Werte, weshalb dieses Elektrolytsystem, bezogen auf den OP und unter den angegebenen Bedingungen, für eine Verwendung in der DSSC als das am zweitbesten geeignete erscheint.

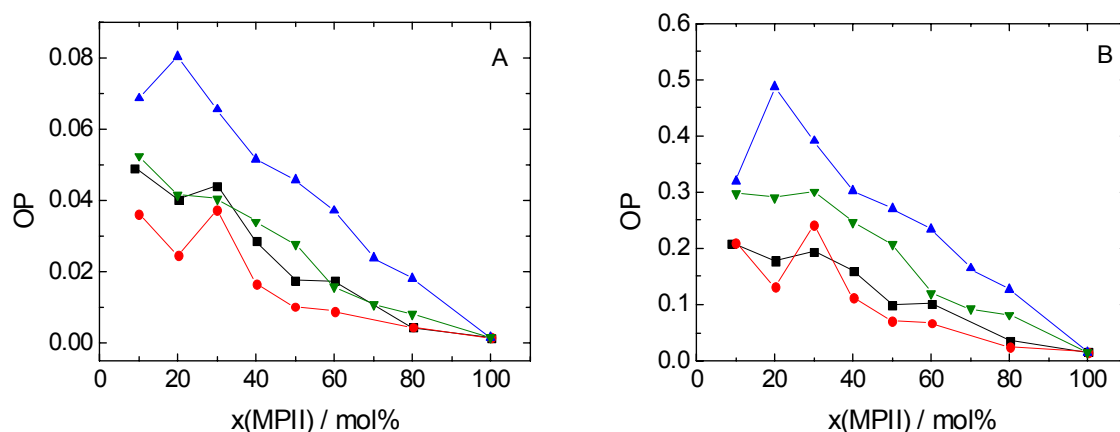


Abbildung 54: Kombinierte Auftragung aus Diffusionskoeffizienten und Durchtrittswiderstand $OP = (D(I_3^-)/D_0) \cdot (R_0/R_{CT})$ der untersuchten IL-Elektrolytsysteme mit $c(I_3^-) = 0.05 \text{ mol/L}$ in Abhängigkeit der IL-Mischungsverhältnisse bei 25 °C (A) und bei 40 °C (B); (—■—) EMIDCA/MPII, (—●—) EMIBF₄/MPII, (—▲—) EMINTf₂/MPII, (—▼—) EMIOTf/MPII.

Um letztlich eine abschließende Bewertung der verschiedenen Elektrolytsysteme abgeben zu können, müssen auch noch andere, von den untersuchten Parametern unabhängige, Faktoren berücksichtigt werden. So zeigten beispielsweise Untersuchungen von Projektpartnern, dass möglicherweise das DCA-Anion den Farbstoff der DSSC angreift. [129] Ein anderer, möglicherweise entscheidender Faktor ist der Preis der ionischen Flüssigkeit und deren Verfügbarkeit.

In Tabelle 25 sind die wichtigsten Eigenschaften der untersuchten ILs zusammengefasst, wobei positive Eigenschaften mit einem + und negative mit einem – gekennzeichnet sind. Basierend auf diesen zusätzlichen Eigenschaften zeigt sich, dass die beiden Systeme auf der Basis von EMIO Tf und EMINT f_2 am besten für den Einsatz in der DSSC geeignet sind, wobei mit dem letzteren wohl die besten Wirkungsgrade erzielt werden können. Demgegenüber stehen zwei große Nachteile, denn bei EMINT f_2 handelt es sich zum einen um eine sehr kostspielige IL, zum anderen wurde für das System auf Basis von EMINT f_2 eine zu geringe Mischbarkeit im mittleren Mischungsbereich festgestellt. Daraus folgt, dass bei der Verwendung von EMINT f_2 als Preis für die bessere Performance der DSSC die höheren Anschaffungskosten der IL und eine geringere Flexibilität bei der Elektrolytzusammensetzung in Kauf genommen werden müssen. Will man diese beiden Einschränkungen umgehen, so ist die Verwendung von EMIO Tf , welche sich in Bezug auf den Gesamtparameter als zweitbeste Träger-IL erwiesen hat, zu empfehlen.

Tabelle 25: Zusammenfassung einiger der für den DSSC-Einsatz wichtigsten Eigenschaften der untersuchten ILs.

EMIDCA	EMIBF ₄
<ul style="list-style-type: none"> + größte I₃[−]-Diffusionskoeffizienten – größte Durchtrittswiderstände – evtl. Reaktion mit Farbstoff – zweitniedrigste <i>OP</i>-Werte 	<ul style="list-style-type: none"> + kommerziell in größerem Maßstab erhältlich + relativ günstige ionische Flüssigkeit – sehr große Durchtrittswiderstände – niedrigste <i>OP</i>-Werte – hydrolyseempfindliches Anion
EMINT f_2	EMIO Tf
<ul style="list-style-type: none"> + niedrigste Durchtrittswiderstände + höchste <i>OP</i>-Werte + hydrophobe ionische Flüssigkeit – hoher Preis der ionischen Flüssigkeit – mangelnde Mischbarkeit 	<ul style="list-style-type: none"> + zweitniedrigste Durchtrittswiderstände + zweithöchste <i>OP</i>-Werte – niedrigste I₃[−]-Diffusionskoeffizienten

13 Elektrochemische Charakterisierung eines Fluoreszenzfarbstoffs

13.1.1 Allgemeines

Die DSSC gilt als vielversprechendes alternatives Solarzellen-Konzept, vor allem die vergleichsweise geringen Herstellungskosten machen die DSSC-Technologie so interessant. Deshalb ist im Hinblick auf eine Verwendung der DSSC in einem kommerziellen Solarmodul der Wirkungsgrad nur ein entscheidender Faktor. Eine der kostspieligsten Komponenten der DSSC ist der verwendete Farbstoff. Dabei handelt es sich typischerweise um Ruthenium-Komplexe wie $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ „N3“ [60] (siehe Abbildung 55) oder dessen Tetrabutylammoniumsalz $\text{TBA}_2[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$ „N719“ [130]. Daher besteht großes Interesse daran, die Ru-Komplexe durch kostengünstigere Farbstoffe zu ersetzen. Jedoch stellte sich die Suche nach einem alternativen Farbstoff, der eine vergleichbare Effizienz als Sensibilisator liefert, als eine sehr große Herausforderung dar. [131-134] Vor kurzem wurden von Siegers et al. [135] die Synthese und das photoelektrochemische Verhalten einer Farbstoff-Diade, bestehend aus einer an einen Ru-Komplex kovalent gebundenen 4-Aminonaphtalimid-Gruppe, als alternatives Farbstoffkonzept beschrieben.

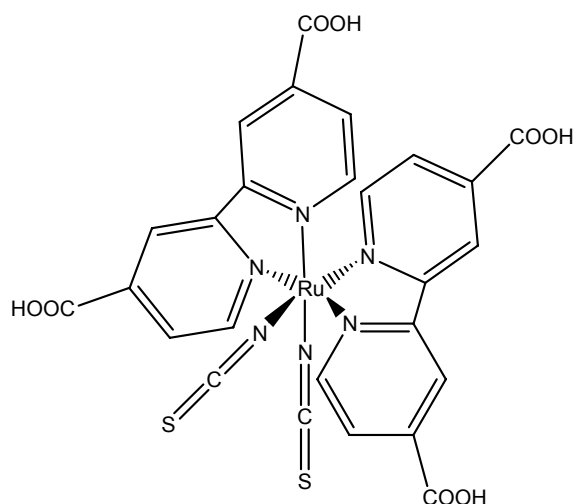


Abbildung 55: Strukturformel von $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ „N3“.

Aus diesem Grund wurde ein alternativer Farbstoff auf der Basis des kommerziellen Laser-Farbstoffs Fluorol 7GA (siehe Abbildung 56) untersucht. [136] Es handelte sich bei dem in der DSSC untersuchten Farbstoff um eine carboxyliertes Derivat des Fluorol 7GA, um den Farbstoff an die TiO_2 -Oberfläche adsorbieren zu können.

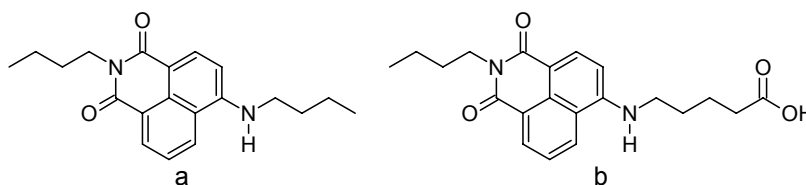


Abbildung 56: a) Fluorol 7GA; b) Carboxy-Fluorol 7GA.

Die synthetischen Modifikationen des Farbstoffs und die photochemischen Untersuchungen wurden von C. Sieger an der Universität Freiburg und die Photovoltaik-Tests von U. Würfel am Fraunhofer-ISE Freiburg durchgeführt.

Um die Lage der Energieniveaus der 4-Aminonaphthalimid-Gruppe mit herkömmlichen Ru-Komplexen vergleichen zu können, wurden von dem Autor dieser Arbeit die Potentiallagen des oxidativen und reduktiven Grundzustands von Fluorol 7GA* mittels Cyclovoltammetrie (CV) bestimmt. Es wurde Fluorol 7GA statt Carboxy-Fluorol 7GA verwendet, da die Carboxyl-Gruppe, die nur als Linker fungiert, zusätzlich im CV sichtbar wäre und möglicherweise mit den entscheidenden Signalen überlagern würde.

13.1.2 CV-Messung von Fluorol 7GA

Es wurde das CV einer Lösung von 0.023 mol/kg Fluorol 7GA und 0.79 mol/kg Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (TEABF_4 , als Leitsalz) in Acetonitril (AN) gemessen. Die Messung ist in Abbildung 57 dargestellt. Als Arbeitselektrode bzw. Gegenelektrode wurde jeweils Platin in Form einer Scheibenelektrode bzw. Draht verwendet. Bei der Referenzelektrode handelte es sich um eine leicht modifizierte Ag/Ag^+ -Kryptofix-Referenzelektrode nach Izutsu et al. [137,138]. Es wurde mit einem Potentialvorschub von 10 mV/s gemessen. Das Ruhepotential lag bei 0.258 V.

* Dank an C. Siegers, Universität Freiburg (FMF), für den zur Verfügung gestellten Farbstoff Fluorol 7GA.

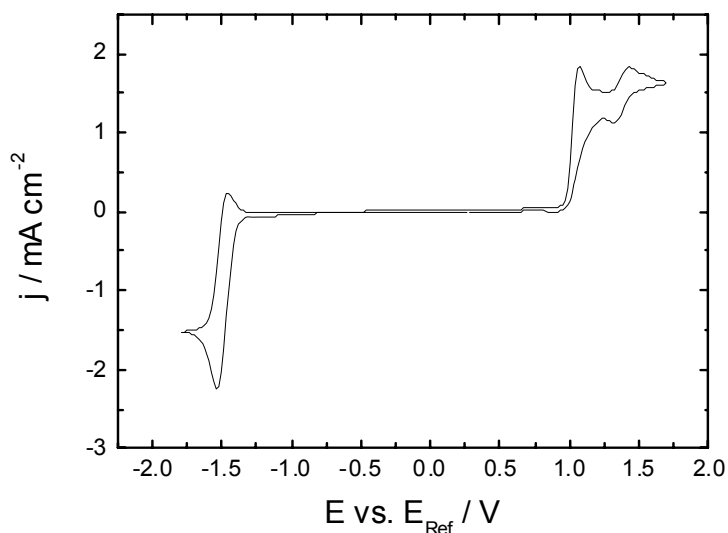


Abbildung 57: CV von 0.023 mol/kg Fluorol 7GA und 0.79 mol/kg TEABF₄ in AN; $\nu = 10$ mV/s;
WE: Pt, CE: Pt, Ref: Ag/Ag⁺+Kryptofix

Auf der kathodischen Seite des CVs kann bei ca. -1.50 V eine reversible Reaktion beobachtet werden. Bei der Reaktion handelt es sich möglicherweise um folgende Reaktion:

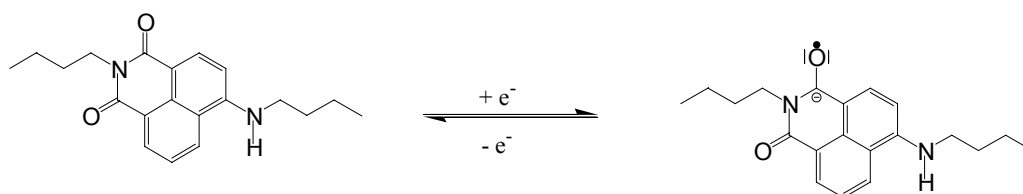


Abbildung 58: Kathodische Reaktion von Fluorol 7GA.

Auf der anodischen Seite können zwei aufeinanderfolgende Reaktionen beobachtet werden. Die eine Reaktion liegt bei einem Potential von ca. 1.02 V, die zweite bei ca. 1.58 V. Bei den beiden Reaktionen handelt es sich wahrscheinlich um eine nacheinander abfolgende Oxidation an den beiden Stickstoffatomen.

Um die erhaltenen Potentiallagen mit denen des Ru-Komplexes N719 aus der Literatur vergleichen zu können, müssen alle Potentiale auf die gleiche Referenz bezogen werden. Dazu wurden alle Potentiale auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE) bezogen.

Eine Umrechnung der Potentiale von Ag/Ag^+ +Kryptofix auf NHE ist über das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) möglich:

- $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+\text{+Kryptofix vs. Fc}/\text{Fc}^+) = -0.422 \text{ V (in AN) [137]}$
- $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+ \text{ vs. NHE}) = +0.34 \text{ V (in AN) [139]}$

Daraus ergibt sich ein Potentialunterschied zwischen Ag/Ag^+ +Kryptofix und NHE von:

- $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+\text{+Kryptofix vs. NHE}) = -0.082 \text{ V}$

Damit ist es möglich, alle Potentiale auf die NHE zu beziehen. In Tabelle 26 sind aus den Messungen bestimmten und auf die NHE bezogenen Potentiale aufgelistet, mit denen das Energieschema in Abbildung 59 erarbeitet wurde.

Tabelle 26: Energielevels der verschiedenen Komponenten und Farbstoffe der Farbstoffsolarzelle bezogen auf NHE. Die Energielevels für TiO_2 , Ru(II/III) und I^-/I_3^- sind aus [18] entnommen. *Das Energielevel des angeregten Zustand wurde nach der Gleichung $E_{\text{F7GA}(0/+)^*} = E_{\text{F7GA}(0/+)} - E_{00}$ berechnet. Wobei nach einer Abschätzung des onset der Absorption bei 525 nm für $E_{00} = 2.36 \text{ eV}$ angenommen wurde. [136]

Zustand	$E_{\text{vs. Ag}/\text{Ag}^+\text{+Kryptofix}} / \text{V}$	$E_{\text{vs. NHE}} / \text{V}$	Quelle
TiO_2 (Leitungsband)	-	-0.44	[18]
Ru(II/III)	-	1.04	[18]
Ru(II/III)^*	-	-0.60	[18]
$\text{F7GA}(-/0)$	-1.50	-1.58	Exp.
$\text{F7GA}(0/+)$	1.02	0.94	Exp.
$\text{F7GA}(0/+)^*$	-	-1.42	Berechnet*
$\text{F7GA}(+/2+)$	1.58	1.50	Exp.
I^-/I_3^-	-	0.44	[18]

Im Energieschema in Abbildung 59 ist deutlich zu erkennen, dass der angeregte Zustand des Fluorol 7GA energetisch weit über Ru(II/III)^* liegt und deswegen von der energetischen Seite eine Elektronenübertragung auf das Leitungsband des TiO_2 stattfinden müsste.

Dies wird jedoch bei Photovoltaik-Messungen unter Verwendung von Carboxy-Fluorol 7GA nicht beobachtet, da die Zellen mit diesem Farbstoff sehr schlechte Wirkungsgrade lieferten. Eine mögliche Erklärung dafür ist eine zu geringe bzw. nicht vorhandene elektronische Kopplung der 4-Aminonaphthalimid-Gruppe mit dem TiO_2 -Leitungsband und somit eine kinetische Hemmung für diesen Prozess.

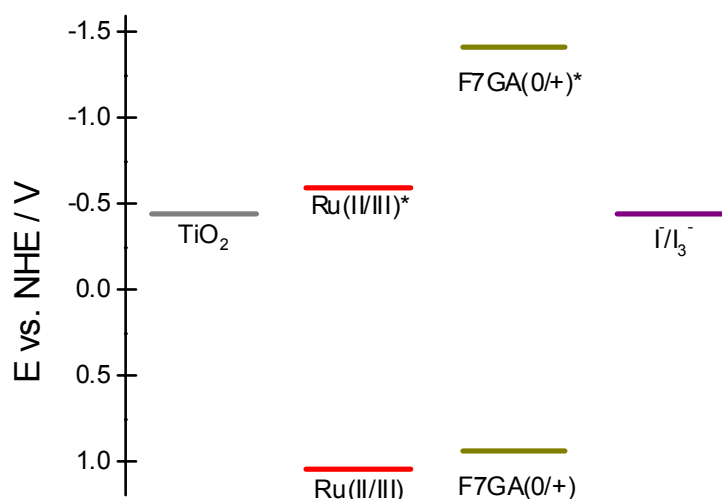


Abbildung 59: Energieschema, welches das Leitungsbandes von TiO₂ und die Redoxpotentiale von N719, Fluorol 7GA und des I⁻/I₃⁻-Redoxpaares beinhaltet. Die Potentiale für TiO₂, N719, I⁻/I₃⁻ wurden aus [18] entnommen.

Bei Photovoltaik-Messungen, bei denen der Farbstoff Carboxy-Fluorol 7GA in Kombination mit wenig N719 eingesetzt wurde, konnte ein Wirkungsgrad in derselben Größenordnung wie für eine Zelle mit reinem N719 erreicht werden. Dabei wird angenommen, dass N719 also eine Art Katalysator für die Übertragung der Anregungsenergie wirkt. Da die Emission von Carboxy-Fluorol 7GA mit der Absorption von N719 überlagert, wird angenommen, dass eine Energieübertragung des angeregten Zustands des Carboxy-Fluorol 7GA auf N719 über einen „fluorescence resonant energy transfer“ (FRET) erfolgt. Dabei geht N719 in einen angeregten Zustand über und gibt dann ein Elektron in das Leitungsband des TiO₂ ab. [136] Es konnte also gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, die für eine DSSC benötigte Menge an Ru-Komplex-Farbstoff, mit dem ein Hauptteil der Herstellungskosten der DSSC verbunden ist, zu reduzieren und diesen durch einen anderen Farbstoff, der als Energie-Donor wirkt, zu ersetzen.

IV Zusammenfassung

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines groß angelegten Netzwerk-Projekts „Entwicklung von Systemkomponenten für langzeitstabile Farbstoffsolarzellen mit hohem Wirkungsgrad“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF, Nr. 01SF0304) unter der Leitung und Koordination des Fraunhofer-Instituts für Solare Energiesysteme ISE Freiburg. An diesem Projekt haben insgesamt 12 verschiedene Projektpartner von unterschiedlichen Universitäten und Forschungseinrichtungen teilgenommen, die sich mit den verschiedenen Teilkomponenten der DSSC beschäftigten, mit dem Ziel, folgende Eigenschaften bzw. Komponenten der Farbstoffsolarzelle zu entwickeln, zu optimieren und zu etablieren. Anzustreben waren:

- Hohe Langzeitstabilität (> 10 Jahre)
- Hoher Wirkungsgrad (> 5% bei großen Modulen)
- Elektrolyte rein auf der Basis ionischer Flüssigkeiten bzw. daraus gelierte Elektrolyte
- Neue Farbstoff-Konzepte
- TiO₂-Schichten auf Basis von kommerziell erhältlichen TiO₂-Nanopartikel
- Reduzierung der benötigten Pt-Menge bei gleichzeitiger ausreichender katalytischer Wirkung an der Gegenelektrode
- Entwicklung einer Gegenelektrode auf Graphit-Basis (alternativer Zellaufbau, die monolithische DSSC)
- Ansprechendes Design der DSSC

Als ein weiteres Ziel des Projektes sollte im Hinblick einer späteren kommerziellen und industriellen Applikation der Solarzelle bei der Entwicklung der einzelnen Teilkomponenten möglichst auf in der Technik bekannte und bewährte Herstellungsprozesse zurückgegriffen werden.

Aufgabe und Bestandteil dieser Dissertation war es, im Rahmen dieses Projekts DSSC-Elektrolyte auf der Basis ionischer Flüssigkeiten hinsichtlich verschiedener Eigenschaften und Parameter zu charakterisieren und zu optimieren. Dabei handelte es sich um Elektrolyte auf Basis einer binären Mischung der ionischen Flüssigkeit 1-Methyl-3-propylimidazoliumiodid (MPII), welche gleichzeitig als Iodid-Quelle diente, und einer weiteren Träger-IL. Als Träger-ILs wurden die ionischen Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdicyanamid (EMIDCA), 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat (EMIBF₄), 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid (EMINTf₂) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluoromethansulfonat (EMIOTf) untersucht. Es wurde an den verschiedenen IL-Mischungen die folgenden kritischen Parameter untersucht [41,43,140,141]:

- Das Diffusionsverhalten und damit der Ladungstransport des I₃⁻-Ions mittels Polarisationsmessungen an Dünnschichtzellen.
- Die Elektrodenreaktion des I⁻/I₃⁻-Redoxpaares an der Pt-Elektrode mittels Impedanzspektroskopie.

Dazu wurden die untersuchten Elektrolytsysteme anders als in der Literatur üblich über den ganzen Mischungsbereich der beiden ionischen Flüssigkeiten untersucht, um so das optimale Mischungsverhältnis hinsichtlich I₃⁻-Ladungstransport und I⁻-Regeneration zu finden (vgl. Tabelle 27) und die Systeme untereinander besser vergleichen zu können. Außerdem spielt bei Untersuchungen an Teilkomponenten einer Solarzelle der Einfluss der Temperatur eine wichtige Rolle, denn bei der Applikation der DSSC in Modulen ist anzunehmen, dass die Betriebstemperatur der Solarzelle stark von der Standardtemperatur von 25 °C abweicht und sich die Solarzelle bis zu Temperaturen von etwa 60 °C aufheizt. Deshalb wurden alle Untersuchungen an den Elektrolyten, im Gegensatz zu den meisten in der Literatur beschriebenen Arbeiten, nicht nur bei 25 °C durchgeführt, sondern in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 60 °C, um zum einen den Einfluss der Temperatur zu erfassen und zum anderen die Elektrolyte bei der späteren Anwendungstemperatur zu testen. So konnte gezeigt werden, dass diese beiden Faktoren einen starken Einfluss auf den Elektrolyten und somit auf die Effizienz der Solarzelle aufweisen. Zusätzlich wurde der Einfluss der Triiodidkonzentration untersucht, mit dem

Ergebnis, dass der I_3^- -Diffusionskoeffizient kaum, der Durchtrittswiderstand an der Pt-Gegenelektrode stark von der I_3^- -Konzentration beeinflusst wird.

Anhand der Ergebnisse der Diffusionsmessungen konnte gezeigt werden, dass der I_3^- -Ladungstransport bei allen untersuchten Systemen nicht der Einstein-Stokes-Gleichung gehorcht und somit ein nicht-Stokes'scher Ladungstransport des Triiodids stattfindet. Diese Beobachtung verstärkt die Vermutung, dass in Elektrolyten auf der Basis von ionischen Flüssigkeiten zusätzlich zum diffusiven Ladungstransport der I_3^- -Transport über einen dem Grotthus-Mechanismus ähnlichen Austauschmechanismus beschleunigt wird. [43,140,141]

Die temperaturabhängige Untersuchung der Elektrodenreaktion des I^-/I_3^- -Redoxpaares mittels Impedanzspektroskopie ermöglichte es, zusätzlich zu den erhaltenen Durchtrittswiderständen die Aktivierungsenergien der Elektrodenreaktion zu bestimmen. [41,141]

Bei der Untersuchung der Elektrodenreaktion mittels Impedanzspektroskopie konnte eine Anomalie der Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Doppelschicht beobachtet werden. Diese Beobachtung ist möglicherweise ein weiteres Indiz für die bereits bestehende Hypothese, dass die elektrochemische Doppelschicht in ionischen Flüssigkeiten nicht durch das Modell der diffusen Doppelschicht beschrieben werden kann, sondern möglicherweise ein Multilayer-Modell zutreffender ist. [41]

Tabelle 27: Die durch Diffusions- und Impedanzmessungen optimierten Mischungsbereiche der untersuchten IL-Elektrolytsysteme. Die Systeme sind nach deren auf den OP bezogenen Leistungsfähigkeit geordnet.

System	Mischungsbereich
1.) EMINTf ₂ /MPII	10 bis 30 mol% bzw. 70 bis 80 mol% MPII*
2.) EMIOTf/MPII	40 bis 50 mol% MPII
3.) EMIDCA/MPII	10 bis 40 mol% MPII
4.) EMIBF ₄ /MPII	10 bis 50 mol% MPII

* Das System EMINTf₂/MPII zeigte im mittleren Mischungsbereich eine zu geringe Mischbarkeit.

Um die einzelnen Elektrolyte besser vergleichen zu können, wurde eine neue Größe (*OP*, overall parameter) eingeführt, welche die beiden untersuchten Elektrolyteigenschaften zu einer Größe verknüpft. Mit Hilfe dieses neuen Parameters zeigte sich, dass sich das System auf der Basis von EMINTf₂ als das beste erweist, was die untersuchten

Gesamteigenschaften betrifft. Das System EMIOt/MPII zeigt die zweitbesten Eigenschaften, gefolgt von EMIDCA/MPII und EMIBF₄/MPII.

In Tabelle 27 sind die durch Diffusions- und Impedanzmessungen optimierten IL-Mischungsbereiche aufgelistet. Dabei stützt sich der in der Tabelle empfohlene Mischungsbereich auf die Elektrolyteigenschaften aus beiden Messungen. Die Elektrolytsysteme sind in der Tabelle nach deren durch die *OP*-Auftragung bestimmten (vgl. Kapitel 12) Rangfolge geordnet.

Bei zwei Elektrolyten wurde der Einfluss eines UV-stabilisierenden MgI₂-Additivs auf die I⁻/I₃⁻-Elektrodenreaktion per Impedanzspektroskopie untersucht. Dabei wurde eine Abnahme der Durchtrittswiderstände nach MgI₂-Zugabe festgestellt, folglich wird die Elektrodenreaktion durch die Zugabe erleichtert, sodass die UV-stabilisierende Wirkung möglicherweise unter anderem von diesem Effekt herrührt.

Zusätzlich zu der Charakterisierung und Optimierung der Elektrolyte wurde eine elektrochemische Charakterisierung des Laserfarbstoffes Fluorol 7GA mittels Cyclovoltammetrie durchgeführt. Auf der Basis dieses Farbstoffs wurde von Siegers ein alternatives Farbstoffkonzept entwickelt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten CV-Messungen ermöglichten die Bestimmung der Potentiallagen der verschiedenen Grundzustände des Farbstoffs. [136]

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit:

- M. Zistler, P. Wachter, C. Schreiner, M. Fleischmann, D. Gerhard, P. Wasserscheid, A. Hinsch, and H. J. Gores, "Temperature Dependent Impedance Analysis of Binary Ionic Liquid Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B925 (2007).
- P. Wachter, C. Schreiner, M. Zistler, D. Gerhard, P. Wasserscheid, and H. J. Gores, „A microelectrode study of triiodide diffusion coefficients in mixtures of room temperature ionic liquids, useful for dye-sensitized solar cells”, *Microchem. Acta*, available online, DOI 10.1007/s00604-007-0803-2, (2007).

- P. Wachter, M. Zistler, C. Schreiner, M. Berginc, U. Opara Krašovec, D. Gerhard, P. Wasserscheid, A. Hinsch, and H. J. Gores, „Characterisation of DSSC-electrolytes based on 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide: Measurement of triiodide diffusion coefficient, viscosity, and photovoltaic performance”, *J. Photochem. Photobiol. A*, available online, doi:10.1016/j.jphotochem.2007.12.001, (2007).
- C. Siegers, U. Würfel, M. Zistler, H. J. Gores, J. Hohl-Ebinger, A. Hinsch, R. Haag, “Overcoming Kinetic Limitations of Electron Injection in the Dye Solar Cell via Coadsorption and FRET”, *ChemPhysChem*, accepted.
- A. Hinsch, H. Brandt, S. Behrens, H. Bönemann, H. Bruglachner, A. Drewitz, F. Einsele, D. Faßler, D. Gerhard, H. Gores, T. Herzig, S. Himmler, G. Khelashvili, D. Koch, G. Nasmudinova, U. Opara-Krasovec, M. Peters, P. Putyra, U. Rau, R. Sastrawan, T. Schauer, C. Schreiner, S. Sensfuß, C. Siegers, K. Skupien, P. Wachter, J. Walter, P. Wasserscheid, U. Würfel, M. Zistler, „Material development for dye solar modules; results from an integrated approach“, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, submitted.
- M. Zistler, P. Wachter, C. Schreiner, S. Himmler, P. Wasserscheid, and H. J. Gores, „Hydrophobic and hydrophilic dye-sensitized solar cell electrolytes based on binary mixtures of ionic liquids”, in preparation.
- P. Wachter, M. Zistler, C. Schreiner, D. Gerhard, P. Wasserscheid, and H. J. Gores, „Characterisation of a dye-sensitized solar cell electrolyte based on the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate”, in preparation.

Sonstige Veröffentlichungen:

Zu diesen Arbeiten hat der Autor der vorliegenden Arbeit beigetragen, sie wurden aber nicht im Rahmen dieser Dissertation behandelt.

- M. Zistler, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard, A. Hinsch, R. Sastrawan, and H. J. Gores, „Comparison of electrochemical methods for triiodide diffusion coefficient measurements and observation of non-Stokesian diffusion behaviour in binary mixtures of two ionic liquids“, *Electrochim. Acta*, 52, 161 (2006).

- J. Lodermeier, M. Multerer, M. Zistler, S. Jordan, H. J. Gores, W. Kipferl, E. Diaconu, M. Sperl, G. Bayreuther, “Electroplating of Dysprosium, Electrochemical Investigations, and Study of Magnetic Properties”, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, C242 (2006).
- M. Zistler, C. Schreiner, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard and H. J. Gores, „Electrochemical Characterization of 1-Ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate and Measurement of Triiodide Diffusion Coefficients in Blends of two Ionic Liquids.”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **3**, 236 (2008).

Vorträge bei denen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit präsentiert wurden:

Vorträge im Rahmen des BMBF Netzwerk-Projekts „Farbstoffsolarzelle“:

- “Determination of Voltage Windows and Purity of Imidazolium-iodides” (Regensburg, Mär 2005).
- “Determination of Voltage Windows and Diffusion Coefficients” (Bad Wildbad, Okt 2005).
- “Characterisation of DSC-Electrolytes at various Temperatures – Diffusion and Impedance Studies” (Freiburg, Mai 2006).
- “Characterisation of DSC-Electrolytes at various Temperatures – Diffusion and Impedance Studies” (Krakau, Okt 2006).
- “Characterisation of DSC-Electrolytes at various Temperatures – Diffusion and Impedance Studies” (Freiburg, Mär 2007).

Vorträge vor Vertretern der Industrie (*Merck*, Darmstadt; *PTS*, München; *Felix Schöller Holding*, Osnabrück):

- „Farbstoffsolarzellen – Aufbau und Funktionsweise – Elektrolyt Charakterisierung“ (Regensburg, Nov 2006).

V Anhang

14 Dichte- und Konzentrationsbestimmung

Um die für die Auswertung der Polarisationsmessungen nötigen Molaritäten bei den verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, wurden die Dichten der Elektrolyte gemessen. Die Molarität ist von der Temperatur T abhängig und somit muss für deren Berechnung die Dichte für die Temperaturen, bei denen die Elektrolyte untersucht werden, bekannt sein. Dazu wird in dieser Arbeit folgende Schreibweise für die Molarität verwendet: $c^T(\text{Substanz})$, wobei der angegebene Wert für T der jeweiligen Temperatur in °C entspricht. Wird bei einer Angabe der Molarität keine Temperatur explizit angegeben so bezieht sich diese auf eine Temperatur von 25 °C.

