



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Fraunhofer
IAP

Abschlussbericht

Verbundvorhaben:

EPOS – Erforschung, Entwicklung und Integration materialeffizienter Prozesstechnologien für zukünftige Anwendungen semi-transparenter Flex-OPV

Teilvorhaben:

Entwicklung hocheffizienter semi-transparenter, individualisierter flexibler OPV

Förderkennzeichen:

FKZ 03EK3529

Zuwendungsempfänger:

Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung

Laufzeit des Vorhabens:

01.09.2014 – 28.02.2018

Projektleitung:

Dr. Christine Boeffel, Dr. Silvia Janietz

Unterauftrag: Anwendungskonzepte für semitransparente, opake und flexible OPV für BIPV oSole GmbH, Leitung: Nicolai Köhler

Autorenverzeichnis

Dr. habil. Silvia Janietz, Dr.Christine Boeffel, Eileen Katholing, Björn Gruber, Stefanie Kreissl, Stefan Kröpke, Franziska Ebert, Nicolai Köhler

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhalt

I Kurze Darstellung	3
1.1 Aufgabenstellung	3
1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	4
1.3 Planung und Ablauf der Arbeiten	4
1.4 Wissenschaftlicher Stand zu Projektbeginn	5
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	5
II Eingehende Darstellung	6
2.1 der Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	6
AP 1 Materialauswahl, Konzeption, Versuchsplanung	6
AP2 Synthese neuer Absorberpolymere zur Prozessierung aus halogenfreien Lösungsmitteln	6
AP2.1 Herstellung der di-funktionalisierten Monomere für MR2/7	7
AP2.2 Synthese des Poly[9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyil-co-(10,12-bis(thiophen-2-y)-3,6-dioxooctyl-11-thia-9,13-diaza-cyclopenta[b]triphenylens (MR2/7).....	9
AP2.3 Upscaling Synthesen	12
AP 2.4 Formulierungsentwicklung für den Inkjet-Druck.....	14
AP5 Semitransparente Zellen	25
AP5.1 Aufbau semitransparenter Solarzellen	30
AP5.2 Aufbau von Tandem-Solarzellen.....	35
AP5.3 Up-scaling auf eine Substratgröße von 150 mm x 150 mm.....	39
AP6 Individualisierte OPV	44
AP8, AP14 AP16 Schlussbericht der Firma oSole GmbH	47
2.2 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	55

I Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

Das Ziel des EPOS-Verbundprojektes besteht in der Erforschung produktionstauglicher, material- und energieeffizienter R2R-Prozesstechnologien für die komplett atmosphärische (vakuumfreie) Prozessierung semitransparenter OPV. Die Semitransparenz wird häufig als besonderes Alleinstellungsmerkmal organischer Solarzellen propagiert (z.B. *Strategische Forschungsagenda OLAE*, Dez 2009 und *Photonik Forschung in Deutschland*, 2011). Semitransparente Solarzellen sind für eine Vielzahl von Anwendungen besonders attraktiv, z.B. zur Integration in Gebäuden, den öffentlichen Raum und in Fensterelementen von Verkehrsmitteln. Damit werden Anwendungsfelder erschlossen, welche für etablierte Photovoltaik nicht oder nur eingeschränkt zugänglich sind. Für diese neuartige Funktionalität wird zukünftig ein großes Marktpotenzial gesehen. Im Rahmen der vollständigen Wertschöpfungskette des EPOS-Projektverbundes sollen Ergebnisse der Grundlagenforschung im Bereich Material, Prozessierung und Systemaufbau der OPV auf die R2R-Prozess-/Fertigungstechnik übertragen werden. Dabei sind die Ausrichtung der OPV-Zelle auf die zukunftsweisenden End-Anwendungen in den Bereichen Architektur und Textil Voraussetzung für die erfolgreiche künftige Kommerzialisierung der OPV-Technologie. Von herausragender Bedeutung ist außerdem die Verfügbarkeit eines standardisierten elektronischen Interface (SEI) in Form einer flexiblen bzw. semi-flexiblen Mikroleiterplatte zur intelligenten Zusammenschaltung von flexiblen OPV-Zellen zum Modul, welches beim Fertigungsprozess in das Modul integriert wird. Die Verfügbarkeit der R2R-Anlagentechnik ist die Voraussetzung für die Verwertung der Forschungsergebnisse durch die angestrebte wirtschaftliche Massenfertigung von OPV und wirkt dabei über die Vermarktung der Produktionstechnik als Multiplikator.

Durch den Einsatz von Drucktechnologien ohne Vakuumtechnik und Lithographie kann organische Photovoltaik energieeffizient, preiswert und massenhaft produziert werden. Semitransparente OPV adressiert neue Anwendungsszenarien, und tritt somit nicht in direkte Konkurrenz mit bereits gut entwickelter anorganischer Photovoltaik. Damit muss die OPV nicht erst etablierte PV aus bestehenden Anwendungen verdrängen, sondern es erschließen sich zusätzliche Anwendungen für die Photovoltaik, die auch einen schnelleren Markteintritt für diese neue Technologie ermöglichen. Zu den aufgeführten Gesamtzielstellungen des Verbundes sollen im Teilvorhaben des Fraunhofer IAP folgende Aufgaben realisiert werden:

- Entwicklung neuer Donorpolymere für eine umweltfreundliche Prozessierung mit hohem Effizienzpotenzial und variablem Farbspektrum
- Up-scaling der Synthese von aussichtsreichen Materialien und Bereitstellung von 10 g eines Materials für Fertigungsprozesse von R2R.
- Fertigungsprozesse für die gedruckte individualisierte OPV (Inkjet, Gravur, Slot Die) mit dem Ziel der Herstellung effizienter semi-transparenter OPV mit Effizienztarget > 5%
- Alternativer Aufbau von Zellen als lösungsprozessierte Tandemstrukturen mit dem Ziel der Effizienzsteigerung.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben wurde am Fraunhofer IAP in Kooperation der Abteilungen „Polymere und Elektronik“ mit einem Fokus auf der Entwicklung neuer Materialien und „Funktionsmaterialien und Bauelemente“ mit einem Fokus auf Device- und Prozessentwicklung durchgeführt. Die Firma oSole GmbH übernahm als Unterauftragnehmer die Entwicklung der Demonstratoren für Architektur- und Textilanwendungen. Die Materialentwicklung konnte auf eine langjährige Synthesererfahrung in der Entwicklung von Polymeren für den Einsatz in der organischen Elektronik, insbesondere der organischen Photovoltaik zurückgreifen. Das gleiche gilt für die Device- und Prozessentwicklung. Mit der Implementierung einer Pilotlinie wurde außerdem vor Projektbeginn die Voraussetzung geschaffen, ein Up-scaling der Deviceprozessierung auf Substratgrößen von 150 mm x 150 mm vorzunehmen und so einen Beitrag zur Prozessentwicklung beim Projektpartner 3DMM zu liefern. So konnten auch zum Projektende die Bauelemente für die Integration in die funktionalen Demonstratoren geliefert werden.

1.3 Planung und Ablauf der Arbeiten

Die Projektarbeiten orientierten sich an den folgenden Meilensteinen:

Tabelle 1: Meilensteintabelle

	MS1 (Halbzeit)	MS2 (Ende)
Material	Definition von zwei Materialien mit unterschiedlichem Farbeindruck und Effizienztarget von > 5%	Up-Scaling der Synthese eines Absorberpolymeren, Bereitstellung von 10 g für die Prozessierung auf der 3D-MM Anlage
Technologie	Semitransparente Zelle (50%, vorzugsweise zwischen 500 und 650 nm) auf Basis eines low-bandgap Absorberpolymers mit einer Effizienz von > 4%	Herstellungstechnologie für effiziente (4...6%) individualisierte semi-transparente (25...50%) OPV-Module

Die Arbeiten zu den Schwerpunkten Material und Technologie wurden planmäßig durchgeführt und lagen voll im vorgesehenen Zeitplan. Änderungen waren nicht erforderlich und wurden daher auch nicht beantragt. Zur Herstellung der Demonstratoren waren jedoch eine größere Anzahl von Modulen erforderlich um die Funktionalität der OPV zu demonstrieren. Diese sollten laut Projektantrag beim Konsortialführer 3DMM hergestellt werden. Aufgrund von Verzögerungen im Aufbau der Anlage sowie Schwierigkeiten in der Umsetzung der einzelnen Prozessschritte konnten keine funktionalen OPV-Module zur Verfügung gestellt werden. Daher wurde im Konsortium beschlossen, dass diese am Fraunhofer IAP auf der Pilotanlage in ausreichender Zahl hergestellt und für die Demonstratoranfertigung zur Verfügung gestellt werden.

1.4 Wissenschaftlicher Stand zu Projektbeginn

Die Herstellung gedruckter organischer Solarzellen hat in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt. So hat die in den USA basierte Firma Konarka Technologies erste Solarzellen auf den Markt gebracht, die Moduleffizienzen von bis zu 2% aufweisen bei einer Lebensdauer von 1 bis 2 Jahren¹.

Die Gruppe um Krebs in Risø/Dänemark verfolgt verschiedene Projekte um mittels lösungsprozessierter OPV kostengünstig elektrische Energie (insbesondere zur Beleuchtung) in schlecht versorgte Regionen der Erde, insbesondere Zentralafrika, zu bringen². In Konkurrenz zu lösungsprozessierbaren Solarzellen, wie oben beschrieben, wird bei Heliatek in Dresden eine Rolle-zu-Rolle Anlagentechnologie für im Vakuum aufdampfbare Systeme aufgebaut³. Heliatek hat bereits Labormuster von Solarzellen unterschiedlichen Farbeindrucks mit Moduleffizienzen von bis zu 8% demonstriert. Bei allen Produktionstechniken wird bisher immer der Weg linearer Strukturen verfolgt, Freiformen oder ornamentale Strukturen werden bisher nicht umgesetzt.

Erste Nischenprodukte der OPV, wie z.B. Rucksäcke mit integrierten, opaken Solarmodulen, sind inzwischen auf dem Markt. Allerdings wird für eine breite Anwendung der OPV neben der Verbesserung der Lebensdauer und Effizienz insbesondere die Möglichkeit der OPV, sie semitransparent zu gestalten, als essentiell angesehen. Das Materialsystem P3HT:PCBM hat gut erforschte Grenzen. Wie gezeigt wurde, lässt sich durch neue Donor-Polymere mit kleiner Bandlücke (<1.5 eV) eine Effizienz von mehr als 8% erreichen⁴. Allerdings wurden auch erhebliche Zweifel an der Langzeitstabilität vieler dieser neuen Materialsysteme geäußert⁵. Eine Bewertung der praktischen Einsetzbarkeit muss daher noch erfolgen. Durch den Einsatz solcher low-bandgap Polymere für semi-transparente Zellen kann ein großer Bereich im Farbkoordinatendiagramm adressiert werden und eine maßgeschneiderte Farbwiedergabe der Solarzelle erreicht werden⁶. Bislang weisen semitransparente organische Solarzellen lediglich Effizienzen von 2-3 % auf. Immerhin konnte im spektralen Transmissionsfenster der Zelle bereits eine Transmission von 80% gezeigt werden. Die transparenten Elektroden wurden dabei noch in Vakuumprozessen hergestellt^{6,7}.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Entwicklung von der Grundlagenforschung im Bereich Material, Prozessierung und Systemaufbau der OPV bis zur Integration auf die R2R-Prozess-/Fertigungstechnik sowie die Realisierung der individualisierten Endanwendungen erforderte eine enge Zusammenarbeit der Konsortialpartner. Die Zusammenarbeit der Partner gestaltete sich außergewöhnlich gut.

¹ <http://www.conrad.de/ce/de/product/110487/PP-120-ORGANISCHES-MODUL/0509084&ref=list>

² F.C. Krebs, T. Tromholt, M. Jørgensen, *Nanoscale* 2010 2, 873.

³ J. Meiss et al., *APPLIED PHYSICS LETTERS* 99, 043301 (2011).

⁴ P. L. T. Boudreaault, A. Najari, M. Leclerc, *Chem Mater* 2011, 23, 456.

⁵ M. Helgesen, T. J. Sorensen, M. Manceau, F. C. Krebs, *Polymer Chemistry* 2011, 2, 1355.

⁶ A. Colsmann, A. Puetz, A. Bauer, J. Hanisch, E. Ahlswede, U. Lemmer, *Advanced Energy Materials* 2011, 1, 599.

⁷ H. Schmidt, H. Flügge, T. Winkler, T. Bulow, T. Riedl, W. Kowalsky, *Appl Phys Lett* 2009, 94, 243302

Das lag zum einen daran, dass die Kompetenzen sich hervorragend ergänzten und die Konsortialpartner an einer geschlossenen Wertschöpfungskette gearbeitet haben.

II Eingehende Darstellung

2.1 der Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

AP 1 Materialauswahl, Konzeption, Versuchsplanung

Im Arbeitskreis Materialien und Prozesse/Zelldesign wurde eine Referenzzelle auf Basis des Stands der Technik definiert, die für die Prozessentwicklung sowie für die Entwicklung neuer Materialien herangezogen werden sollte. Für grundlegende Arbeiten wurde Glas-ITO als Substrat verwendet, die Prozessfähigkeit musste auch auf PET-ITO gezeigt werden, das von 3D-MM für die Partner zur Verfügung gestellt wurde. Für die aktive Schicht wurde bei allen Projektpartnern das System PCDTBT:PC₇₀BM als Referenzsystem eingeführt. Für den Kathoden-Interlayer werden einerseits Al:ZnO von Nanograde sowie ein sol-gel-prozessierbares SnO_x (BUW) eingesetzt. Zum Vergleich der an der BUW (AG Scherf) entwickelten konjugierten Polyelektrolyte wurde PEI (IAP) als Interlayer getestet. Auf der Anodenseite kam PEDOT:PSS (HTL Solar, welches ohne Benetzungsprobleme auch auf Organik abgeschieden werden kann) zum Einsatz, dazu wurden MoO_x von Nanograde und sol-gel-prozessierbares VO_x (BUW) als Alternativen getestet. Für die Material- und Prozessentwicklung wurden die Elektroden aufgedampft (Al oder Ag), als transparente Elektroden wurden lösungsprozessierte AgNW und gedruckte Metall-Grids betrachtet. Diese Startkonfiguration wurde während der Projektlaufzeit kontinuierlich geprüft und bei Bedarf modifiziert. So wurde in der ersten Hälfte der Projektlaufzeit ein Donorpolymer (PVD4610) der Firma Merck kommerziell verfügbar, das im Blend mit PC₆₀BM sowie mit PC₇₀BM eine ähnlich gute Performance aufwies und auch aus halogenfreien Lösemitteln (bei allerdings reduzierter Leistungsfähigkeit) verarbeitbar war. Daher wurde entschieden Skalierungsarbeiten sowie die Testruns auf der R2R-Anlage bei 3DMM mit diesem System im Blend mit PC₆₀BM durchzuführen. Die Einigung auf das gleiche Material bei allen Partnern lässt einen Vergleich der erzielten Performance unter vergleichbaren oder auch verschiedenen Prozessbedingungen zu. Während der Endphase des Projektes wurden neue Donorpolymere bekannt, die in Verbindung mit PCBM als auch mit Fulleren-freien Absorbieren Effizienzen von > 10% ermöglichen. Da in einer semitransparenten Solarzelle die Effizienz aufgrund der Transparenz reduziert ist, wurden diese Systeme bei den Projektpartnern BUW und TU-BS auch zur Herstellung semitransparenter OPVs eingesetzt, um so den Meilenstein von 5% Effizienz bei einer Transparenz von 50% erreichen zu können.

AP2 Synthese neuer Absorberpolymere zur Prozessierung aus halogenfreien Lösemitteln

Ausgehend von dem bereits vorhandenen Synthese Knowhow wurde eine Struktur für die Herstellung von Absorberpolymeren ausgewählt (**MR2/7**). Dieses Copolymer hat das Potential, aufgrund bereits vorliegender Untersuchungen sich auch aus nicht chlorierten Lösungsmitteln verarbeiten zu lassen. Außerdem kann zur Herstellung des Poly[9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyil-co-(10,12-bis(thiophen-2-y)-3,6-dioxooctyl-11-thia-9,13-diaza-

cyclopenta[b]triphenylens (**MR2/7**) der umweltfreundliche Syntheseweg über die Suzuki-Kupplung genutzt werden. Für die Durchführung der Druckversuche mussten zirka 2 g Absorberpolymer zur Verfügung stehen. Deshalb wurden zunächst die entsprechenden difunktionalisierten Monomere in entsprechender Menge synthetisiert.

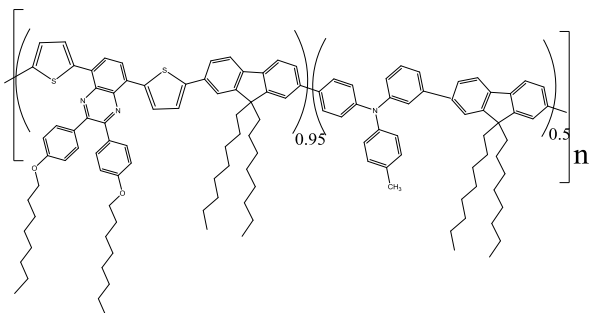


Abb. 1: Struktur des Absorberpolymeren: Poly[9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyil-co-(10,12-bis(thiophen-2-y)-3,6-dioxooctyl-11-thia-9,13-diaza-cyclopenta[b]triphenylens **MR2/7**

AP2.1 Herstellung der di-funktionalisierten Monomere für MR2/7

Das 9,9-Dioctylfluoren-2,7-bis(trimethylenborat) als difunktionalisierte Boronsäureesterkomponente konnte von Aldrich in ausreichender Qualität gekauft werden. Zum Aufbau des 5,7-Bis(5-Bromthiophen-2-yl)2,3-diphenyl-(4-octyloxy)-benzo-[3,4]pyrazins war eine 7-stufige Synthese notwendig. Im ersten Schritt wurde das Benzthiadiazol dibromiert. Das Dibrombenzthiadiazol entstand in 84%iger Ausbeute. In einem 2. Schritt wurde eine Ringspaltung in Gegenwart von NaBH_4 zum 1,4-Dibrom-2,3-diaminobenzol vorgenommen. Es gelang, diese Verbindung in 40%iger Ausbeute zu isolieren.

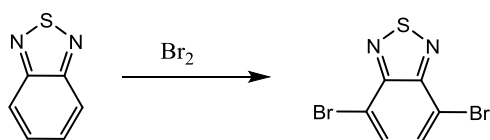


Abb.2: Stufe 1; Bromierung von Benzthiadiazol

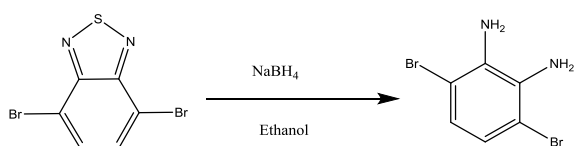


Abb 3: Stufe 2; Ringspaltung

4-Bromphenol wurde mit Octylbromid verethert. Damit gelang es, das 4-Brom-octyloxybenzol herzustellen, welches zum Aufbau des Diketons notwendig war.

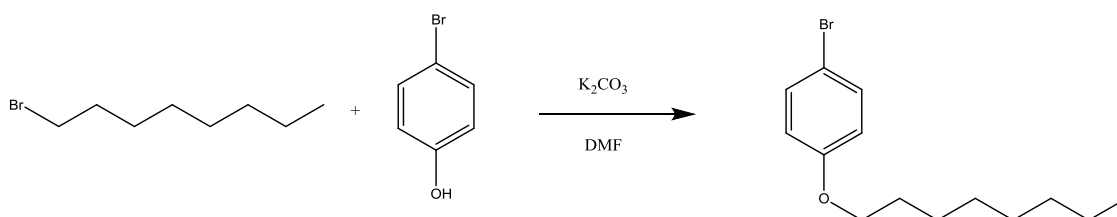


Abb. 4: Veretherung

Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Hexan/Essigsäureethylester 5:1; Ausbeute: 97 %). Die Umsetzung mit Oxalylchlorid ergab dann das entsprechende Diketon. Das Diketon musste säulenchromatographisch mit Hexan/Essigsäureethylester 10:1 gereinigt werden. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 23 %.

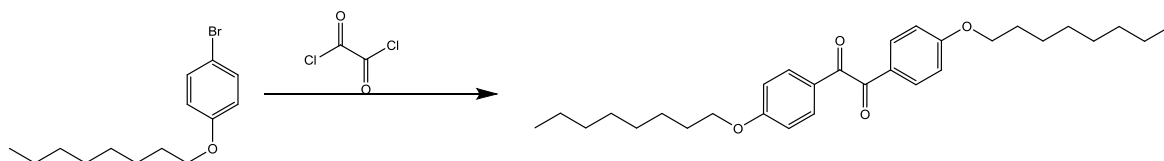


Abb. 5: Umsetzung zum Diketon

Das Diketon wurde mit 1,4-Dibrom-2,3-diamino-benzol gekuppelt. Das Produkt konnte dann durch umkristallisieren aus Methanol in 89%iger Ausbeute isoliert werden.

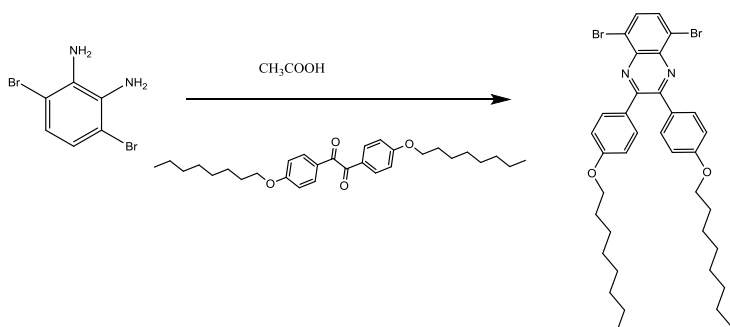


Abb. 6: Kupplungsreaktion zum 2,3-diphenyl-(4-octyoxyl)-benzo[3,4]pyrazin

Die Einführung der Thiophenringe erfolgte über eine Stille-Kupplung. Dazu wurde das Pyrazinderivat mit n-Butylstannylthiophen umgesetzt. Dieses Produkt wurde in 87%iger Ausbeute auch durch Umkristallisation aus Methanol erhalten.

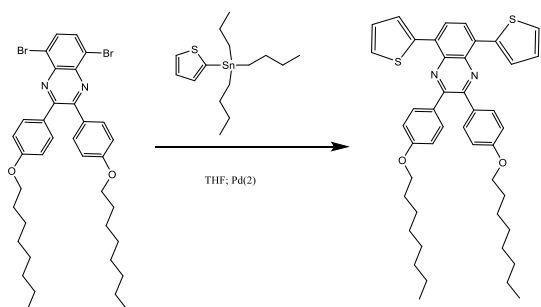


Abb. 7: Stille Kupplung des Pyrazinderivates mit n-Butylstannylthiophen

Im letzten Schritt wurde das aufgebaute Dithienylpyrazinderivat mit NBS dibromiert. Das 5,7-Bis(5-Bromthiophen-2-yl)2,3-diphenyl-(4-octyoxyl)-benzo-[3,4]-pyrazin wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Isopropanol aufgereinigt.

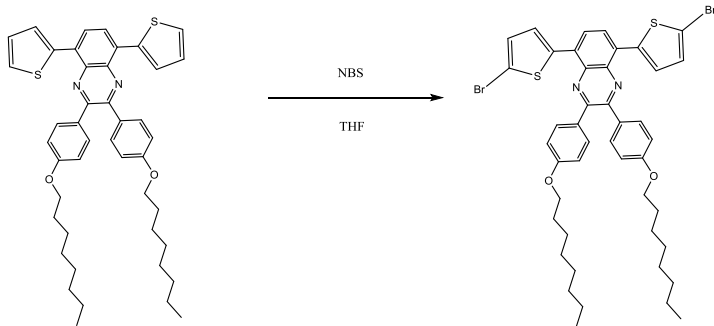


Abb. 8: Dibromierung

Die Struktur und die Reinheit der Materialien wurden immer mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalysen überprüft. Für die Polymerisation standen dann 2 g des 5,7-Bis(5-Bromthiophen-2-yl)2,3-diphenyl-(4-octyloxy)-benzo-[3,4]pyrazins in ausreichender Qualität zur Verfügung.

Die dritte Monomer Komponente das Diphenyl-4-methylphenylamin wurde von Synthon gekauft und in einem weiteren Syntheseschritt mit NBS dibromiert und durch 4-maliges umkristallisieren gereinigt. Davon wurde 1g hergestellt.

AP2.2 Synthese des Poly[9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyil-co-(10,12-bis(thiophen-2-y)-3,6-dioxooctyl-11-thia-9,13-diaza-cyclopenta[b]triphenylens (MR2/7)

Nachdem die difunktionalisierten Monomere in entsprechenden Mengen und Reinheit in den ersten Monaten der Projektlaufzeit synthetisiert worden sind (AP2.1) wurde dann ein erstes Upscaling der Polymersynthese vorgenommen, so dass es möglich war, erst einmal 1g eines Absorberpolymeren Poly[9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyil-co-(10,12-bis(thiophen-2-y)-3,6-dioxooctyl-11-thia-9,13-diaza-cyclopenta[b]triphenylen (MR2/7-4), in entsprechender Reinheit zur Verfügung zu haben.

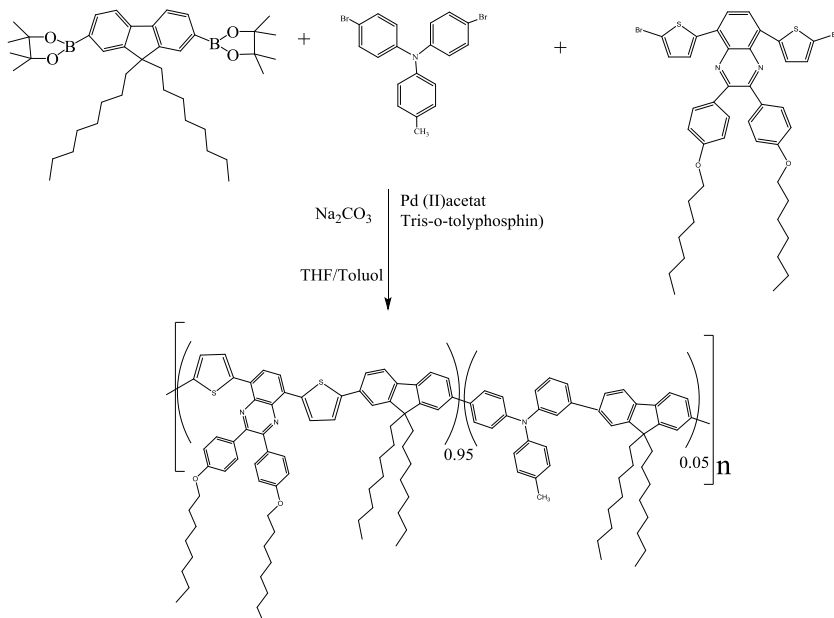


Abb.9 Syntheseschema zum Aufbau von MR2/7

Dazu wurde die Suzuki-Kupplungsreaktion genutzt. Die optimalen Polymerisationsbedingungen mussten erarbeitet werden, wie z.B. Reaktionszeiten, Lösungsmittelgemische, Katalysatorzusammensetzungen, um hochmolekulare Polymere zu erhalten. Es stellte sich heraus, dass die Suzuki-Kupplung in einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus THF und Toluol und Na_2CO_3 als Base am besten funktioniert. Als Katalysatorsystem wurde herausgefunden, dass Pd(II)acetat und Tris-o-tolylphosphin am geeignetsten für dieses Polymerisationssystem ist. Es wurde anschließend nach den Optimierungsschritten im kleinen Maßstab eine Ansatzgröße von 1 mmol gewählt, so dass theoretisch zirka 1,12 g Polymer erhalten werden sollten. Es gelang, 1,08 g des Polymeren ohne die Extraktionen zur Aufreinigung zu isolieren. Die Rohausbeute lag somit bei 90%. Das Polymer wurde mit Methanol, Dichlormethan und Chloroform extrahiert. Aus der Dichlormethan Phase wurden 385 mg (32%) isoliert. In der Chloroformphase waren 687 mg (57%) des Polymeren enthalten. Die GPC Untersuchungen in THF gegen Polystyren als Standard zeigten, dass in beiden Fraktionen hochmolekulare Polymere erhalten wurden, welche eine ausgezeichnete Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln aufwiesen.

Tab.2: Molekulargewichte bestimmt in THF gegen Polystyren als Standard und Ausbeuten der Fraktionen von MR2/7

Fraktion	M_n und M_w [g/mol]	Ausbeute
Dichlormethan	21.700; 58.230	385 mg; 32%
Chloroform	98.600; 194.400	687 mg; 57%

Beide Polymerfraktionen wurden in invertierten OPV-Zellen untersucht. Das am IAP entwickelte Donorsystem MR2/7 wurde in einem Blend mit PC₇₀BM untersucht, ebenfalls variiert wurden die Lösemittel, aus denen das jeweilige Blendsystem abgeschieden wurde. Hierbei kamen die chlorierten System Chlorbenzol und Dichlorbenzol zum Einsatz, sowie das halogenfreie Gemisch aus Tetralin/Anisol. Dazu wurden die aktiven Blendlösungen mittels spin coating abgeschieden. Die beste Performance wurde mit der bestehenden Struktur aus halogenhaltigen Lösemitteln erzielt, wobei das Blend mit PC₇₀BM im Verhältnis 1:2 das beste Ergebnis geliefert hat. In einem weiteren Optimierungsschritt wurden die Trocknungsbedingungen getestet im Vergleich einer trockenen und lösemittelhaltigen Atmosphäre. Mit dem sogenannten solvent annealing wurde bei einigen Kombinationen in der Literatur eine Performance-Steigerung beschrieben, mit dem hier eingesetzten System sind die Erfolge eher gering, so dass für die weiteren Arbeiten diese Methode nicht eingesetzt wird, da sie auch in einer späteren technischen Umsetzung zu einem beträchtlich höheren Aufwand führen würden. Im Vergleich zwischen dem konventionellen Zellaufbau (Abb. 10a) mit dem invertierten Aufbau (Abb. 10b) wurden die besseren Performancewerte für den invertierten Aufbau erzielt. In einem nächsten Schritt wurde das Kathodeninterface im invertierten Aufbau modifiziert. Hierbei wurden ZnO in einer Formulierung von Sigma-Aldrich, Aluminium-dotiertes ZnO von Nanograde und Polyetherimid (PEI) eingesetzt. Letzteres ist besonders kritisch in der Verarbeitung, da es, auch aus der Literatur, keine Kenntnis zur optimalen Schichtdicken gibt. Bekannt ist, dass die Wirkung des Systems mit Schichtdicken kleiner 10 nm erzielt wird, eine Bestimmung der eingestellten Schichtdicke mit konventionellen Schichtdickenmessungen war bisher nicht möglich. Es konnten Prozessbedingungen definiert werden, mit denen eine sehr gute Zellperformance der

hergestellten OPVs erzielt wurde. Der Vergleich der Ergebnisse mit unterschiedlichen Zwischenschichten ist in Tab. 3 gegenübergestellt.