Die Dichtemessungen erfolgten mit einer digitalen Präzisions-Dichtemesseinrichtung der Firma *Paar*, Modell *DMA 60 / DMA 602* (Steuergerät und Messzelle). Die Temperatur der Messzelle wurde mit einem Thermostaten (*LAUDA, Lauda-Königshofen, Germany, RK 8 KP*, ± 0.02 °C) geregelt und mit einem Thermistor kontrolliert. Um die Temperaturabhängigkeit der Dichten zu beschreiben, wurde diese mit einem quadratischen Polynom gefittet.

14.1 Das System EMIDCA/MPII

14.1.1 Elektrolyte mit variierender Iodkonzentration

Tabelle 28: Die ermittelten Dichten der I₂-Lösungen in EMIDCA/MPII = 20/80 mit variierender Iodkonzentration.

$\tilde{m}(I_3^-) / \text{mol kg}^{-1}$	$\rho / \text{kg L}^{-1}$					
	0.0342	0.0687	0.1358	0.1967	0.2599	0.3201
25 °C	1.4683	1.4763	1.4919	1.5071	1.5236	1.5392
30 °C	1.4642	1.4722	1.4878	1.5030	1.5194	1.5349
40 °C	1.4562	1.4642	1.4797	1.4948	1.5111	1.5265
50 °C	1.4481	1.4561	1.4716	1.4866	1.5027	1.5180
60 °C	1.4402	1.4481	1.4634	1.4784	1.4945	1.5097

Tabelle 29: Die berechneten Molaritäten der I₂-Lösungen in EMIDCA/MPII = 20/80 mit variierender Iodkonzentration.

$\tilde{m}(I_3^-) / \text{mol kg}^{-1}$	$c(I_3^-) / \text{mol L}^{-1}$					
	0.0342	0.0687	0.1358	0.1967	0.2599	0.3201
25 °C	0.0502	0.1014	0.2011	0.2964	0.3960	0.4927
30 °C	0.0500	0.1011	0.2006	0.2956	0.3949	0.4913
40 °C	0.0498	0.1005	0.1995	0.2940	0.3927	0.4886
50 °C	0.0495	0.1000	0.1984	0.2923	0.3905	0.4859
60 °C	0.0492	0.0994	0.1973	0.2907	0.3884	0.4832

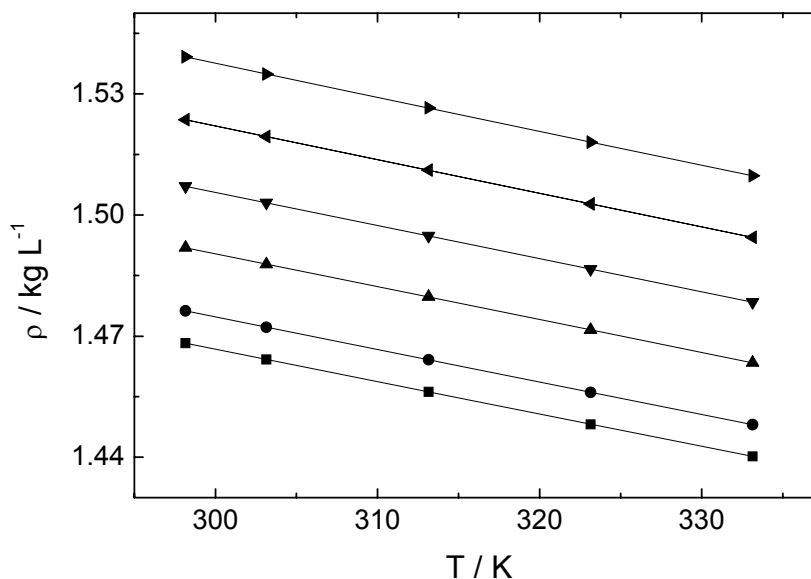


Abbildung 60: Auftragung der gemessenen Dichten für Lösungen von I_2 in EMIDCA/MPH = 20/80 und die dazugehörigen quadratischen Fits in Abhängigkeit von der Temperatur;
 (—■—) $c^{25}(I_3^-) = 0.05 \text{ mol/L}$, (—●—) $c^{25}(I_3^-) = 0.10 \text{ mol/L}$, (—▲—) $c^{25}(I_3^-) = 0.20 \text{ mol/L}$,
 (—▼—) $c^{25}(I_3^-) = 0.30 \text{ mol/L}$, (—◄—) $c^{25}(I_3^-) = 0.40 \text{ mol/L}$, (—►—) $c^{25}(I_3^-) = 0.49 \text{ mol/L}$.

Tabelle 30: Fit-Parameter für die quadratischen Fits der gemessenen Dichten der I_2 -Lösungen in EMIDCA/MPH = 20/80 mit variierender Iodkonzentration.

$y = A + B \cdot x + C \cdot x^2$					
$c^{25}(I_3^-) / \text{mol L}^{-1}$	$A \pm \sigma_A$	$B \pm \sigma_B$	$C \pm \sigma_C$	R^2	X^2
0.05	1.72186 ± 0.00992	-0.00089 ± 0.00006	$1.4822\text{E-}7 \pm 9.9817\text{E-}8$	1	$7.6608\text{E-}10$
0.10	1.73376 ± 0.00694	-0.00092 ± 0.00004	$1.7444\text{E-}7 \pm 6.9859\text{E-}8$	1	$3.7524\text{E-}10$
0.20	1.72771 ± 0.00696	-0.00077 ± 0.00004	$-6.9042\text{E-}8 \pm 7.0023\text{E-}8$	1	$3.7701\text{E-}10$
0.30	1.75142 ± 0.0117	-0.00082 ± 0.00007	$-4.8673\text{E-}9 \pm 1.1775\text{E-}7$	1	$1.0661\text{E-}9$
0.40	1.78615 ± 0.01042	-0.00092 ± 0.00007	$1.4061\text{E-}7 \pm 1.0478\text{E-}7$	1	$8.4415\text{E-}10$
0.49	1.81157 ± 0.01792	-0.00098 ± 0.00011	$2.1505\text{E-}7 \pm 1.8033\text{E-}7$	0.99999	$2.5003\text{E-}9$

14.1.2 Elektrolyte mit variierender IL-Zusammensetzung

Tabelle 31: Die ermittelten Dichten der I₂-Lösungen in EMIDCA/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung und konstanter Iodkonzentration.

EMIDCA/MPII	$\rho / \text{kg L}^{-1}$			
	91/9	80/20	70/30	60/40
25 °C	1.1509	1.2016	1.2425	1.2932
30 °C	1.1475	1.1981	1.2390	1.2895
40 °C	1.1408	1.1912	1.2320	1.2822
50 °C	1.1341	1.1842	1.2248	1.2748
60 °C	1.1274	1.1773	1.2177	1.2675
EMIDCA/MPII	50/50	40/60	20/80	0/100
25 °C	1.3296	1.3781	1.4683	1.5553
30 °C	1.3259	1.3743	1.4642	1.5511
40 °C	1.3185	1.3667	1.4562	1.5430
50 °C	1.3110	1.3589	1.4482	1.5347
60 °C	1.3036	1.3513	1.4402	1.5264

Tabelle 32: Die berechneten Molaritäten der I₂-Lösungen in EMIDCA/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung und konstanter Iodkonzentration.

EMIDCA/MPII	$c(I_3^-) / \text{mol L}^{-1}$			
	91/9	80/20	70/30	60/40
25 °C	0.0465	0.0433	0.0443	0.0451
30 °C	0.0463	0.0432	0.0442	0.0450
40 °C	0.0461	0.0429	0.0439	0.0447
50 °C	0.0458	0.0427	0.0437	0.0445
60 °C	0.0455	0.0424	0.0434	0.0442
EMIDCA/MPII	50/50	40/60	20/80	0/100
25 °C	0.0410	0.0495	0.0502	0.0490
30 °C	0.0409	0.0493	0.0500	0.0489
40 °C	0.0407	0.0491	0.0498	0.0486
50 °C	0.0404	0.0488	0.0495	0.0483
60 °C	0.0402	0.04	0.0492	0.0481

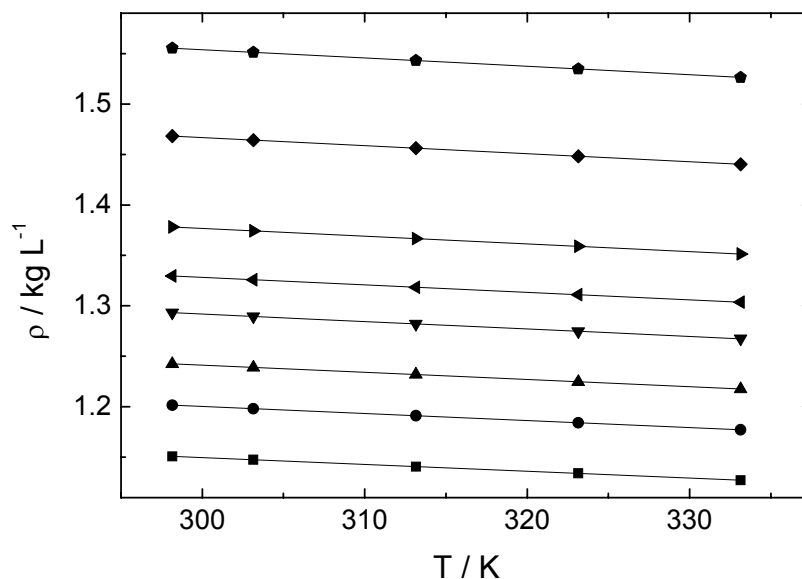


Abbildung 61: Auftragung der gemessenen Dichten für Lösungen von I_2 in EMIDCA/MPH mit variierender IL-Zusammensetzung und die dazugehörigen quadratischen Fits in Abhängigkeit von der Temperatur; (—■—) EMIDCA/MPH = 91/9, (—●—) EMIDCA/MPH = 80/20, (—▲—) EMIDCA/MPH = 70/30, (—▼—) EMIDCA/MPH = 60/40, (—◄—) EMIDCA/MPH = 50/50, (—►—) EMIDCA/MPH = 40/60, (—◆—) EMIDCA/MPH = 20/80, (—◆—) EMIDCA/MPH = 0/100.

Tabelle 33: Fit-Parameter für die quadratischen Fits der gemessenen Dichten der I_2 -Lösungen in EMIDCA/MPH mit variierender IL-Zusammensetzung und konstanter Iodkonzentration.

$y = A + B \cdot x + C \cdot x^2$					
EMIDCA/MPH	$A \pm \sigma_A$	$B \pm \sigma_B$	$C \pm \sigma_C$	R^2	X^2
91/9	1.35221 ± 0.00934	-0.00068 ± 0.00006	$4.9919E-9 \pm 9.392E-8$	1	$6.7825E-10$
80/20	1.41122 ± 0.01499	-0.00071 ± 0.0001	$2.2087E-8 \pm 1.5085E-7$	0.99999	$1.7497E-9$
70/30	1.4354 ± 0.0164	-0.00059 ± 0.0001	$-1.9002E-7 \pm 1.6502E-7$	0.99999	$2.0939E-9$
60/40	1.51226 ± 0.01509	-0.00074 ± 0.0001	$5.381E-9 \pm 1.5177E-7$	0.99999	$1.7712E-9$
50/50	1.53826 ± 0.01523	-0.00066 ± 0.0001	$-1.3078E-7 \pm 1.5319E-7$	0.99999	$1.8043E-9$
40/60	1.60299 ± 0.01642	-0.00074 ± 0.0001	$-3.7119E-8 \pm 1.6515E-7$	0.99999	$2.0973E-9$
20/80	1.72186 ± 0.00992	-0.00089 ± 0.00006	$1.4822E-7 \pm 9.9817E-8$	1	$7.6608E-10$
0/100	1.76387 ± 0.02061	-0.00059 ± 0.00013	$-3.7558E-7 \pm 2.073E-7$	0.99999	$3.3044E-9$

14.2 Das System EMIBF₄/MPII

14.2.1 Elektrolyte mit variierender Iodkonzentration

Tabelle 34: Die ermittelten Dichten der I₂-Lösungen in EMIBF₄/MPII = 20/80 mit variierender Iodkonzentration.

$\tilde{m}(I_3^-) / \text{mol kg}^{-1}$	$\rho / \text{kg L}^{-1}$					
	0.0336	0.0662	0.1296	0.1920	0.2520	0.3085
25 °C	1.5043	1.5114	1.5274	1.5423	1.5562	1.5721
30 °C	1.5002	1.5073	1.5232	1.5381	1.5518	1.5678
40 °C	1.4922	1.4992	1.5150	1.5298	1.5434	1.5593
50 °C	1.4839	1.4909	1.5066	1.5213	1.5345	1.5506
60 °C	1.4757	1.4827	1.4983	1.5129	1.5257	1.5420

Tabelle 35: Die berechneten Molaritäten der I₂-Lösungen in EMIBF₄/MPII = 20/80 mit variierender Iodkonzentration.

$\tilde{m}(I_3^-) / \text{mol kg}^{-1}$	$c(I_3^-) / \text{mol L}^{-1}$					
	0.0336	0.0662	0.1296	0.1920	0.2520	0.3085
25 °C	0.0506	0.1000	0.1980	0.2961	0.3921	0.4849
30 °C	0.0505	0.0997	0.1974	0.2953	0.3911	0.4836
40 °C	0.0502	0.0992	0.1964	0.2937	0.3889	0.4810
50 °C	0.0499	0.0986	0.1953	0.2921	0.3867	0.4783
60 °C	0.0496	0.0981	0.1942	0.2905	0.3845	0.4757

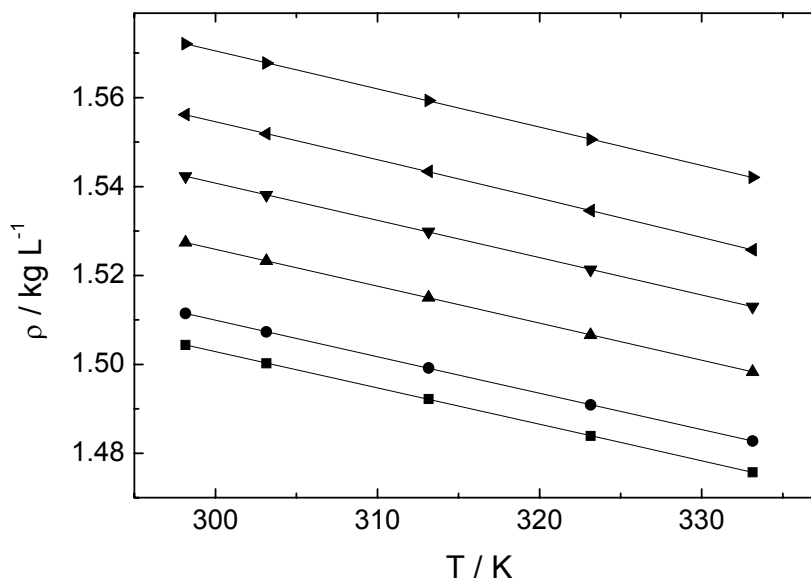


Abbildung 62: Auftragung der gemessenen Dichten für Lösungen von I_2 in $EMIBF_4/MPH = 20/80$ und die dazugehörigen quadratischen Fits in Abhängigkeit von Temperatur;
 (—■—) $c^{25}(I_3^-) = 0.05 \text{ mol/L}$, (—●—) $c^{25}(I_3^-) = 0.10 \text{ mol/L}$, (—▲—) $c^{25}(I_3^-) = 0.20 \text{ mol/L}$,
 (—▼—) $c^{25}(I_3^-) = 0.30 \text{ mol/L}$, (—◄—) $c^{25}(I_3^-) = 0.39 \text{ mol/L}$, (—►—) $c^{25}(I_3^-) = 0.48 \text{ mol/L}$.

Tabelle 36: Fit-Parameter für die quadratischen Fits der gemessenen Dichten der I_2 -Lösungen in $EMIBF_4/MPH = 20/80$ mit variierender Iodkonzentration.

$y = A + B \cdot x + C \cdot x^2$					
$c^{25}(I_3^-) / \text{mol L}^{-1}$	$A \pm \sigma_A$	$B \pm \sigma_B$	$C \pm \sigma_C$	R^2	X^2
0.05	1.72223 ± 0.0287	-0.00065 ± 0.00018	$-2.6089E-7 \pm 2.8873E-7$	0.99998	$6.41E-9$
0.10	1.75413 ± 0.02669	-0.00081 ± 0.00017	$-1.8619E-8 \pm 2.6848E-7$	0.99998	$5.5425E-9$
0.20	1.77179 ± 0.0232	-0.00081 ± 0.00015	$-3.6714E-8 \pm 2.3341E-7$	0.99999	$4.1891E-9$
0.30	1.76957 ± 0.02496	-0.00069 ± 0.00016	$-2.2899E-7 \pm 2.5107E-7$	0.99998	$4.8467E-9$
0.40	1.74721 ± 0.02707	-0.00044 ± 0.00017	$-6.838E-7 \pm 2.7232E-7$	0.99998	$5.702E-9$
0.49	1.80835 ± 0.02917	-0.00073 ± 0.00019	$-2.0132E-7 \pm 2.9349E-7$	0.99998	$6.6229E-9$

14.2.2 Elektrolyte mit variierender IL-Zusammensetzung

M. Fleischmann sei an dieser Stelle für die Messungen an den Mischungen $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 90/10$ bis $70/30$ im Rahmen eines Forschungspraktikums gedankt.

Tabelle 37: Die ermittelten Dichten der I_2 -Lösungen in $\text{EMIBF}_4/\text{MPII}$ mit variierender IL-Zusammensetzung und konstanter Iodkonzentration.

EMIBF ₄ /MPII	$\rho / \text{kg L}^{-1}$			
	90/10	80/20	70/30	60/40
25 °C	1.3243	1.3499	1.3769	1.4023
30 °C	1.3204	1.3460	1.3730	1.3983
40 °C	1.3128	1.3384	1.3654	1.3904
50 °C	1.3050	1.3305	1.3576	1.3825
60 °C	1.2975	1.3228	1.3498	1.3746
EMIBF ₄ /MPII	50/50	40/60	20/80	0/100
25 °C	1.4273	1.4557	1.5043	1.5553
30 °C	1.4232	1.4505	1.5002	1.5511
40 °C	1.4153	1.4425	1.4922	1.5430
50 °C	1.4073	1.4344	1.4839	1.5347
60 °C	1.3993	1.4264	1.4757	1.5264

Tabelle 38: Die berechneten Molaritäten der I_2 -Lösungen in $\text{EMIBF}_4/\text{MPII}$ mit variierender IL-Zusammensetzung und konstanter Iodkonzentration.

EMIBF ₄ /MPII	$c(\text{I}_3^-) / \text{mol L}^{-1}$			
	90/10	80/20	70/30	60/40
25 °C	0.0542	0.0507	0.0539	0.0509
30 °C	0.0541	0.0506	0.0538	0.0507
40 °C	0.0538	0.0502	0.0535	0.0505
50 °C	0.0534	0.0500	0.0532	0.0502
60 °C	0.0531	0.0497	0.0529	0.0499
EMIBF ₄ /MPII	50/50	40/60	20/80	0/100
25 °C	0.0469	0.0473	0.0506	0.0490
30 °C	0.0468	0.0472	0.0505	0.0489
40 °C	0.0465	0.0469	0.0502	0.0486
50 °C	0.0462	0.0467	0.0499	0.0483
60 °C	0.0460	0.0464	0.0496	0.0481

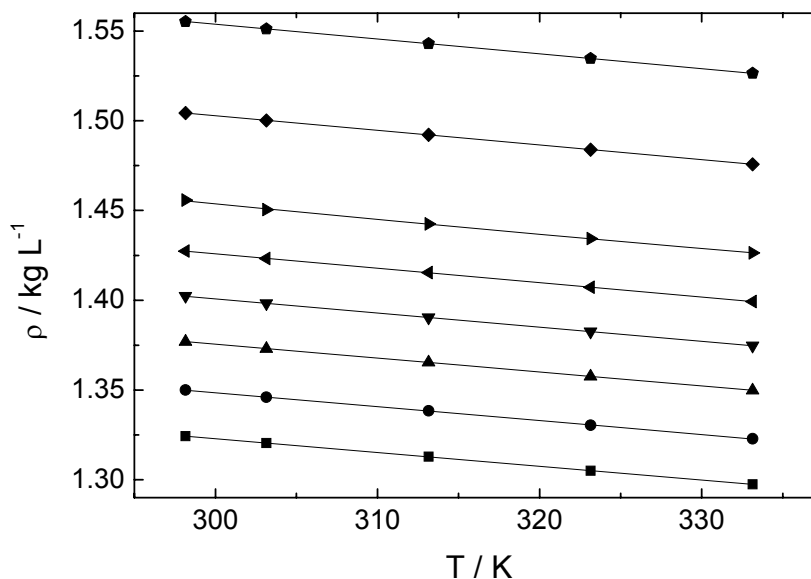


Abbildung 63: Auftragung der gemessenen Dichten für Lösungen von I_2 in $EMIBF_4/MPH$ mit variierender IL-Zusammensetzung und die dazugehörigen quadratischen Fits in Abhängigkeit von der Temperatur; (—■—) $EMIBF_4/MPH = 90/10$, (—●—) $EMIBF_4/MPH = 80/20$, (—▲—) $EMIBF_4/MPH = 70/30$, (—▼—) $EMIBF_4/MPH = 60/40$, (—◄—) $EMIBF_4/MPH = 50/50$, (—►—) $EMIBF_4/MPH = 40/60$, (—◆—) $EMIBF_4/MPH = 20/80$, (—●—) $EMIBF_4/MPH = 0/100$.

Tabelle 39: Fit-Parameter für die quadratischen Fits der gemessenen Dichten der I_2 -Lösungen in $EMIBF_4/MPH$ mit variierender IL-Zusammensetzung und konstanter Iodkonzentration.

$y = A + B \cdot x + C \cdot x^2$					
$EMIBF_4/MPH$	$A \pm \sigma_A$	$B \pm \sigma_B$	$C \pm \sigma_C$	R^2	X^2
90/10	1.56516 ± 0.0291	-0.00085 ± 0.00018	$1.255E-7 \pm 2.9279E-7$	0.99997	$6.5914E-9$
80/20	1.5752 ± 0.03535	-0.00074 ± 0.00022	$-5.801E-8 \pm 3.5562E-7$	0.99996	$9.724E-9$
70/30	1.58006 ± 0.02391	-0.0006 ± 0.00015	$-2.7898E-7 \pm 2.4052E-7$	0.99998	$4.4483E-9$
60/40	1.65201 ± 0.01861	-0.00088 ± 0.00012	$1.424E-7 \pm 1.8719E-7$	0.99999	$2.6944E-9$
50/50	1.66032 ± 0.02161	-0.00076 ± 0.00014	$-5.7008E-8 \pm 2.1743E-7$	0.99999	$3.6351E-9$
40/60	1.91454 ± 0.15595	-0.00218 ± 0.00099	$2.1434E-6 \pm 1.5689E-6$	0.99933	$1.8925E-7$
20/80	1.72223 ± 0.0287	-0.00065 ± 0.00018	$-2.6089E-7 \pm 2.8873E-7$	0.99998	$6.41E-9$
0/100	1.76387 ± 0.02061	-0.00059 ± 0.00013	$-3.7558E-7 \pm 2.073E-7$	0.99999	$3.3044E-9$

14.3 Das System EMINTf₂/MPII

14.3.1 Elektrolyte mit variierender IL-Zusammensetzung

Tabelle 40: Die ermittelten Dichten der I₂-Lösungen in EMINTf₂/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung und konstanter Iodkonzentration.

EMINTf ₂ /MPII	$\rho / \text{kg L}^{-1}$			
	90/10	80/20	70/30	60/40
25 °C	1.5273	1.5273	1.5284	1.5297
30 °C	1.5222	1.5224	1.5235	1.5249
40 °C	1.5123	1.5125	1.5139	1.5155
50 °C	1.5026	1.5028	1.5042	1.5059
60 °C	1.4923	1.4932	1.4945	1.4964
EMINTf ₂ /MPII	50/50	40/60	30/70	20/80
25 °C	1.5317	1.5342	1.5356	1.5416
30 °C	1.5271	1.5296	1.5311	1.5372
40 °C	1.5178	1.5205	1.5222	1.5286
50 °C	1.5083	1.5112	1.5131	1.5196
60 °C	1.4990	1.5021	1.5042	1.5107

* Dichten für die Mischung 0/100 sind weiter oben aufgeführt.

Tabelle 41: Die berechneten Molaritäten der I₂-Lösungen in EMINTf₂/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung und konstanter Iodkonzentration.

EMINTf ₂ /MPII	$c(I_3^-) / \text{mol L}^{-1}$			
	90/10	80/20	70/30	60/40
25 °C	0.0520	0.0489	0.0493	0.0496
30 °C	0.0519	0.0487	0.0491	0.0494
40 °C	0.0515	0.0484	0.0488	0.0491
50 °C	0.0512	0.0481	0.0485	0.0488
60 °C	0.0508	0.0478	0.0482	0.0485
EMINTf ₂ /MPII	50/50	40/60	30/70	20/80
25 °C	0.0505	0.0505	0.0490	0.0499
30 °C	0.0504	0.0504	0.0488	0.0498
40 °C	0.0500	0.0500	0.0485	0.0495
50 °C	0.0497	0.0497	0.0482	0.0492
60 °C	0.0494	0.0494	0.0480	0.0489

* Molaritäten für die Mischung 0/100 sind weiter oben aufgeführt.

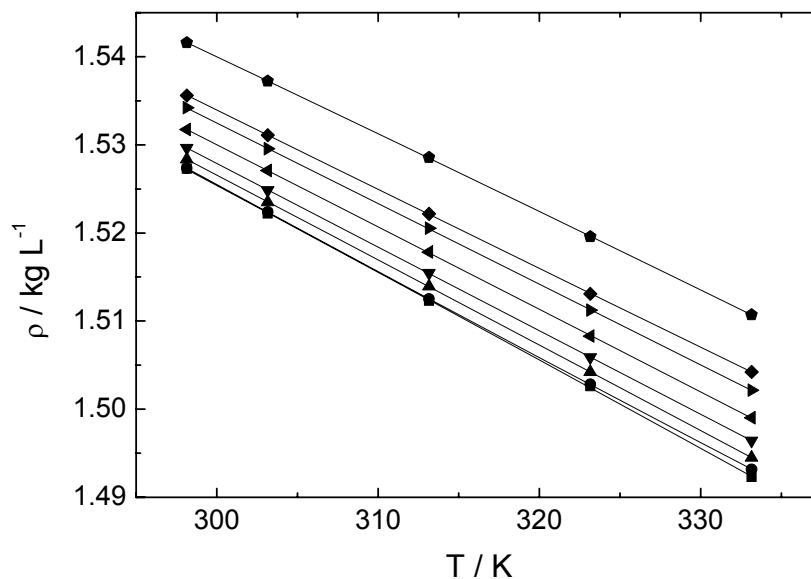


Abbildung 64: Auftragung der gemessenen Dichten für Lösungen von I_2 in $EMINTf_2/MPH$ mit variierender IL-Zusammensetzung und die dazugehörigen quadratischen Fits in Abhängigkeit von der Temperatur; (—■—) $EMINTf_2/MPH = 90/10$, (—●—) $EMINTf_2/MPH = 80/20$, (—▲—) $EMINTf_2/MPH = 70/30$, (—▼—) $EMINTf_2/MPH = 60/40$, (—◄—) $EMINTf_2/MPH = 50/50$, (—►—) $EMINTf_2/MPH = 40/60$, (—◆—) $EMINTf_2/MPH = 30/70$, (—◆—) $EMINTf_2/MPH = 20/80$.

Tabelle 42: Fit-Parameter für die quadratischen Fits der gemessenen Dichten der I_2 -Lösungen in $EMINTf_2/MPH$ mit variierender IL-Zusammensetzung und konstanter Iodkonzentration.

$y = A + B \cdot x + C \cdot x^2$					
$EMINTf_2/MPH$	$A \pm \sigma_A$	$B \pm \sigma_B$	$C \pm \sigma_C$	R^2	X^2
90/10	1.78297 ± 0.05772	-0.00073 ± 0.00037	$-4.1279E-7 \pm 5.8072E-7$	0.99994	$2.593E-8$
80/20	1.87832 ± 0.01164	-0.00136 ± 0.00007	$6.0344E-7 \pm 1.1705E-7$	1	$1.0535E-9$
70/30	1.79094 ± 0.01364	-0.0008 ± 0.00009	$-2.5798E-7 \pm 1.3719E-7$	1	$1.4471E-9$
60/40	1.8112 ± 0.02036	-0.00094 ± 0.00013	$-1.4212E-8 \pm 2.048E-7$	0.99999	$3.225E-9$
50/50	1.79703 ± 0.03256	-0.00085 ± 0.00021	$-1.385E-7 \pm 3.2752E-7$	0.99998	$8.2479E-9$
40/60	1.80343 ± 0.02749	-0.00089 ± 0.00017	$-3.7579E-8 \pm 2.7652E-7$	0.99998	$5.8791E-9$
30/70	1.81708 ± 0.02149	-0.00099 ± 0.00014	$1.4029E-7 \pm 2.1624E-7$	0.99999	$3.5954E-9$
20/80	1.76127 ± 0.02334	-0.00061 ± 0.00015	$-4.3959E-7 \pm 2.3479E-7$	0.99999	$4.2385E-9$

14.4 Das System EMIOTf/MPII

14.4.1 Elektrolyte mit variierender IL-Zusammensetzung

Tabelle 43: Die ermittelten Dichten der I₂-Lösungen in EMIOTf/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung und konstanter Iodkonzentration.

EMIOTf/MPII	$\rho / \text{kg L}^{-1}$			
	90/10	80/20	70/30	60/40
25 °C	1.4117	1.4255	1.4391	1.4536
30 °C	1.4076	1.4213	1.4349	1.4494
40 °C	1.3993	1.4130	1.4267	1.4412
50 °C	1.3909	1.4046	1.4182	1.4326
60 °C	1.3827	1.3962	1.4098	1.4243
EMIOTf/MPII	50/50	40/60	30/70	20/80
25 °C	1.4679	1.4843	1.5006	1.5177
30 °C	1.4637	1.4802	1.4964	1.5136
40 °C	1.4555	1.4719	1.4881	1.5053
50 °C	1.4470	1.4634	1.4797	1.4969
60 °C	1.4387	1.4550	1.4714	1.4886

* Dichten für die Mischung 0/100 sind weiter oben aufgeführt.

Tabelle 44: Die berechneten Molaritäten der I₂-Lösungen in EMIOTf/MPII mit variierender IL-Zusammensetzung und konstanter Iodkonzentration.

EMIOTf/MPII	$c(I_3^-) / \text{mol L}^{-1}$			
	90/10	80/20	70/30	60/40
25 °C	0.0495	0.0505	0.0505	0.0512
30 °C	0.0494	0.0503	0.0503	0.0510
40 °C	0.0491	0.0500	0.0501	0.0507
50 °C	0.0488	0.0497	0.0498	0.0504
60 °C	0.0485	0.0495	0.0495	0.0501
EMIOTf/MPII	50/50	40/60	30/70	20/80
25 °C	0.0498	0.0501	0.0495	0.0487
30 °C	0.0496	0.0500	0.0493	0.0486
40 °C	0.0493	0.0497	0.0491	0.0483
50 °C	0.0490	0.0494	0.0488	0.0481
60 °C	0.0488	0.0491	0.0485	0.0478

* Molaritäten für die Mischung 0/100 sind weiter oben aufgeführt.