A

B

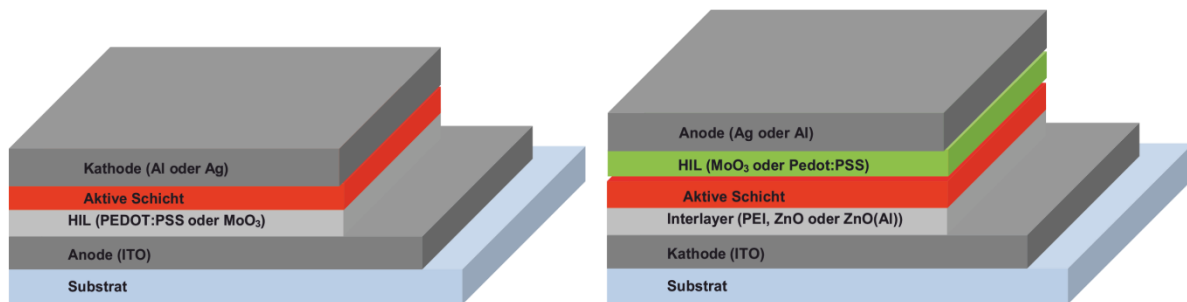


Abb. 10 A: konventioneller Aufbau einer OPV, B: invertierte Zellstruktur

Tab. 3 Vergleich der Leistungsdaten von OPV-Zellen mit unterschiedlichen Zwischenschichten auf der Kathodenseite für einen invertierten Deviceaufbau.

Schicht	Fläche [mm ²]	Leistung [W/m ²]	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA/m ²]	FF	PCE [%]
ZnO-A	11,25	863	0,84	7,4	46	3,3
ZnO:Al	11,25	863	0,96	7,25	64	5,1
PEI	88,35	863	0,98	8,3	61	5,8

Somit wurde für das System MR2/7 ein invertierter Aufbau favorisiert. Dabei wurden die Zellen wie folgt aufgebaut: Zunächst wurde auf dem ITO Glas eine sehr dünne Schicht (2-5 nm) PEI aufgebracht, um die Austrittsarbeit des ITOs auf zirka -3.5 eV zu erhöhen, um so die Elektrode als Kathode zu nutzen. Das Absorberpolymer wurde in einem Verhältnis von 1:2 mit PC₇₀BM gemischt und aus Dichlorbenzol direkt auf der PEI Schicht spin gecoatet. Darauf wurde dann MoO₃ mit einer Schichtdicke von 5nm sowie 150 nm Ag aufgedampft. Es wurden mehrmals OPV Zellen mit unterschiedlichen Flächen und unterschiedlichen Schichtdicken der aktiven Schicht präpariert. Es konnte gezeigt werden, dass auch bei einem Aufbau von größeren Pixelflächen Effizienzen von 6.4 -6.2% erzielt werden konnten. Es wird eine Leerlaufspannung von 0.98 V erreicht. Die Stromdichten liegen bei 8.5 mA/cm² und die Füllfaktoren um die 65%. Die optimal ermittelten Schichtdicken für die aktive Schicht liegen zwischen 60 und 95 nm. Auch die PEI-Schicht muss sehr dünn aufgebracht werden (2-5 nm), um die optimale Performance zu erzielen. Dies führt dazu, dass die zurzeit auf diesem Weg realisierten Zellen nur eine Ausbeute von 50% an funktionierenden Pixeln aufweisen, bedingt durch Kurzschlüsse aufgrund der geringen Schichtdicke der aktiven Schichten.

Tab. 4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Chloroform Fraktion von MR2/7

Probe Nr.	Fläche [mm ²]	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	Schichtdicke nm
15325 P1 (1)	11.25	0.97	8.30	66.0	6.3	83
15325 P1 (2)	11.25	0.96	8.36	66.2	6.3	
15324 P1 (1)	11.25	0.97	8.40	64.5	6.2	94
15324 P1 (2)	11.25	0.97	8.44	64.4	6.2	
15267 P2 (1)	88.35	0.98	8.65	62.5	6.4	66
15267 P2 (2)	88.35	0.98	8.61	62.9	6.4	

Neben der Chloroform Fraktion, die das MR2/7 mit sehr hohen Molekulargewichten enthielt, wurde auch, die um eine Größenordnung niedrigere Molekulargewicht enthaltene Dichlormethan Fraktion in einer invertierten Zelle getestet. Es konnte gezeigt werden, dass eine gleiche Performance damit erreicht werden konnte (Tab 5.). Somit sind die Molekulargewichte in beiden Fraktionen ausreichend hoch, so dass eine Unabhängigkeit der Performance in der OPV daraus resultiert. Außerdem sind die Polymerfraktionen trotz der sehr hohen Molekulargewichte sehr gut löslich in aromatischen Lösungsmitteln.

Tab. 5: Zusammenfassung der Ergebnisse der Dichlormethan Fraktion von MR2/7-4

Probe Nr.	Fläche [mm ²]	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	Schichtdicke [nm]
15267 P2 (1)	88.35	0.98	8.86	59.54	6.33	76
15267 P2 (2)	88.35	0.98	8.86	59.77	6.35	

AP2.3 Upscaling Synthesen

Upscaling der Monomere

Aufbauend auf diesen erfolversprechenden Ergebnissen wurde ein weiteres Upscalen der Monomersynthese zum Aufbau des 5,7-Bis(5-Bromthiophen-2-yl)2,3-diphenyl-(4-octyoxyl)-benzo-[3,4]pyrazins als eine der difunktionalisierten Monomerkomponenten weiter entwickelt. Für das Herstellen von 10 g Polymer zum Ende der Projektlaufzeit war es erforderlich, dass das 5,7-Bis(5-Bromthiophen-2-yl)2,3-diphenyl-(4-octyoxyl)-benzo-[3,4]pyrazin ebenfalls im 10 g-Maßstab zur Verfügung steht. Nach den ersten zwei Synthesestufen waren 30 g des 1,4-Dibrom-2,3-diaminobenzols verfügbar (Abb. 2 und Abb.3). 15 g der Diketoverbindung wurden in zwei weiteren Synthesestufen hergestellt. Ausgehend vom 4-Bromphenol (40 g; 0.23 mol) wurde dieses mit Octylbromid (41.8 g) verethert. Damit gelang es, das 4-Bromoctyloxybenzol herzustellen, welches zum Aufbau des Diketons notwendig war. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Hexan/Essigsäureethylester 5:1; Ausbeute: 60.74 g; 97 %). Die Umsetzung mit Oxalyldichlorid ergab dann das entsprechende Diketon. Da die Ausbeuten relativ gering waren, wurde der Maßstab der Synthese nicht vergrößert, sondern die Synthese 6mal wiederholt mit jeweils 10 g des 4-

Bromoctyloxybenzols. Das Diketon musste säulenchromatographisch mit Hexan/Essigsäureethylester 10:1 gereinigt werden. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug insgesamt 15 g; 15 % (Abb. 4 und Abb. 5). Die Kupplung des Diketons erfolgte dann mit dem bereits hergestellten 1,4-Dibrom-2,3-diamino-benzol. Das Produkt konnte dann durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol in 89%iger Ausbeute (9.5 g) isoliert werden (Abb.6). Das hergestellte Pyrazinderivat wurde mit dem n-Butylstannylthiophen umgesetzt (Abb.7). Dazu wurden 3 Synthesen mit jeweils 3,1 g des Pyrazinderivates realisiert und die jeweiligen entstehenden Rohprodukte durch Säulenchromatographie in Heptan aufgereinigt. Der kritischste Schritt bei dieser Synthese ist die Aufreinigung des Rohproduktes bis zu zirka einer 100%igen Reinheit, die unabdingbar für die spätere Polymersynthese ist. Die Ausbeuten bei den 3 durchgeführten Synthesen betrug nach der Aufreinigung jeweils 90%. Es standen somit 9,0 g dieser Zwischenstufe zur Bromierung im letzten Syntheseschritt zur Verfügung. Auch hier wurde auf ein Upscalen der gesamten Synthese verzichtet und die Dibromierung jeweils mit 1,5 g des Dithienylpyrazinderivates im Rahmen von 6 Synthesen durchgeführt. Die Rohprodukte wurden durch eine Säulenchromatographie in Heptan/Chloroform gereinigt. Ein weiteres Aufreinigen des dibromierten Dithienylparazinderivates erfolgte durch 2maliges umkristallisieren aus n-Butanol und Isopropanol. Die Ausbeuten betrugen bei jeder Synthese zirka 80% (Abb.8). Zum Schluss standen 10 g des 5,7-Bis(5-Bromthiophen-2-yl)2,3-diphenyl-(4-octyoxyl)-benzo-[3,4] pyrazins in entsprechender Reinheit für den Einsatz in der Polymersynthese zur Verfügung. Die Struktur und die Reinheit der Materialien wurden immer mittels NMR-Spektroskopie, Ionenchromatographie und Elementaranalysen überprüft.

Upscaling der Polymersynthese

Nachdem die difunktionalisierten Monomere in entsprechenden Mengen (zirka 10 g) und Reinheit vorlagen (AP2.3.1) wurde das Upscalen der Polymersynthese vorgenommen. Dazu wurde eine Ansatzgröße von 10,33 mmol gewählt, so dass theoretisch zirka 11,03 g Polymer erhalten werden sollten. Die Durchführung der Polymersynthese erfolgte analog der bereits optimierten Reaktionsbedingungen. Diese optimierten Reaktionsbedingungen waren folgende: Einsatz eines Lösungsmittelgemisches von THF/Toluol (185ml/20ml); 2n Na₂CO₃ (259 ml) als Base, Katalysatorsystem Pd(II)acetat (11,2 mg) und Tri-(o)-tolyolphosphin (91,3 mg); Reaktionstemperatur: 80°C; Reaktionszeit 24 h; Endcapping: Brombenzol 8h und Phenylboronsäure 8h. Das Polymer wurde in 3 l Methanol ausgefällt. Anschließend in Chloroform gelöst und mit einer 25%igen wässrigen Ammoniaklösung bei Raumtemperatur 3 Tage ausgerührt. Das Polymer wurde mit Methanol, Hexan, Dichlormethan und Chloroform extrahiert. Aus der Chloroformphase wurden 10,8 g von Poly[9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyil-co-(10,12-bis(thiophen-2-y)-3,6-dioxooctyl-11-thia-9,13-diaza-cyclopenta[b]triphenylen **MR2/7** isoliert. Das ist eine Ausbeute von 98%.

Die GPC Untersuchungen in THF gegen Polystyrol als Standard ergaben, dass ein hochmolekulares Polymer erhalten wurde (Tab.1). Das Polymer zeigte auch eine ausgezeichnete Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln auf und die Untersuchungen in OPV-Zellen ergaben eine vergleichbare Performance, wie die vorherigen eingesetzten Chargen. Dem Konsortium standen jetzt 10 g Absorber Polymer zur Verfügung.

Tab.6: Molekulargewicht bestimmt in THF gegen Polystyrol als Standard und Ausbeute der Chloroform Fraktion von MR2/7-15

Fraktion	M_n und M_w [g/mol]	Ausbeute
Chloroform	40.400; 171.700	10,8g; 98 %



Abb.11 10 g Adsorberpolymer MR2/7

AP 2.4 Formulierungsentwicklung für den Inkjet-Druck

Der für den experimentellen Teil verwendete Drucker war ein mit Piezodüsen ausgestatteter Tintenstrahldrucker der Firma *Fujifilm Dimatix*. Das verwendete Modell trägt die Bezeichnung *Dimatix Materials Printer 2831* und ist ein für Laboranwendungen hergestellter Inkjet-Drucker. Die Steuerung des Druckers erfolgt über eine PC-Einheit und der vom Hersteller mitgelieferten *DropManager 1.6.0.1* Software. Wie in der Abb.1 dargestellt, verfügt der Dimatix Drucker über vier wesentliche Ausstattungsmerkmale:

- (1) Standby-/ Reinigungsstation
- (2) Druckkopfeinheit
- (3) Substratplatte mit integrierter Heizung
- (4) Kontrollstation zur Tropfengenerierung

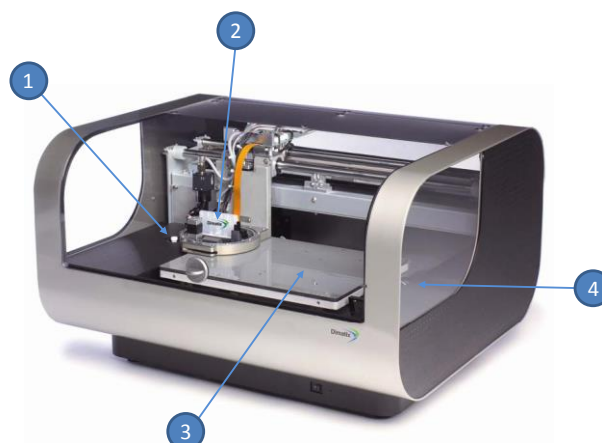


Abb. 12: Dimatix Materials Printer 2831 von Fujifilm

Das Flüssigkeitsreservoir, der Druckanschluss und der Einfüllstutzen bilden das Flüssigkeitsmodul. Das Flüssigkeitsreservoir fasst ein Volumen von 1,5 ml Material und

besteht aus einer Polypropylen (PP) Folie. Mit einer speziell mitgelieferten Spritzenkanüle aus Edelstahl kann über den Einfüllstutzen das Material in das Reservoir gefüllt werden. Über den Druckanschluss kann der Meniskus durch Regulierung des Druckes auf das Reservoir eingestellt werden. Somit wird verhindert, dass das Material aus den Düsen gedrückt wird. Das Druckmodul umfasst die elektrische Ansteuerung des Druckkopfes und der Düsen bestehend aus 16 Piezodüsen mit einem Tropfenvolumen von 1pl oder 10pl. Aufgrund der für den Tropfenausstoß verwendeten Technologie, reiht sich der Drucker in die Klasse der Drop-on-Demand (DoD)-Systeme ein und arbeitet mit einem piezoelektrischen Aktuator, bestehend aus einer Piezoscheibe. Unter Ausnutzung des inversen Piezoeffektes kann eine Verformung der Piezoscheibe, durch Anlegen einer elektrischen Spannung erzeugt werden. Diese Materialverformung wird für das Erzeugen eines Flüssigkeitstropfens aus dem Druckkopf genutzt.

Einstellung der Druckparameter

Für den Druckprozess sind die hier nachfolgenden Druckparameter variiert worden, welche einen wesentlichen Einfluss auf die Tropfenerzeugung und Schichtbildung haben.

Druckkopfspannung

Je nach Eigenschaft der verwendeten Drucklösung muss die angelegte Impulsspannung am Druckkopf angepasst werden um einen Tropfenausstoß zu generieren. Das „Dropwatcher-Menü“ des Druckers wird zur Erzeugung und zur Beurteilung der generierten Tropfen herangezogen. Weiterhin können in diesem Menü ebenfalls die einzelnen Düsen auf ihre Funktionsfähigkeit überprüft werden.

Waveform und Jetting Frequenz

Aus dem Dropwatcher-Menü gelangt man weiterhin zum Waveform-Editor. Hier kann der Einfluss auf den angelegten Impuls detailliert vorgenommen werden. Den Verlauf der Impulsform ist von dem verwendeten Material abhängig und wurde im Vorfeld angepasst und entsprechend optimiert. Bei den aufgeführten Untersuchungen wurde lediglich die Jetting-Frequenz verändert. Dieser Parameter bedingt die Materialmenge, die pro Zeitintervall ausgestoßen wird und hat (maßgeblichen) Einfluss auf die zu erzielende Dicke der aktiven Schicht. Des Weiteren gibt dieser Parameter die Geschwindigkeit des Druckprozesses an und damit die Zeit der Wechselwirkung mit dem Substrat. Wie sich in den Untersuchungen zeigte, hat die Wechselwirkung ebenfalls Einfluss auf die Tropfenerzeugung und damit auf die Ausbildung der resultierenden Schicht. Dies ist besonders kritisch beim Drucken auf beheizten Substraten, da bei einer zu langen Verweildauer des Druckkopfes über dem Substrat eine vermehrte Gefahr zum Eintrocknen der Tinte und damit zum Verstopfen der Düsen besteht.

Drucklayout/-muster

Das zu applizierende Druckmuster wurde vorab im Bitmap-Format für die verwendete Struktur erstellt. Dies war nötig, um das erstellte Druckmuster über den im Softwareumfang des Dimatix enthaltenen *Pattern Editor* in eine für den Drucker lesbare Gerber-Datei umzuwandeln. Das Abmaß des Druckmusters wird dabei so gewählt, dass die aktiven Pixelflächen leicht überlappen und Randeffekte, bedingt durch den Trocknungsprozess,

einen geringen Einfluss haben. Des Weiteren ist das Druckmuster in waagerechter Position erstellt worden, da der Druck in x-Richtung eine höhere Druckgeschwindigkeit aufweist. Mit einem Druckdurchgang können aufgrund der Mustergröße, drei OPV Zellen beschichtet werden (Abb. 13).

Nach Erstellung des Druckmusters ist ein Export der Datei nötig, um die Auflösung (*dpi – dots per inch*) für den Druck zu generieren. Aus Vorversuchen wurde ein Tropfenabstand von 10 μm , d.h. eine Auflösung von 2540 dpi erarbeitet. Das Druckmuster wurde mittels der Bildbearbeitungs-Software exportiert und mit einer Auflösung von 2540 dpi als Bitmap gespeichert. Durch erneutes Öffnen der Bitmaps im Dimatix - *Pattern Editor* und abspeichern als Gerber-Datei, konnte das fertige Druckmuster genutzt werden.

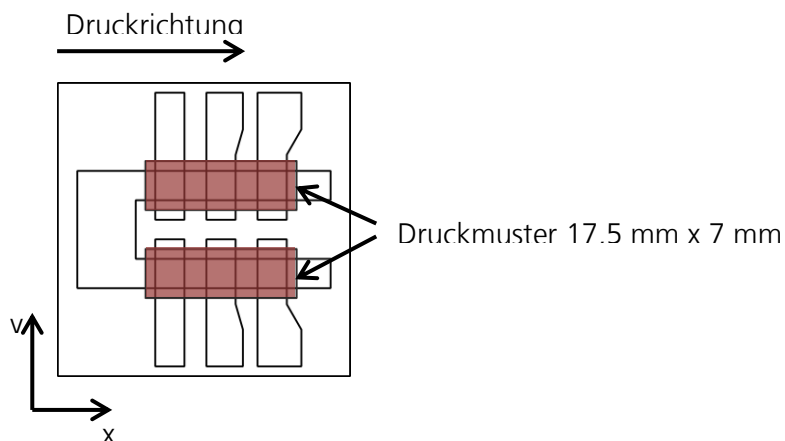


Abb. 13: Test-Layout mit zu bedruckender Fläche.

Inkjet Druck aus chlorierten Lösungsmitteln

Als Ausgangspunkt für die Evaluierung und Optimierung des Druckprozesses diente eine Probe mit gelöstem MR2/7/PC₇₀BM (1:2 Gew.%) in einem Gemisch aus Chlorbenzol und Trichlorbenzol (90:10 Vol.%). Die Zelle wurde im Standardaufbau (siehe Abb. 114) realisiert und die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Abb. 15 aufgeführt.

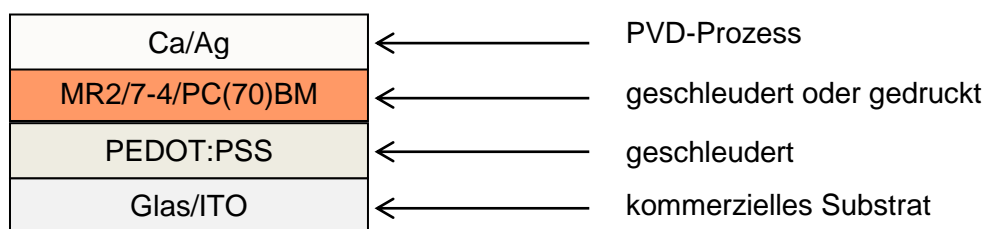


Abb. 14: Standard Aufbau einer OPV-Teststruktur

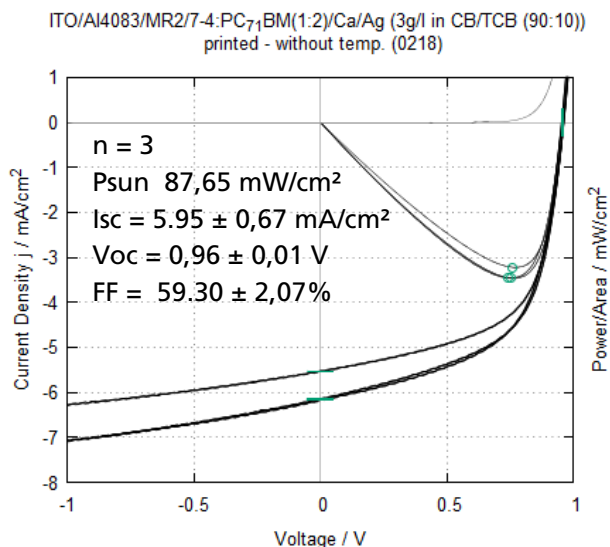


Abb. 15: Gedruckte aktive Schicht im Standardaufbau.

Zunächst musste der Druckprozess hinsichtlich des Materialverbrauchs und der Druckzeit optimiert werden. Hierfür wurde das Drucklayout auf den aktiven Flächen variiert (Abb.) und die Performance im Standard-Aufbau verglichen. Als Ergebnis zeigte sich, dass eine zu druckende Fläche, wie in der Abb. 16 dargestellt, als optimal erscheint. Bei dieser Variante gibt es den geringsten Einfluss durch Randeffekte bzw. hinsichtlich des Überlappungsbereiches auf die OPV-Performance. Ebenfalls hat sich herausgestellt, dass die jeweiligen Reihen separat bzw. einzeln gedruckt werden müssen, um ein mögliches Verstopfen der Düsen durch einen Spülschritt, der jeweils vor dem Druck stattfindet, zu vermeiden.

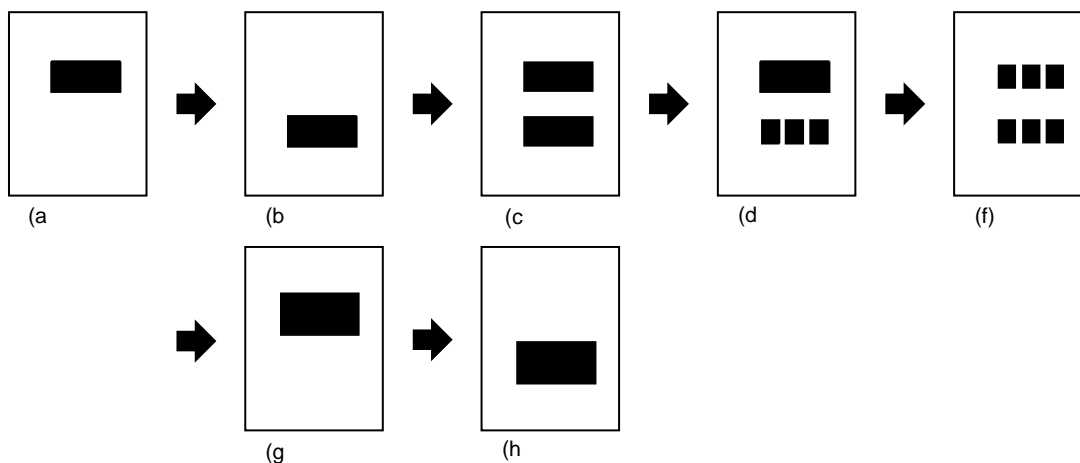


Abb. 16: Entwicklung der Größe des Drucklayouts (a -h). Die finale Version (g,h) wird jeweils separat nacheinander gedruckt.

Erste Untersuchungen zum Einsatz von nicht chlorierten Lösungsmitteln

Zunächst erfolgte eine Auswahl an aromatischen Lösungsmitteln, die hinsichtlich der Löslichkeit von MR2/7 und PC₇₁BM getestet wurden. Wichtig dabei sind auch Faktoren wie Siedepunkt und Dampfdruck der Lösungsmittel. Aus Erfahrung (und Literatur) galt es bei der Wahl der Komponenten immer ein Gemisch aus einem Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt und ein Lösungsmittel mit einem niedrigen Siedepunkt zu kombinieren, vergleichbar dem Gemisch Chlorbenzol/Trichlorbenzol. Ebenfalls sind die angegebenen Dampfdrücke relevant für die Schichtbildung bzw. das Eintrocknen des gedruckten Filmes. Das Verhältnis der Komponenten MR2/7 und PC₇₁BM blieb mit 1:2 bei den aufgeführten Versuchen immer gleich, lediglich die Konzentration im Lösungsmittel wurde verändert, sowie die Verhältnisse der Lösungsmittel zueinander. Bevor die jeweiligen Gemische im Druckprozess getestet wurden, sind jeweils Vergleichsproben mittels Spincoating erstellt und hinsichtlich ihrer erreichbaren Löslichkeit, Filmbildung und evtl. Performance charakterisiert worden. Die Auswahl der Lösungsmittelgemische für den Inkjet Druck erfolgte dann aus diesen Voruntersuchungsergebnissen (Tabelle 8).

Tabelle 7: verwendete Lösungsmittel mit angegebenen Siedepunkten und Dampfdrücken.

Lösungsmittel	Siedepunkt (°C)	Dampfdruck (20°C), mbar
Chlorbenzol	132	11,7
Trichlorbenzol	213	0,26
Xylol	138	~8
Anisol	154	3,6
Tetralin	208	0,24
Mesitylen	165	2,69
α -Methylstyrol	166	2,9
4-Methylstyrol	170-175	1,3
Anisaldehyd	247-249	1
1,5-Dimethyltetralin	245-249	0,075
Tetrahydrothiophen	121	19

Tabelle 8: Ergebnisse hinsichtlich Löslichkeit und Filmbildung des Gemisches MR2/7-4/BC71BM 1:2 in den verwendeten Lösungsmittelgemischen. X = geschlossen, O = entnetzt bzw. entmischt

Lösungsmittel/Gemisch	Konzentration [g/l]	Material	Verhältnis Lsg. [vol%]	Filmbild.	Auswahl
p-Xylol/Tetralin	1	Polymer /PCBM	85:15	X	✓
			90:10	X	✓
			95:5	X	
p-Xylol/Anisaldehyd	36	Polymer /PCBM	90:10	O	
	15		98:2	X	✓
Anisol/Tetralin	15		90:10	X	✓
α-Methylstyrol	15	Polymer /PCBM	100	O	
	3			X	
	15	Polymer	100	X	✓
		PCBM	100	O	
3	Polymer	100	X		
	PCBM	100	X		
4-Methylstyrol	15	Polymer	100	X	✓
		PCBM	100	O	
	3	Polymer	100	X	
		PCBM	100	O	
15	Polymer	100	O		
	3	/PCBM	100	O	
4-Methylstyrol/Anisol	10	Polymer /PCBM	70:30	X	
4-Methylstyrol/ Mesitylen				X	✓
Tetralin/Anisol				O	
Tetralin/Mesitylen				X	
4-Methylstyrol/ Mesitylen	24	Polymer /PCBM		O	
	20			O	
	18			O	
1,5-Dimethyltetralin	24	Polymer /PCBM	100	X	✓
1,5-Dimethyltetralin/m-Xylol	24	Polymer /PCBM	70:30	X	✓
Tetrahydrothiophen/o-Xylol	15	Polymer /PCBM	70:30	O	
Tetrahydrothiophen/Tetralin				O	
Tetrahydrothiophen/α-Methylstyrol				O	

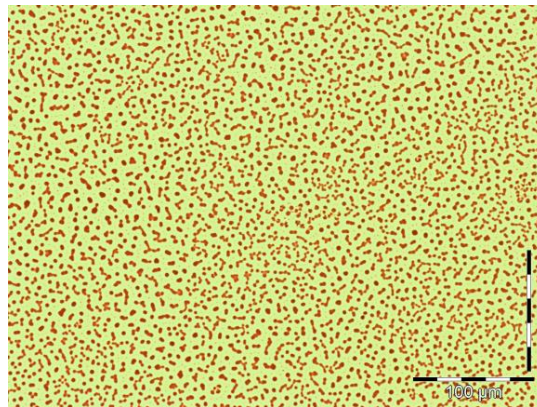


Abb. 17: Beispiel einer Entmischung der PC71BM- Phase in 4-Methylstyrol

Häufig konnten Lösungsmittel-Kombinationen bereits aus den Vorversuchen ausgeschlossen werden, da sie bei der Filmbildung auf den Substraten entnetzten, d.h. der Film abriß bzw. gar nicht benetzte. Ein weiterer Effekt konnte erst bei genauerer Betrachtung unter dem Lichtmikroskop visualisiert werden. Teilweise bildeten sich Kristallite in der Schicht aus, die u.a. zur Verschlechterung der Performance führten (siehe Abb. 17).

Aus den Voruntersuchungen konnten folgende Lösungsgemische als für den Inkjet Druck geeignet identifiziert werden: p-Xylol/Tetralin; p-Xylol/Anisaldehyd; Anisol/Tetralin; Dimethyltetralin, Dimethyltetralin/Xylol. Mit einigen dieser Lösungsmittelgemische wurden dann erste Inkjet Druckversuche durchgeführt. Bei den vielversprechenden Kombinationen aus p-Xylol/Tetralin bzw. Anisol/Tetralin als Lösungsmittel wurden vertieft Untersuchungen zu dem Druckprozess durchgeführt. Dazu wurden Druckparameter wie Druckkopfspannung, Jetting-Frequenz und die Temperatur des Substrattisches variiert, um die bestmögliche Filmqualität zu erzielen. Einige Beispiele zu den gedruckten Schichten mit ihren Parametern sind in Abb. 18 dargestellt. In der Tabelle 9 sind die erzielten Parameter für die photovoltaischen Zellen sowohl von den chlorierten als auch den erfolgversprechenden nicht chlorierten Lösungsmittel Gemischen zusammengefasst. Bisher wurden die besten Druckergebnisse mit dem Lösungsmittelgemisch Anisol/Tetralin 95:5 mit einer Konzentration von 3wt% an MR2/7:PC₆₁BM erzielt. Als optimale Druckparameter wurde eine Druckkopfspannung von 15V (80% Level) gewählt, das Substrat wurde auf 40°C geheizt, die Druckfrequenz betrug 5kHz. Die erzielten Füllfaktoren sowie die Leerlaufspannungen sind im Vergleich zwischen den Inkjet gedruckten Schichten aus den chlorierten Lösungsmitteln und Anisol/Tetralin gleich. Leider verliert man in der Stromdichte 27 % was zu einem Effizienzverlust auch von 27% führt.

Tabelle 9: Erste Inkjet Druckergebnisse im Vergleich mit Chlorbenzol/Trichlorbenzol im normalen Devicaufbau

Lösungsmittel /Gemisch	Konzentration [g/l]	Verhältnis Lsg. [vol%]	Filmbildung	PCE [%]
Chlorbenzol /Trichlorbenzol	3	90:10	Schnell trocknend	3,86
p-Xylol/Tetralin	3	85:15	o.k., zu dick	
		90:10		1,81
p-Xylol /Anisaldehyd	3	98:2	inhomogen	-, -
Anisol/Tetralin	4.5	90:10	Inhomogen	-, -
	3	90:10	optimierbar	-, -
			langsam trocknend, zu dick	2,05
	3	90:10	Druckparameter variiert zur Schichtdicken-Optimierung	-, -
	2.5			-, -
	2			-, -
	1			-, -
3	95:5		2,46	

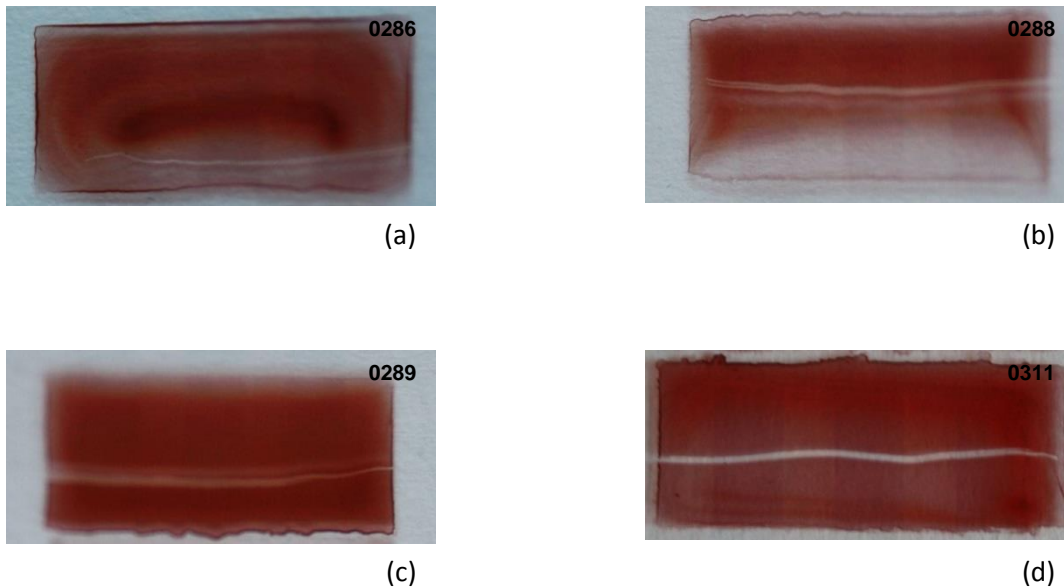


Abb. 18: Beispiele für gedruckte aktive Flächen. (a) 4.5g/l Anisol/Tetralin gedruckt mit 15V (80% Level) - inhomogen. (b) 4.5g/l in Anisol/Tetralin gedruckt mit 15V (80% Level) und auf 40°C geheiztes Substrat während des Druckens - Gradient in der Schicht durch Einfluss der Substrattemperatur auf Druckkopf. (c) 4.5g/l in Anisol/Tetralin gedruckt wie (b), jedoch mit erhöhter Druckfrequenz (80kHz) um Einfluss der Substrattemperatur zu kompensieren – zu hohe Schichtdicke. (d) 3g/l in Anisol/Tetralin gedruckt mit 15V (Level 80%), 28 kHz und auf 60°C geheiztem Tisch – Schichtdicke in etwa im richtigen Bereich, Prozess jedoch nicht reproduzierbar, instabil.