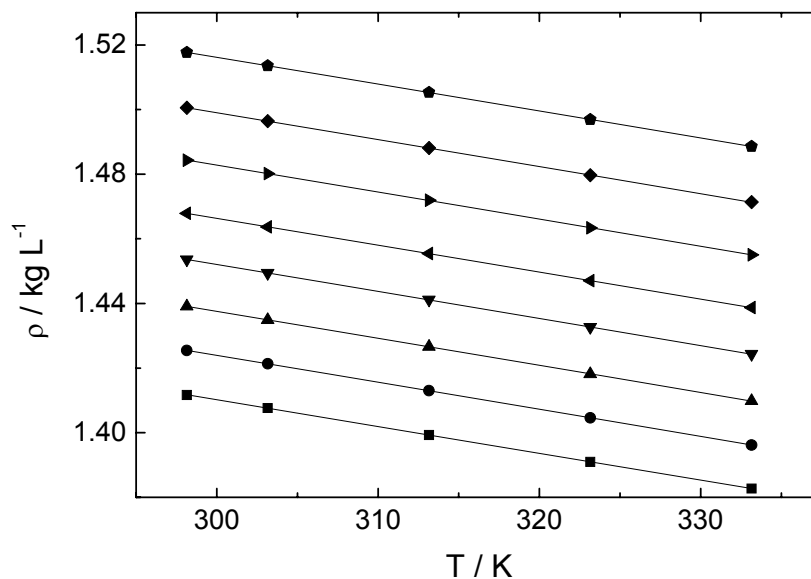


Abbildung 65: Auftragung der gemessenen Dichten für Lösungen von I_2 in $EMINTf_2/MPH$ mit variierender IL-Zusammensetzung und die dazugehörigen quadratischen Fits in Abhängigkeit von der Temperatur; (—■—) $EMIOtf/MPH = 90/10$, (—●—) $EMIOtf/MPH = 80/20$, (—▲—) $EMIOtf/MPH = 70/30$, (—▼—) $EMIOtf/MPH = 60/40$, (—◄—) $EMIOtf/MPH = 50/50$, (—►—) $EMIOtf/MPH = 40/60$, (—◆—) $EMIOtf/MPH = 30/70$, (—●—) $EMIOtf/MPH = 20/80$.

Tabelle 45: Fit-Parameter für die quadratischen Fits der gemessenen Dichten der I_2 -Lösungen in $EMIOtf/MPH$ mit variierender IL-Zusammensetzung und konstanter Iodkonzentration.

$y = A + B \cdot x + C \cdot x^2$					
EMIOtf/MPH	$A \pm \sigma_A$	$B \pm \sigma_B$	$C \pm \sigma_C$	R^2	X^2
90/10	1.65514 ± 0.01652	-0.00081 ± 0.0001	$-3.7818E-8 \pm 1.6619E-7$	0.99999	$2.1237E-9$
80/20	1.64709 ± 0.01243	-0.00066 ± 0.00008	$-2.7897E-7 \pm 1.2501E-7$	1	$1.2016E-9$
70/30	1.65641 ± 0.02552	-0.00063 ± 0.00016	$-3.2305E-7 \pm 2.567E-7$	0.99998	$5.0668E-9$
60/40	1.68762 ± 0.02529	-0.00074 ± 0.00016	$-1.5823E-7 \pm 2.544E-7$	0.99998	$4.9764E-9$
50/50	1.70082 ± 0.02248	-0.00074 ± 0.00014	$-1.5459E-7 \pm 2.2616E-7$	0.99999	$3.9327E-9$
40/60	1.70924 ± 0.01892	-0.00068 ± 0.00012	$-2.5274E-7 \pm 1.9035E-7$	0.99999	$2.7859E-9$
30/70	1.73017 ± 0.0211	-0.00071 ± 0.00013	$-1.9608E-7 \pm 2.1226E-7$	0.99999	$3.4642E-9$
20/80	1.73864 ± 0.01816	-0.00066 ± 0.00012	$-2.7449E-7 \pm 1.8266E-7$	0.99999	$2.5653E-9$

15 Polarisationsmessungen an Dünnschichtzellen

Um eine möglichst gutes steady-state Verhalten zu erreichen und um für jeden Messpunkt einen stationären Strom zu erhalten, wurden die Polarisationsmessungen mit einer geringen Potentialvorschubgeschwindigkeiten von ≤ 5 mV/s durchgeführt. Es wurde zuerst in anodische Richtung gemessen. Das Erreichen des steady-state Zustands zeigt sich darin, dass bei Messungen nur geringe Hysterese-Effekte zu beobachten sind. Die Umkehrpotentiale müssen den jeweiligen Elektrolytmischungen angepasst werden, so dass ein diffusionslimitierter Grenzstrom erreicht wird, sich aber noch keine weiteren Zersetzungsreaktionen im Elektrolyten zeigen. Aus diesem Grund wurden für die Messungen die Umkehrpotentiale der einzelnen Elektrolytmischungen so gewählt, dass sie knapp vor dem jeweiligen Zersetzungspotential lagen. Während der Messungen wurde die Temperatur mit einem Thermostaten (*LAUDA, Lauda-Königshofen, Germany, RK 8 KP, ± 0.02 °C*) geregelt und kontrolliert. Es wurden jeweils drei Grenzstrommessungen durchgeführt und anschließend der Mittelwert gebildet. Dabei zeigten die Messungen sehr gute Reproduzierbarkeiten mit Standardabweichungen weit unter dem angenommenen Größtfehler von 13% (siehe Kapitel 7.1.4). Im folgenden Abschnitt ist jeweils beispielhaft eine Messung pro Elektrolyt und Temperatur aufgetragen, da eine Auftragung aller Messungen in einer Zeichnung zu unübersichtlich sein würde.

15.1 Das System EMIDCA/MPII

15.1.1 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPII = 91/9

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.85 \text{ V}$

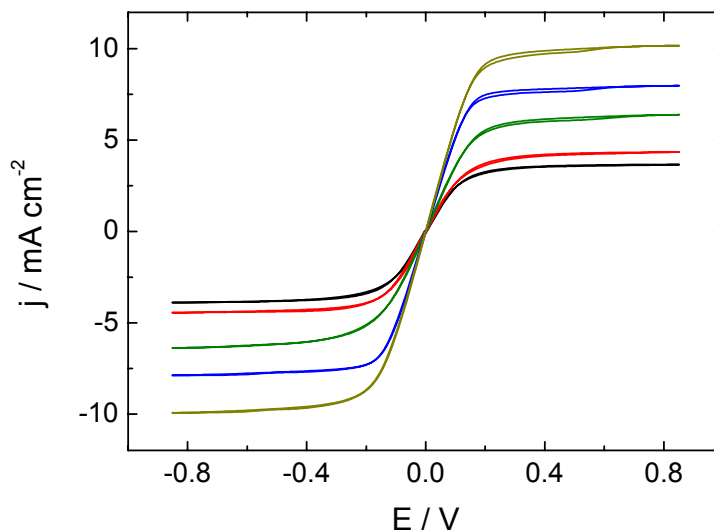


Abbildung 66: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPII = 91/9; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 46: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPII = 91/9 .

	l [μm]	j_{lim} [mA cm^{-2}]	$D'(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	$D(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	σ_D [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]
25 °C	44	3.6853	9.06033	9.035	0.051
	44	3.66455	9.04847		
	43	3.72436	8.96688		
30 °C	44	4.19434	10.358	10.71	0.31
	45	4.35058	10.8323		
	42	4.63867	10.9313		
40 °C	43	5.95337	14.4135	15.02	0.73
	44	6.3916	15.8244		
	41	6.4856	14.8287		
50 °C	45	7.98218	20.4043	20.01	0.76
	45	8.03955	20.5028		
	42	7.95776	19.1342		
60 °C	44	10.18066	25.3973	25.74	0.52
	44	10.06836	25.4912		
	45	10.36987	26.3425		

15.1.2 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 80/20

Vorschubgeschwindigkeit: $\nu = 5$ mV/s

Umkehrpotentiale: ± 0.85 V

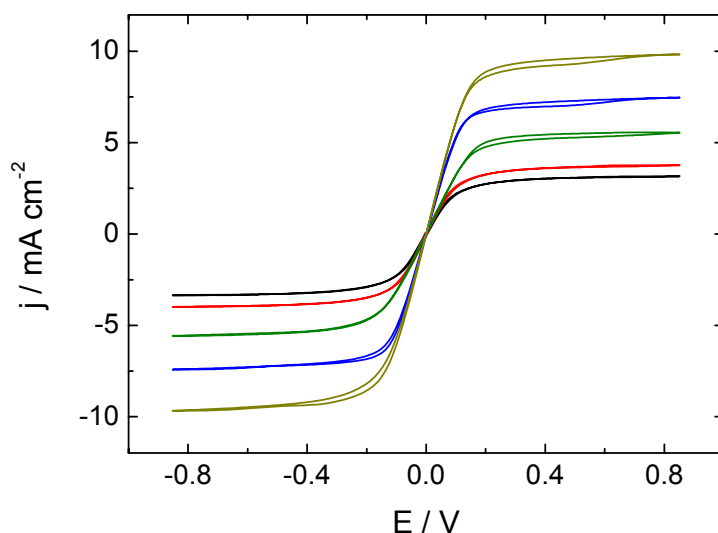


Abbildung 67: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 80/20; $\nu = 5$ mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 47: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 80/20.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	3.12979	7.17505	7.236	0.054
	44	3.1604	7.2765		
	43	3.23242	7.25677		
30 °C	44	3.6914	8.49917	8.70	0.19
	45	3.76465	8.73911		
	42	4.03931	8.8747		
40 °C	43	5.55176	12.5316	12.45	0.11
	44	5.41748	12.5051		
	41	5.78125	12.3238		
50 °C	45	7.47192	17.8062	17.39	0.62
	45	7.43408	17.6746		
	42	7.44018	16.6779		
60 °C	44	9.84253	22.8886	22.75	0.13
	44	9.58496	22.6216		
	45	9.59717	22.7263		

15.1.3 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 70/30

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.85 \text{ V}$

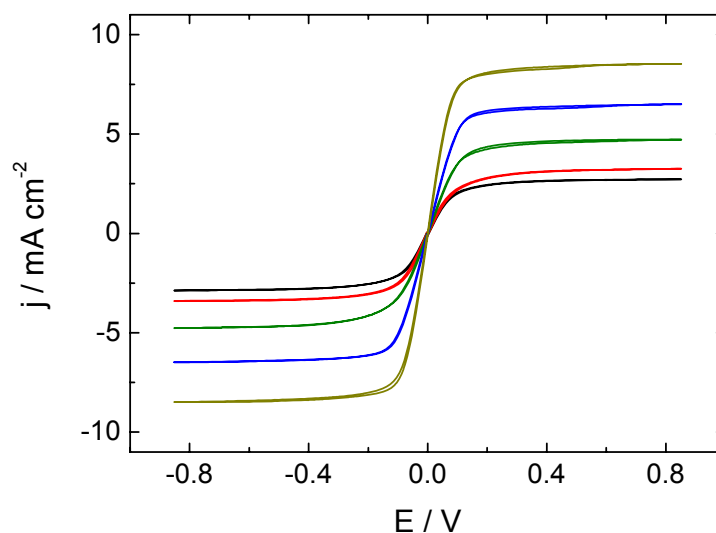


Abbildung 68: Polarisationsmessungen von 0.04 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 70/30; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 48: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃[−]-Diffusionskoeffizienten von 0.04 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 70/30.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm^{-2}]	$D'(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	$D(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	σ_D [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]
25 °C	44	2.69898	6.96261	6.966	0.082
	44	2.72095	7.04981		
	43	2.72583	6.88637		
30 °C	44	3.2019	8.29617	8.45	0.14
	45	3.24951	8.48878		
	42	3.46924	8.57767		
40 °C	43	4.64478	11.7965	12.05	0.24
	44	4.7229	12.2662		
	41	5.0415	12.0919		
50 °C	45	6.49658	17.4191	17.07	0.50
	45	6.46484	17.2934		
	42	6.53931	16.4926		
60 °C	44	8.54858	22.3661	22.58	0.19
	44	8.52539	22.6376		
	45	8.5315	22.7297		

15.1.4 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 60/40

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5$ mV/s

Umkehrpotentiale: ± 0.85 V

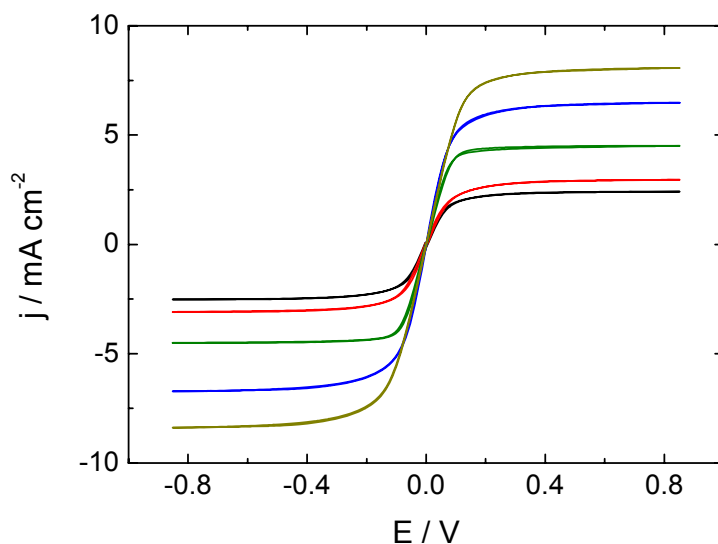


Abbildung 69: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 60/40; $v = 5$ mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 49: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 60/40.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	2.4939	6.31684	6.219	0.089
	44	2.41455	6.14245		
	43	2.49878	6.19824		
30 °C	45	3.16162	8.20875	7.79	0.36
	44	2.948	7.54243		
	45	2.9541	7.62021		
40 °C	44	4.76562	12.2805	12.21	0.381
	45	4.85596	12.5552		
	45	4.50928	11.8017		
50 °C	40	6.48315	15.0143	15.48	0.65
	41	6.344	15.2085		
	44	6.35498	16.2294		
60 °C	42	7.22534	17.7327	19.3	1.4
	42	8.07007	19.7533		
	42	8.35938	20.3339		

15.1.5 0.04 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 50/50

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.85 \text{ V}$

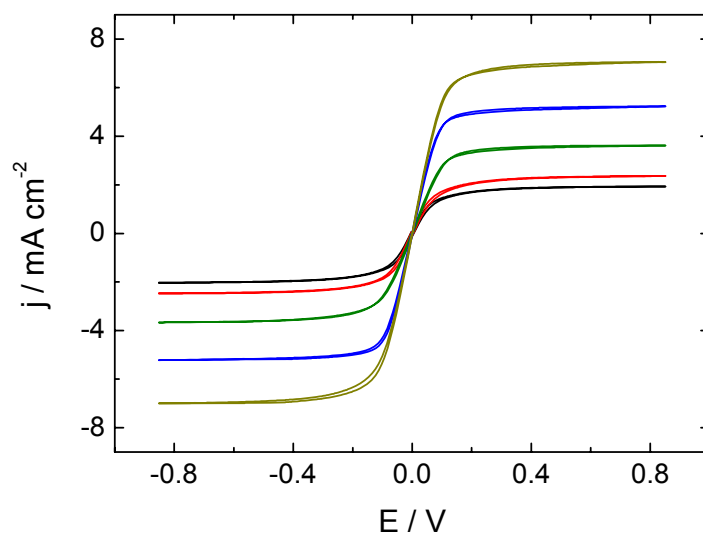


Abbildung 70: Polarisationsmessungen von 0.04 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 50/50; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 50: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃[−]-Diffusionskoeffizienten von 0.04 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 50/50.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm^{-2}]	$D'(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	$D(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	σ_D [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]
25 °C	44	1.91565	5.33674	5.371	0.041
	44	1.93591	5.41663		
	43	1.96472	5.36018		
30 °C	44	2.34619	6.56448	6.666	0.090
	45	2.36572	6.67358		
	42	2.52564	6.74332		
40 °C	43	3.61938	9.92521	9.955	0.074
	44	3.58032	10.0402		
	41	3.82324	9.9011		
50 °C	45	5.22705	15.1305	14.81	0.52
	45	5.22705	15.095		
	42	5.22217	14.2188		
60 °C	44	7.05566	19.9265	20.15	0.21
	44	7.0459	20.1953		
	45	7.07153	20.3367		

15.1.6 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPII = 40/60

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5$ mV/s

Umkehrpotentiale: ± 0.85 V

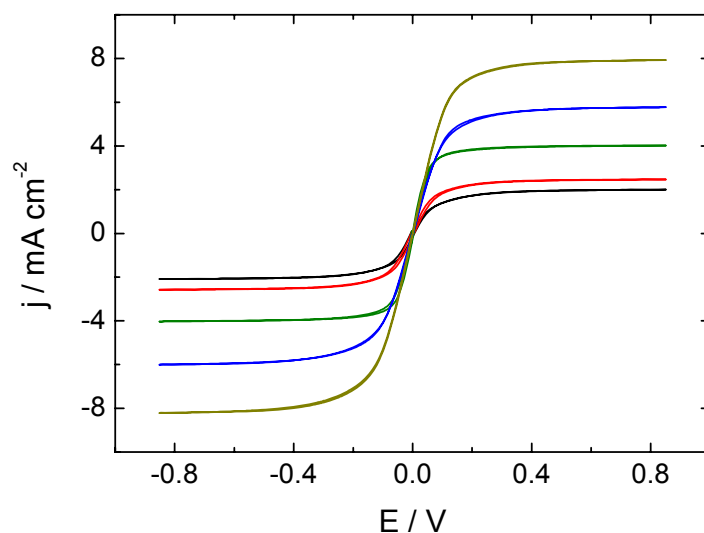


Abbildung 71: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPII = 40/60; $v = 5$ mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 51: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃[−]-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPII = 40/60.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ^{−2}]	$D'(I_3^-)$ [10 ^{−7} cm ² s ^{−1}]	$D(I_3^-)$ [10 ^{−7} cm ² s ^{−1}]	σ_D [10 ^{−7} cm ² s ^{−1}]
25 °C	44	1.98657	4.59381	4.653	0.054
	44	2.01538	4.69877		
	43	2.00195	4.66746		
30 °C	44	2.49512	5.78605	5.86	0.15
	45	2.46704	5.768		
	45	2.54761	6.02922		
40 °C	44	3.94775	9.27163	9.55	0.33
	45	4.021	9.47529		
	45	4.15527	9.91174		
50 °C	40	5.94849	13.228	13.05	0.22
	41	5.7727	12.8031		
	44	5.63965	13.1252		
60 °C	42	19.01856	17.0127	17.26	0.29
	42	19.28101	17.2017		
	42	19.82727	17.5789		

15.1.7 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.85 \text{ V}$

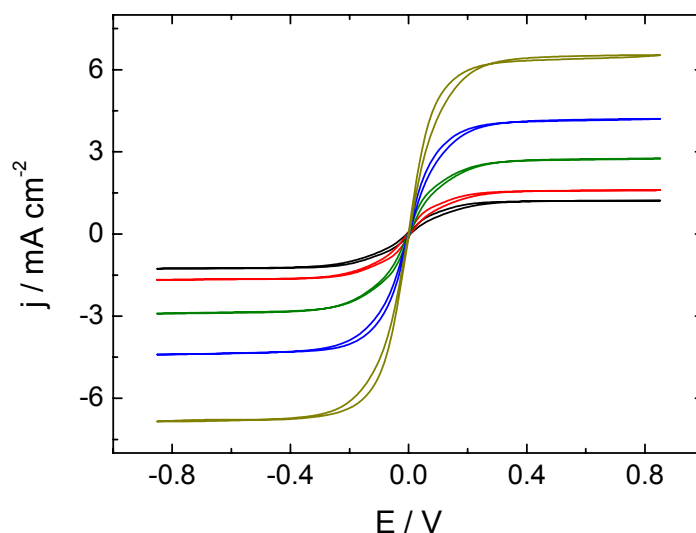


Abbildung 72: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 52: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	1.22328	2.78998	2.772	0.024
	45	1.21997	2.78243		
	44	1.19324	2.74384		
30 °C	45	1.60228	3.69463	3.706	0.010
	44	1.62376	3.70794		
	44	1.62683	3.71495		
40 °C	44	2.71484	6.26059	6.241	0.035
	43	2.75756	6.20056		
	44	2.71484	6.26059		
50 °C	44	4.20532	9.7243	9.698	0.081
	45	4.12108	9.6079		
	43	4.31763	9.76246		
60 °C	44	6.52588	15.1504	14.75	0.35
	44	6.2134	14.4876		
	43	6.42212	14.601		

15.1.8 0.05 mol/L I₂ in MPII

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.85 \text{ V}$

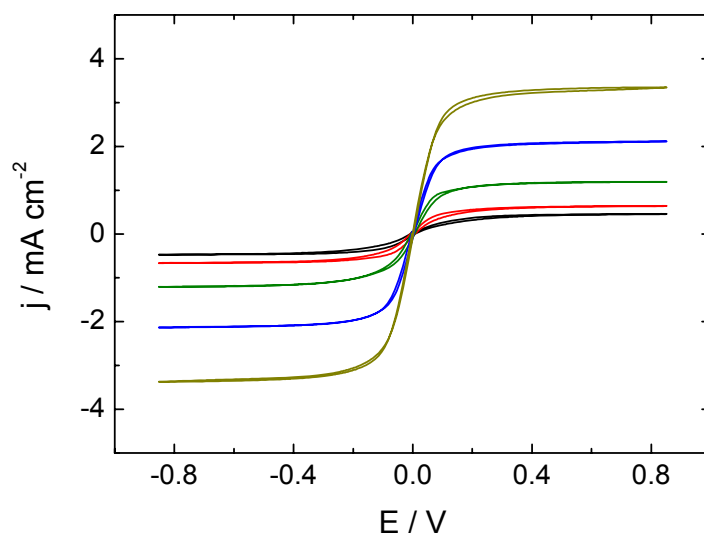


Abbildung 73: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in MPII;
 $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 53: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in MPII.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	0.45679	1.0652	1.0642	0.0050
	44	0.4563	1.06869		
	43	0.46362	1.05877		
30 °C	44	0.64478	1.50991	1.517	0.015
	45	0.63843	1.50734		
	42	0.68664	1.5344		
40 °C	43	1.19336	2.73801	2.767	0.035
	44	1.19604	2.80623		
	41	1.27258	2.75738		
50 °C	45	2.1289	5.1544	5.00	0.22
	45	2.11426	5.10695		
	42	2.08862	4.75664		
60 °C	44	3.33008	7.8645	7.953	0.090
	44	3.31787	7.95238		
	45	3.34473	8.0436		

15.1.9 0.10 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.95 \text{ V}$

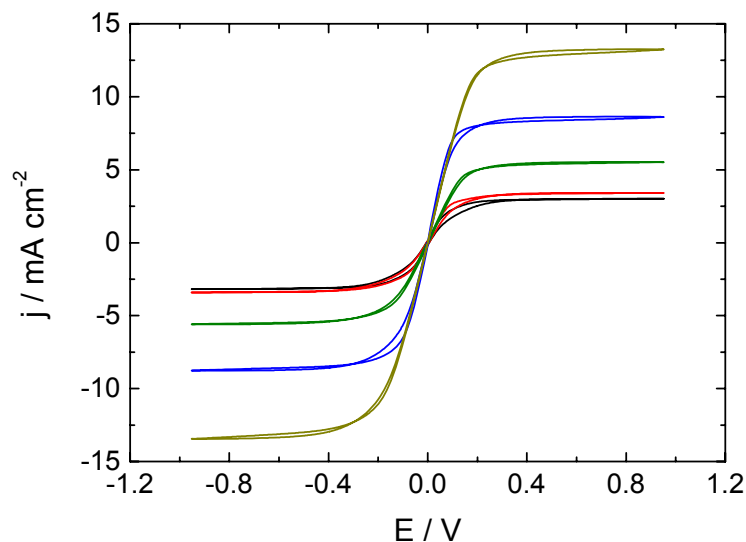


Abbildung 74: Polarisationsmessungen von 0.10 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80 ; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C

Tabelle 54: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.10 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80 .

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	42	2.66235	2.85053	2.92	0.27
	42	2.56262	2.73608		
	42	2.62085	2.78121		
	43	3.01635	3.3302		
30 °C	43	3.42163	3.72766	4.01	0.24
	44	3.63648	4.11099		
	45	3.68286	4.18153		
40 °C	43	5.52856	6.13443	6.30	0.15
	44	5.64453	6.42599		
	45	5.531	6.34854		
50 °C	41	9.16138	10.2218	10.21	0.37
	42	9.2627	10.5686		
	44	8.61694	9.83178		
60 °C	43	12.38892	13.8991	14.10	0.24
	44	12.52197	14.3662		
	41	13.24463	14.0327		

15.1.10 0.20 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80

Vorschubgeschwindigkeit: $\nu = 5$ mV/s

Umkehrpotentiale: ± 1.1 V

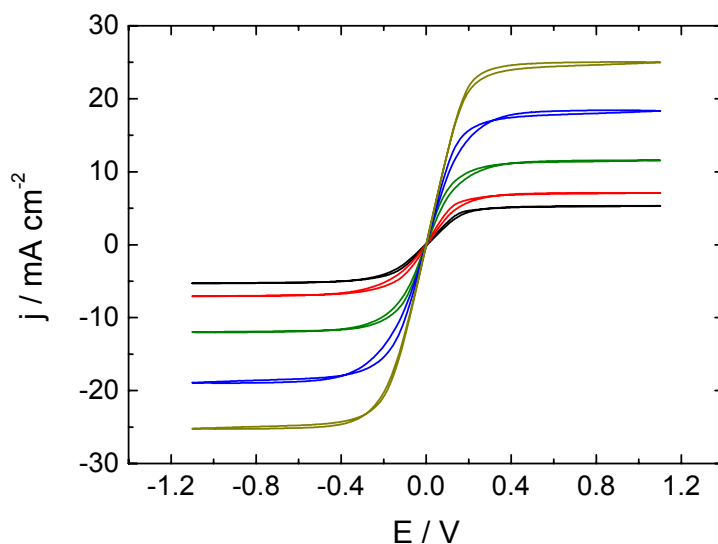


Abbildung 75: Polarisationsmessungen von 0.20 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80; $\nu = 5$ mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 55: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.20 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	5.16113	2.92678	2.896	0.027
	40	5.49927	2.87994		
	42	5.3064	2.88103		
30 °C	42	7.11072	3.90355	3.93	0.11
	43	6.88843	3.83039		
	43	7.25952	4.04982		
40 °C	45	11.3977	6.59201	6.621	0.025
	44	11.58081	6.63312		
	44	11.59058	6.63871		
50 °C	42	18.34473	10.1051	10.12	0.20
	43	18.01392	9.92047		
	44	17.89917	10.3248		
60 °C	43	25.03784	13.9914	13.968	0.037
	42	24.99268	13.9251		
	43	24.58008	13.9864		

15.1.11 0.30 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 1.5 \text{ V}$

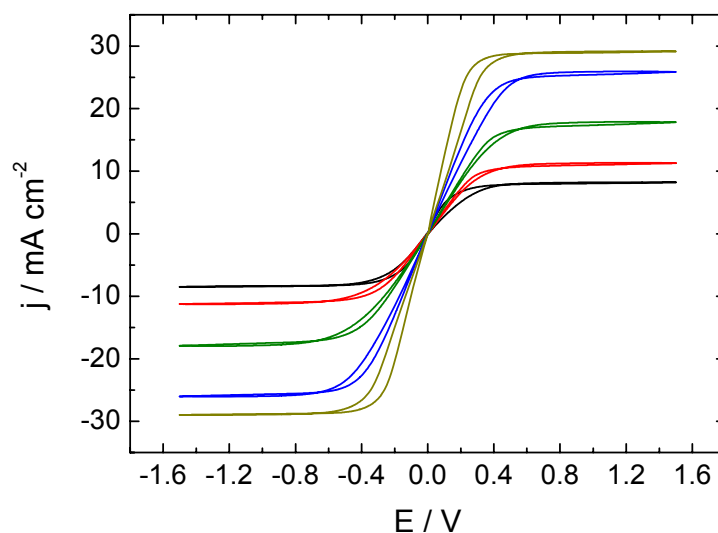


Abbildung 76: Polarisationsmessungen von 0.30 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 56: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.30 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm^{-2}]	$D'(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	$D(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	σ_D [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]
25 °C	44	8.22876	3.17218	3.1690	0.0075
	44	8.19946	3.17463		
	43	8.37158	3.16046		
30 °C	44	10.9314	4.23206	4.200	0.031
	45	10.75576	4.19731		
	42	11.2854	4.16926		
40 °C	43	17.81982	6.76075	6.91	0.24
	44	18.5144	7.18314		
	41	18.95508	6.79147		
50 °C	42	26.08642	9.751	9.721	0.042
	43	25.88501	9.67335		
	42	25.85937	9.73964		
60 °C	43	29.16138	11.0576	11.016	0.080
	42	28.89282	10.9235		
	43	28.66211	11.0667		

15.1.12 0.40 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5$ mV/s

Umkehrpotentiale: ± 1.8 V

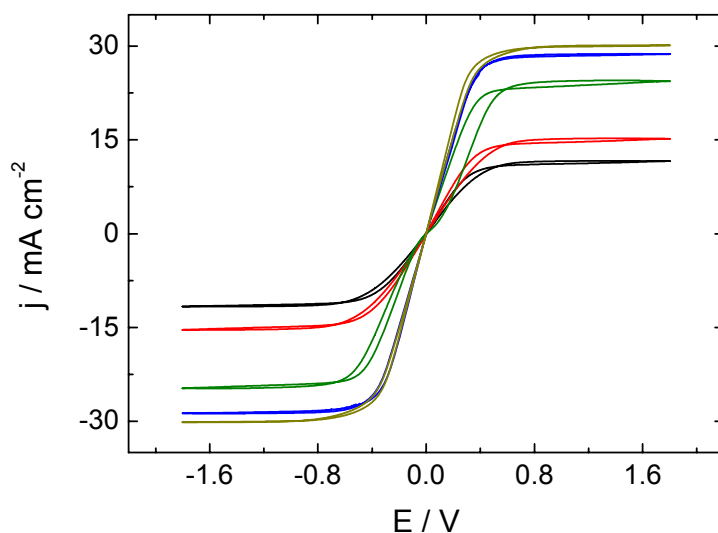


Abbildung 77: Polarisationsmessungen von 0.40 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80; $v = 5$ mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 57: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.40 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	11.30543	3.25565	3.243	0.037
	41	12.30102	3.27221		
	42	11.60644	3.20088		
30 °C	42	15.75928	4.39476	4.41	0.13
	43	15.19287	4.29136		
	42	16.45264	4.55217		
40 °C	42	24.78149	6.93656	6.950	0.020
	44	24.39209	6.97272		
	42	24.94385	6.94112		
50 °C	40	28.8794	7.61575	7.83	0.21
	41	28.71338	7.83816		
	43	28.48267	8.04065		
60 °C	42	30.4541	8.50891	8.406	0.090
	42	30.03296	8.36898		
	42	30.11841	8.3405		

15.1.13 0.49 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 1.8 \text{ V}$

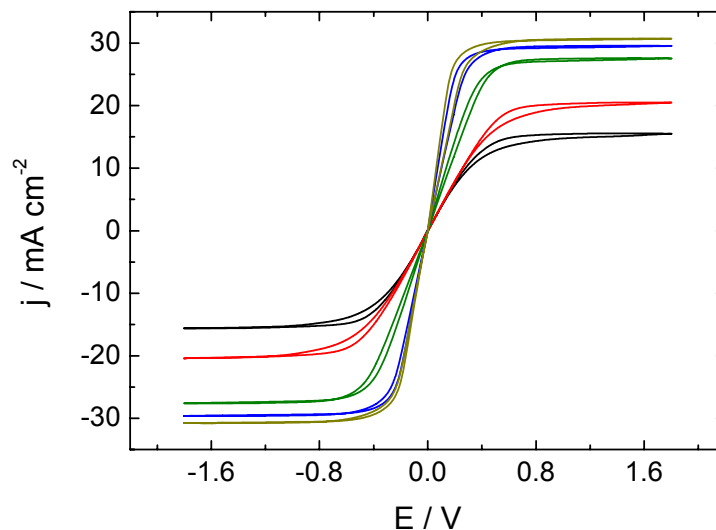


Abbildung 78: Polarisationsmessungen von 0.49 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 58: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.49 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	45	15.53589	3.64667	3.641	0.047
	45	15.51025	3.68528		
	45	15.15015	3.59129		
30 °C	44	20.48706	4.73564	4.711	0.093
	44	20.4126	4.78871		
	41	21.23291	4.60727		
40 °C	42	27.30835	6.06466	6.091	0.023
	42	27.5586	6.104		
	40	27.73682	6.10519		
50 °C	44	29.38843	6.94069	6.78	0.17
	43	29.54834	6.80447		
	42	29.49247	6.59528		
60 °C	44	31.01074	7.34354	7.301	0.042
	45	30.57028	7.29879		
	44	30.70435	7.25988		

15.2 Das System EMIBF₄/MPII

M. Fleischmann sei an dieser Stelle für die Messungen an den Mischungen EMIBF₄/MPII = 90/10 bis 70/30 im Rahmen eines Forschungspraktikums gedankt.

15.2.1 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 90/10

Vorschubgeschwindigkeit: $\nu = 5$ mV/s

Umkehrpotentiale: ± 0.72 V

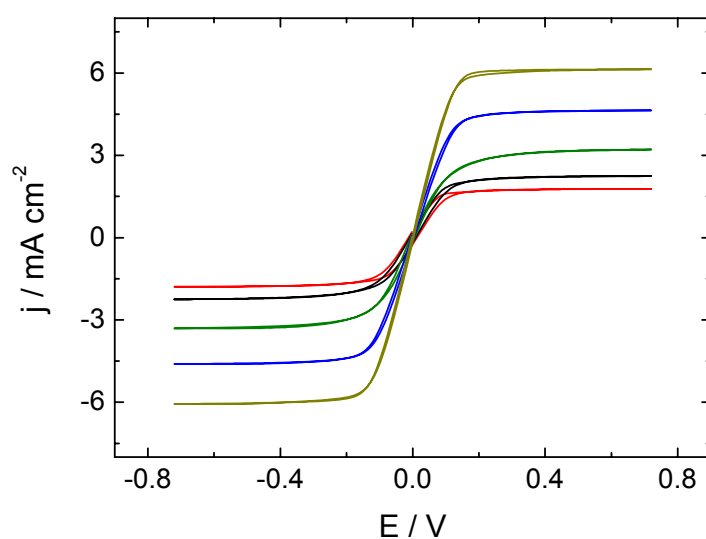


Abbildung 79: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 90/10; $\nu = 5$ mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 59: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 90/10.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	41	1.88306	3.65816	3.691	0.041
	44	1.77661	3.7373		
	42	1.82654	3.67873		
30 °C	43	2.14844	4.44697	4.512	0.065
	42	2.24732	4.57746		
	43	2.1875	4.5132		
40 °C	44	3.21167	6.83771	6.73	0.11
	44	3.11279	6.61707		
	44	3.15064	6.72663		
50 °C	45	4.63867	10.1629	9.77	0.44
	45	4.50562	9.84824		
	44	4.30542	9.29696		
60 °C	44	6.13525	13.3116	13.335	0.033
	45	6.13648	13.3588		

15.2.2 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 80/20

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.72 \text{ V}$

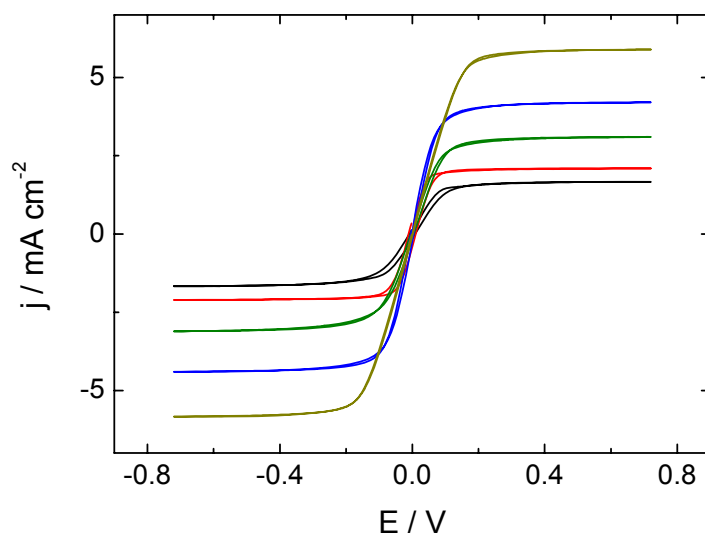


Abbildung 80: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 80/20; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 60: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 80/20.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm^{-2}]	$D'(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	$D(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	σ_D [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]
25 °C	41	1.72644	3.58659	3.67	0.13
	42	1.67041	3.59769		
	44	1.70386	3.81644		
30 °C	43	2.01782	4.45183	4.60	0.16
	44	2.02515	4.56905		
	44	2.09473	4.77579		
40 °C	43	3.01636	6.71427	6.88	0.22
	42	3.09936	6.78902		
	45	3.10058	7.13294		
50 °C	44	4.20532	9.61558	9.83	0.35
	44	4.20044	9.64616		
	45	4.37012	10.2374		
60 °C	44	5.67749	13.0769	13.32	0.47
	45	5.60303	13.0116		
	45	5.89478	13.8565		

15.2.3 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 70/30

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5$ mV/s

Umkehrpotentiale: ± 0.72 V

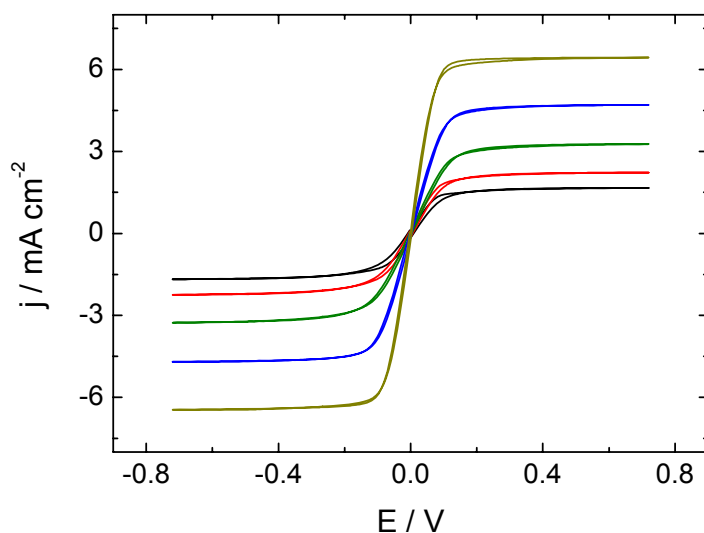


Abbildung 81: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 70/30; $v = 5$ mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 61: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 70/30.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	42	1.72485	3.52176	3.496	0.044
	43	1.66602	3.44559		
	44	1.66492	3.52119		
30 °C	44	2.08618	4.4519	4.401	0.046
	43	2.10816	4.38663		
	41	2.22778	4.36358		
40 °C	44	3.19214	6.83063	6.755	0.080
	44	3.16406	6.76021		
	42	3.26782	6.67273		
50 °C	45	4.70215	10.3522	10.11	0.35
	45	4.67407	10.2663		
	45	4.47388	9.70784		
60 °C	44	6.43188	14.0225	13.83	0.32
	45	6.40137	14.0027		
	44	6.23047	13.4658		

15.2.4 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 60/40

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.72 \text{ V}$

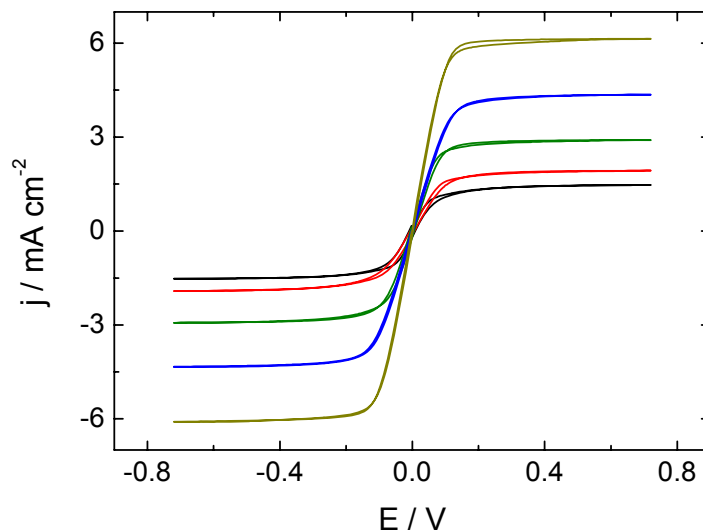


Abbildung 82: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 60/40; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 62: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 60/40.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm^{-2}]	$D'(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	$D(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	σ_D [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]
25 °C	44	1.47168	3.30093	3.275	0.032
	44	1.45801	3.28448		
	43	1.47449	3.23879		
30 °C	44	1.94922	4.3914	4.24	0.14
	45	1.87922	4.21402		
	42	1.92749	4.11438		
40 °C	43	2.90527	6.4153	6.45	0.10
	44	2.9065	6.56316		
	41	3.05542	6.37159		
50 °C	45	4.40186	10.2604	9.97	0.40
	45	4.35791	10.1342		
	42	4.33594	9.5067		
60 °C	44	6.13892	13.9613	14.024	0.090
	44	6.05835	13.9833		
	45	6.09985	14.1262		

15.2.5 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 50/50

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5$ mV/s

Umkehrpotentiale: ± 0.72 V

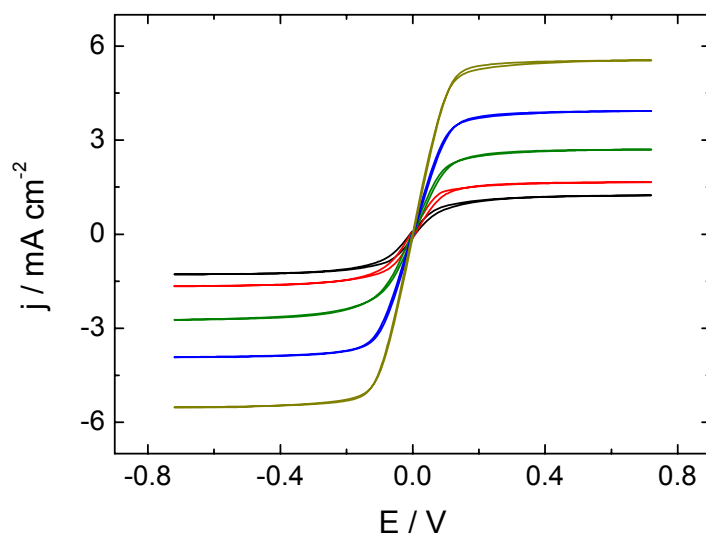


Abbildung 83: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 50/50; $v = 5$ mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 63: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 50/50.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	1.23804	3.01639	3.015	0.029
	44	1.24353	3.04295		
	43	1.25174	2.98573		
30 °C	44	1.59949	3.9142	3.909	0.029
	45	1.5946	3.93435		
	42	1.66052	3.87769		
40 °C	43	2.63794	6.3269	6.23	0.10
	44	2.54639	6.24546		
	41	2.70264	6.12154		
50 °C	45	3.95996	10.0256	9.75	0.39
	45	3.92944	9.92503		
	42	3.90991	9.31116		
60 °C	44	5.5603	13.7349	13.89	0.14
	44	5.57984	13.9885		
	45	5.54566	13.9493		

15.2.6 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 40/60

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.72 \text{ V}$

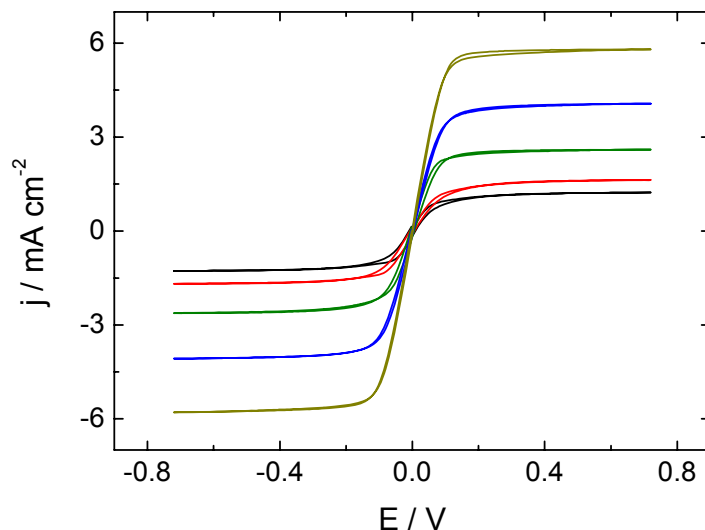


Abbildung 84: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 50/50; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 64: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 40/60.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	1.2312	2.97181	2.936	0.064
	44	1.22681	2.97408		
	43	1.21057	2.86156		
30 °C	44	1.5758	3.82021	3.86	0.12
	45	1.63342	3.99247		
	42	1.63037	3.7717		
40 °C	43	2.67334	6.35154	6.327	0.023
	44	2.60254	6.32317		
	41	2.81006	6.30502		
50 °C	45	4.06982	10.2062	9.94	0.29
	45	3.98682	9.97462		
	42	4.08203	9.62903		
60 °C	44	5.802	14.1943	14.32	0.16
	44	5.74585	14.2663		
	45	5.82398	14.5087		

15.2.7 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5$ mV/s

Umkehrpotentiale: ± 0.72 V

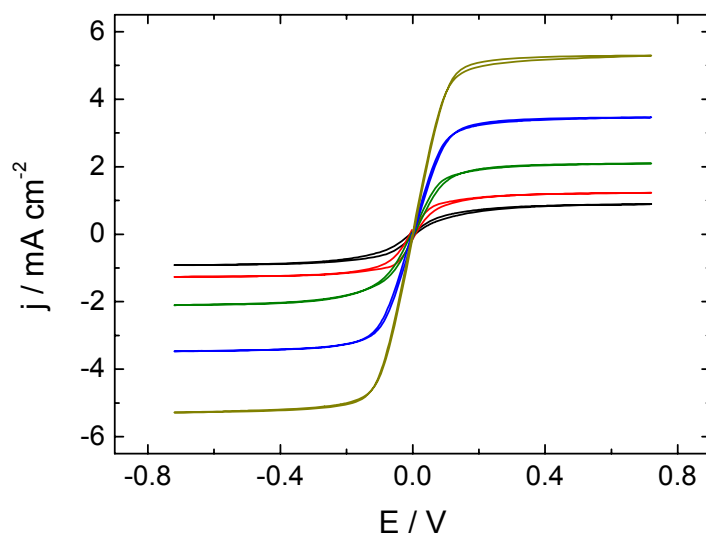


Abbildung 85: Polarisationsmessungen von 0.10 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80; $v = 5$ mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 65: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	0.89307	2.01662	1.996	0.038
	44	0.89075	2.02013		
	43	0.88269	1.95195		
30 °C	44	1.19788	2.71234	2.726	0.055
	45	1.22559	2.78715		
	42	1.23816	2.67941		
40 °C	43	2.09473	4.65477	4.709	0.057
	44	2.09839	4.76836		
	41	2.23389	4.70368		
50 °C	45	3.51806	8.00468	7.86	0.24
	45	3.46192	7.99427		
	42	3.43872	7.58614		
60 °C	44	5.23926	11.9869	12.19	0.18
	44	5.28564	12.2732		
	45	5.28809	12.32		

15.2.8 0.10 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.72 \text{ V}$

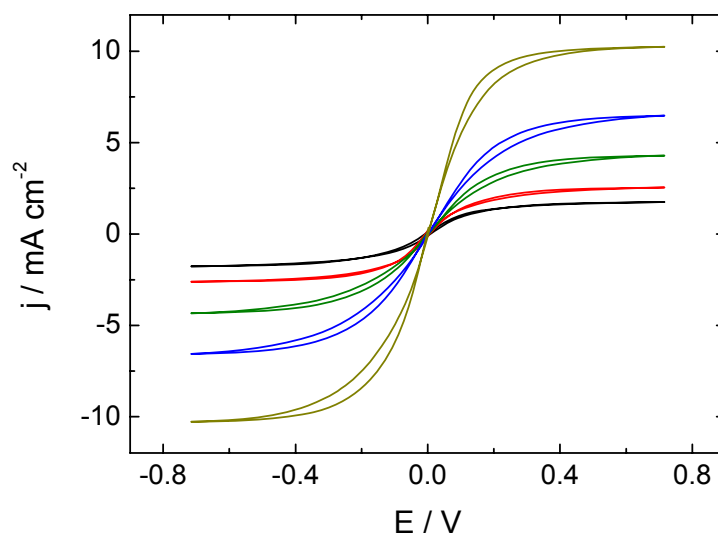


Abbildung 86: Polarisationsmessungen von 0.10 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 66: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.10 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	47	1.7792	2.17082	2.116	0.048
	45	1.8048	2.09879		
	46	1.746	2.07889		
30 °C	45	2.4824	2.88801	2.865	0.097
	45	2.5428	2.94837		
	42	2.514	2.75864		
40 °C	44	4.104	4.76826	4.808	0.038
	46	4.04	4.8444		
	43	4.292	4.81248		
50 °C	46	6.576	7.87515	7.830	0.094
	45	6.472	7.72216		
	46	6.476	7.89248		
60 °C	48	9.704	12.2018	12.212	0.029
	45	10.26	12.2448		
	44	10.56	12.1895		

15.2.9 0.20 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.72 \text{ V}$

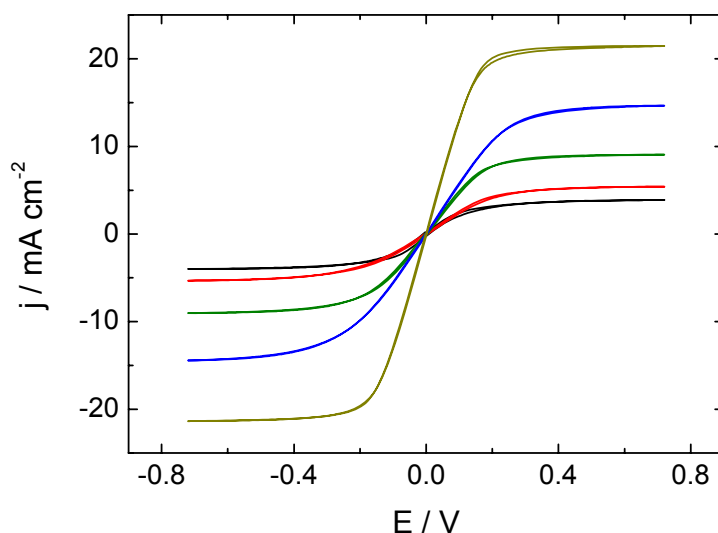


Abbildung 87: Polarisationsmessungen von 0.20 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 67: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.20 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	3.88672	2.2432	2.235	0.016
	44	3.87451	2.24588		
	43	3.9209	2.2161		
30 °C	44	5.26978	3.05448	3.040	0.044
	45	5.26245	3.07533		
	42	5.40772	2.99106		
40 °C	43	8.844	5.02333	5.14	0.12
	44	9.05396	5.2589		
	41	9.56665	5.13156		
50 °C	45	15.04272	9.01779	8.68	0.38
	45	14.66553	8.77108		
	43	14.65454	8.26349		
60 °C	44	21.60278	12.633	12.700	0.058
	44	21.44898	12.7299		
	45	21.38916	12.7369		

15.2.10 0.30 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5$ mV/s

Umkehrpotentiale: ± 1.3 V

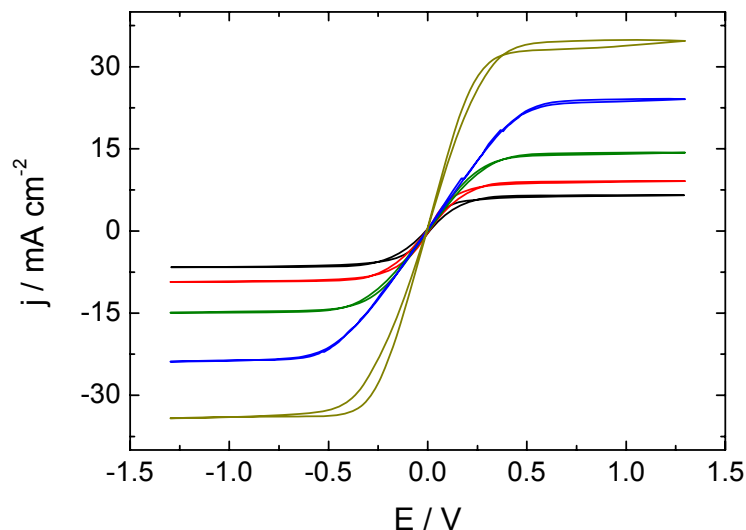


Abbildung 88: Polarisationsmessungen von 0.30 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80; $v = 5$ mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 68: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.30 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	47	6.524	2.68763	2.616	0.063
	45	6.6	2.59144		
	46	6.388	2.56808		
30 °C	45	9.084	3.56818	3.540	0.099
	45	9.252	3.622		
	42	9.26	3.43071		
40 °C	44	14.948	5.86382	5.798	0.063
	46	14.304	5.79109		
	43	15.156	5.73771		
50 °C	46	24.988	10.1037	9.80	0.27
	45	24.1	9.70886		
	46	23.288	9.58274		
60 °C	48	34.732	14.746	14.75	0.12
	45	36.904	14.8713		
	44	37.54	14.6314		

15.2.11 0.39 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5$ mV/s

Umkehrpotentiale: ± 1.4 V

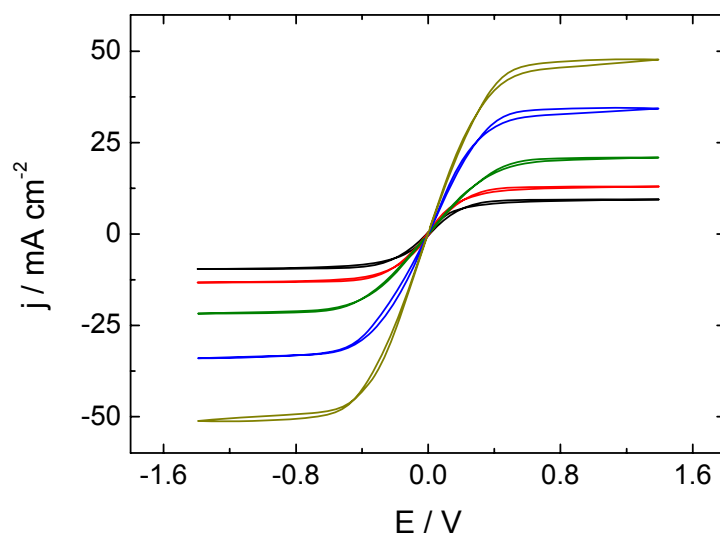


Abbildung 89: Polarisationsmessungen von 0.39 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80; $v = 5$ mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 69: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.39 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	47	9.432	2.93428	2.847	0.077
	45	9.5	2.81685		
	46	9.188	2.78938		
30 °C	45	13.012	3.85994	3.832	0.093
	45	13.216	3.90733		
	42	13.324	3.72799		
40 °C	44	20.964	6.2112	6.271	0.074
	46	20.432	6.24767		
	43	22.22	6.35334		
50 °C	46	34.372	10.4984	10.21	0.29
	45	32.572	9.91215		
	46	32.768	10.2053		
60 °C	48	47.76	15.3208	15.57	0.29
	45	52.2	15.8935		
	44	52.64	15.5018		

15.2.12 0.48 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 1.5 \text{ V}$

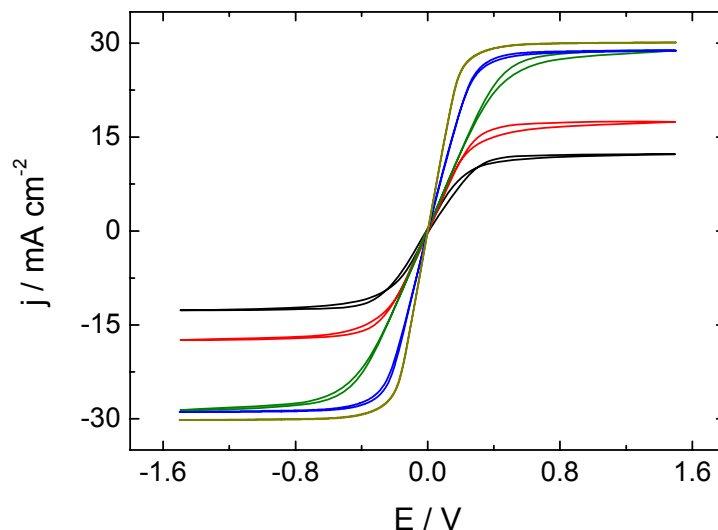


Abbildung 90: Polarisationsmessungen von 0.48 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 70: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.48 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	12.384	2.92238	2.898	0.023
	45	12.096	2.8779		
	44	12.28	2.89341		
30 °C	44	16.408	3.89353	3.96	0.12
	43	16.796	3.88623		
	44	17.428	4.09267		
40 °C	45	28.848	6.93577	6.989*	0.075*
	45	28.936	7.04221		
	41	25.85205*	5.66117*		
50 °C	44	28.83301	6.89843	6.77	0.21
	45	28.55957	6.88922		
	42	28.59741	6.52909		
60 °C	44	30.12451	7.23632	7.175	0.091
	44	29.91821	7.21801		
	43	30.05493	7.07021		

* Die 3. Messung wurde bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt, da es sich dabei offensichtlich um einen Ausreißer.

15.3 Das System EMINTf₂/MPII

15.3.1 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 90/10

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.75 \text{ V}$

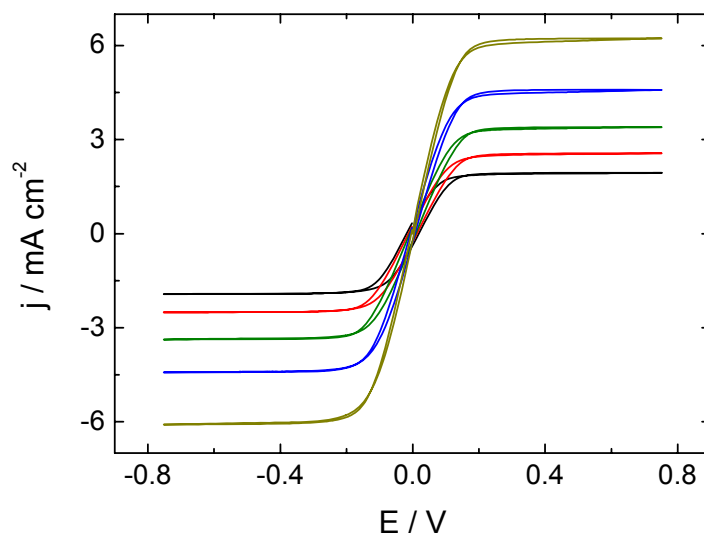


Abbildung 91: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 90/10; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 71: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 90/10.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	47	1.93518	4.53697	4.519	0.0169
	45	2.01904	4.51162		
	46	1.96997	4.50705		
30 °C	45	2.46582	5.51553	5.51	0.11
	45	2.51831	5.61408		
	42	2.5586	5.39798		
40 °C	44	3.39356	7.58928	7.608	0.046
	46	3.31909	7.66074		
	43	3.50952	7.57443		
50 °C	46	4.58618	10.5833	10.672	0.086
	45	4.64356	10.6763		
	46	4.58008	10.756		
60 °C	48	5.8728	14.2463	14.11	0.21
	45	6.17798	14.2243		
	44	6.22924	13.872		

15.3.2 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 80/20

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.75 \text{ V}$

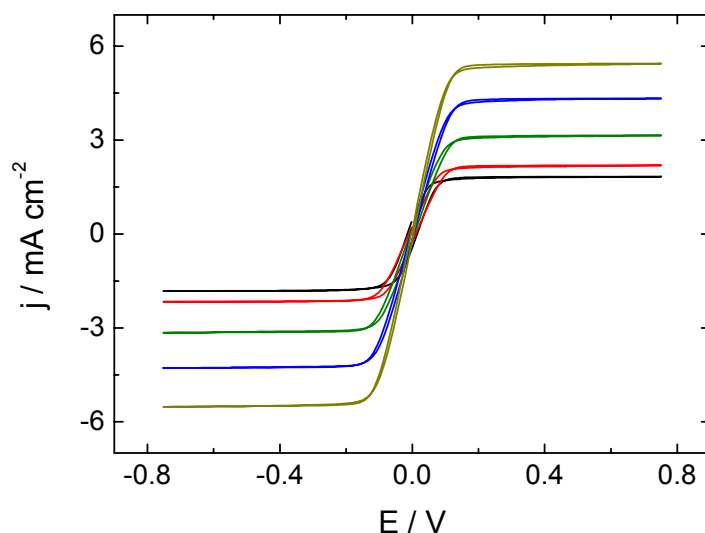


Abbildung 92: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 80/20; $v = 5 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 72: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 80/20.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm^{-2}]	$D'(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	$D(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	σ_D [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]
25 °C	48	1.72327	4.34687	4.320	0.061
	45	1.82226	4.3628		
	44	1.83508	4.24941		
30 °C	46	2.16431	5.24499	5.251	0.037
	45	2.19116	5.29057		
	46	2.11548	5.21728		
40 °C	44	3.03711	7.22767	7.287	0.095
	46	3.01148	7.39644		
	43	3.15064	7.2359		
50 °C	45	4.27368	10.3048	10.15	0.26
	45	4.28467	10.2967		
	42	4.33228	9.85272		
60 °C	47	5.54688	14.1562	13.80	0.31
	45	5.6297	13.6938		
	46	5.4419	13.5553		

15.3.3 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 70/30

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5$ mV/s bzw. 2 mV/s (bei 25 °C)

Umkehrpotentiale: ± 0.75 V

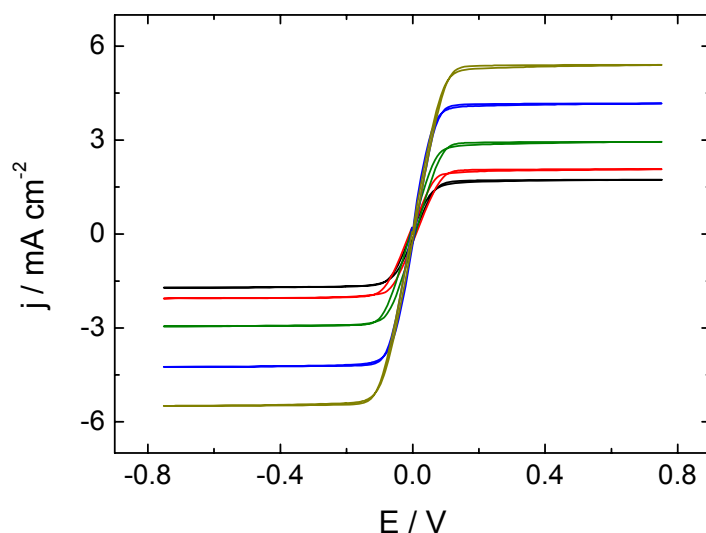


Abbildung 93: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 70/30; $v = 5$ mV/s bzw. 2 mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 73: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 70/30.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	1.73279	3.99542	4.016	0.019
	44	1.72266	4.03122		
	45	1.71289	4.0218		
30 °C	46	2.06543	4.96869	4.937	0.044
	45	2.06787	4.95631		
	46	1.99585	4.88617		
40 °C	44	2.9419	6.94815	6.967	0.038
	46	2.87598	7.01024		
	43	3.04566	6.94191		
50 °C	45	4.17358	9.98757	9.86	0.21
	45	4.18457	9.98033		
	42	4.26392	9.62415		
60 °C	47	5.49316	13.9141	13.58	0.29
	45	5.58228	13.4768		
	46	5.40527	13.361		