Tabelle: 10 Vergleich der OPV Parameter im normalen Aufbau

Lsg.mittel	Prozess	Dicke [nm]	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
CB/TCB	IP	~100	-6,18	0,953	58,7	3,95
p-Xylol/Tetralin	SC	81	-4,54	0,904	56,9	2,74
	IP	44	-3,48	0,897	51,0	1,87
Anisol/Tetralin	SC	50	-5,43	0,954	54,5	3,38
	IP	~101	-4,51	0,952	58,4	2,85

CB: Chlorbenzol, TCB: Trichlorbenzol; IP: Inkjet-Druck; SC: spincoating

Trotz weiterer Optimierung der Trocknungsbedingungen der Schichten gelang es nicht, die Effizienz bei diesem normalen OPV Aufbau weiter zu steigern.

In Voruntersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass bei einem invertierten OPV Aufbau Effizienzen von 6,3 % mittels spin coating abgeschiedenen Schichten aus Dichlorbenzol mit MR2/7 und PC₇₀BM erzielt werden konnten. Diese Effizienzen wurden erhalten, wenn das aktive Blend auf der dünnen spin gecoateten Polyethylenimin (PEI) abgeschieden wurde. Aus diesem Grund sollte das aktive Blend in einer invertierten OPV Geometrie auch mittels Inkjet Druck prozessiert werden. Für eine spätere technologische Umsetzung sind die sehr dünn abgeschiedenen PEI Schichten nicht geeignet, da es zu sehr vielen elektrischen Durchschlägen kommen kann. Aus diesem Grund wurde zunächst eine

Optimierung der Kathodenseite (Abb. 19) vorgenommen und die aktive Schicht mittels spincoating aus Dichlorbenzol abgeschieden und die OPV Performance untersucht. Es wurden kommerziell verfügbare ZnO- Dispersionen eingesetzt. Darauf wurde dann noch eine Zwischenschicht abgeschieden, um eine bessere Anpassung der Austrittsarbeiten zu erzielen. Es wurde PEI sowie ein elektronentransportierendes Polymer eingesetzt. Die erhaltenen Charakteristika der OPV Zellen sind in der Tabelle 11 zusammengefasst.

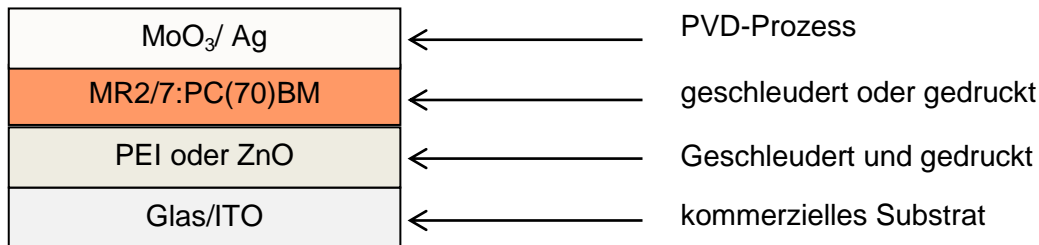


Abbildung 19: Invertierter Aufbau einer OPV-Teststruktur

Tabelle 11: Vergleich der OPV Parameter mit unterschiedlichen Kathodenmodifizierungen

Aufbau	Dicke AL [nm]	Pixelfläche mm ²	I _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} [V]	FF (%)	PCE (%)
PEI – AL	~70	11.25	7.42	0.94	68.79	5.52
ZnO - AL	~70	11.25	5.65	0.93	49.23	2.97
ZnO – PEI – AL	~100	11.25	6.75	0.70	45.68	2.44
ZnO – PEI – AL	~70	88.35	5.87	0.71	42.12	1.99
ZnO – LRT128 – AL	~100	88.35	7.07	0.89	56.02	4.01
ZnO – LRT128 – AL	~70	11.25	5.61	0.75	51.04	2.44
ZnO – PC ₇₀ BM – AL	~100	11.25	6.99	0.89	50.55	3.58
ZnO – PC ₇₀ BM – AL	~70	11.25	5.77	0.60	45.93	1.80
ZnO – PC ₇₀ BM – MR2/7	~100	11.25	0.80	0.81	33.36	0.25
ZnO – PC ₇₀ BM – MR2/7	~70	11.25	0.83	0.27	36.76	0.09

Die Abscheidung der aktiven Schicht direkt auf dem ZnO führt zu einer Verschlechterung der Performance gegenüber der PEI- Schicht. So sinken der Füllfaktor und die Stromdichte um 19%. Diese Verschlechterung ist auf die nicht glatte Oberfläche der kommerziell abgeschiedenen ZnO-Partikel zurückzuführen. Wird zusätzlich PEI als Schicht auf dem ZnO abgeschieden, ändern sich die Eigenschaften nicht wesentlich. Bringt man anstelle der PEI Schicht eine PC₇₀BM Schicht auf, werden die Zellen auch schlechter. Durch das Einbringen einer zusätzlichen, dünnen, polymeren Elektronentransportschicht LRT128 wurde in einem Experiment nachgewiesen, dass es zu einer Verbesserung der Effizienz gekommen ist.

Während der Projektlaufzeit wurde gemeinsam mit der Firma Exakt ein Verfahren zur Herstellung von ZnO-Lösungen über einen Dreiwalzenstuhl im Fraunhofer IAP entwickelt. Der Einsatz dieser Lösungen führt bei der Abscheidung durch spincoating zu wesentlich glatteren Oberflächen. Bei dem jetzigen Aufbau der Bauteile wurde diese Präparation der

ZnO-Schichten angewendet. Darauf wurde dann zunächst die aktive Blendschicht per spincoating aus chlorierten und nicht chlorierten Lösungsmitteln abgeschieden.

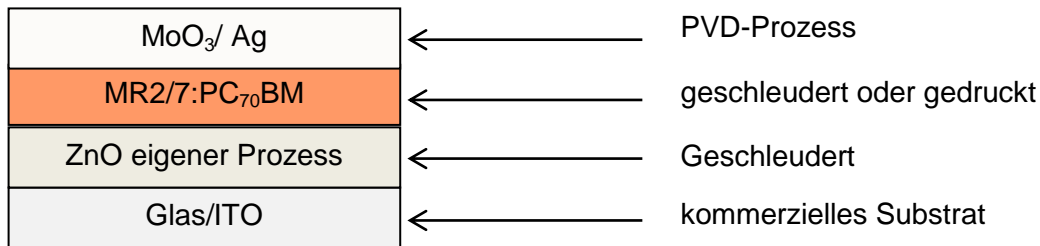


Abb. 20: Invertierter Aufbau einer OPV-Teststruktur

Tabelle.12: Performance der invertierten OPV Zellen mit MR2/7:PC₇₀BM 1:2, abgeschieden mittels spin coating (AL: aktive Schicht)

Lsg.mittel	Kathode	I _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Fläche AL [mm ²]	Dicke – AL
Dichlorobenzol	ZnO (ca. 23 nm)	6.90	0.96	62.11	4.81	11.25	50 nm
Anisol/Tetralin	ZnO (ca. 23 nm)	6.71	0.95	62.01	4.60	11.25	50 nm

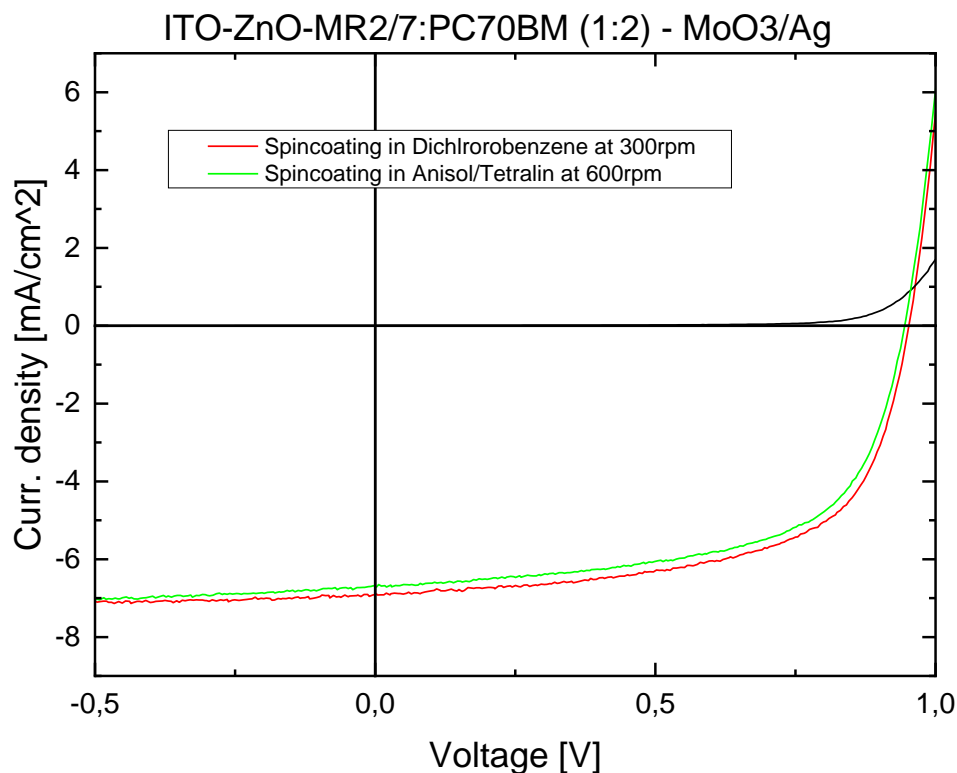


Abb. 21: Stromdichte-Spannungskennlinien der invertierten OPV Zelle, aktive Schicht abgeschieden mittels spin coating

Mittels den in Kooperation mit dem Projektpartner Exakt hergestellten ZnO-Nanopartikeln als ETL-Schicht konnte eine vergleichende Performance für die aus Dichlorobenzol und nichtchlorierten Lösungsmitteln (Anisol/Tetralin) durch spin coating abgeschiedenen aktiven

Blendschichten erzielt werden. Es wurden Effizienzen von 4,81 % und 4,60% erreicht (Tab. 12, Abb. 21). Auch zeigte die Anwendung dieser im Projekt entwickelten ZnO-Lösung eine Verbesserung der Effizienz in der Solarzelle von 60% gegenüber dem Einsatz der käuflich erworbenen ZnO-Lösung. Dies lag vermutlich vor allem an der geringen Partikelgröße der auf dem Drei-Walz-Werk hergestellten ZnO-Nanopartikel und deren enger Partikelgrößenverteilung. Anschließend wurde dann die aktive Schicht aus dem Lösungsmittelgemisch Anisol/ Tetralin (90:10) mittels Ink-Jet-Druck aufgebracht. Die ermittelten Druckparameter wurden vom „Dimatix Materials Printer 2831“ von Fujifilm auf einen PixDro LP50 Drucker mit Spectra SE128 Druckköpfen übertragen. Die Schichten wurden hier nicht mehr inert gedruckt. Damit gelang es, OPV Zellen herzustellen, die eine ähnliche Performance zeigten, wie die mittels spin coating hergestellten Schichten (Tab. 13, Abb. 22)

Tabelle. 13: Performance der invertierten OPV Zellen mit MR2/7:PCBM 1:2, abgeschieden mittels spin coating und Inkjet-Druck (PixDro LP50 Drucker mit Spectra SE128 Druckkopf, Lösemittel Anisol/Tetralin; 90:10; 6g /l; nicht inert gedruckt)

Abscheidung	VOC [V]	ISC [mA/sm ²]	FF [%]	PCE [%]	Schichtdicke	Auflösung
Inkjet	0,91	8,22	53,44	4,55	47 nm	500 dpi
Spin coating	0,95	6068	62,01	4,60	50 nm	

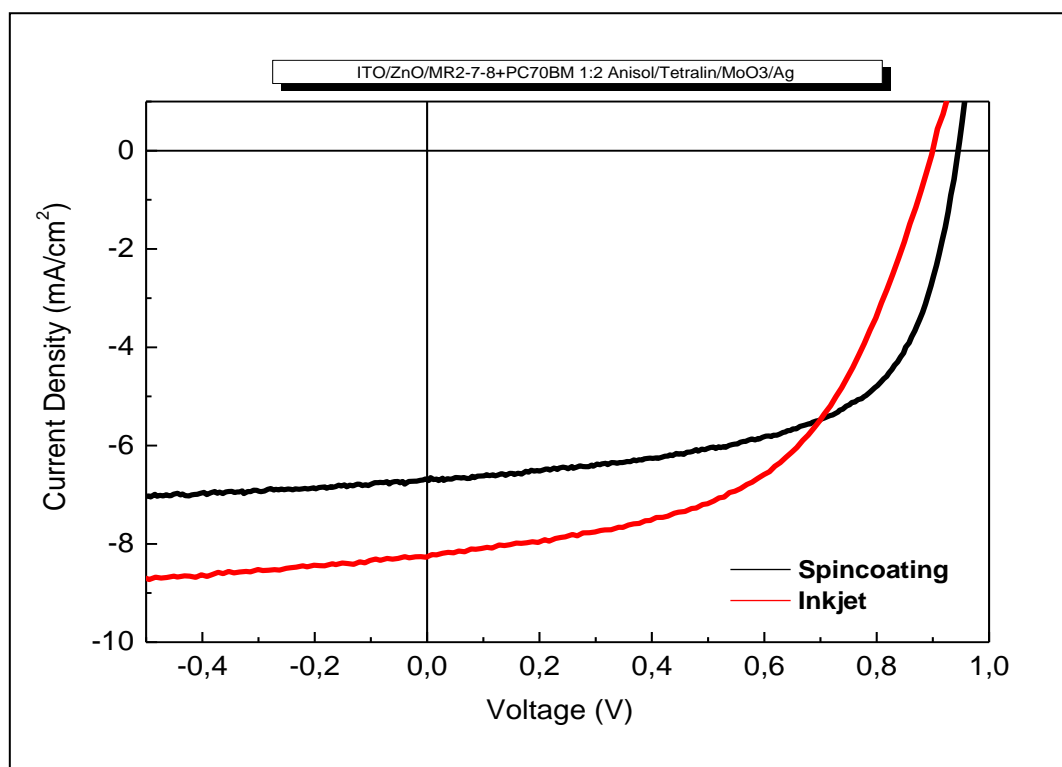


Abb. 22: Stromdichte-Spannungskennlinien der invertierten OPV Zelle, aktive Schicht abgeschieden mittels spin coating (schwarz) und ink-jet Druck (rot)

AP5 Semitransparente Zellen

Aufgabe in AP5 war der Aufbau semitransparenter Zellen und deren Optimierung. Für einen optimierten Aufbau sollte eine Skalierung von der Labormusterzelle (Abb. 21) mit aktiven Flächen von 11,25 mm² bzw. 88,35 mm² auf eine Modulgröße erfolgen, die den Einbau in einen funktionalen Demonstrator erlaubt.