15.3.4 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 60/40

Vorschubgeschwindigkeit: $\nu = 5$ mV/s bzw. 2 mV/s (bei 30 °C und 25 °C)

Umkehrpotentiale: ± 0.75 V

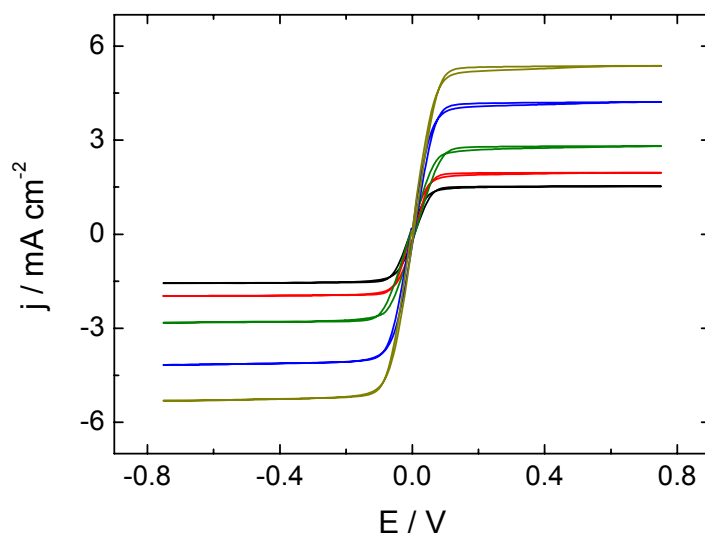


Abbildung 94: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 60/40; $\nu = 5$ mV/s bzw. 2 mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 74: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 60/40.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	46	1.52796	3.66944	3.700	0.079
	45	1.61584	3.79003		
	46	1.5177	3.64095		
30 °C	42	2.06055	4.56227	4.64	0.18
	44	1.93872	4.52066		
	47	1.96472	4.84999		
40 °C	44	2.85522	6.69902	6.751	0.048
	46	2.80518	6.79261		
	43	2.98584	6.76073		
50 °C	45	4.21753	10.1167	9.83	0.29
	44	4.23828	9.8331		
	42	4.25293	9.53514		
60 °C	46	5.5249	13.331	13.43	0.10
	45	5.58228	13.42		
	48	5.37232	13.5363		

15.3.5 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 50/50

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5$ mV/s bzw. 2 mV/s (bei 30 °C und 25 °C)

Umkehrpotentiale: ± 0.75 V

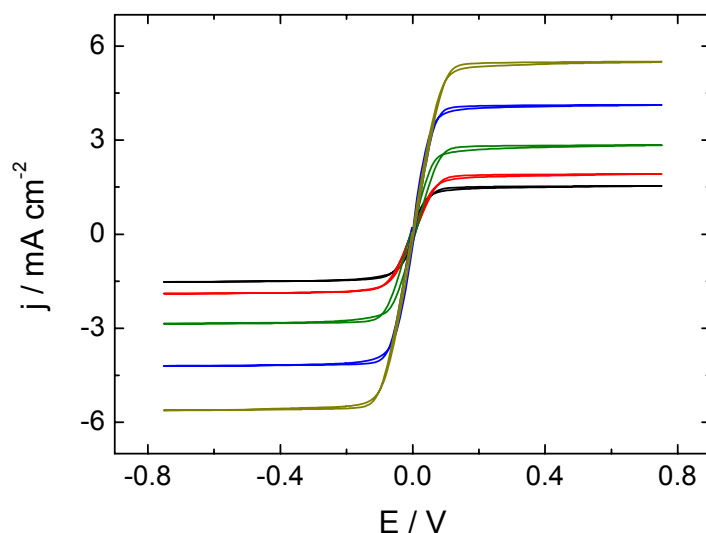


Abbildung 95: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 50/50; $v = 5$ mV/s bzw. 2 mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 75: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 50/50.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	45	1.54053	3.57062	3.5663	0.0041
	44	1.58911	3.56244		
	45	1.53845	3.56581		
30 °C	46	1.90454	4.46733	4.491	0.028
	45	1.91846	4.48346		
	48	1.84644	4.52266		
40 °C	44	2.83936	6.53729	6.473	0.065
	46	2.69653	6.4075		
	43	2.91626	6.47485		
50 °C	45	4.12598	9.62389	9.53	0.22
	45	4.16626	9.68531		
	42	4.21387	9.2706		
60 °C	47	5.57617	13.7627	13.45	0.28
	45	5.67383	13.3471		
	46	5.49805	13.2424		

15.3.6 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 40/60

Vorschubgeschwindigkeit: $\nu = 5$ mV/s bzw. 2 mV/s (bei 30 °C und 25 °C)

Umkehrpotentiale: ± 0.75 V

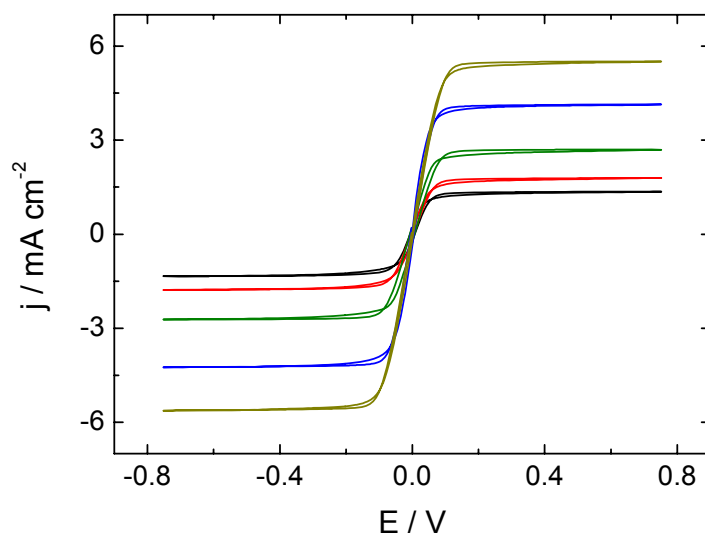


Abbildung 96: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 40/60; $\nu = 5$ mV/s bzw. 2 mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 76: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 40/60.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	48	1.35486	3.30696	3.278	0.052
	45	1.42883	3.31014		
	44	1.43628	3.21827		
30 °C	46	1.79187	4.20105	4.187	0.043
	45	1.8075	4.22211		
	44	1.84155	4.13889		
40 °C	44	2.69409	6.1988	6.238	0.040
	46	2.64404	6.2787		
	43	2.80884	6.23705		
50 °C	45	4.06738	9.4794	9.42	0.23
	45	4.1394	9.61494		
	42	4.16748	9.16098		
60 °C	47	5.60058	13.8098	13.47	0.31
	45	5.65796	13.2971		
	46	5.51148	13.2621		

15.3.7 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 30/70

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 5$ mV/s bzw. 2 mV/s (bei 30 °C und 25 °C)

Umkehrpotentiale: ± 0.75 V

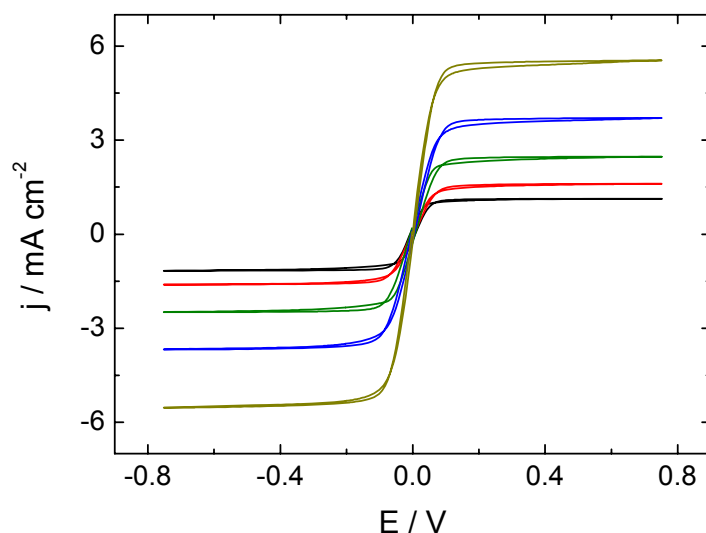


Abbildung 97: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 30/70; $v = 5$ mV/s bzw. 2 mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 77: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 30/70.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	46	1.12964	2.74659	2.761	0.015
	46	1.14343	2.77717		
	43	1.21606	2.76185		
30 °C	42	1.60864	3.60529	3.623	0.029
	44	1.54895	3.65599		
	42	1.60974	3.60775		
40 °C	44	2.47192	5.86869	5.842	0.032
	46	2.3877	5.85047		
	43	2.53418	5.8063		
50 °C	46	3.70361	9.25903	9.182	0.096
	45	3.77686	9.21216		
	46	3.64258	9.075		
60 °C	48	5.18677	13.3376	13.23	0.13
	45	5.43823	13.273		
	44	5.54077	13.0798		

15.3.8 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 20/80

Vorschubgeschwindigkeit: $\nu = 5$ mV/s bzw. 2 mV/s (bei 30 °C und 25 °C)

Umkehrpotentiale: ± 0.75 V

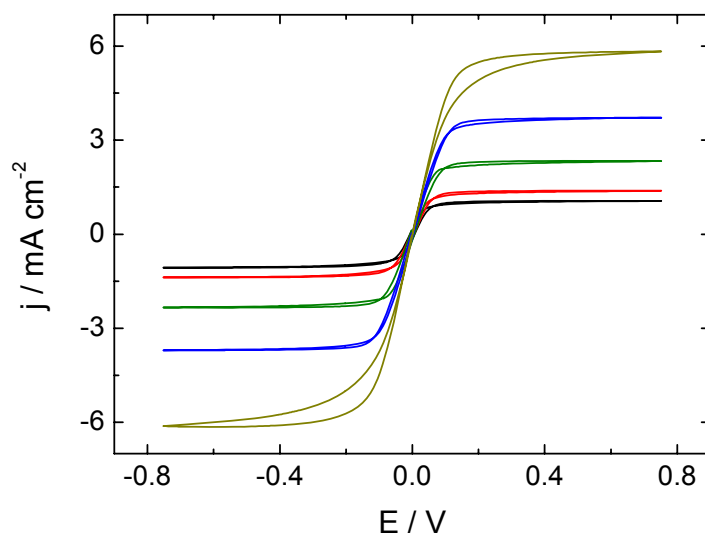


Abbildung 98: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 20/80; $\nu = 5$ mV/s bzw. 2 mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 78: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 20/80.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	48	1.00586	2.484	2.450	0.041
	45	1.05054	2.46238		
	44	1.06079	2.40487		
30 °C	46	1.38464	3.28384	3.291	0.011
	45	1.39783	3.30294		
	46	1.38525	3.28528		
40 °C	44	2.26318	5.26624	5.257	0.018
	46	2.1936	5.26799		
	43	2.33154	5.23577		
50 °C	41	3.9148	8.35809	8.42	0.19
	42	3.92822	8.62933		
	42	3.71704	8.2613		
60 °C	40	5.6604	12.0556	12.21	0.18
	38	6.10108	12.1676		
	40	5.82764	12.4132		

15.4 Das System EMIOTf/MPII

15.4.1 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPII = 90/10

Vorschubgeschwindigkeit: $\nu = 3 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.75 \text{ V}$

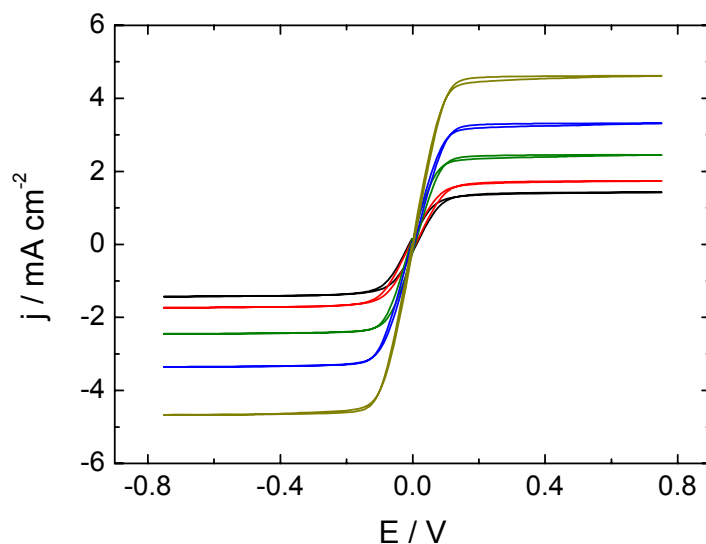


Abbildung 99: Polarisationmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPII = 90/10; $\nu = 3 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 79: Parameter der Polarisationmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPII = 90/10.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(\text{I}_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(\text{I}_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	1.44092	3.30291	3.37	0.10
	44	1.42688	3.31945		
	47	1.41492	3.48398		
30 °C	45	1.74231	4.07869	4.096	0.021
	45	1.7384	4.11944		
	45	1.73816	4.09112		
40 °C	45	2.47274	5.88041	5.94	0.13
	46	2.41455	5.85321		
	47	2.44995	6.08592		
50 °C	45	3.46069	8.24291	8.185	0.081
	46	3.31787	8.09214		
	45	3.45947	8.22084		
60 °C	47	4.50684	11.3299	11.14	0.16
	45	4.62158	11.0736		
	45	4.61426	11.0303		

15.4.2 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 80/20

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 3 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.75 \text{ V}$

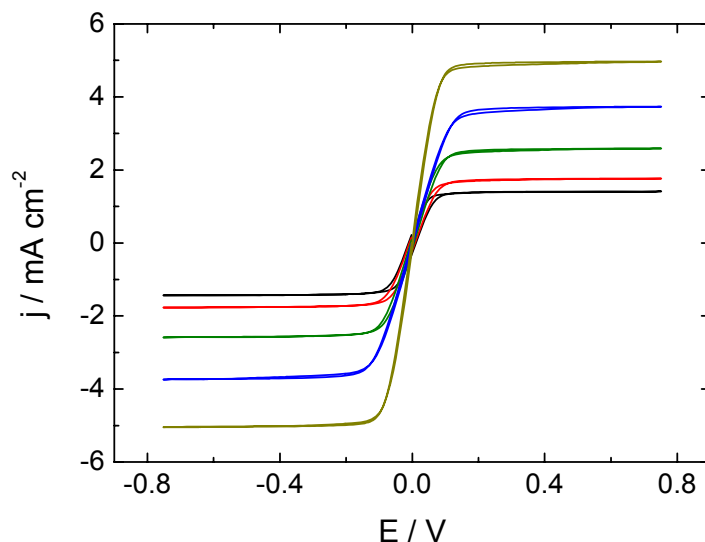


Abbildung 100: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 80/20; $v = 3 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 80: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 80/20.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm^{-2}]	$D'(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	$D(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	σ_D [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]
25 °C	42	1.4812	3.20991	3.252	0.066
	44	1.41	3.218		
	46	1.41162	3.32852		
30 °C	46	1.7064	4.03103	4.025	0.015
	43	1.8144	4.00792		
	44	1.76306	4.03549		
40 °C	46	2.468	5.92717	6.05	0.11
	46	2.58	6.08854		
	46	2.58545	6.14343		
50 °C	45	3.6484	8.62981	8.55	0.19
	48	3.5068	8.69378		
	43	3.72925	8.33585		
60 °C	45	4.87324	11.4314	11.57	0.12
	46	4.7815	11.6217		
	45	4.96826	11.6543		

15.4.3 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 70/30

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 3$ mV/s

Umkehrpotentiale: ± 0.75 V

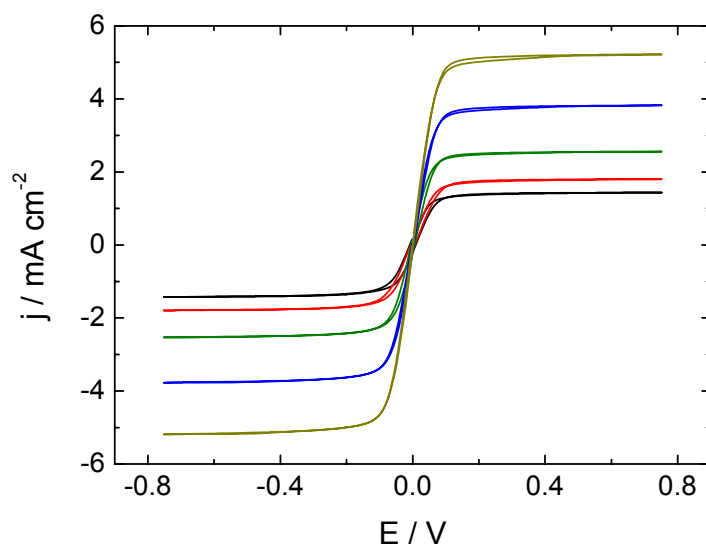


Abbildung 101: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 70/30; $v = 3$ mV/s; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 81: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 70/30.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	1.39148	3.15368	3.23	0.11
	45	1.3924	3.18172		
	46	1.43714	3.36173		
30 °C	44	1.77759	4.03429	4.08	0.11
	44	1.75574	4.00202		
	45	1.80237	4.2128		
40 °C	43	2.70508	6.04686	6.17	0.13
	44	2.71973	6.17037		
	48	2.55737	6.30108		
50 °C	44	3.81592	8.83905	8.903	0.082
	45	3.81836	8.87434		
	45	3.82324	8.99462		
60 °C	45	5.18555	12.272	12.10	0.16
	45	5.11084	12.0668		
	44	5.22217	11.9533		

15.4.4 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 60/40

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 3 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.75 \text{ V}$

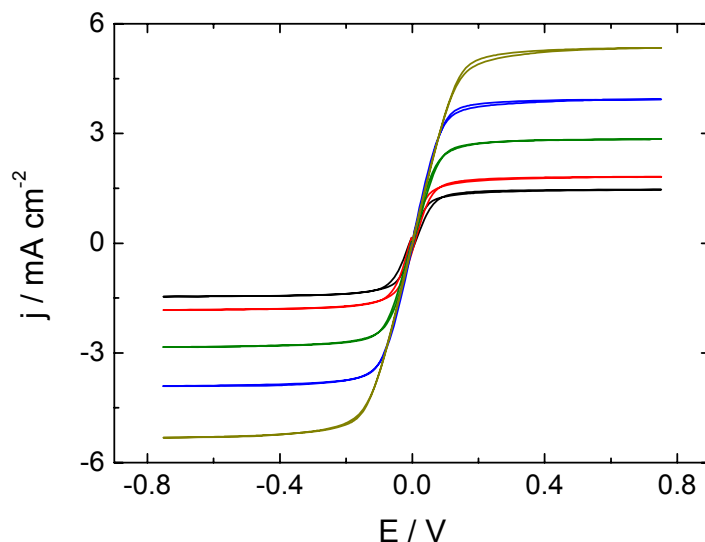


Abbildung 102: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 60/40; $v = 3 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 82: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 60/40.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	42	1.4588	3.12019	3.166	0.073
	44	14.5884	3.12744		
	44	1.46362	3.24933		
30 °C	46	1.7044	3.97371	4.002	0.090
	43	1.8032	3.93115		
	44	1.81555	4.10242		
40 °C	46	2.6608	6.30599	6.333	0.14
	46	2.664	6.20392		
	45	2.84546	6.4882		
50 °C	45	3.8812	9.0589	8.93	0.29
	48	3.518	8.60605		
	45	3.93433	9.135		
60 °C	45	5.404	12.6207	12.545	0.090
	44	5.564	12.5682		
	45	5.3418	12.4462		

15.4.5 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 50/50

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 3 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.75 \text{ V}$

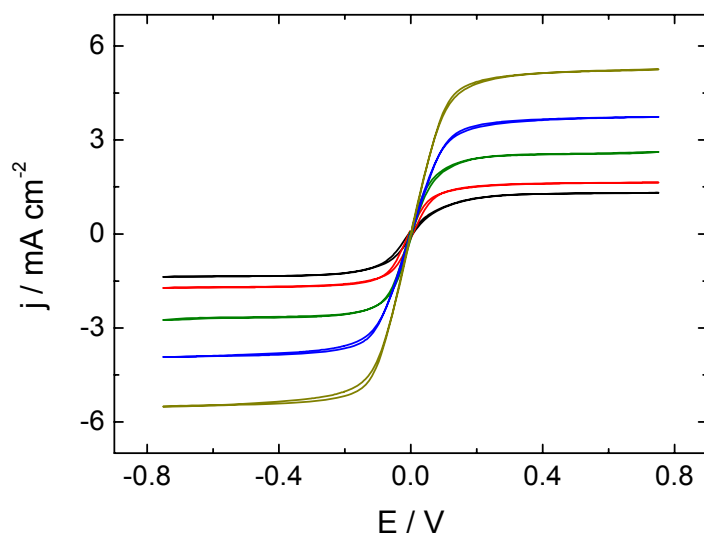


Abbildung 103: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 50/50; $v = 3 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 83: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 50/50.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	1.31287	3.01985	3.0241	0.0071
	42	1.3732	3.02002		
	44	1.3092	3.03229		
30 °C	45	1.64368	3.8228	3.868	0.039
	46	1.6244	3.89409		
	43	1.7336	3.88609		
40 °C	44	2.61841	6.06489	6.162	0.085
	46	2.54776	6.20785		
	46	2.5956	6.21457		
50 °C	44	3.73657	8.74317	9.13	0.34
	45	3.9016	9.3615		
	48	3.6956	9.29365		
60 °C	43	5.25635	12.0619	12.59	0.49
	45	5.428	13.0308		
	44	5.456	12.6685		

15.4.6 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 40/60

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 3 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.75 \text{ V}$

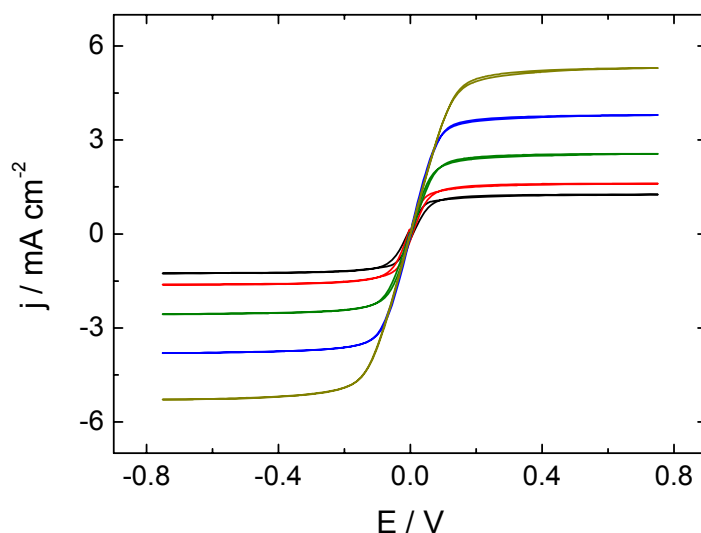


Abbildung 104: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 40/60; $v = 3 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 84: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 40/60.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm^{-2}]	$D'(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	$D(I_3^-)$ [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	σ_D [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]
25 °C	44	1.25757	2.85082	2.783	0.059
	42	1.2604	2.75276		
	44	1.194	2.74632		
30 °C	44	1.61194	3.71897	3.628	0.080
	46	1.512	3.59931		
	43	1.6024	3.56689		
40 °C	45	2.56348	5.96756	5.943	0.021
	46	2.4512	5.93084		
	46	2.4948	5.93149		
50 °C	45	3.79516	8.99507	8.992	0.031
	45	3.7604	8.95941		
	44	3.6124	9.02069		
60 °C	45	5.29914	12.6024	12.66	0.22
	45	5.412	12.901		
	44	5.412	12.4779		

15.4.7 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 30/70

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 3 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.75 \text{ V}$

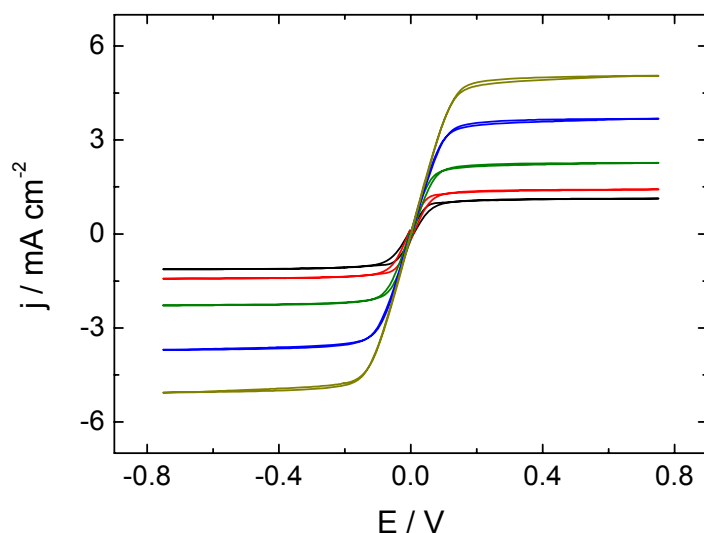


Abbildung 105: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 30/70; $v = 3 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 85: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 30/70.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	44	1.13098	2.5007	2.484	0.015
	42	1.072	2.47907		
	44	1.0604	2.47242		
30 °C	44	1.41968	3.31499	3.307	0.011
	46	1.4304	3.31197		
	43	1.4164	3.29381		
40 °C	45	2.27051	5.50212	5.542	0.048
	46	2.3744	5.52829		
	46	2.4176	5.59469		
50 °C	45	3.68164	8.39034	8.61	0.19
	45	3.6812	8.69526		
	48	3.692	8.74998		
60 °C	45	5.05249	12.5161	12.64	0.12
	45	5.288	12.7578		
	44	5.256	12.6509		

15.4.8 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 20/80

Vorschubgeschwindigkeit: $v = 3 \text{ mV/s}$

Umkehrpotentiale: $\pm 0.75 \text{ V}$

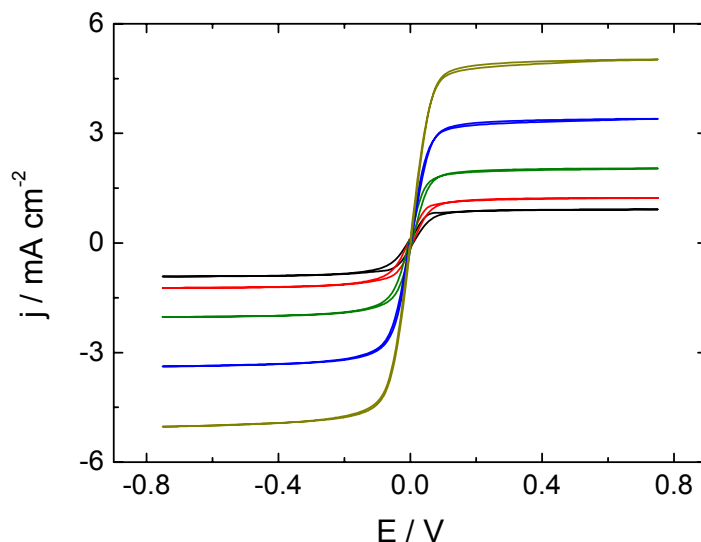


Abbildung 106: Polarisationsmessungen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 20/80; $v = 3 \text{ mV/s}$; (—) 25 °C, (—) 30 °C, (—) 40 °C, (—) 50 °C, (—) 60 °C.

Tabelle 86: Parameter der Polarisationsmessungen und die daraus bestimmten I₃⁻-Diffusionskoeffizienten von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 20/80.

	l [μm]	j_{lim} [mA cm ⁻²]	$D'(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	$D(I_3^-)$ [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]	σ_D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹]
25 °C	42	0.91662	2.21352	2.159	0.047
	44	0.9504	2.13395		
	45	0.9004	2.12912		
30 °C	44	1.2323	2.99485	2.928	0.059
	44	1.188	2.90708		
	44	1.26	2.88312		
40 °C	46	2.04102	5.20818	5.137	0.062
	43	2.048	5.09304		
	44	2.0908	5.10917		
50 °C	43	3.39844	8.27725	8.231	0.069
	44	3.3296	8.15212		
	45	3.2204	8.26393		
60 °C	46	5.02075	12.2969	12.17	0.20
	45	5.016	12.2853		
	45	5.04	11.9392		

16 Impedanzmessungen an Pt-Pt-Zellen

Für jede Mischung wurden die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen mit einem Elektrodenabstand von etwa 40 μm in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 60 °C durchgeführt. Die Temperatur wurde dabei mit einem Thermostaten (*LAUDA, Lauda-Königshofen, Germany, RK 8 KP*, ± 0.02 °C) geregelt und kontrolliert. Die Messungen wurden bei einer Wechselspannungsamplitude von 5 mV und einer DC bias Spannung von 0 V durchgeführt. Der Frequenzbereich erstreckte sich dabei von ca. 40 kHz bis ca. 10 Hz. Um die Durchtrittsreaktion an der Pt-Elektrode zu untersuchen, wurde der genaue Frequenzbereich für die einzelnen Messungen dem Impedanzverhalten der jeweiligen Mischung so angepasst, dass nur das RC-Glied an der Elektrolyt|Elektroden-Phasengrenze zum Impedanzverhalten beiträgt und ein Ausschluss von Diffusionsprozessen, die sich bei niedrigeren Frequenzen zeigen [40], gewährleistet ist. Die Messungen wurden mit dem in Abbildung 107 dargestellten Ersatzschaltbild ausgewertet und gefittet (vgl. Kapitel 8.4).

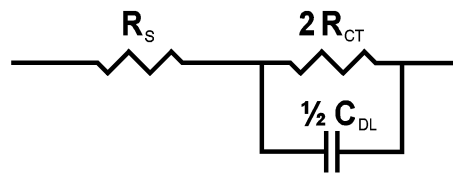


Abbildung 107: Das für die Auswertung der Impedanzmessungen an Dünnschichtzellen verwendete Ersatzschaltbild.

Im Folgenden sind die Messungen in der Nyquist-Darstellung gezeigt und die dazugehörigen Fitparameter in den jeweiligen Tabellen zusammengefasst.

16.1 Das System EMIDCA/MPII

16.1.1 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPII = 91/9

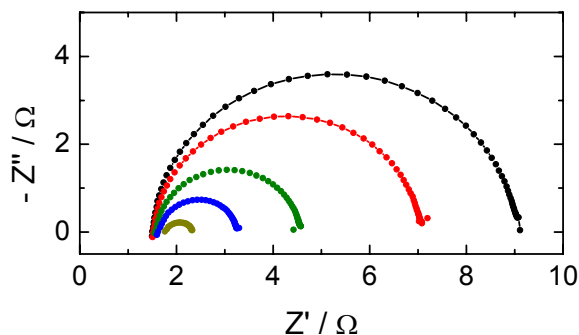


Abbildung 108: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPII = 91/9 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 87: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPII = 91/9.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.584	9.15875	8.5504
30 °C	1.607	6.705	9.0144
40 °C	1.648	3.58125	9.512
50 °C	1.725	1.87625	13.3472
60 °C	1.852	0.57703	31.0664

16.1.2 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPII = 80/20

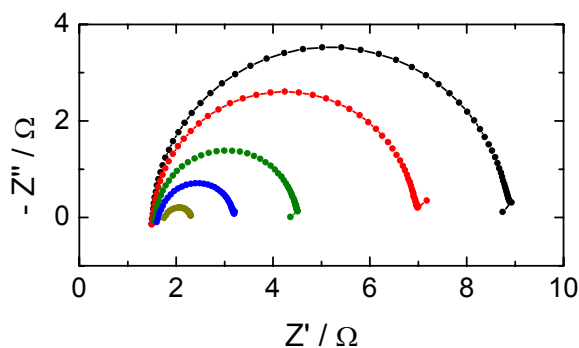


Abbildung 109: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPII = 80/20 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 88: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 80/20.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.585	8.95375	8.8744
30 °C	1.599	6.6125	9.3104
40 °C	1.647	3.50875	10.6976
50 °C	1.727	1.80375	14.0936
60 °C	1.851	0.54805	33.7352

16.1.3 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 70/30

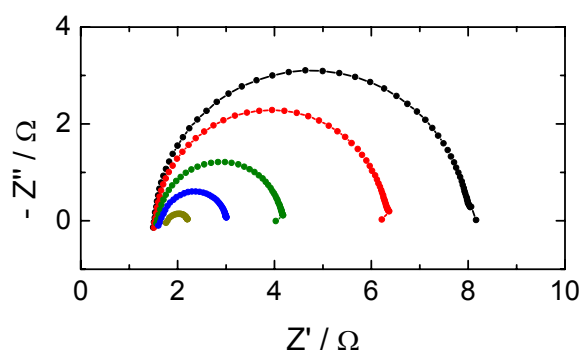


Abbildung 110: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 70/30 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 89: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 70/30.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.601	7.89	8.976
30 °C	1.619	5.79875	9.4656
40 °C	1.669	3.07125	11.104
50 °C	1.749	1.54125	15.3224
60 °C	1.852	0.57703	31.0664

16.1.4 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 60/40

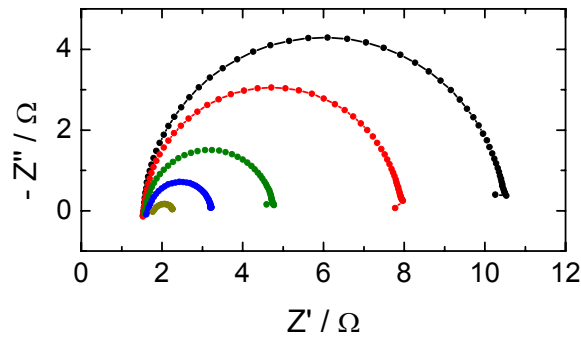


Abbildung 111: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 60/40 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 90: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 60/40.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.618	10.89375	8.4368
30 °C	1.628	7.74	8.8632
40 °C	1.667	3.80125	10.2768
50 °C	1.75	1.8075	13.9072
60 °C	1.886	0.45222	41.744

16.1.5 0.04 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 50/50

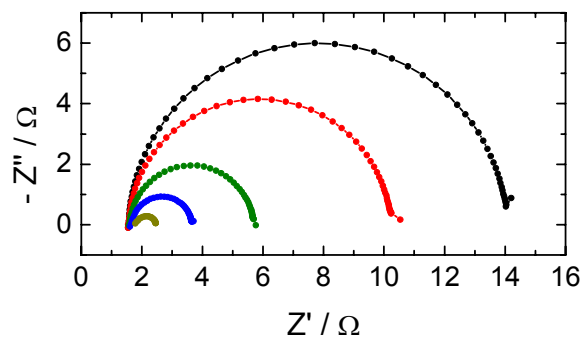


Abbildung 112: Impedanzmessung von 0.04 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 50/50 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 91: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.04 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 50/50.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.636	15.25	7.74664
30 °C	1.639	10.565	8.0824
40 °C	1.666	4.9575	9.188
50 °C	1.738	2.35625	11.7264
60 °C	1.872	0.72551	24.7872

16.1.6 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 40/60

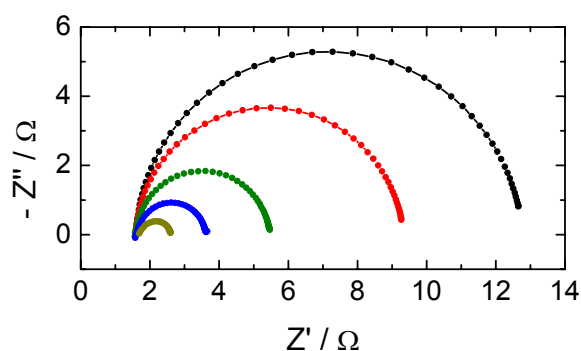


Abbildung 113: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 40/60 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 92: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 40/60.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.669	13.5125	7.36336
30 °C	1.658	9.3625	7.76512
40 °C	1.654	4.675	8.9176
50 °C	1.704	2.35125	11.3312
60 °C	1.784	1.00018	18.1744

16.1.7 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80

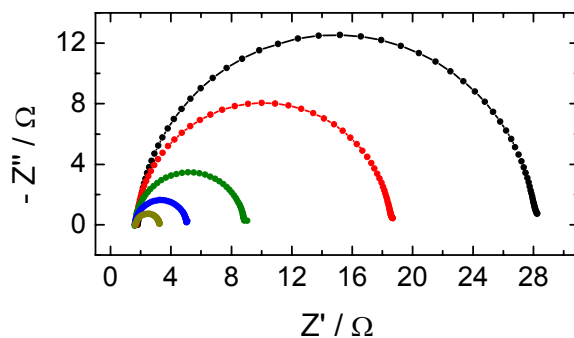


Abbildung 114: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 93: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.894	32.2625	7.54336
30 °C	1.791	20.6875	7.83184
40 °C	1.699	8.82625	8.7336
50 °C	1.684	4.15	9.9704
60 °C	1.735	1.855	13.372

16.1.8 0.05 mol/L I₂ in MPH

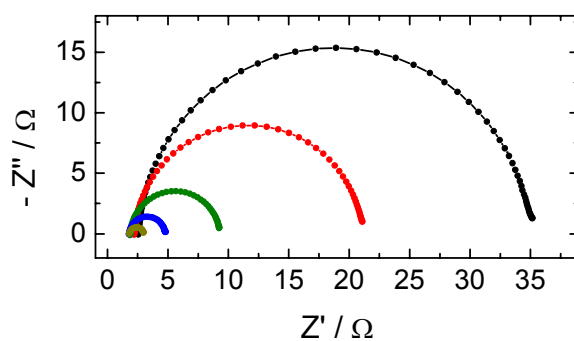


Abbildung 115: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in MPH an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 94: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in MP11.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	2.676	39.65	7.64128
30 °C	2.324	23.5375	8.0704
40 °C	1.978	8.96	9.0344
50 °C	1.868	3.58375	10.9296
60 °C	1.885	1.35	16.592

16.1.9 0.10 mol/L I₂ in EMIDCA/MP11 = 20/80

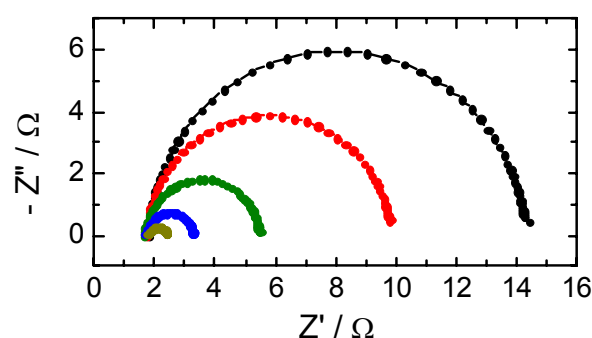


Abbildung 116: Impedanzmessung von 0.10 mol/L I₂ in EMIDCA/MP11 = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 95: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.10 mol/L I₂ in EMIDCA/MP11 = 20/80.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.873	15.2	7.96136
30 °C	1.791	9.83	8.4104
40 °C	1.729	4.58375	9.5248
50 °C	1.77	1.68412	12.9728
60 °C	1.85	0.66306	25.644

16.1.10 0.20 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80

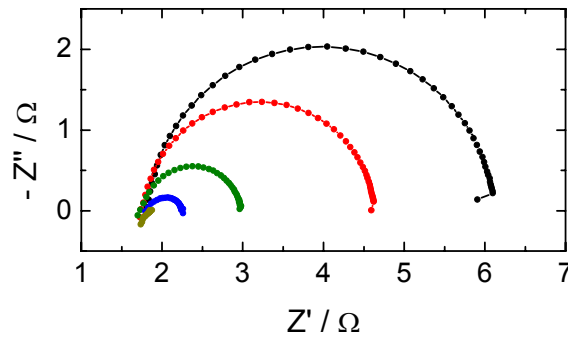


Abbildung 117: Impedanzmessung von 0.20 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 96: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.20 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.893	5.17	8.9592
30 °C	1.837	3.4275	10.0448
40 °C	1.83	1.405	15.3728
50 °C	1.888	0.43695	40.2728
60 °C	-	-	-

* Bei 60 °C war eine Analyse des Impedanzspektrums nicht mehr möglich.

16.1.11 0.30 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80

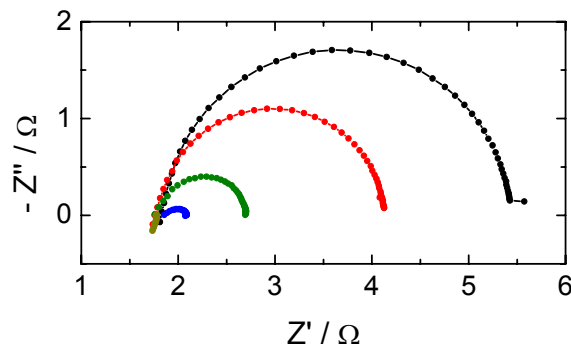


Abbildung 118: Impedanzmessung von 0.30 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 97: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.30 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.915	4.33875	9.2968
30 °C	1.859	2.7925	10.6888
40 °C	1.868	1.0273	18.1408
50 °C	1.927	0.1934	95.808
60 °C	-	-	-

* Bei 60 °C war eine Analyse des Impedanzspektrums nicht mehr möglich.

16.1.12 0.40 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80

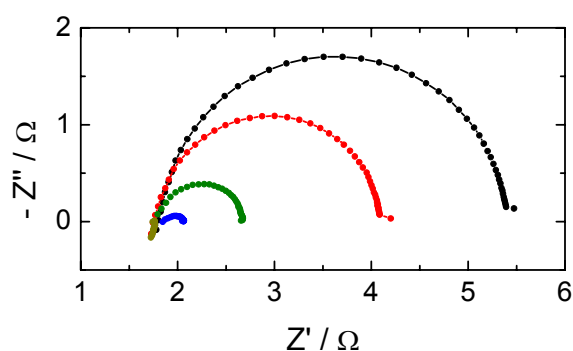


Abbildung 119: Impedanzmessung von 0.40 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 98: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.40 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.89	4.32	9.6136
30 °C	1.85	2.76125	11.0632
40 °C	1.862	0.99829	18.7744
50 °C	1.919	0.17296	109.752
60 °C	-	-	-

* Bei 60 °C war eine Analyse des Impedanzspektrums nicht mehr möglich.

16.1.13 0.49 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80

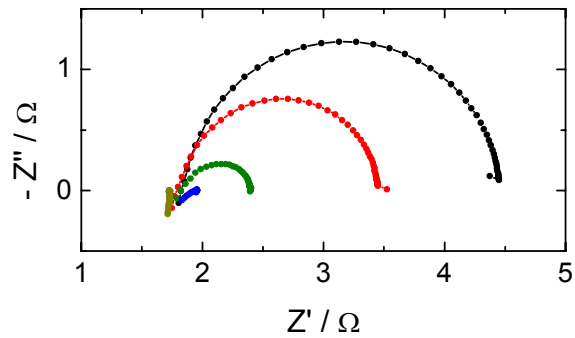


Abbildung 120: Impedanzmessung von 0.49 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 99: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.49 mol/L I₂ in EMIDCA/MPH = 20/80.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.922	3.11625	10.4728
30 °C	1.892	1.92125	12.9168
40 °C	1.92	0.58623	30.192
50 °C	-	-	-
60 °C	-	-	-

* Bei 50 °C und 60 °C war eine Analyse des Impedanzspektrums nicht mehr möglich.

16.2 Das System EMIBF₄/MPII

M. Fleischmann sei an dieser Stelle für die Messungen an den Mischungen EMIBF₄/MPII = 90/10 bis 70/30 im Rahmen eines Forschungspraktikums gedankt.

16.2.1 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 90/10

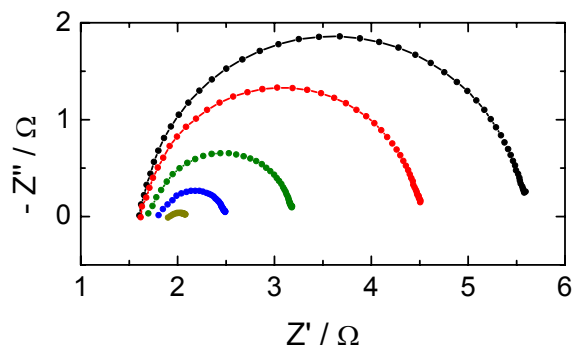


Abbildung 121: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 90/10 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 100: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 90/10.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.705	5.08469	7.90648
30 °C	1.728	3.20625	8.8712
40 °C	1.812	1.56312	12.5144
50 °C	1.913	0.62733	26.3944
60 °C	1.972	0.12669	166.71

16.2.2 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 80/20

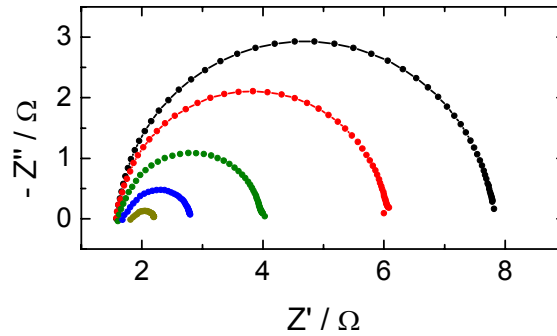


Abbildung 122: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 80/20 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 101: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 80/20.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.676	23.2125	6.6888
30 °C	1.673	17.775	7.15392
40 °C	1.723	9.61875	8.8776
50 °C	1.808	4.3425	14.5832
60 °C	1.914	0.77082	57.9064

16.2.3 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 70/30

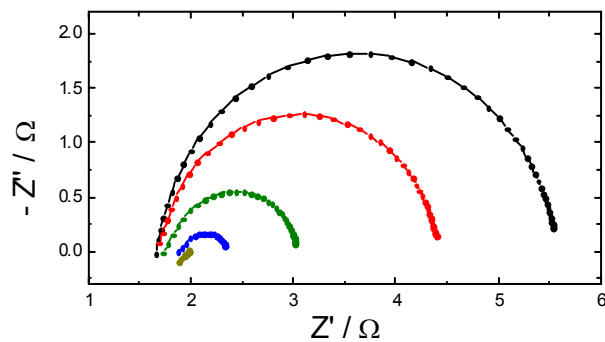


Abbildung 123: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 70/30 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 102: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 70/30.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.767	4.73188	8.19296
30 °C	1.788	3.24688	8.7948
40 °C	1.871	1.40188	13.3116
50 °C	1.975	0.42162	38.844
60 °C	-	-	-

16.2.4 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 60/40

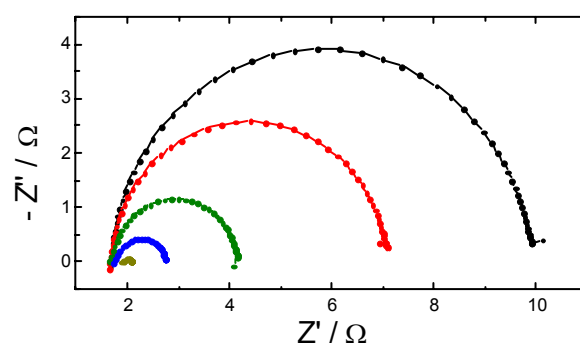


Abbildung 124: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 60/40 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 103: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 60/40.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.761	10.005	8.4856
30 °C	1.739	6.54875	9.0944
40 °C	1.759	2.9425	10.9616
50 °C	1.846	1.10278	18.1896
60 °C	-	-	-

16.2.5 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 50/50

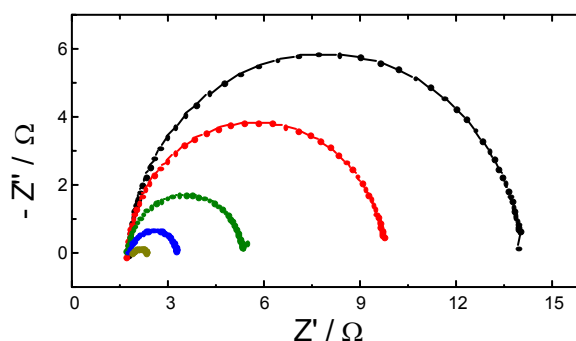


Abbildung 125: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 50/50 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 104: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 50/50.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.816	14.95	7.92576
30 °C	1.776	9.76625	8.3448
40 °C	1.769	4.3775	9.5544
50 °C	1.833	1.73375	13.372
60 °C	1.958	0.40411	44.4624

16.2.6 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 40/60

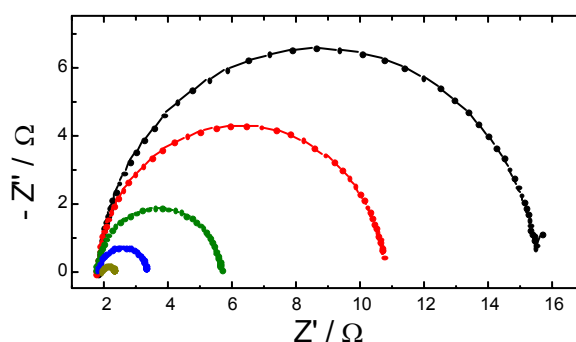


Abbildung 126: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 40/60 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 105: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 40/60.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.895	16.7125	7.74216
30 °C	1.836	10.905	8.1592
40 °C	1.795	4.7125	9.3848
50 °C	1.851	1.7975	13.196
60 °C	1.979	0.39485	46.24

16.2.7 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80

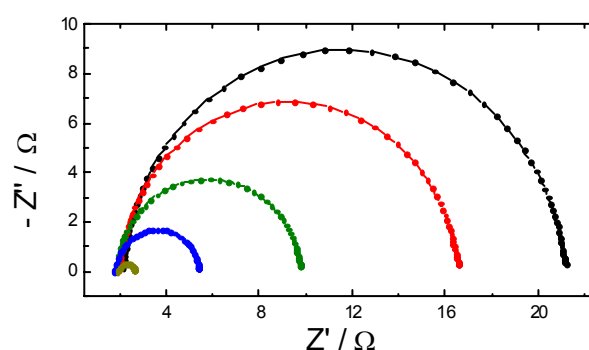


Abbildung 127: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 106: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	2.261	23.2125	5.91936
30 °C	2.097	17.775	6.11656
40 °C	1.929	9.61875	6.70488
50 °C	1.889	4.3425	8.0824
60 °C	2.008	0.77082	21.9624

16.2.8 0.10 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80

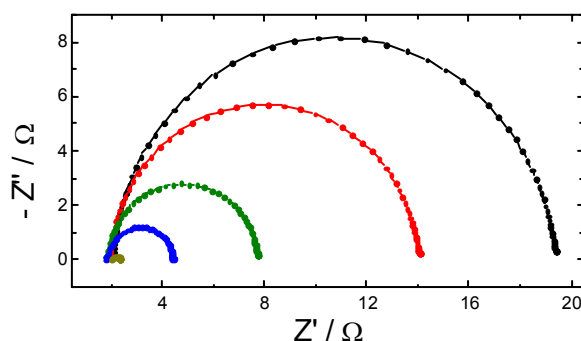


Abbildung 128: Impedanzmessung von 0.10 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 107: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.10 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	2.185	21.1625	5.16112
30 °C	2.055	14.7875	5.37968
40 °C	1.927	7.16875	6.08384
50 °C	1.931	3.0825	7.91728
60 °C	2.101	0.33168	48.1936

16.2.9 0.20 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80

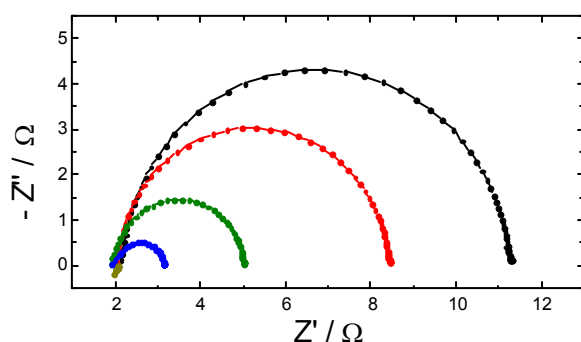


Abbildung 129: Impedanzmessung von 0.20 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 108: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.20 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPH = 20/80.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	2.244	11.145	5.61496
30 °C	2.118	7.8125	5.96096
40 °C	2.018	3.7025	7.2476
50 °C	2.073	1.3075	12.4504
60 °C	-	-	-

16.2.10 0.30 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPH = 20/80

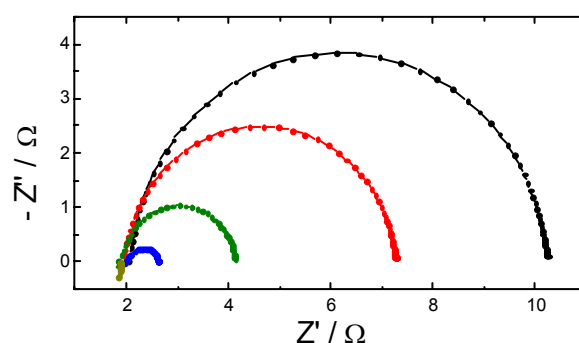


Abbildung 130: Impedanzmessung von 0.30 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPH = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 109: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.30 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPH = 20/80.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	2.176	9.93375	6.70192
30 °C	2.06	6.4325	7.276
40 °C	1.982	2.63	9.6952
50 °C	2.084	0.65921	25.096
60 °C	-	-	-

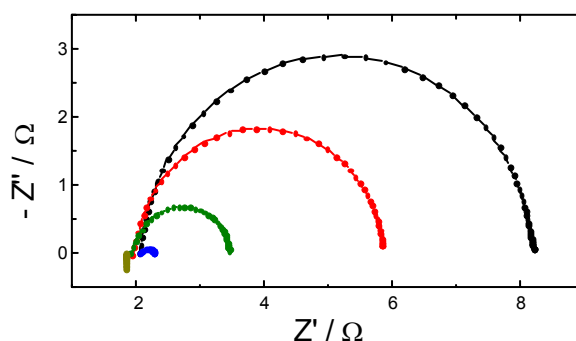
16.2.11 0.39 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80

Abbildung 131: Impedanzmessung von 0.39 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 110: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.39 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	2.158	7.46875	6.89072
30 °C	2.059	4.675	7.70728
40 °C	2.028	1.75125	11.5408
50 °C	-	-	-
60 °C	-	-	-

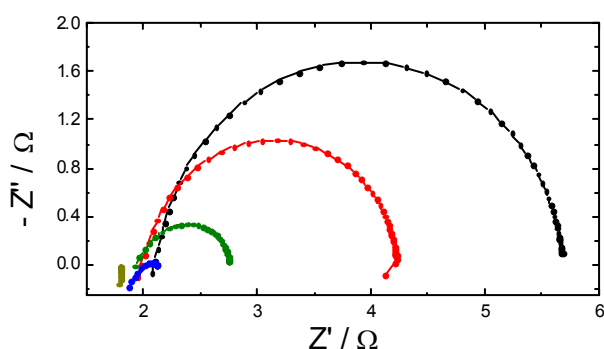
16.2.12 0.48 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80

Abbildung 132: Impedanzmessung von 0.48 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPII = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 111: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.48 mol/L I₂ in EMIBF₄/MPH = 20/80.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	2.196	4.29125	8.9248
30 °C	2.089	2.6275	10.5704
40 °C	2.042	0.87799	19.9744
50 °C	-	-	-
60 °C	-	-	-

16.3 Das System EMINTf₂/MPII

16.3.1 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 90/10

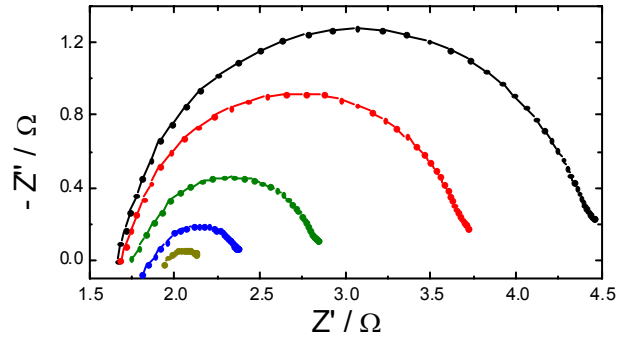


Abbildung 133: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 90/10 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 112: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 90/10.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.758	3.28625	10.324
30 °C	1.784	2.36	11.4944
40 °C	1.86	1.19328	16.3152
50 °C	1.944	0.51536	35.1168
60 °C	-	-	-

16.3.2 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 80/20

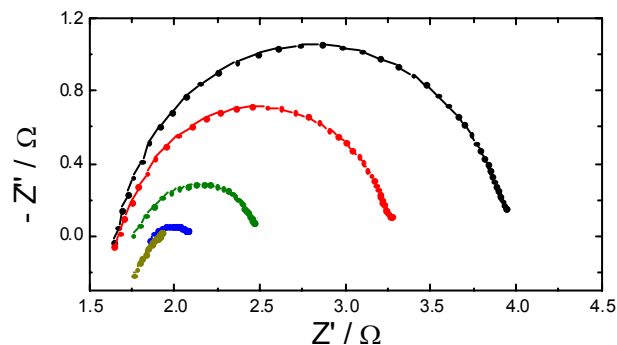


Abbildung 134: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 80/20 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 113: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 80/20.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.746	2.685	11.6648
30 °C	1.771	1.82375	13.7968
40 °C	1.858	0.74824	24.3392
50 °C	1.926	0.1796	125.36
60 °C	-	-	-

16.3.3 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 70/30

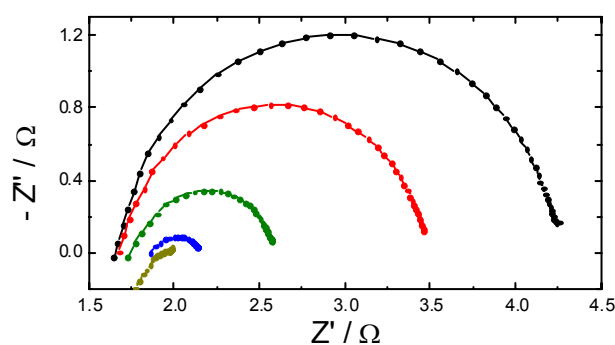


Abbildung 135: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 70/30 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 114: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 70/30.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.748	3.05875	11.052
30 °C	1.769	2.08125	12.6272
40 °C	1.846	0.89012	21.172
50 °C	1.933	0.24923	76.3216
60 °C	-	-	-

16.3.4 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 60/40

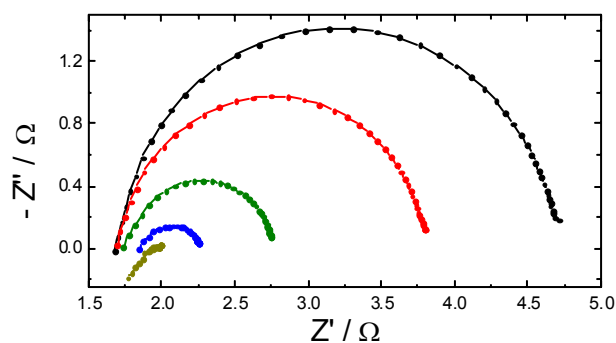


Abbildung 136: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 60/40 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 115: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 60/40.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.773	3.59125	10.4064
30 °C	1.769	2.08125	12.6272
40 °C	1.84	1.11779	17.4144
50 °C	1.932	0.39406	45.5784
60 °C	-	-	-

16.3.5 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 50/50

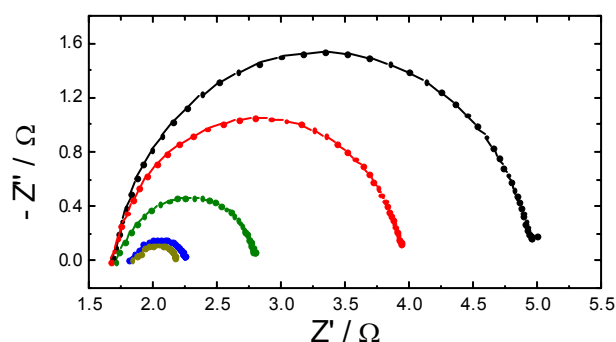


Abbildung 137: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 50/50 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 116: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 50/50.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.779	3.9075	10.0888
30 °C	1.773	2.6625	11.204
40 °C	1.819	1.1985	16.3088
50 °C	1.904	0.42188	39.5384
60 °C	1.919	0.31507	49.5832

16.3.6 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 40/60

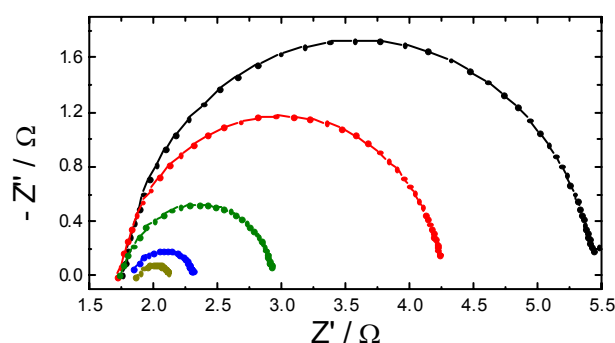


Abbildung 138: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 40/60 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 117: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 40/60.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.846	4.4175	10.7896
30 °C	1.817	2.9825	11.8624
40 °C	1.837	1.335	16.572
50 °C	1.911	0.48451	36.0776
60 °C	1.938	0.21999	83.056

16.3.7 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 30/70

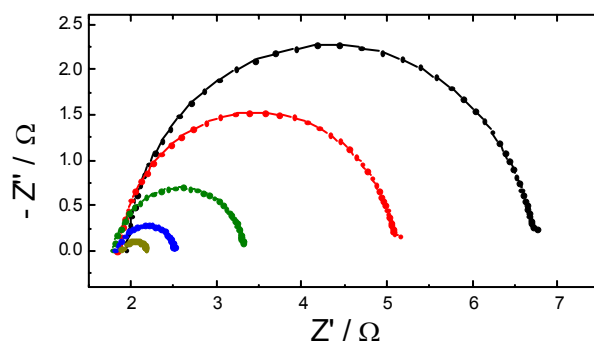


Abbildung 139: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 30/70 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 118: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 30/70.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	2.011	5.785	10.592
30 °C	1.926	3.89125	11.4192
40 °C	1.871	1.775	14.6136
50 °C	1.902	0.73635	25.4632
60 °C	1.943	0.28558	62.8776

16.3.8 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 20/80

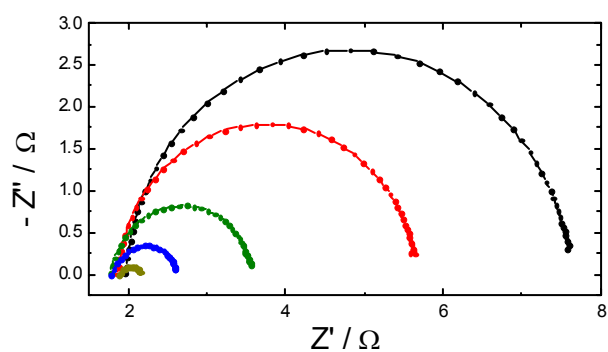


Abbildung 140: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPII = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 119: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMINTf₂/MPH = 20/80.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	2.039	6.84	10.2976
30 °C	1.937	4.56375	10.9856
40 °C	1.862	2.085	13.5464
50 °C	1.889	0.8788	22.0664
60 °C	1.955	0.24519	77.484