Wie in AP1 beschrieben, wurden verschiedene Materialien auf ihre Prozessierbarkeit und Performance getestet. Dies beinhaltete die in AP2 am IAP neu entwickelten Donorpolymere sowie eine Reihe kommerziell erhältlicher Polymerer. Insbesondere zum Aufbau von Tandemsolarzellen wurden Materialien benötigt, die sich in ihrem Absorptionsverhalten gut ergänzen. Um das Leistungspotential der Systeme zu testen, wurden zunächst opake Zellen in konventioneller und invertierter Architektur aufgebaut. Die Materialtests und die Optimierung des Deviceaufbaus wurde auf einem Layout mit vier Pixeln mit jeweils zweimal 11,25 mm² und 88,35 mm² durchgeführt. (Abb. 23). Zur Prozess- und Deviceoptimierung wurden verschiedene Parameter variiert, um deren Einfluss auf die Leistung der Solarzellen herauszuarbeiten und eine finale Konfiguration für den Aufbau semi-transparenter Zellen und Tandemzellen festzulegen. Folgende Variationen wurden durchgeführt:

- Vergleich verschiedener Donorpolymere
- Vergleich von PC₆₀PM, PC₇₀PM und IC₆₀BA als Absorber
- Variation der Zwischenschichten sowohl auf der Anoden- als auch Kathodenseite
- Einfluss der Temperbedingungen (Temperatur, Zeit sowie der Einfluss von Lösemittel beim Tempern (solvent annealing))
- Vergleich der Prozessierung in halogenierten (Chlorbenzol, Dichlorbenzol) gegen nicht halogenierte Lösemittel (s. AP2), Einfluss von Zusätzen wie z.B. Diiodooctan
- Substrateinfluss: Glas-ITO, PET-ITO und PET-IMI

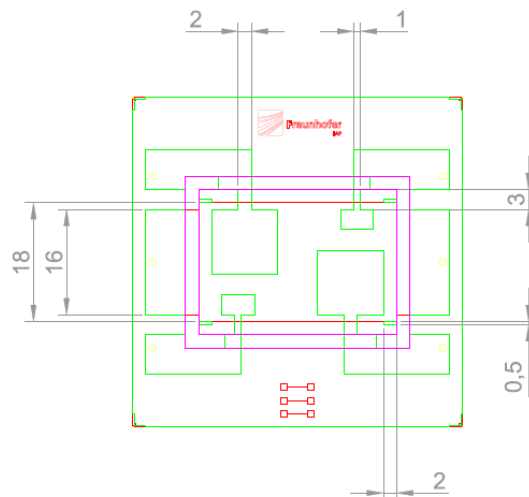


Abb. 23 Testlayout für die Optimierung der Leistungsparameter der Solarzellen, nach Maskierung betragen die Pixelflächen zur elektrischen Charakterisierung 11,25 mm² und 88,35 mm².

Vergleich verschiedener Donorpolymerer

Um das für die Erreichung des Projektzieles optimale Donor-/Absorber-System festzulegen, wurden in Absprache mit den Projektpartnern (siehe oben) verschiedene Materialsysteme getestet und hinsichtlich ihrer Prozessierung optimiert.

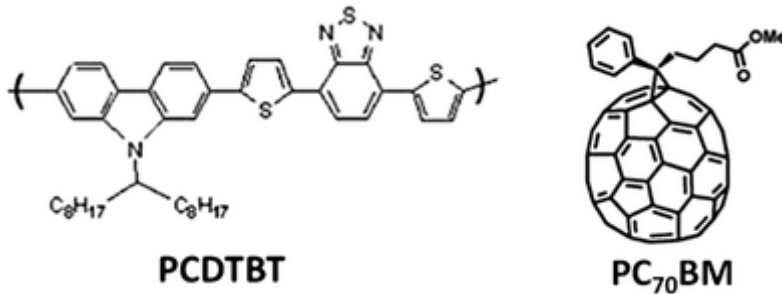


Abb. 24 Struktur des kommerziellen Donorpolymers PCDTBT und Absorber PC₇₀BM

Das kommerzielle System poly[N-9"-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole) (PCDTBT) ist im Verhältnis 1:4 mit [6,6]-phenyl C₇₀-Buttersäure methylester (PC₇₀BM)^{8,9} als effizientes System zum Aufbau organischer Solarzellen beschrieben, in der Literatur wurden Effizienzen von bis 7% berichtet (Abb. 24). Dieses System wurde im Konsortium zunächst als Referenzsystem für die Optimierung des Deviceaufbaus festgelegt. Das System hat mehrere Nachteile: zum Erhalt effizienter Solarzellen ist eine Mischung mit PC₇₀BM erforderlich, was insbesondere für das Up-Scaling auf R2R Prozesse aufgrund der hohen Kosten des Absorbermaterials von Nachteil ist. Ein weiterer Nachteil besteht im erforderlichen Mengenverhältnis des Absorbers, der bei vier Teilen bezogen auf das Donorpolymer liegt. Dies führt zu einem grauen-schwarzen Farbeindruck der Zellen aufgrund des hohen Anteils des schwarzen Donors. Ein weiterer Nachteil liegt in der Schichtdickenabhängigkeit der Leistungsfähigkeit der hergestellten Solarzellen, zur Herstellung effizienter Solarzellen sind vergleichsweise dünne Schichten erforderlich. Auch diese Eigenschaft ist für eine Übertragung des Herstellungsprozesses auf R2R eher ungünstig. Die Kennzahlen von Solarzellen mit unterschiedlicher Devicearchitektur sind in Tab. 14 und 15 dargestellt. Die besten erzielten Wirkungsgrade der so hergestellten Solarzellen lagen in Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Werten bei bis zu 6,5%. Aufgrund der bei 50% Transmission zu gering zu erwartenden Leistungsfähigkeit des Materials verbunden mit den zuvor beschriebenen Nachteilen wurde die Fertigung von transparenten Zellen auf Basis dieses Materials nicht weiterverfolgt.

⁸ S.H. Park et al, Nature Photonics 3, 297 (2009)

⁹ Y. Sun et al, Adv. Mater. 23, 2226 (2011)

Tab. 14 Performance opaker Solarzellen mit konventionellem Schichtaufbau mit PCDTBT als Donorpolymer. Die Leistungsfähigkeit der so hergestellten Solarzellen ist sowohl von der Schichtdicke der aktiven Schicht als auch von den Präparationsbedingungen abhängig. Die höchsten Effizienzen wurden ohne einen Zusatz von Diiodoctan (DIO) erzielt, das Tempern unter Lösemiteleinfluss (SA) hat einen positiven Einfluss auf die Performance. Der Schichtaufbau war wie folgt: Glas-ITO-Pedot:PSS-Aktive Schicht-Ca/Ag.

Probe	Fläche [mm ²]	Voc [V]	Isc [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	Schichtdicke [nm]	Präparation
1	11,25	0,7	7,38	43,7	2,58	106	ohne DIO, kein SA
2	11,25	0,87	8,2	66,5	5,46	106	ohne DIO, SA
3	11,25	0,88	7,94	72,8	5,88	97	ohne DIO, SA
4	11,25	0,78	7,44	48,5	3,28	97	3% DIO, kein SA
5	11,25	0,88	8,61	73	6,39	82	ohne DIO, SA
6	11,25	0,80	7,96	51,2	3,79	82	3% DIO, kein SA

Tab. 15 Performance opaker Solarzellen mit invertiertem Schichtaufbau mit PCDTBT als Donorpolymer. Wie für die konventionell aufgebauten Zellen ist die Leistungsfähigkeit der Solarzellen von der Schichtdicke der aktiven Schicht als auch von den Präparationsbedingungen abhängig. Auch hier wurden die besten Effizienzen ohne den Zusatz von Diiodoctan (DIO) erzielt, das Tempern unter Lösemiteleinfluss (SA) hat einen positiven Einfluss auf die Performance. Der Schichtaufbau war wie folgt: Glas-ITO-PEI-aktive Schicht-MoO₃-Ag.

Probe	Fläche [mm ²]	Voc [V]	Isc [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	Schichtdicke [nm]	Präparation
1	11,25	0,86	8,68	65,1	5,66	106	ohne DIO, SA
2	11,25	0,84	8,45	50,7	4,18	106	3% DIO, kein SA
3	11,25	0,85	9,52	59,3	5,56	97	ohne DIO, SA
4	11,25	0,84	8,91	53,4	4,64	97	3% DIO, kein SA
5	11,25	0,86	8,32	62,1	5,17	82	ohne DIO, SA
6	11,25	0,83	9,49	54,4	4,96	82	3% DIO, kein SA

PVD4610:PC₆₀BM/PC₇₀BM

Zum Vergleich wurde PVD4610 der Firma Merck in einer Mischung sowohl mit PC₆₀BM also auch mit PC₇₀BM charakterisiert. Die Ergebnisse zur Schichtdickenvariation in invertierter Architektur sind in Tab. 16 und 17 dargestellt.

Tab. 16 Performance opaker Solarzellen mit invertiertem Schichtaufbau mit PC₆₀BM. Für dieses System ist die Schichtdickenabhängigkeit der Leistungsfähigkeit der Solarzellen von der Dicke der aktiven Schicht weniger ausgeprägt. Vorteilhaft insbesondere für eine Übertragbarkeit der Prozessierung auf R2R ist die bessere Performance für dickere Schichten. Der Schichtaufbau war wie folgt: Glas-ITO-PEI-aktive Schicht-MoO₃-Ag. Zusätze wie DIO oder ein Solvent-Annealing zur Verbesserung der Performance sind nicht erforderlich.

Probe	Fläche [mm ²]	Voc [V]	Isc [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	Schichtdicke [nm]	Substrat
1	88,35	0,80	9,75	66,2	6,2	187	Glas-ITO
2	88,35	0,80	9,64	66,1	6,1	106	Glas-ITO
3	11,25	0,79	9,48	69,5	6,3	106	Glas-ITO
4	88,35	0,78	8,50	64,5	5,1	74	Glas-ITO
5	11,25	0,78	6,96	68,7	4,5	187	PET-IMI
6	11,25	0,77	7,14	56,7	3,8	106	PET-IMI

Tab. 17 Performance opaker Solarzellen mit invertiertem Schichtaufbau mit PC₇₀BM. Mit PC₇₀BM als Absorber ist die Schichtdickenabhängigkeit der Leistungsfähigkeit der Solarzellen von der Dicke der aktiven Schicht ausgeprägter als mit PC₆₀BM. Der Schichtaufbau war wie folgt: Glas-ITO-PEI-aktive Schicht-MoO₃-Ag. Zusätze wie DIO oder ein Solvent-Annealing zur Verbesserung der Performance sind nicht erforderlich.

Probe	Fläche [mm ²]	Voc [V]	Isc [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	Schichtdicke [nm]	Substrat
1	11,25	0,76	9,18	65,3	5,4	218	Glas-ITO
2	11,25	0,76	8,1	71,2	5,2	134	Glas-ITO
3	11,25	0,76	11,07	70,3	6,9	100	Glas-ITO
4	11,25	0,74	10,9	67,7	6,4	88	Glas-ITO

Charakterisierung der am Fraunhofer IAP entwickelten Donorpolymere

Das am Fraunhofer IAP entwickelte Donorpolymer MR2/7 mit der Hochskalierung der Synthese sowie der Formulierung für den Inkjet-Druck ist ausführlich in AP2 beschrieben. In der ersten Projektphase wurden noch weitere Systeme synthetisiert und insbesondere auch auf deren Eignung zum Einsatz in Tandem-Solarzellen untersucht. Die Struktur der beiden Copolymersysteme ist in Abb. 25 gezeigt, die Polymere werden mit den Akronymen KE23 und KE46 abgekürzt. Beide Systeme wurden im Blendsystem mit PC₆₀BM und PC₇₀BM charakterisiert und sowohl in konventioneller als auch invertierter Struktur verglichen. Bei diesen Systemen führt ein Solvent-Annealing nicht zu einer verbesserten Leistungsfähigkeit der Zelle. Tab. 18 zeigt einen Vergleich der Performance für das System KE46 mit der Untersuchung der Performance der Zellen in Abhängigkeit von Schichtdicke und Devicearchitektur. Ähnlich wie das kommerzielle System der Firma Merck zeigt auch dieses Polymer nur eine geringe Abhängigkeit von der eingestellten Schichtdicke.

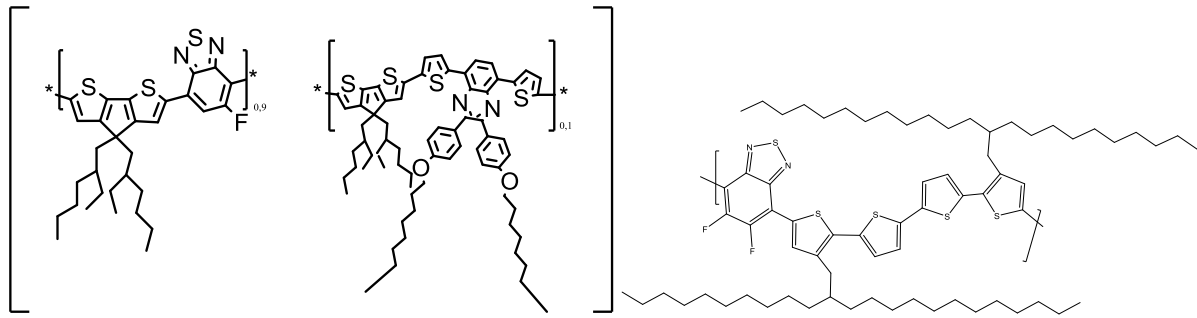


Abb. 25 KE23: Cyclopentadithienylco-bezthiadiazol-co-dithienylbenzopyrazinpolymer (links), KE46: Abkürzung in der Literatur **FBT-Th₄(1,4)**¹⁰ (rechts)

Tab. 18 Opake Solarzellen des Systems KE46/2:PC₇₀BM im Verhältnis 1:2 in konventioneller und invertierter Architektur bei unterschiedlichen Schichtdicken. Der Schichtaufbau war wie folgt für die konventionellen Aufbau: Glas-ITO-Pedot:PSS-aktive Schicht-Ca/Ag und für den invertierten Aufbau: Glas-ITO-PEI-aktive Schicht-MoO₃-Ag.

Probe	Fläche [mm ²]	Voc [V]	Isc [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	Schichtdicke [nm]	Aufbau
1	88,35	0,71	6,19	68,4	3,5	110	Konventionell
2	88,35	0,77	8,58	64,3	4,8	110	Invertiert
3	88,35	0,72	6,10	69,3	3,5	203	Konventionell
4	11,25	0,75	6,92	61,7	3,7	203	Invertiert
5	11,25	0,71	9,33	62,1	4,7	389	Konventionell
6	11,25	0,72	7,98	48,9	3,2	389	Invertiert

Tabelle 19 zeigt einen Vergleich der im Hause entwickelten Systeme mit verschiedenen kommerziellen Systemen, die zum Aufbau von semitransparenten Solarzellen sowie von Tandemsolarzellen eingesetzt wurden. Aufgrund von Performance und Prozessierbarkeit wurde für die Hochskalierung der Solarzellen für die hergestellten Demonstratoren das kommerzielle Mercksystem PVD4610 eingesetzt. Dabei waren die folgenden Merkmale vorteilhaft:

- Gute Performance mit PC₆₀BM in einem Mischungsverhältnis von 1:2, damit sind die Kosten vor allem auch für die R2R-Fertigung bei 3DMM niedriger als für die anderen Systeme, bei denen eine gute Performance nur im Blend mit dem kostenintensiveren PC₇₀BM erzielt wird.
- Die Performance ist weitestgehend unabhängig von der Schichtdicke der aktiven Schicht, von Vorteil ist vor allem, dass auch bei Schichtdicken > 300 nm eine gute Performance erzielt wird, während die meisten anderen Systeme mit Schichtdicken < 100 nm zu effizienten Zellen verarbeitet werden müssen. Letzteres würde die Anfälligkeit für Kurzschlüsse aufgrund von Partikeln oder einer erhöhten Substratraugigkeit begünstigen.

¹⁰ Z. Chen et al, Adv. Mater. 26, 2586-2591 (2014)

- Die niedrigen Prozesstemperaturen von < 100 °C sind günstig für eine R2R-Fertigung auf flexiblen Polymersubstraten, die häufig eine limitierte Wärmebeständigkeit aufweisen.

Tab. 19 Performance opaker Solarzellen im invertierten Schichtaufbau für die verschiedenen Materialien, die für den Aufbau von Tandem- sowie Triplet-Solarzellen in Betracht gezogen wurden.

Probe	Fläche [mm ²]	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	Aufbau
PCDTBT	11,25	0,88	8,61	73	6,4	PC ₇₀ BM konv.
PCDTBT	11,25	0,86	8,68	65,1	5,7	PC ₇₀ BM inv.
PVD4610	11,25	0,79	9,48	69,5	6,3	PC ₆₀ BM inv.
PVD4610	11,25	0,76	11,07	70,3	6,9	PC ₇₀ BM inv.
PV2000	11,25	0,84	6,63	66	4,2	ICBA inv.
PTB7-TH	11,25	0,79	12,01	64,5	7,0	PC ₇₀ BM, inv.
MR2/7	88,35	0,98	8,65	62,9	6,4	PC ₇₀ BM inv.
KE46/2	11,25	0,71	9,33	62,1	4,7	PC ₇₀ BM konv.
KE46/2	88,35	0,75	9,02	73	5,7	PC ₇₀ BM inv.
KE23	88,35	0,79	10,15	43,5	4,1	PC ₇₀ BM inv.

Im Vergleich zwischen dem konventionellen Zellaufbau (Abb. 12a) mit dem invertierten Aufbau (Abb. 12b) wurden die besseren Performancewerte für den invertierten Aufbau erzielt. In einem nächsten Schritt wurde das Kathodeninterface im invertierten Aufbau modifiziert. Hierbei wurden ZnO in einer Formulierung von Sigma-Aldrich, Aluminiumdotiertes ZnO von Nanograde und Polyetherimid (PEI) eingesetzt. Letzteres ist besonders kritisch in der Verarbeitung, da es, auch aus der Literatur, keine Kenntnis zur optimalen Schichtdicken gibt. Bekannt ist, dass die Wirkung des Systems mit Schichtdicken kleiner 10 nm erzielt wird, eine Bestimmung der eingestellten Schichtdicke mit konventionellen Schichtdickenmessungen war bisher nicht möglich. Es konnten Prozessbedingungen definiert werden, mit denen eine sehr gute Zellperformance der hergestellten OPVs erzielt wurde. Das bisher beste Ergebnis ist in Abb. 13 dargestellt, der Vergleich der Ergebnisse mit unterschiedlichen Zwischenschichten ist in Tab. 1 gegenübergestellt.

AP5.1 Aufbau semitransparenter Solarzellen

Zum Aufbau semitransparenter Solarzellen müssen beide Elektroden transparent ausgeführt werden. In den bisher beschriebenen Beispielen ist nur die Frontelektrode transparent, in der Regel hochtransparentes ITO, die rückseitige Elektrode besteht aus einer aufgedampften, reflektierenden Metallelektrode, in der Regel Silber oder Aluminium. Zur Realisierung einer transparenten Rückelektrode können verschiedene Wege beschriftet werden:

1. Aufdampfen einer dünnen, transparenten Metallelektrode, bei Dicken von < 30 nm werden Schichten aus Silber, Aluminium oder Gold semitransparent;
2. Flüssigprozessierte Elektrode, z.B. leitfähige Polymere wie Pedot:PSS, mit Silber-Partikel, Silber-Nanorods oder Kohlenstoff-Nanorods gefülltes Pedot:PSS;

- Gedrucktes Silbergrid, das damit nur einen Teil der aktiven Fläche bedeckt und eine Transparenz gewährleistet.

Zur Bearbeitung dieses Projektes konzentrierten sich die Arbeiten auf die Prozessierung dünner Metallelektroden. Während der Projektlaufzeit konnten keine der unter 2. definierten Materialien identifiziert werden, die eine ausreichende Leitfähigkeit und eine Prozessverträglichkeit mit den hergestellten Schichten aufwiesen. Gedruckte Grids konnten ebenfalls nicht appliziert werden, da die zur Verfügung stehenden Tinten eine Tempertemperatur $> 150\text{ °C}$ benötigen, um die gewünschte Leitfähigkeit zu zeigen, was nicht mit der Temperaturbeständigkeit der aktiven Schichten verträglich war.

Zum Aufbau semitransparenter Zellen wurden die Materialsystem PVD4610 von Merck und das in AP2 beschriebene Donorpolymer MR2/7 eingesetzt. Variiert wurden Absorbersysteme, der Aufbau der Solarzellen (konventionell, invertiert) und die Zusammensetzung der semitransparenten Rückelektrode.

In den Tabellen 20 und 21 sind die Ergebnisse für das System PVD4610 im Blend mit PC₆₀BM und PC₇₀BM verglichen. Die IV-Kennlinien für das System PVD4610:PC₇₀BM sind exemplarisch in Abb. 26 gezeigt. Die Performance der semitransparenten Solarzellen wurde im gleichen Aufbau auch mit den opaken Zellen verglichen. Für den Vergleich konventionell/invertiert (Tab. 19) wurde die Dicke der transparenten Rückelektrode konstant bei 30 nm gehalten. Die Effizienzabnahme betrug für den konventionellen Aufbau 29%, für den besten Zellaufbau in der invertierten Architektur wurde ein Rückgang der Effizienz von 5,6% auf 4,8% gemessen, was einem Rückgang von ~14% entspricht. Die Transparenz der Solarzellen betrug zwischen 20 und 40% im sichtbaren Wellenlängenbereich (Abb. 4).

Tab. 20 Performance opaker und semitransparenter Solarzellen mit unterschiedlichem Schichtaufbau. Im Fall der invertierten Aufbauten reduziert sich die Effizienz für die semitransparente Zelle um 14% bzw. 6%, während der Abfall für die konventionelle Architektur bei fast 29% liegt.

Probe	Fläche [mm ²]	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	Aufbau	Topelektrode [nm]
1	11,25	0,77	7,51	64,1	4,39	Konv.	Ca/Ag 30/150
2	11,25	0,78	5,45	62,2	3,12	Konv.	Ca/Ag 15/15
3	11,25	0,76	8,52	72,40	5,56	Inv.	MoO ₃ /Ag 5/150
4	11,25	0,76	7,45	71,1	4,76	Inv.	MoO ₃ /Ag 5/25
5	11,25	0,72	7,01	71,4	4,24	Inv.	HTL Solar/Ag 130/150
6	11,25	0,72	6,69	70,2	4,0	Inv.	HTL Solar/Ag 130/25

Zum Vergleich wurden auch semitransparente Solarzellen mit PC₇₀BM als Absorber in invertierter Architektur aufgebaut. Die Ergebnisse sind in Tab. 21 dargestellt, die IV-Diagramme sind in Abb. 26 gezeigt. Für diese Versuche wurden die Dicke der rückseitigen Silberelektrode zwischen 40 nm und 10 nm variiert. Im Vergleich wurde auch Gold als Rückelektrode getestet, das aber eine schlechtere Performance als Silber im gleichen Aufbau zeigt und damit für weitere Arbeiten nicht mehr in Betracht gezogen wurde.

Tab. 21 Semitransparente Solarzellen mit dem System PVD4610:PC₇₀BM im Verhältnis 1:2. Wie in der Mischung mit PC₆₀BM werden gute Performance-Werte erreicht, auffällig sind auch hier die hohen Füllfaktoren. Die Reduktion der Dicke der Topelektrode von 150 auf 20 nm führt zu einem

Effizienzverlust von 14%, während bei weiterer Reduktion auf 10 nm der Verlust bei 39% liegt. Im Vergleich zwischen Silber und Gold als Topielektrode führt letztere zu einer etwas schlechteren Performance.

Probe	Fläche [mm ²]	Voc [V]	Isc [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	Topielektrode [nm]
1	11,25	0,78	8,25	74,47	5,66	MoO ₃ /Ag 5/150
1	88.35	0,79	8,59	70,93	5,68	MoO ₃ /Ag 5/150
2	11,25	0,78	7,98	74,57	5,52	MoO ₃ /Ag 5/40
2	88.35	0,78	8,19	67,91	5,15	MoO ₃ /Ag 5/40
3	11,25	0,78	6,99	75,21	4,85	MoO ₃ /Ag 5/20
3	88.35	0,78	6,97	68,55	4,39	MoO ₃ /Ag 5/20
4	88.35	0,76	6,01	64,22	3,48	MoO ₃ /Ag 5/10
5	88.35	0,75	5,39	63,55	3,05	MoO ₃ /Au 5/10

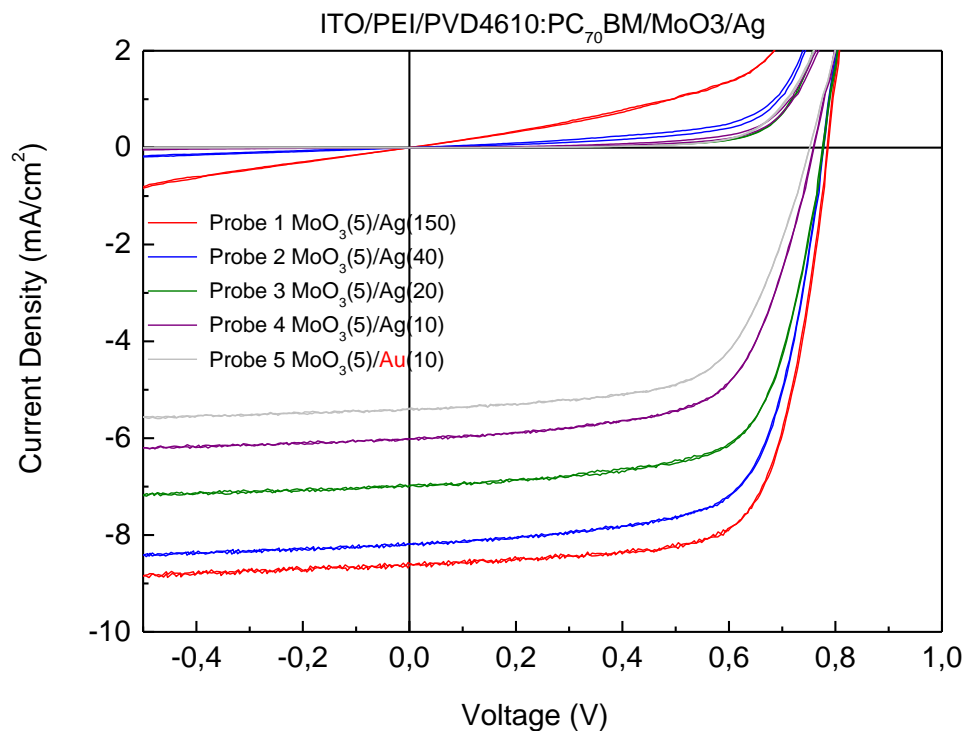


Abb. 26 IV-Diagramm der invertierten Solarzellen mit PVD4610:PC₇₀BM im Verhältnis 1:2. Gezeigt ist die Variation der Performance in Abhängigkeit von Dicke und Natur der Topielektrode.

In Abbildung 27 ist die Transparenz der Solarzellen der beiden Blend-Systeme als Funktion der Wellenlänge verglichen. Mit dünneren Metallschichten kann eine Transparenz von 40 bis 50% im sichtbaren Bereich erreicht werden, mit der geringeren Lichteinkopplung geht allerdings ein Effizienzverlust im Vergleich zur opaken Zellen von 39% bzw. 46% einher. Damit ist es für die Herstellung effizienter transparenter Solarzellen essentiell, hocheffiziente Materialsysteme einzusetzen.

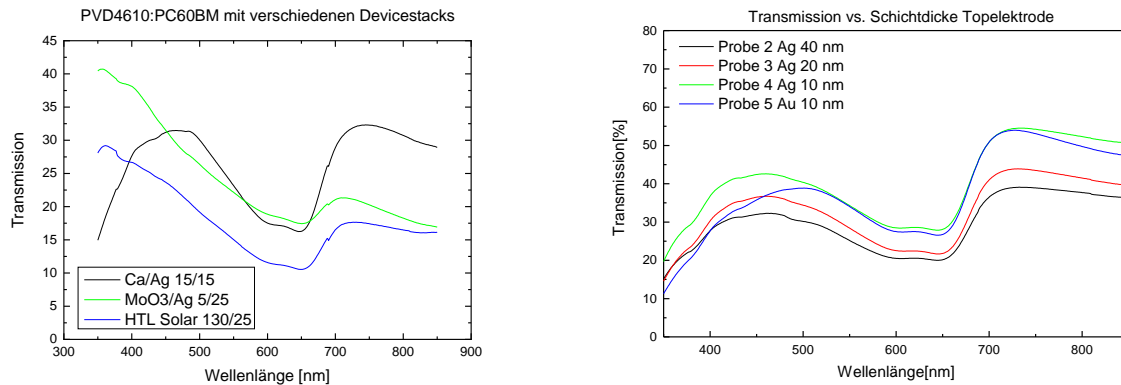


Abb. 27 Abhängigkeit der Transparenz der Solarzellen von der Wellenlänge (links im Aufbau mit PC₆₀BM, rechts mit PC₇₀BM im invertierten Aufbau) mit unterschiedlichen Rückelektroden. Mit abnehmender Dicke steigt wie erwartet die Transparenz, erst bei einer relativ geringen Dicke von nur noch 10 nm wird im sichtbaren Bereich eine Transparenz von 40 - 50% erreicht.

Das von AP2 zur Verfügung gestellte Material MR2/7-4 wurde in einer Mischung mit PC₇₀BM als Donormaterial ebenfalls zum Aufbau semitransparenter Solarzellen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 22 dargestellt. Die Transparenz der aufgebauten Zellen ist in Abb. 28 gezeigt. Im Vergleich zu dem Merckmaterial war die Performance insbesondere mit dünner Silbertopelektrode schlecht. Die Ursache hierfür liegt neben der geringeren Leitfähigkeit der dünnen Elektroden in der Prozessierung der dünnen aktiven Schichten sowie in der Verwendung von PEI als Zwischenschicht, was die Anfälligkeit für Kurzschlüsse deutlich erhöht.

Tab. 22 Performance der mit MR2/7 aufgebauten semitransparenten Solarzellen. Wie bereits oben beschrieben ist die Prozesszuverlässigkeit mit diesem Material nicht ausreichend, was die schlechten Ergebnisse mit dünneren Topelektroden erklärt. Mit diesem System wurden die besten Ergebnisse mit Gold als semitransparenter Elektrode erzielt, der Performanceverlust beträgt 41% im Vergleich zur opaken Zelle.