16.4 Das System EMIOTf/MPH

16.4.1 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 90/10

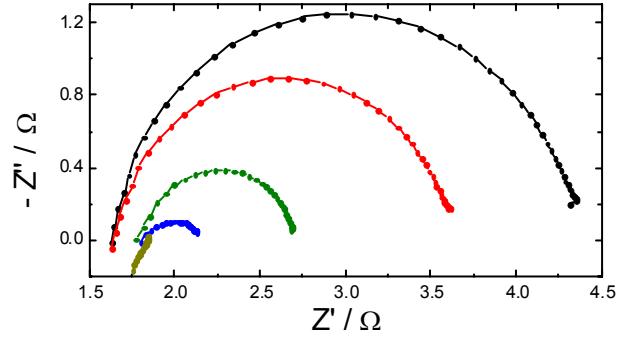


Abbildung 141: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 90/10 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 120: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 90/10.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.719	3.21	11.9448
30 °C	1.734	2.2875	13.7232
40 °C	1.8777	0.99668	21.7216
50 °C	1.884	0.29806	71.228
60 °C	-	-	-

16.4.2 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 80/20

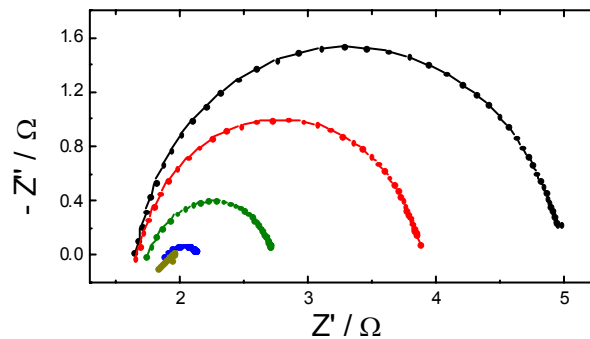


Abbildung 142: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 80/20 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 121: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 80/20.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.754	3.92125	9.8856
30 °C	1.777	2.55125	11.5744
40 °C	1.9861	1.04023	19.1264
50 °C	1.956	0.21514	99.524
60 °C	-	-	-

16.4.3 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 70/30

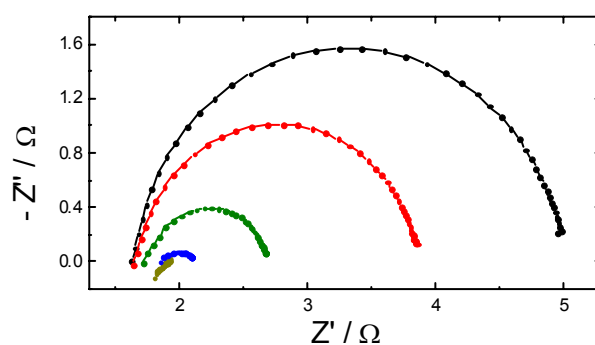


Abbildung 143: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 70/30 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 122: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 70/30.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.733	4	9.9704
30 °C	1.756	2.57625	11.6848
40 °C	1.843	1.0255	19.5048
50 °C	1.929	0.21599	96.808
60 °C	-	-	-

16.4.4 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPII = 60/40

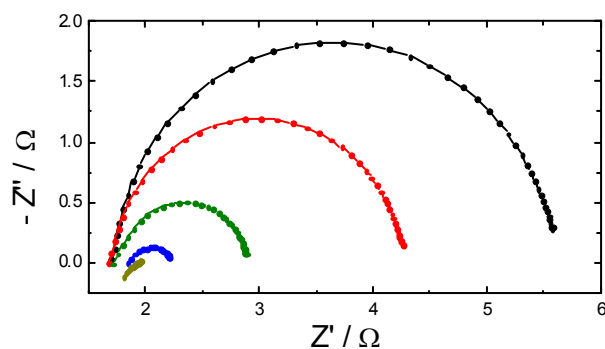


Abbildung 144: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPII = 60/40 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 123: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPII = 60/40.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.789	4.65875	9.616
30 °C	1.78	3.0425	11.0136
40 °C	1.838	1.28625	16.6008
50 °C	1.932	0.34695	55.4352
60 °C	-	-	-

16.4.5 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPII = 50/50

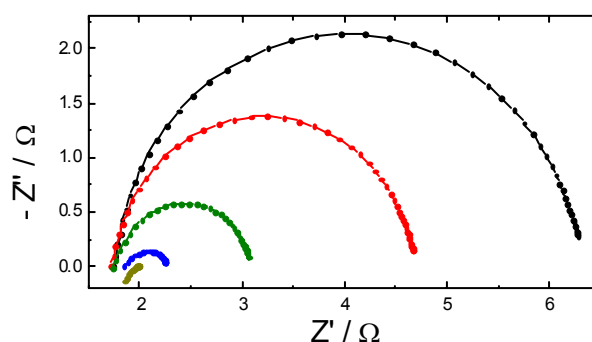


Abbildung 145: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPII = 50/50 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 124: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 50/50.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.837	5.4525	9.276
30 °C	1.814	3.50625	10.5928
40 °C	1.851	1.4875	15.1216
50 °C	1.938	0.38481	47.2864
60 °C	-	-	-

16.4.6 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 40/60

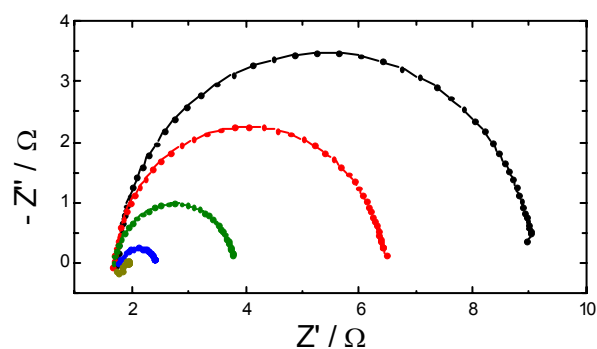


Abbildung 146: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 40/60 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 125: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 40/60.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.808	8.87375	8.8816
30 °C	1.765	5.72125	9.7016
40 °C	1.762	2.47625	12.168
50 °C	1.865	0.65644	28.9032
60 °C	-	-	-

16.4.7 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPII = 30/70

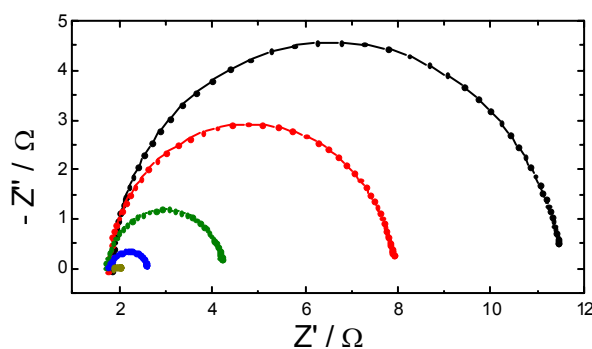


Abbildung 147: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPII = 30/70 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 126: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPII = 30/70.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.922	11.6975	8.74
30 °C	1.838	7.44375	9.4232
40 °C	1,785	2.99625	11.6584
50 °C	1.858	0.91158	22.1352
60 °C	-	-	-

16.4.8 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPII = 20/80

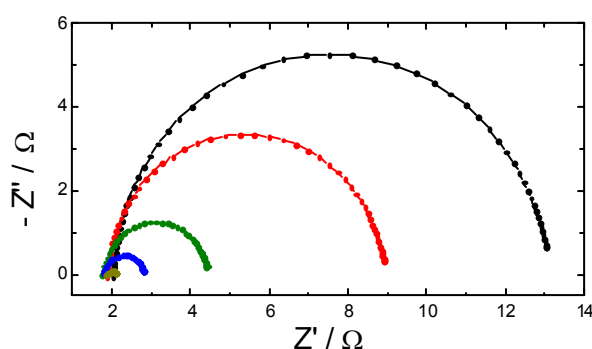


Abbildung 148: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPII = 20/80 an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 127: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂ in EMIOTf/MPH = 20/80.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	2.114	13.425	8.7416
30 °C	1.967	8.5375	9.328
40 °C	1.847	3.155	11.7752
50 °C	1.872	1.14555	19.0832
60 °C	-	-	-

16.5 Impedanzmessungen an IL-Elektrolyten + MgI_2 -Additiv

16.5.1 0.05 mol/L I_2 , 0.1 mol/L MgI_2 in $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 60/40$

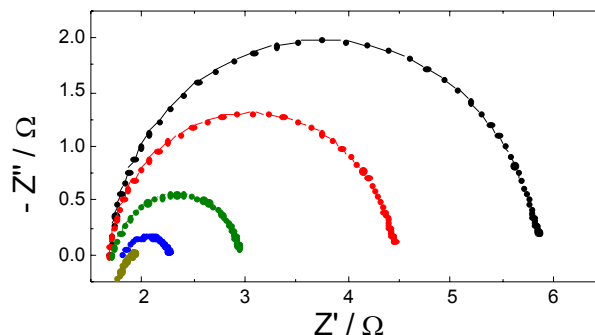


Abbildung 149: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I_2 , 0.1 mol/L MgI_2 in $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 60/40$ an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 128: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I_2 , 0.1 mol/L MgI_2 in $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 60/40$.

Θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.734	5.06375	12.652
30 °C	1.738	3.33125	13.7976
40 °C	1.786	1.41875	18.7968
50 °C	1.879	0.45878	43.4736
60 °C	-	-	-

16.5.2 0.05 mol/L I_2 , 0.1 mol/L MgI_2 in $\text{EMIOTf}/\text{MPII} = 40/60$

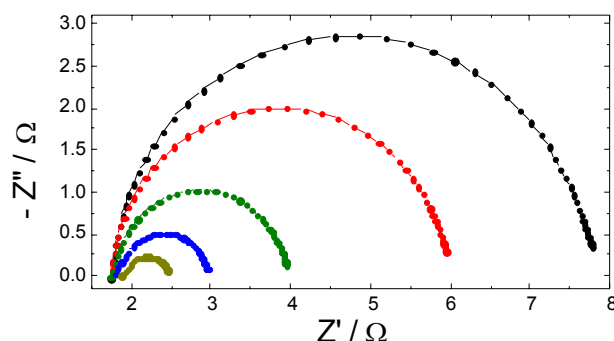


Abbildung 150: Impedanzmessung von 0.05 mol/L I_2 , 0.1 mol/L MgI_2 in $\text{EMIOTf}/\text{MPII} = 40/60$ an Pt-Pt-Dünnschichtzellen bei (—●—) 25 °C, (—●—) 30 °C, (—●—) 40 °C, (—●—) 50 °C, (—●—) 60 °C.

Tabelle 129: Impedanzparameter für die Impedanzmessungen an Pt-Pt-Dünnschichtzellen von 0.05 mol/L I₂, 0.1 mol/L MgI₂ in EMIOTf/MPH = 60/40.

θ	R_S / Ω	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$
25 °C	1.823	7.3000	9.7464
30 °C	1.808	5.0925	10.2672
40 °C	1.836	2.58375	12.0976
50 °C	1.896	1.29625	16.5144
60 °C	1.973	0.5967	29.7368

17 Abkürzungen und Akronyme

AM	Air Mass
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CV	Cyclovoltammogramm
CE	Gegenelektrode
CPE	Constant Phase Element
DSSC	Farbstoffsensibilisierte Solarzelle (dye-sensitized solar cell)
EMIBF ₄	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
EMIDCA	1-Ethyl-3-methylimidazoliumdicyanamid
EMII	1-Ethyl-3-methylimidazoliumiodid
EMINTf ₂	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid
EMIOTf	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluoromethansulfonat
ESV	Einstein-Stokes-Verhältnis
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
FF	Füllfaktor
FRET	fluorescence resonant energy transfer
MPII	1-Methyl-3-propylimidazoliumiodid
MPP	Maximum Power Point
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
IEA	International Energy Agency
IL	Ionische Flüssigkeit (ionic liquid)
OP	overall parameter
R _{CT}	Durchtrittswiderstand (charge-transfer resistance)
Ref	Referenzelektrode
TCO	transparent conducting oxide
UV	Ultraviolettstrahlung
VFT	Vogel-Fulcher-Tamann
WE	Arbeitslektrode

18 Physikalische Konstanten und Größen

Tabelle 130: Verwendete Naturkonstanten.

Konstante	Symbol	Größe
Allgemeine Gaskonstante	R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann-Konstante	k	$1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Farraday-Konstante	F	96485 C mol^{-1}

Tabelle 131: Verwendete Größen mit den dazugehörigen Symbolen und SI-Einheiten.

Größe	Symbol	SI-Einheit
Aktivierungsenergie	E_A	J mol^{-1}
Anzahl der an einer Reaktion beteiligten Elektronen	n	-
CPE-Exponent	β	-
CPE-kapazitiver Faktor	B	$\text{F s}^{\beta-1}$
Dichte	ρ	Kg m^{-3}
Diffusionskoeffizient	D	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
Distanz	x	m
Durchtritt- bzw. Symmetriefaktor	α	-
Durchtrittswiderstand der Elektrodenreaktion	R_{CT}	$\Omega \text{ m}^2$
Dynamische Viskosität	η	Pa s
Elektrische Spannung	U, E	V
Elektrischer Strom	i, I	A
Elektrische Stromdichte	j	A m^{-2}
Elektrodenabstand (Pt-Pt-Dünnschichtzelle)	L	m
Elektrodenpotential	E	V
Fläche	A	m^2
Füllfaktor	FF	-
Freie Gibbssche Standardaktivierungsenergie	$\Delta G^\#$	J, J mol^{-1}
Frequenz	ν	s^{-1}
Geschwindigkeit	v	m s^{-1}
Geschwindigkeit des Massentransports durch eine Ebene	v	m s^{-1}
Heterogene Geschwindigkeitskonstante	k	cm s^{-1}
Heterogene Reaktionsgeschwindigkeit	v	$\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Imaginäre Einheit	i	$\sqrt{-1}$
Induktivität	L	$\text{H} = \text{V s A}^{-1}$
Kapazität	C	$\text{F} = \text{A s V}^{-1}$
Kraft	F	$\text{N} = \text{kg m s}^{-2}$
Kreisfrequenz	ω	s^{-1}
Kugelradius	r	m
Leistung	P	$\text{W} = \text{V A}$

Masse	m	kg
Mischungsverhältnis (bezogen auf die Stoffmenge)	ζ	-
Molalität	\bar{m}	mol kg ⁻¹
Molare Masse	M	kg mol ⁻¹
Molarität	c	mol m ⁻³
Molalität	\tilde{m}	mol kg ⁻¹
Nernst-Diffusionsschicht	δ	m
Nernst-Impedanz-Parameter	τ_D	s
Ohmscher Widerstand	R	Ω
Phasenwinkel	θ	° bzw. rad
Potentialvorschubgeschwindigkeit	v	V s ⁻¹
Schwingungsdauer	τ	s
Solarer Wirkungsgrad	η_{sol}	-
Standardabweichung	σ	-
Standardpotential	E^0	V
Standard Aktivierungsentropie	$\Delta S^\#$	J K ⁻¹ mol ⁻¹
Strahlungsleistung	Φ	W= V A
Stoffmenge	n	mol
Temperatur	T, Θ	K, °C
Teilchenfluss	J	mol m ⁻² s ⁻¹
Teilchenladung	z	-
Überspannung	η	V
Zeit	t	s

19 Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: VERSCHIEDENE DESIGNBEISPIELE VON DSSC-MODULEN (ENTNOMMEN AUS [9,10]).	4
ABBILDUNG 2: VERÖFFENTLICHUNGEN AUF DEM GEBIET DER DSSC [11].	5
ABBILDUNG 3: STROM-SPANNUNGSKENNLINIE EINER SOLARZELLE ZUR VERANSCHAULICHUNG DER KENNGRÖßEN I_{SC} (KURZSCHLUSSTROMDICHTE), U_{OC} (OFFENE KLEMMSPANNUNG) UND MPP (PUNKT MAXIMALER LEISTUNG); DIE ZEICHNUNG WURDE NACH [13] ERSTELLT.	8
ABBILDUNG 4: SCHEMATISCHER AUFBAU UND ENERGIESCHEMA DER FARBSTOFFSOLARZELLE.	9
ABBILDUNG 5: STRUKTURFORMEL VON $[Ru(DCBPYH_2)_2(NCS)_2]$.	10
ABBILDUNG 6: SCHEMA DER EINZELNEN ELEKTROLYTKOMPONENTEN EINES DSSC-ELEKTROLYTEN AUF IL-BASIS.	16
ABBILDUNG 7: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES NICHT-STOKES'SCHEN I_3^- -WANDERUNGS-/AUSTAUSCHMECHANISMUS.	21
ABBILDUNG 8: IMPULSPENDEL (ALS ANALOGON DES NICHT-STOKES'SCHEN I_3^- -WANDERUNGS-/AUSTAUSCHMECHANISMUS).	22
ABBILDUNG 9: EINFLUSS EINER POTENTIALÄNDERUNG AUF DIE FREIE GIBBSISCHE STANDARDENERGIE $\Delta G^\#$ DER AKTIVIERUNG DER OXIDATION UND REDUKTION. DIE UNTERE GRAU HINTERLEGTE ZEICHNUNG ENTSPRICHT DEM GRAUEN ABSCHNITT IN DER OBEREN ZEICHNUNG. DIE DARSTELLUNGEN IST NACH [62] ERSTELLT.	26
ABBILDUNG 10: SCHEMATISCHER AUFBAU DER DÜNNSCHICHTZELLE.	34
ABBILDUNG 11: BILD EINES BEFÜLLTEN UND VERSIEGELTEN MASTERPLATES.	35
ABBILDUNG 12: KONZENTRATIONSPROFIL IN EINER DÜNNSCHICHTZELLE.	36
ABBILDUNG 13: STROMVERLAUF AN EINER DÜNNSCHICHTZELLE BEI STEIGENDER SPANNUNG.	41
ABBILDUNG 14: RANDES'SCHES ERSATZSCHALTBILD.	52
ABBILDUNG 15: DAS FÜR DIE AUSWERTUNG DER IMPEDANZMESSUNGEN AN DÜNNSCHICHTZELLEN VERWENDETE ERSATZSCHALTBILD.	53
ABBILDUNG 16: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON ≈ 0.05 mol/L I_2 IN EMIDCA/MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.	58
ABBILDUNG 17: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON ≈ 0.05 mol/L I_2 IN EMIDCA/MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER IL-ZUSAMMENSETZUNG BEI VERSCHIEDEN TEMPERATUREN.	61
ABBILDUNG 18: EINSTEIN-STOKES-VERHÄLTNISSE FÜR ≈ 0.05 mol/L I_2 IN EMIDCA/MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER MISCHUNGSZUSAMMENSETZUNG.	63
ABBILDUNG 19: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON I_2 IN EMIDCA/MPII = 20/80 IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER I_2 -KONZENTRATION.	66
ABBILDUNG 20: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON I_2 IN EMIDCA/MPII = 20/80 IN ABHÄNGIGKEIT VON DER I_3^- -KONZENTRATION BEI VERSCHIEDEN TEMPERATUREN.	67
ABBILDUNG 21: VISKOSITÄTEN VON I_2 IN EMIDCA/MPII = 20/80 IN ABHÄNGIGKEIT VON DER I_3^- -KONZENTRATION.	67
ABBILDUNG 22: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.	70
ABBILDUNG 23: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER IL-ZUSAMMENSETZUNG BEI VERSCHIEDEN TEMPERATUREN.	71
ABBILDUNG 24: EINSTEIN-STOKES-VERHÄLTNISSE FÜR 0.05 mol/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER MISCHUNGSZUSAMMENSETZUNG.	72
ABBILDUNG 25: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80 IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER I_2 -KONZENTRATION.	75
ABBILDUNG 26: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80 IN ABHÄNGIGKEIT VON DER I_3^- -KONZENTRATION BEI VERSCHIEDEN TEMPERATUREN.	76
ABBILDUNG 27: VISKOSITÄTEN VON I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80 IN ABHÄNGIGKEIT VON DER I_3^- -KONZENTRATION.	77
ABBILDUNG 28: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTF ₂ /MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.	80
ABBILDUNG 29: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTF ₂ /MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER IL-ZUSAMMENSETZUNG BEI VERSCHIEDEN TEMPERATUREN.	81
ABBILDUNG 30: EINSTEIN-STOKES-VERHÄLTNISSE FÜR 0.05 mol/L I_2 IN EMINTF ₂ /MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER MISCHUNGSZUSAMMENSETZUNG.	82
ABBILDUNG 31: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOF/MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.	84

ABBILDUNG 32: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOF/MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER IL-ZUSAMMENSETZUNG BEI VERSCHIEDEN TEMPERATUREN.	85
ABBILDUNG 33: EINSTEIN-STOKES-VERHÄLTNISSE FÜR 0.05 mol/L I_2 IN EMIOF/MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER MISCHUNGSZUSAMMENSETZUNG.	86
ABBILDUNG 34: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON ≈ 0.05 mol/L I_2 IN EMIDCA/MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.	88
ABBILDUNG 35: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON ≈ 0.05 mol/L I_2 IN EMIDCA/MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER IL-ZUSAMMENSETZUNG BEI VERSCHIEDEN TEMPERATUREN.	90
ABBILDUNG 36: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON I_2 IN EMIDCA/MPII = 20/80 IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER I_2 -KONZENTRATION.	92
ABBILDUNG 37: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON I_2 IN EMIDCA/MPII = 20/80 IN ABHÄNGIGKEIT VON DER I_3^- -KONZENTRATION BEI VERSCHIEDEN TEMPERATUREN.	93
ABBILDUNG 38: LINEARISIERTE ARRHENIUS-AUFTRAGUNG MIT DEN DAZUGEHÖRIGEN LINEAREN FITS DER BERECHNETEN AUSTAUSCHSTROMDICHTEN VON ≈ 0.05 mol/L I_2 IN EMIDCA/MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.	95
ABBILDUNG 39: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.	98
ABBILDUNG 40: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER IL-ZUSAMMENSETZUNG BEI VERSCHIEDEN TEMPERATUREN.	99
ABBILDUNG 41: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80 IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER I_2 -KONZENTRATION.	101
ABBILDUNG 42: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80 IN ABHÄNGIGKEIT VON DER I_3^- -KONZENTRATION BEI VERSCHIEDEN TEMPERATUREN.	102
ABBILDUNG 43: LINEARISIERTE ARRHENIUS-AUFTRAGUNG MIT DEN DAZUGEHÖRIGEN LINEAREN FITS DER BERECHNETEN AUSTAUSCHSTROMDICHTEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.	103
ABBILDUNG 44: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTF ₂ /MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.	106
ABBILDUNG 45: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTF ₂ /MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER IL-ZUSAMMENSETZUNG BEI VERSCHIEDEN TEMPERATUREN.	108
ABBILDUNG 46: LINEARISIERTE ARRHENIUS-AUFTRAGUNG MIT DEN DAZUGEHÖRIGEN LINEAREN FITS DER BERECHNETEN AUSTAUSCHSTROMDICHTEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTF ₂ /MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.	109
ABBILDUNG 47: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOF/MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.	112
ABBILDUNG 48: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOF/MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER IL-ZUSAMMENSETZUNG BEI VERSCHIEDEN TEMPERATUREN.	113
ABBILDUNG 49: LINEARISIERTE ARRHENIUS-AUFTRAGUNG MIT DEN DAZUGEHÖRIGEN LINEAREN FITS DER BERECHNETEN AUSTAUSCHSTROMDICHTEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOF/MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.	114
ABBILDUNG 50: DOPPELSCHICHTKAPAZITÄTEN C_{DL} AN DER PT-ELEKTRODE VON ≈ 0.05 mol/L I_2 IN EMIDCA/MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.	118
ABBILDUNG 51: DOPPELSCHICHTKAPAZITÄTEN C_{DL} AN DER PT-ELEKTRODE VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.	118
ABBILDUNG 52: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN DER UNTERSUCHTEN IL-ELEKTROLYTSYSTEME MIT $c(I_3^-) = 0.05$ mol/L IN ABHÄNGIGKEIT DER IL-MISCHUNGSVERHÄLTNISSE BEI 25 °C (A) UND BEI 40 °C (B).	123
ABBILDUNG 53: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE DER UNTERSUCHTEN IL-ELEKTROLYTSYSTEME MIT $c(I_3^-) = 0.05$ mol/L IN ABHÄNGIGKEIT DER IL-MISCHUNGSVERHÄLTNISSE BEI 25 °C (A) UND BEI 40 °C (B).	124

ABBILDUNG 54: KOMBINIERTE AUFTRAGUNG AUS DIFFUSIONS-KOEFFIZIENTEN UND DURCHTRITTSWIDERSTAND $OP = (D(I_3^-)/D_0) \cdot (R_0/R_{CT})$ DER UNTERSUCHTEN IL-ELEKTROLYTSYSTEME MIT $c(I_3^-) = 0.05 \text{ mol/L}$ IN ABHÄNGIGKEIT DER IL-MISCHUNGSVERHÄLTNISSE BEI 25 °C (A) UND BEI 40 °C (B).....	126
ABBILDUNG 55: STRUKTURFORMEL VON $[Ru(dcbpyH_2)_2(NCS)_2] \cdot 3N_3^{+}$	128
ABBILDUNG 56: A) FLUOROL 7GA; B) CARBOXY-FLUOROL 7GA.	129
ABBILDUNG 57: CV VON 0.023 mol/kg FLUOROL 7GA UND 0.79 mol/kg TEABF ₄ IN AN; v = 10 mV/s; WE: Pt, CE: Pt, REF: Ag/Ag ⁺ +KRYPTOFIX	130
ABBILDUNG 58: KATHODISCHE REAKTION VON FLUOROL 7GA.....	130
ABBILDUNG 59: ENERGIESCHEMA, WELCHES DAS LEITUNGSBANDES VON TiO ₂ UND DIE REDOXPOTENTIALE VON N719, FLUOROL 7GA UND DES I ⁻ /I ₃ ⁻ -REDOXPAARES BEINHÄLTET. DIE POTENTIALE FÜR TiO ₂ , N719, I ⁻ /I ₃ ⁻ WURDEN AUS [18] ENTNOMMEN.	132
ABBILDUNG 60: AUFTRAGUNG DER GEMESSENEN DICHTEN FÜR LÖSUNGEN VON I ₂ IN EMIDCA/MPII = 20/80 UND DIE DAZUGEHÖRIGEN QUADRATISCHEN FITS IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR.	141
ABBILDUNG 61: AUFTRAGUNG DER GEMESSENEN DICHTEN FÜR LÖSUNGEN VON I ₂ IN EMIDCA/MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND DIE DAZUGEHÖRIGEN QUADRATISCHEN FITS IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR.	143
ABBILDUNG 62: AUFTRAGUNG DER GEMESSENEN DICHTEN FÜR LÖSUNGEN VON I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80 UND DIE DAZUGEHÖRIGEN QUADRATISCHEN FITS IN ABHÄNGIGKEIT VON TEMPERATUR.	145
ABBILDUNG 63: AUFTRAGUNG DER GEMESSENEN DICHTEN FÜR LÖSUNGEN VON I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND DIE DAZUGEHÖRIGEN QUADRATISCHEN FITS IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR.	147
ABBILDUNG 64: AUFTRAGUNG DER GEMESSENEN DICHTEN FÜR LÖSUNGEN VON I ₂ IN EMINTF ₂ /MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND DIE DAZUGEHÖRIGEN QUADRATISCHEN FITS IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR.	149
ABBILDUNG 65: AUFTRAGUNG DER GEMESSENEN DICHTEN FÜR LÖSUNGEN VON I ₂ IN EMINTF ₂ /MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND DIE DAZUGEHÖRIGEN QUADRATISCHEN FITS IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR.	151
ABBILDUNG 66: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 91/9.	153
ABBILDUNG 67: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 80/20.	154
ABBILDUNG 68: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.04 mol/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 70/30.	155
ABBILDUNG 69: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 60/40.	156
ABBILDUNG 70: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.04 mol/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 50/50.	157
ABBILDUNG 71: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 40/60.	158
ABBILDUNG 72: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 20/80.	159
ABBILDUNG 73: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN MPII.	160
ABBILDUNG 74: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.10 mol/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 20/80.	161
ABBILDUNG 75: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.20 mol/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 20/80.	162
ABBILDUNG 76: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.30 mol/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 20/80.	163
ABBILDUNG 77: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.40 mol/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 20/80.	164
ABBILDUNG 78: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.49 mol/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 20/80.	165
ABBILDUNG 79: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 90/10.	166
ABBILDUNG 80: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 80/20.	167
ABBILDUNG 81: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 70/30;.	168
ABBILDUNG 82: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 60/40.	169
ABBILDUNG 83: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 50/50.	170
ABBILDUNG 84: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 50/50.	171
ABBILDUNG 85: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.10 mol/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	172
ABBILDUNG 86: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.10 mol/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	173
ABBILDUNG 87: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.20 mol/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	174
ABBILDUNG 88: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.30 mol/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	175
ABBILDUNG 89: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.39 mol/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	176
ABBILDUNG 90: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.48 mol/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	177
ABBILDUNG 91: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMINTF ₂ /MPII = 90/10.	178
ABBILDUNG 92: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMINTF ₂ /MPII = 80/20.	179
ABBILDUNG 93: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMINTF ₂ /MPII = 70/30.	180
ABBILDUNG 94: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 mol/L I ₂ IN EMINTF ₂ /MPII = 60/40.	181

ABBILDUNG 95: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMINTF ₂ /MPII = 50/50.	182
ABBILDUNG 96: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMINTF ₂ /MPII = 40/60.	183
ABBILDUNG 97: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMINTF ₂ /MPII = 30/70.	184
ABBILDUNG 98: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMINTF ₂ /MPII = 20/80.	185
ABBILDUNG 99: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIOF ₂ /MPII = 90/10.	186
ABBILDUNG 100: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIOF ₂ /MPII = 80/20.	187
ABBILDUNG 101: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIOF ₂ /MPII = 70/30.	188
ABBILDUNG 102: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIOF ₂ /MPII = 60/40.	189
ABBILDUNG 103: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIOF ₂ /MPII = 50/50.	190
ABBILDUNG 104: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIOF ₂ /MPII = 40/60.	191
ABBILDUNG 105: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIOF ₂ /MPII = 30/70.	192
ABBILDUNG 106: POLARISATIONSMESSUNGEN VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIOF ₂ /MPII = 20/80.	193
ABBILDUNG 107: DAS FÜR DIE AUSWERTUNG DER IMPEDANZMESSUNGEN AN DÜNNSCHICHTZELLEN VERWENDETE ERSATZSCHALTBILD.	194
ABBILDUNG 108: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 91/9 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	195
ABBILDUNG 109: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 80/20 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	195
ABBILDUNG 110: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 70/30 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	196
ABBILDUNG 111: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 60/40 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	197
ABBILDUNG 112: IMPEDANZMESSUNG VON 0.04 MOL/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 50/50 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	197
ABBILDUNG 113: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 40/60 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	198
ABBILDUNG 114: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 20/80 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	199
ABBILDUNG 115: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I ₂ IN MPII AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN.	199
ABBILDUNG 116: IMPEDANZMESSUNG VON 0.10 MOL/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 20/80 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	200
ABBILDUNG 117: IMPEDANZMESSUNG VON 0.20 MOL/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 20/80 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	201
ABBILDUNG 118: IMPEDANZMESSUNG VON 0.30 MOL/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 20/80 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	201
ABBILDUNG 119: IMPEDANZMESSUNG VON 0.40 MOL/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 20/80 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	202
ABBILDUNG 120: IMPEDANZMESSUNG VON 0.49 MOL/L I ₂ IN EMIDCA/MPII = 20/80 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	203
ABBILDUNG 121: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 90/10 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	204
ABBILDUNG 122: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 80/20 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	205
ABBILDUNG 123: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 70/30 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	205
ABBILDUNG 124: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 60/40 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	206
ABBILDUNG 125: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 50/50 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	207
ABBILDUNG 126: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 40/60 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	207
ABBILDUNG 127: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	208
ABBILDUNG 128: IMPEDANZMESSUNG VON 0.10 MOL/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	209
ABBILDUNG 129: IMPEDANZMESSUNG VON 0.20 MOL/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	209
ABBILDUNG 130: IMPEDANZMESSUNG VON 0.30 MOL/L I ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80 AN Pt-Pt- DÜNNSCHICHTZELLEN.	210

ABBILDUNG 131: IMPEDANZMESSUNG VON 0.39 MOL/L I_2 IN $EMIBF_4$ /MPII = 20/80 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	211
ABBILDUNG 132: IMPEDANZMESSUNG VON 0.48 MOL/L I_2 IN $EMIBF_4$ /MPII = 20/80 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	211
ABBILDUNG 133: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMINTF_2$ /MPII = 90/10 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	213
ABBILDUNG 134: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMINTF_2$ /MPII = 80/20 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	213
ABBILDUNG 135: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMINTF_2$ /MPII = 70/30 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	214
ABBILDUNG 136: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMINTF_2$ /MPII = 60/40 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	215
ABBILDUNG 137: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMINTF_2$ /MPII = 50/50 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	215
ABBILDUNG 138: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMINTF_2$ /MPII = 40/60 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	216
ABBILDUNG 139: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMINTF_2$ /MPII = 30/70 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	217
ABBILDUNG 140: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMINTF_2$ /MPII = 20/80 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	217
ABBILDUNG 141: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMIOTf$ /MPII = 90/10 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	219
ABBILDUNG 142: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMIOTf$ /MPII = 80/20 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	219
ABBILDUNG 143: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMIOTf$ /MPII = 70/30 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	220
ABBILDUNG 144: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMIOTf$ /MPII = 60/40 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	221
ABBILDUNG 145: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMIOTf$ /MPII = 50/50 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	221
ABBILDUNG 146: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMIOTf$ /MPII = 40/60 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	222
ABBILDUNG 147: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMIOTf$ /MPII = 30/70 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	223
ABBILDUNG 148: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 IN $EMIOTf$ /MPII = 20/80 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	223
ABBILDUNG 149: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 , 0.1 MOL/L MgI_2 IN $EMIBF_4$ /MPII = 60/40 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	225
ABBILDUNG 150: IMPEDANZMESSUNG VON 0.05 MOL/L I_2 , 0.1 MOL/L MgI_2 IN $EMIOTf$ /MPII = 60/40 AN PT-PT-DÜNNSCHICHTZELLEN.....	225

20 Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: WIRKUNGSGRAD UND ENERGETISCHE AMORTISATIONSZEITEN VERSCHIEDENER SOLARZELLTYPEN.....	3
TABELLE 2: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON ≈ 0.05 mol/L I_2 IN EMIDCA/MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.....	57
TABELLE 3: VFT-PARAMETER DER VISKOSITÄTEN VON ≈ 0.05 mol/L I_2 IN EMIDCA/MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG; ENTNOMMEN AUS [43].....	59
TABELLE 4: VFT-PARAMETER DER DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON ≈ 0.05 mol/L I_2 IN EMIDCA/MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.....	59
TABELLE 5: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON I_2 IN EMIDCA/MPII = 20/80 MIT VARIIERENDER I_2 -KONZENTRATION.....	65
TABELLE 6: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.....	69
TABELLE 7: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80 MIT VARIIERENDER I_2 -KONZENTRATION.....	74
TABELLE 8: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTf ₂ /MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.....	79
TABELLE 9: I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOtF/MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.....	83
TABELLE 10: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON ≈ 0.05 mol/L I_2 IN EMIDCA/MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.....	87
TABELLE 11: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON I_2 IN EMIDCA/MPII = 20/80 MIT VARIIERENDER I_2 -KONZENTRATION.....	91
TABELLE 12: PARAMETER DER LINEAREN FITS DER LINEARISIERTEN ARRHENIUS-AUFTRAGUNG VON ≈ 0.05 mol/L I_2 IN EMIDCA/MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.....	96
TABELLE 13: AKTIVIERUNGSENERGIEN (E_A) FÜR DAS I^-/I_3^- -REDOXGLEICHGEWICHT VON ≈ 0.05 mol/L I_2 IN EMIDCA/MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG; BESTIMMT AUS ARRHENIUS-AUFTRAGUNGEN (VGL. ABBILDUNG 38).....	96
TABELLE 14: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.....	97
TABELLE 15: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80 MIT VARIIERENDER I_2 -KONZENTRATION.....	100
TABELLE 16: PARAMETER DER LINEAREN FITS DER LINEARISIERTEN ARRHENIUS-AUFTRAGUNG VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.....	104
TABELLE 17: AKTIVIERUNGSENERGIEN (E_A) FÜR DAS I^-/I_3^- -REDOXGLEICHGEWICHT VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG; BESTIMMT AUS ARRHENIUS-AUFTRAGUNGEN (VGL. ABBILDUNG 43).....	104
TABELLE 18: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTf ₂ /MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.....	105
TABELLE 19: PARAMETER DER LINEAREN FITS DER LINEARISIERTEN ARRHENIUS-AUFTRAGUNG VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTf ₂ /MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.....	109
TABELLE 20: AKTIVIERUNGSENERGIEN (E_A) FÜR DAS I^-/I_3^- -REDOXGLEICHGEWICHT VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTf ₂ /MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG; BESTIMMT AUS ARRHENIUS-AUFTRAGUNGEN (VGL. ABBILDUNG 46).....	110
TABELLE 21: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOtF/MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.....	111
TABELLE 22: PARAMETER DER LINEAREN FITS DER LINEARISIERTEN ARRHENIUS-AUFTRAGUNG VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOtF/MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG.....	115
TABELLE 23: AKTIVIERUNGSENERGIEN (E_A) FÜR DAS I^-/I_3^- -REDOXGLEICHGEWICHT VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOtF/MPII MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG; BESTIMMT AUS ARRHENIUS-AUFTRAGUNGEN (VGL. ABBILDUNG 49).....	115
TABELLE 24: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE AN DER PT-ELEKTRODE FÜR IL-ELEKTROLYTE OHNE UND MIT EINEM MGI ₂ -ZUSATZ VON 0.1 mol/L; $c(I_3^-) = 0.05$ mol/L.....	121
TABELLE 25: ZUSAMMENFASSUNG EINIGER DER FÜR DEN DSSC-EINSATZ WICHTIGSTEN EIGENSCHAFTEN DER UNTERSUCHTEN ILS.....	127

TABELLE 26:	ENERGIELEVELS DER VERSCHIEDENEN KOMPONENTEN UND FARBSTOFFE DER FARBSTOFFSOLARZELLE BEZOGEN AUF NHE. DIE ENERGIELEVELS FÜR TiO_2 , Ru(II/III) UND I^-/I_3^- SIND AUS [18] ENTNOMMEN. *DAS ENERGIELEVEL DES ANGEREGTEN ZUSTAND WURDE NACH DER GLEICHUNG $E_{F7GA(0/+)*} = E_{F7GA(0/+)} - E_{00}$ BERECHNET. WOBEI NACH EINER ABSCHÄTZUNG DES ONSET DER ABSORPTION BEI 525 NM FÜR $E_{00} = 2.36$ eV ANGENOMMEN WURDE. [136].....	131
TABELLE 27:	DIE DURCH DIFFUSIONS- UND IMPEDANZMESSUNGEN OPTIMISIERTEN MISCHUNGSBEREICHE DER UNTERSUCHTEN IL-ELEKTROLYTSYSTEME. DIE SYSTEME SIND NACH DEREN AUF DEN OP BEZOGENEN LEISTUNGSFÄHIGKEIT GEORDNET.	135
TABELLE 28:	DIE ERMITTELTEN DICHTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIDCA}/\text{MPII} = 20/80$ MIT VARIIERENDER IODKONZENTRATION.....	140
TABELLE 29:	DIE BERECHNETEN MOLARITÄTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIDCA}/\text{MPII} = 20/80$ MIT VARIIERENDER IODKONZENTRATION.....	140
TABELLE 30:	FIT-PARAMETER FÜR DIE QUADRATISCHEN FITS DER GEMESSENEN DICHTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIDCA}/\text{MPII} = 20/80$ MIT VARIIERENDER IODKONZENTRATION.....	141
TABELLE 31:	DIE ERMITTELTEN DICHTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIDCA}/\text{MPII}$ MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND KONstanTER IODKONZENTRATIONEN.	142
TABELLE 32:	DIE BERECHNETEN MOLARITÄTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIDCA}/\text{MPII}$ MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND KONstanTER IODKONZENTRATION.	142
TABELLE 33:	FIT-PARAMETER FÜR DIE QUADRATISCHEN FITS DER GEMESSENEN DICHTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIDCA}/\text{MPII}$ MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND KONstanTER IODKONZENTRATION.....	143
TABELLE 34:	DIE ERMITTELTEN DICHTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 20/80$ MIT VARIIERENDER IODKONZENTRATION.....	144
TABELLE 35:	DIE BERECHNETEN MOLARITÄTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 20/80$ MIT VARIIERENDER IODKONZENTRATION.....	144
TABELLE 36:	FIT-PARAMETER FÜR DIE QUADRATISCHEN FITS DER GEMESSENEN DICHTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIBF}_4/\text{MPII} = 20/80$ MIT VARIIERENDER IODKONZENTRATION.	145
TABELLE 37:	DIE ERMITTELTEN DICHTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIBF}_4/\text{MPII}$ MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND KONstanTER IODKONZENTRATION.	146
TABELLE 38:	DIE BERECHNETEN MOLARITÄTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIBF}_4/\text{MPII}$ MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND KONstanTER IODKONZENTRATION.	146
TABELLE 39:	FIT-PARAMETER FÜR DIE QUADRATISCHEN FITS DER GEMESSENEN DICHTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIBF}_4/\text{MPII}$ MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND KONstanTER IODKONZENTRATION.....	147
TABELLE 40:	DIE ERMITTELTEN DICHTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMINTf}_2/\text{MPII}$ MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND KONstanTER IODKONZENTRATION.	148
TABELLE 41:	DIE BERECHNETEN MOLARITÄTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMINTf}_2/\text{MPII}$ MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND KONstanTER IODKONZENTRATION.	148
TABELLE 42:	FIT-PARAMETER FÜR DIE QUADRATISCHEN FITS DER GEMESSENEN DICHTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMINTf}_2/\text{MPII}$ MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND KONstanTER IODKONZENTRATION.....	149
TABELLE 43:	DIE ERMITTELTEN DICHTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIOTf}/\text{MPII}$ MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND KONstanTER IODKONZENTRATION.	150
TABELLE 44:	DIE BERECHNETEN MOLARITÄTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIOTf}/\text{MPII}$ MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND KONstanTER IODKONZENTRATION.....	150
TABELLE 45:	FIT-PARAMETER FÜR DIE QUADRATISCHEN FITS DER GEMESSENEN DICHTEN DER I_2 -LÖSUNGEN IN $\text{EMIOTf}/\text{MPII}$ MIT VARIIERENDER IL-ZUSAMMENSETZUNG UND KONstanTER IODKONZENTRATION.....	151
TABELLE 46:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 mol/L I_2 IN $\text{EMIDCA}/\text{MPII} = 91/9$	153
TABELLE 47:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 mol/L I_2 IN $\text{EMIDCA}/\text{MPII} = 80/20$	154
TABELLE 48:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.04 mol/L I_2 IN $\text{EMIDCA}/\text{MPII} = 70/30$	155
TABELLE 49:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN 0.05 mol/L I_2 IN $\text{EMIDCA}/\text{MPII} = 60/40$	156
TABELLE 50:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- -DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.04 mol/L I_2 IN $\text{EMIDCA}/\text{MPII} = 50/50$	157

TABELLE 51:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPII = 40/60.	158
TABELLE 52:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPII = 20/80.	159
TABELLE 53:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN MPII.	160
TABELLE 54:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.10 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPII = 20/80.	161
TABELLE 55:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.20 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPII = 20/80.	162
TABELLE 56:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.30 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPII = 20/80.	163
TABELLE 57:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.40 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPII = 20/80.	164
TABELLE 58:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.49 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPII = 20/80.	165
TABELLE 59:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 90/10.	166
TABELLE 60:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 80/20.	167
TABELLE 61:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 70/30.	168
TABELLE 62:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 60/40.	169
TABELLE 63:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 50/50.	170
TABELLE 64:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 40/60.	171
TABELLE 65:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	172
TABELLE 66:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.10 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	173
TABELLE 67:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.20 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	174
TABELLE 68:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.30 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	175
TABELLE 69:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.39 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	176
TABELLE 70:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.48 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	177
TABELLE 71:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMINTF ₂ /MPII = 90/10.	178
TABELLE 72:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMINTF ₂ /MPII = 80/20.	179
TABELLE 73:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMINTF ₂ /MPII = 70/30.	180
TABELLE 74:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMINTF ₂ /MPII = 60/40.	181
TABELLE 75:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMINTF ₂ /MPII = 50/50.	182
TABELLE 76:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMINTF ₂ /MPII = 40/60.	183
TABELLE 77:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMINTF ₂ /MPII = 30/70.	184
TABELLE 78:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMINTF ₂ /MPII = 20/80.	185
TABELLE 79:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIOF ₂ /MPII = 90/10.	186

TABELLE 80:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIOtF/MPH = 80/20	187
TABELLE 81:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIOtF/MPH = 70/30	188
TABELLE 82:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIOtF/MPH = 60/40	189
TABELLE 83:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIOtF/MPH = 50/50	190
TABELLE 84:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIOtF/MPH = 40/60	191
TABELLE 85:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIOtF/MPH = 30/70	192
TABELLE 86:	PARAMETER DER POLARISATIONSMESSUNGEN UND DIE DARAUS BESTIMMTEN I_3^- - DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIOtF/MPH = 20/80	193
TABELLE 87:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPH = 91/9	195
TABELLE 88:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPH = 80/20	196
TABELLE 89:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPH = 70/30	196
TABELLE 90:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPH = 60/40	197
TABELLE 91:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.04 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPH = 50/50	198
TABELLE 92:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPH = 40/60	198
TABELLE 93:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPH = 20/80	199
TABELLE 94:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN MPH	200
TABELLE 95:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.10 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPH = 20/80	200
TABELLE 96:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.20 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPH = 20/80	201
TABELLE 97:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.30 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPH = 20/80	202
TABELLE 98:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.40 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPH = 20/80	202
TABELLE 99:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.49 MOL/L I_2 IN EMIDCA/MPH = 20/80	203
TABELLE 100:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPH = 90/10	204
TABELLE 101:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPH = 80/20	205
TABELLE 102:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPH = 70/30	206
TABELLE 103:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPH = 60/40	206
TABELLE 104:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPH = 50/50	207
TABELLE 105:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPH = 40/60	208
TABELLE 106:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.05 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPH = 20/80	208
TABELLE 107:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.10 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPH = 20/80	209
TABELLE 108:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN Pt-Pt-DÜNNSCHICHTZELLEN VON 0.20 MOL/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPH = 20/80	210

TABELLE 109:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.30 mol/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	210
TABELLE 110:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.39 mol/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	211
TABELLE 111:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.48 mol/L I_2 IN EMIBF ₄ /MPII = 20/80.	212
TABELLE 112:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTf ₂ /MPII = 90/10.	213
TABELLE 113:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTf ₂ /MPII = 80/20.	214
TABELLE 114:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTf ₂ /MPII = 70/30.	214
TABELLE 115:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTf ₂ /MPII = 60/40.	215
TABELLE 116:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTf ₂ /MPII = 50/50.	216
TABELLE 117:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTf ₂ /MPII = 40/60.	216
TABELLE 118:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTf ₂ /MPII = 30/70.	217
TABELLE 119:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMINTf ₂ /MPII = 20/80.	218
TABELLE 120:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOtf/MPII = 90/10.	219
TABELLE 121:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOtf/MPII = 80/20.	220
TABELLE 122:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOtf/MPII = 70/30.	220
TABELLE 123:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOtf/MPII = 60/40.	221
TABELLE 124:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOtf/MPII = 50/50.	222
TABELLE 125:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOtf/MPII = 40/60.	222
TABELLE 126:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOtf/MPII = 30/70.	223
TABELLE 127:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 IN EMIOtf/MPII = 20/80.	224
TABELLE 128:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 , 0.1 mol/L Mgl ₂ IN EMIBF ₄ /MPII = 60/40.	225
TABELLE 129:	IMPEDANZPARAMETER FÜR DIE IMPEDANZMESSUNGEN AN PT-PT-DÜNN SCHICHTZELLEN VON 0.05 mol/L I_2 , 0.1 mol/L Mgl ₂ IN EMIOtf/MPII = 60/40.	226
TABELLE 130:	VERWENDETE NATURKONSTANTEN.	228
TABELLE 131:	VERWENDETE GRÖßEN MIT DEN DAZUGEHÖRIGEN SYMBOLEN UND SI-EINHEITEN.	228

VI Literaturverzeichnis

- [1] W. Schottky, *Thermodynamik*, Springer, Berlin (1929).
- [2] <http://www.iea.org/textbase/papers/2002/Weoc02.pdf>
- [3] <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2694.pdf>
- [4] <http://www.test.de/themen/umweltenergie/test/Photovoltaik/1371581/1371581/1376559/>
- [5] <http://www.solarserver.de/>
- [6] <http://emsolar.ee.tu-berlin.de/allgemein/enamort.html>
- [7] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A*, **164**, 3 (2004).
- [8] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [9] A. Hinsch, "Bericht des Messebesuch der Hannover-Fair", BMBF-Netzwerkprojekt DSSC-Meeting, 12.10.06, Krakau.
- [10] www.wikipedia.de
- [11] Quelle: Scifinder Scholar 2006, Stand: 03.12.07.
- [12] H. Tributsch, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 1511 (2004).
- [13] R. Martin, in *Photonik*, E. Hering and R. Martin, Editors, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (2006).
- [14] R. Kern, *Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Farbstoffsolarzelle mittels optischer und elektrischer Impedanzspektroskopie*, Dissertation, Freiburg i. Brsg., (2001).

- [15] A. Hinsch, H. Brandt, S. Behrens, H. Bönemann, H. Bruglachner, A. Drewitz, F. Einsele, D. Faßler, D. Gerhard, H. Gores, T. Herzig, S. Himmler, G. Khelashvili, D. Koch, G. Nasmudinova, U. Opara-Krasovec, M. Peters, P. Putyra, U. Rau, R. Sastrawan, T. Schauer, C. Schreiner, S. Sensfuß, C. Siegers, K. Skupien, P. Wachter, J. Walter, P. Wasserscheid, U. Würfel, M. Zistler, „Material development for dye solar modules; results from an integrated approach“, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, submitted.
- [16] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, and V. P. S. Perera, *Chem. Commun.*, 15 (1999).
- [17] K. Sayama, H. Sugihara, and H. Arakawa, *Chem. Mater.*, **10**, 3825 (1998).
- [18] M. Grätzel, *Nature*, **414**, 338 (2001).
- [19] G. Kron, T. Egerter, J. H. Werner, and U. Rau, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3556 (2003).
- [20] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, and J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **100**, 20056 (1997).
- [21] N. J. Cherepy, G. P. Smestad, and M. Grätzel, J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9342 (1997).
- [22] M. Hilgendorff and V. Sundström, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10505 (1998).
- [23] F. Cao, G. Oskam, G. J. Meyer, and P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B*, **100**, 17021 (1996).
- [24] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 269 (2000).
- [25] A. Hauch and A. Georg, *Electrochim. Acta*, **46**, 3457 (2001).
- [26] N. Papageorgiou and M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **44**, 405 (1996).
- [27] Gregor Kron, *Ladungstransport in farbstoffsensibilisierten Solarzellen auf Basis von nanoporösem TiO₂*, Dissertation, Stuttgart (2003).

- [28] Z. Kebede and S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **51**, 291 (1998).
- [29] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7164 (2004).
- [30] S. Nakade, Y. Makimoto, W. Kubo, T. Kitamaru, Y. Wada, and S. Yanagadi, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3488 (2005).
- [31] B. Mahrov, A. Hagfeldt, F. Lenzmann, and G. Boschloo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **88**, 351 (2005).
- [32] Q.-B. Meng, K. Takahashi, X.-T. Zhang, I. Sutanto, T. N. Rao, O. Sato, A. Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, and M. Uragami, *Langmuir*, **19**, 3572 (2003).
- [33] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3099 (1996).
- [34] R. Kawano, H. Matsui, C. Matsuyama, A. Sato, M. A. B. H. Susan, N. Tanabe, and M. Watanabe, *J. Photochem. Photobiol., A*, **164**, 87 (2004).
- [35] P. Wasserscheid, *Nachr. Chem.*, **49**, 12 (2001).
- [36] J. Zhang and A. Bond, *Analyst*, **130**, 1132 (2005)
- [37] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, and Xiangping Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, 1475 (2006).
- [38] F. Mazille, Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and P. J. Dyson, *Inorg. Chem.*, **45**, 1585 (2006).
- [39] J. Ferber, R. Stangl, and J. Luther, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **53**, 29 (1998).
- [40] M. Zistler, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard, A. Hinsch, R. Sastrawan, and H. J. Gores, *Electrochim. Acta*, **52**, 161 (2006).

- [41] M. Zistler, P. Wachter, C. Schreiner, M. Fleischmann, D. Gerhard, P. Wasserscheid, A. Hinsch, and H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B925 (2007).
- [42] P. Wachter, C. Schreiner, M. Zistler, D. Gerhard, P. Wasserscheid, and H. J. Gores, *Microchem. Acta*, available online, DOI 10.1007/s00604-007-0803-2, (2007).
- [43] P. Wachter, M. Zistler, C. Schreiner, M. Berginc, U. Opara Krašovec, D. Gerhard, P. Wasserscheid, A. Hinsch, and H. J. Gores, *J. Photochem. Photobiol. A*, available online, doi:10.1016/j.jphotochem.2007.12.001, (2007).
- [44] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **16**, 2694 (2004).
- [45] P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zekeeruddin, and M. Grätzel, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 123508 (2005).
- [46] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13280 (2003).
- [47] R. Kawano and M. Watanabe, *Chem. Commun.*, 2107 (2005).
- [48] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6550 (2007).
- [50] Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, C. Klein, W. Han Ang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and P. J. Dyson, *Inorg. Chem.*, **45**, 10407, (2006).
- [49] K. Fredin, M. Gorlov, H. Pettersson, A. Hagfeldt, L. Kloo, and G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13261 (2007).
- [51] M. Gorlov, H. Pettersson, A. Hagfeldt, and L. Kloo, *Inorg. Chem.*, **46**, 3566 (2007).
- [52] V. Jovanovski, E. Stathatos, B. Orel, and P. Lianos, *Thin Solid Films*, **511-512**, 634 (2007).

- [53] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7732 (2006).
- [54] H. Paulsson, L. Kloo, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, *J. Electroanal. Chem.*, **586**, 56 (2006).
- [55] H. Santa-Nokki, S. Busi, J. Kallioinen, M. Lahtinen, J. Korppi-Tommola, *J. Photochem. Photobiol. A*, **186**, 29 (2007).
- [56] M. Berginc, U. Opara Krašovec, M. Jankovec, and M. Topi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 821 (2007).
- [57] N. Papageorgiou, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 1421 (2004).
- [58] T. Asano, T. Kubo, and Y. Nishikitani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 6776 (2005).
- [59] U. Rau, M. Hlusiak, T. Kirchartz, and F. Einsele, "Modelling and characterization of dye sensitized solar cells (DSSCs)", BMBF-Netzwerkprojekt DSSC-Meeting, 23.03.07, Freiburg.
- [60] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
- [61] N. Papageorgiou, W. F. Maier, and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 876 (1997).
- [62] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York (2001).
- [63] R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London (1959).
- [64] H. Falkenhagen, *Theorie der Elektrolyte*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1972).
- [65] C. W. Oseen, *Hydrodynamik*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1927).
- [66] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim (1996).
- [67] H. J. Hanson and C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2204 (1987).

- [68] R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **8**, 37 (1957).
- [69] C. F. T. de Grotthuss, *Ann. Chim.*, **58**, 54 (1806).
- [70] N. Yamanaka, R. Kawano, W. Kubo, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, M. Watanabe, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4763 (2007).
- [71] N. Yamanaka, R. Kawano, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, M. Watanabe, and S. Yanagida, *Chem. Commun.*, 740 (2005).
- [72] I. Ruff, and V. J. J. Friedrich, *Phys. Chem.*, **75**, 3297 (1971).
- [73] H. J. Dahms, *Phys. Chem.*, **72**, 362 (1968).
- [74] I. Ruff, and L. J. Botár, *Chem. Phys.*, **83**, 1292 (1985).
- [75] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12809 (2001).
- [76] A. T. Hubbard and F.C. Anson, in *Electroanalytical Chemistry*, A. Bard, Editor, Vol. 4, p. 129 Marcel Dekker, New York, (1970).
- [77] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, and J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester (1985).
- [78] N. Oyama, T. Ohsaka, N. Yamamoto, J. Matsui, and O. Hatozaki, *J. Electroanal. Chem.*, **265**, 297 (1989).
- [79] J. E. Baur and R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.*, **305**, 73 (1991).
- [80] D. Ende and K.-M. Mangold, *Chem. Unserer Zeit*, **3**, 134, (1993).
- [81] J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1987).
- [82] M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters, *Electroanalytical Chemistry*, **4**, 1 (1970).
- [83] H. Göhr, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85**, 274 (1981).

- [84] ZView for Windows, *Electrochemical Impedance Software, Operating Manual*, Scribner Pines, Inc. (2001).
- [85] T. Jacobsen and K. West, *Electrochim. Acta*, **40**, 255 (1995).
- [86] J. R. Macdonald and D. R. Franceschetti, *J. Electroanal. Chem.*, **307**, 1 (1991).
- [87] F. Scholz, *Electroanalytical Methods*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (2002).
- [88] C. Schreiner, Dissertation, Regensburg (2008), in preparation.
- [89] M. Zistler, C. Schreiner, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard and H. J. Gores, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **3**, 236 (2008).
- [90] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, and G. B. Deacon, *Chem. Comm.*, 1430 (2001).
- [91] M. Galiński, A. Lewandowski, and Stepniak, *Electrochim. Acta*, **51**, 5567 (2006).
- [92] H. Vogel, *Phys. Z.*, **22**, 645 (1921).
- [93] G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram Soc.*, **8**, 339 (1925).
- [94] C. A. Brooks and A. P. Doherty, *Electrochem. Commun.*, **6**, 867 (2004).
- [95] S. Eisele, M. Schwarz, B. Speiser, and C. Tittel, *Electrochim. Acta*, **51**, 5304 (2006).
- [96] L. Nagy, G. Gyetvai, L. Kollár, and G. Nagy, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **69**, 121 (2006).
- [97] P. Wachter, Dissertation, Regensburg, (2008), in preparation.
- [98] A. Kay and M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **44**, 99 (1996).
- [99] E. Olsen, G. Hagen, and S. E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **63**, 267 (2000).

- [100] T. Hoshikawa, T. Ikebe, R. Kikuchi, and K. Eguchi, *Electrochim. Acta*, **51**, 5286 (2006).
- [101] T. Nishida, Y. Tashiro, and M. Yamamoto, *J. Fluorine Chem.*, **120**, 135 (2003).
- [102] A. B. McEwen, E. L. Ngo, K. LeCompte, and J. L. Goldman, *J. Electrochem Soc.*, **146**, 1687 (1999).
- [103] K. Yuyamaa, G. Masudaa, H. Yoshida, and T. Sato, *J. Power Sources*, **162**, 1401 (2006).
- [104] T. Sato, T. Maruo, S. Marukane, and K. Takagi, *J. Power Sources*, **138**, 253 (2004).
- [105] D. Bansal, F. Cassel, F. Croce, M. Hendrickson, E. Plichta, and M. Salomon, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4492 (2005).
- [106] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- [107] N.V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, and H. Willner, *J. Fluorine Chem.*, **126**, 1150 (2005).
- [108] L. M. Dané, L. J. J. Janssen, and J. G. Hoogland, *Electrochim. Acta*, **13**, 507 (1968).
- [109] M. C. Giordano, J. C. Bazán, and A. J. Arvía, *Electrochim. Acta*, **11**, 1553 (1966).
- [110] R. Parsons, in *Trends in Interfacial Electrochemistry – Nato ASI Series C*, A. F. Silva, Editor, p. 373, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster and Tokyo (1986).
- [111] M. Holovko, V. Kapko, D. Henderson, and D. Boda, *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 363 (2001).
- [112] K. R. Painter, P. Ballone, M. P. Tosi, P. J. Grout, and N. H. March, *Surf. Sci.*, **133**, 89 (1983).

- [113] P. Ballone, G. Pastore, M. P. Tosi, K. R. Painter, P. J. Grout, and N. H. March, *Phys. Chem. Liq.*, **13**, 269 (1984).
- [114] D. Boda, K.-Y. Chan, and D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, **109**, 7362 (1998).
- [115] D. Boda, D. Henderson, K.-Y. Chan, and D. T. Wasan, *Chem. Phys. Lett.*, **308**, 473 (1999).
- [116] J. Reszkko-Zygmunt, S. Sokolowski, D. Henderson, and D. Boda, *J. Chem. Phys.*, **122**, 084504-1 (2005).
- [117] C. Nanjundiah, S. F. McDevitt, and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3392 (1997).
- [118] M. Ue, M. Takeda, T. Takahashi, and M. Takehara, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, A119 (2002).
- [119] M. Ue, M. Takeda, A. Toriumi, A. Kominato, R. Hagiwara, and Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A499 (2003).
- [120] H. Bruglachner, S. Jordan, M. Schmidt, W. Geissler, A. Schwake, J. Barthel, B. E. Conway, and H. J. Gores, *J. New. Mat. Electrochem. Systems*, **9**, 209 (2006).
- [121] H. Bruglachner, „*Neue Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren*“, Dissertation, Regensburg (2004).
- [122] S. Jordan, „*Synthese und Charakterisierung neuer Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren*“, Dissertation, Regensburg (2003).
- [123] De Levie, *Electrochim. Acta*, **8**, 751 (1963).
- [124] De Levie, *Electrochim. Acta*, **9**, 1231 (1964).
- [125] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, and R. G. Compton, *ChemPhysChem*, **5**, 1106 (2004).
- [126] A. D. Graves, and D. Inman, *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 357 (1970).

- [127] A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, and J. Ferber, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **9**, 425 (2001).
- [128] H. Wang, J. Bell, J. Desilvestro, M. Bertoz, and G. Evans, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 15125 (2007).
- [129] A. Drewitz, A. Krämer, and D. Fassler, “Dye characterization and influence of dye purity on cell performance”, BMBF-Netzwerkprojekt DSSC-Meeting, 23.03.07, Freiburg.
- [130] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **38**, 6298 (1999).
- [131] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, and H. Arakawa, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 246 (2005).
- [132] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, and S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12218 (2004).
- [133] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, and M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **17**, 813 (2005).
- [134] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, and H. Arakawa, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 246 (2006).
- [135] C. Siegers, J. Hohl-Ebinger, B. Zimmermann, U. Würfel, R. Mülhaupt, A. Hinsch, and R. Haag, *ChemPhysChem*, **8**, 1548 (2007).
- [136] C. Siegers, U. Würfel, M. Zistler, H. J. Gores, J. Hohl-Ebinger, A. Hinsch, R. Haag, “Overcoming Kinetic Limitations of Electron Injection in the Dye Solar Cell via Coadsorption and FRET”, *ChemPhysChem*, accepted.
- [137] K. Izutsu, M. Ito, and E. Sarai, *Anal. Sci.*, **1**, 341 (1985).
- [138] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH, Weinheim (2002).

- [139] H.-M. Koepp, H. Wendt, and H. Strehlow, *Z. Elektrochem*, **64**, 483 (1960).
- [140] P. Wachter, M. Zistler, C. Schreiner, D. Gerhard, P. Wasserscheid, and H. J. Gores, „Characterisation of a dye-sensitized solar cell electrolyte based on the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate”, in preparation.
- [141] M. Zistler, P. Wachter, C. Schreiner, S. Himmeler, P. Wasserscheid, and H. J. Gores, „Hydrophobic and hydrophilic dye-sensitized solar cell electrolytes based on a binary mixtures of ionic liquids”, in preparation.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Regensburg den 20.12.07

(Markus Zistler)