Probe	Fläche [mm ²]	Voc [V]	Isc [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	Topelektrode [nm]
1	11,25	0,94	7,44	62,7	5,24	MoO ₃ /Ag 5/150
2	11,25	0,43	6,48	39,3	1,3	MoO ₃ /Ag 5/30
3	11,25	0,90	5,26	63,3	3,56	MoO ₃ /Ag 5/20
4	88,35	0,60	0,69	32,7	0,16	MoO ₃ /Ag 5/10
5	11,25	0,92	3,43	54,9	3,05	MoO ₃ /Au 5/10

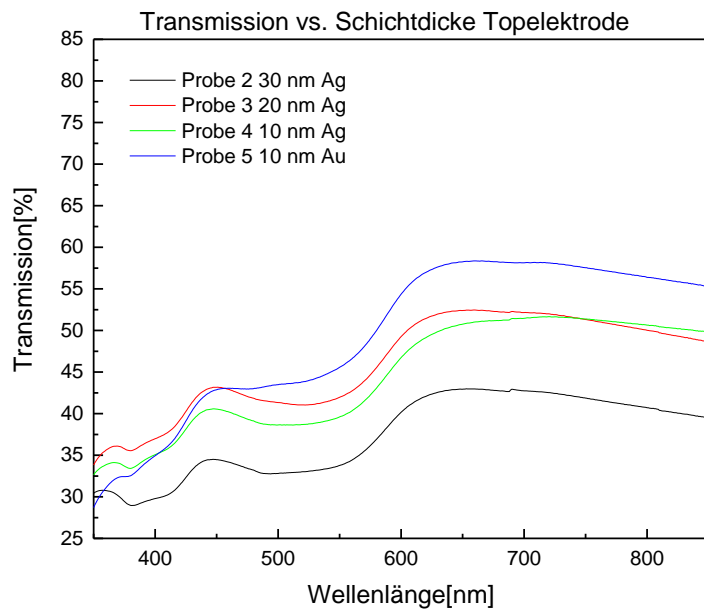


Abb. 28 Transparenz der hergestellten semitransparenten Solarzellen für das System MR2/7 als Funktion der Wellenlänge und abhängig von den verwendeten Topelektroden.

Zur Erhöhung der Transparenz der Solarzellen wurden weitere Tests mit transparenten Rückelektroden durchgeführt. Es ist bekannt, dass die Leitfähigkeit dünner Silberschichten abnimmt, was darauf zurückzuführen ist, dass thermisch aufgedampftes Silber zu einem Inselwachstum neigt und erst ab Schichtdicken von ca. 10-15 nm durchgehende leitfähige Schichten bildet. Eine 1 nm dicke sogenannte Saatschicht von Aluminium soll das Flächenwachstum auch bei dünneren Schichten fördern. Damit wird bereits mit einer 6 nm dicken Silberschicht eine ausreichende Leitfähigkeit der dünnen Elektrode zur Herstellung von Solarzellen erreicht. Die Transparenz der so hergestellten Solarzellen ist in Abb. 29 gezeigt. Für alle Schichtdicken der Rückelektrode wird im Wellenlängenbereich von ca. 400 – 550 nm eine Transparenz von ca. 50% erreicht, die danach im Wellenlängenbereich von 550 bis 650 nm auf ca. 40% absinkt. Die Leistungsfähigkeit der Solarzellen ist in Tab. 23 zusammengefasst.

Tab. 23 Performance der mit PVD4610 aufgebauten semitransparenten Solarzellen. Bei einer Transparenz von bis zu 50% wurden Effizienzen von 3,3% erzielt werden. Mit dem Einsatz effizienter Blendsysteme kann somit eine Effizienz von 5% bei einer Transparenz von 50% erreicht werden.

Probe	Fläche [mm ²]	Voc [V]	Isc [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	Topelektrode [nm]
1	88,35	0,78	9,44	69,73	5,98	150
2	88,35	0,79	5,99	60,61	3,33	12
3	88,35	0,70	6,36	47,27	2,45	1/12
4	88,35	0,76	5,85	58,19	3,03	1/10
5	88,35	0,77	5,60	57,24	2,89	1/8
6	11,25	0,75	5,01	43,76	1,91	1/6

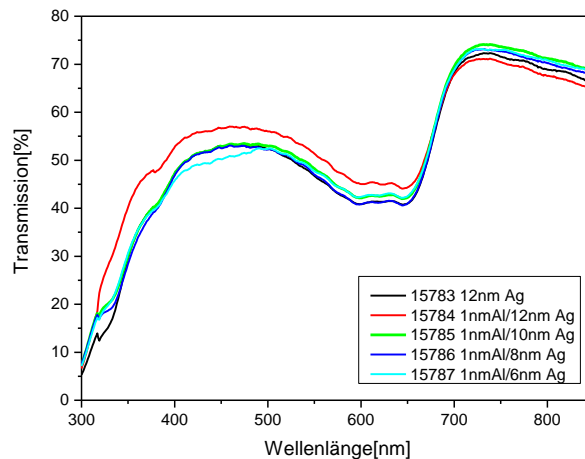


Abb. 29 Transparenz der Solarzellen in Abhängigkeit der Wellenlänge und mit Variation der Dicke und Natur der Rückelektrode. Im Wellenlängenbereich von 400 – 500 nm liegt die Transparenz der Zellen für alle Dicken bei ca. 50% sinkt allerdings auf ca. 40% zwischen 550 und 650 nm. Die dünne Al-Schicht dient als sogenannte Saatschicht für ein besseres Flächenwachstum der aufgedampften Silberschicht.

Als Fazit kann geschlossen werden, dass mit der Verwendung einer 10 nm dicken Silberelektrode mit darunterliegender Aluminium-Schicht eine Transparenz von ca. 40 – 50% erzielt werden kann. Mit der verbesserten Leitfähigkeit dieser Schichten konnte im Vergleich zu den ersten Versuchen der Leistungsverlust der Solarzelle reduziert werden. Mit dem Einsatz höher effizienter Absorberpolymerer¹¹ mit einem Effizienztarget von 10% oder mehr sollte dann auch das Ziel, in einer semitransparenten Zelle eine Effizienz von > 5% zu erzielen erreicht werden. Aus Zeitgründen konnten diese Arbeiten nicht mehr umgesetzt werden. Dieser Weg wurde an der BUW und an der TU-BS verfolgt und im Rahmen des Projektes wurde der Meilenstein einer semitransparenten Zelle mit 50% Transparenz und 5% Effizienz mit einem solchen Blendsystem erreicht.

AP5.2 Aufbau von Tandem-Solarzellen

Ein weiterer Weg zur Erhöhung der Lichtabsorption kann mit dem Aufbau von Tandem- oder Triplett-Solarzellen beschriftet werden, bei denen idealerweise Sub-Zellen unterschiedlicher Absorber kombiniert werden, die in unterschiedlichen Spektralbereichen absorbieren, um so möglichst das gesamte Sonnenspektrum zur Energiegewinnung zu nutzen. Im Bereich der Vakuumbasierten Systeme wurde dieser Weg erfolgreich von der Firma Heliatek demonstriert, die auf dem Weg Zellen mit bis zu 13% Effizienz aufgebaut haben.

Für den Aufbau von Tandem-Solarzellen wurden die in Tab. 19 aufgeführten Materialien eingesetzt. Hierzu gehören die Donorpolymere Merck PVD4610, eine P3HT basierte Formulierung mit ICBA als Absorber, die im Haus entwickelten Systeme MR2/7, KE23 und

¹¹ Qun Wan et al: Adv. Funct. Mater. 2016, DOI: 10.1002/adfm.201602181; Zhicai He et al: Nature Photonics 2015, DOI: 10.1038/NPHOTON.2015.6

KE29. Außerdem wurde auch das oben erwähnte effiziente Polymer PTB7-TH auf seine Eignung getestet.

Zunächst wurde das Merck-Polymer PVD4610:PC60BM mit PV2000 (P3HT:ICBA) kombiniert. Die UV-VIS-Spektren sind in Abbildung 29 dargestellt. Neben den Mischungen der aktiven Materialien sind auch die Absorptionsspektren des ebenfalls im Schichtaufbau verwendeten Zwischenschichten Pedot:PSS und ZnO gezeigt. Es wurde eine invertierte Zellarchitektur gewählt mit der Schichtfolge: ITO-PEI-PV2000-HTLSolar-AZO-PVD4610:PC₆₀BM-MoO₃-Ag. Die Verwendung von Pedot:PSS in der Formulierung HTLSolar ist vorteilhaft, da sie die aktive PV2000-Schicht sehr gut benetzt. Bis auf die letzten Schichten aus MoO₃ und Silber wurden alle Schichten aus Lösung prozessiert. Die Schichtdicke des Merckpolymers wurde zwischen 75 und 120 nm, die des PV2000 zwischen 100 nm und 240 nm variiert. Die beste Performance wird für eine Schichtdicke des PV2000 von 100 nm erzielt, wobei der Einfluss der Schichtdicke des zweiten Systems nicht sehr ausgeprägt ist. Mit Probe Nr. 9 ist im Vergleich eine Zelle unter Verwendung von PC₇₀BM in der zweiten Subzelle mit dem Mercksystem dargestellt. Die Verwendung dieses Absorbermaterials bedingt einen etwas höheren Kurzschlussstrom. Die Performance der hergestellten Tandem-Solarzellen ist in Tabelle 24 zusammengefasst.

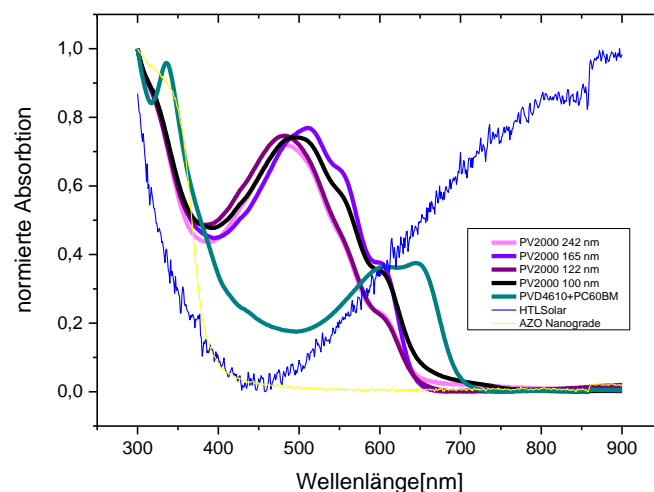


Abbildung 29: UV-VIS Spektren der aktiven Materialien, für PV2000 ist eine Schichtdickenvariation zwischen 100 nm und 240 nm gezeigt. Ebenfalls gezeigt sind die Absorptionseigenschaften der als Zwischenschichten verwendeten Materialien Pedot:PSS und ZnO.

Tab. 24 Performance von opaken Tandem-Solarzellen mit den Materialien PV2000:ICBA und PVD4610:PC60BM im invertiertem Schichtaufbau.

Probe	Fläche [mm ²]	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	Schichtdicke [nm]
1	88,35	1,57	3,55	71,3	4,51	PV2000 242 PVD4610 120
2	88,35	1,55	4,15	65,3	4,76	PV2000 165 PVD4610 120
3	88,35	1,57	4,78	67,4	5,75	PV2000 122 PVD4610 120
4	11,25	1,56	4,88	66,4	5,73	PV2000 100 PVD4610 120
5	88,35	1,58	3,78	66,8	4,53	PV2000 242 PVD4610 75
6	88,35	1,56	4,34	63,9	4,91	PV2000 165 PVD4610 75
7	88,35	1,56	4,82	64,2	5,48	PV2000 122 PVD4610 75
8	88,35	1,60	4,68	66,3	5,63	PV2000 100 PVD4610 75
9	88,35	1,58	5,03	61,6	5,54	PV2000 100 PVD4610:PC ₇₀ BM 75

Die in Tabelle 24 dargestellten Ergebnisse zeigen keine signifikante Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Solarzellen insbesondere im Vergleich mit den Einzelzellen des Systems PVD4610. Dies liegt vor allem am weitestgehend ähnlichen Absorptionsverhalten der beiden Polymersysteme, wie aus Abbildung 11 ersichtlich ist. Daher ist auch bei weiterer Optimierung des Schichtaufbaus nicht von einer deutlichen Steigerung der Effizienz auszugehen.

Tandemzellen auf Basis MR2/7, PCDTBT und PVD4610

Abbildung 30 zeigt die UV-VIS-Spektren der Donor-Absorbersysteme MR2/7:PC₇₀BM (1:2) und PCDTBT:PC₇₀BM (1:4) in Kombination mit PVD4610:PC₆₀BM (1:2). Wie im Vergleich zu dem zuvor beschriebenen System ersichtlich ist, eignen sich diese Kombinationen aufgrund des komplementären Absorptionsverhaltens besser für eine Kombination in einer Tandemsolarzelle. Nachteilig ist jedoch die geringere Temperaturstabilität vor allem des PCDTBT, die ein Tempern der Materialien bei höherer Temperatur nicht erlauben. Dies ist allerdings bei Verwendung von HTLSolar als Zwischenschicht erforderlich, um ein Anlösen bei nachfolgender Beschichtung zu vermeiden. Entsprechend wurde bei einigen Proben Entnetzung nach der Beschichtung mit dem zweiten aktiven Schichtsystem beobachtet, die Schichtausbildung ist nicht optimal. Ausgesuchte Ergebnisse sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tab. 25 Performance opaker Tandem-Solarzellen mit invertiertem Schichtaufbau in Kombination mit PVD4610:PC60BM als zweiter Teilzelle. Die Schichtdicke dieses Systems wurde mit 75 nm konstant gehalten. Die Performancewerte zeigen deutlich, dass keine Verbesserung zu den Einzelzellen erzielt werden konnte, was mit den nicht optimalen Prozessbedingungen zu erklären ist.

Probe	Fläche [mm ²]	Voc [V]	Isc [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	Schichtdicke [nm]
MR2/7	88,35	1,17	4,72	48,6	3,09	100
MR2/7	11,25	1,55	4,57	45	3,64	68
PCDTBT	88,35	1,60	5,03	49,2	4,54	83
PCDTBT	11,25	0,88	4,64	41	2,01	66

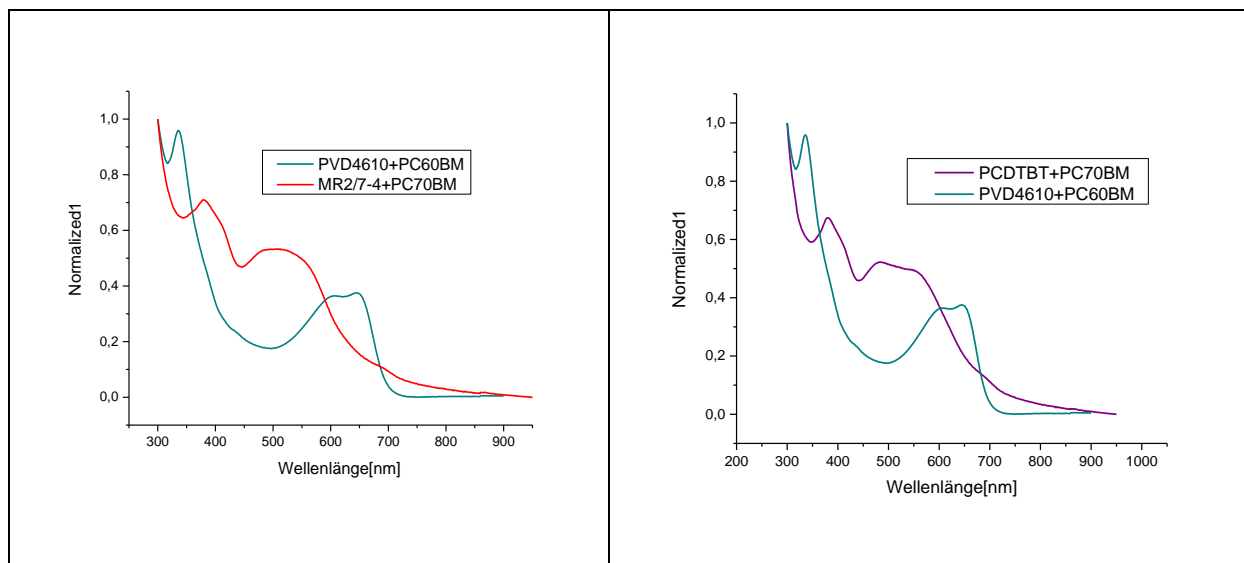


Abb. 30 UV-VIS-Spektren der Kombinationen MR2/7 (links) sowie PCDTBT (rechts) mit PVD4610. Die Komplementarität der Absorptionseigenschaften dieser Systeme ist leicht verbessert gegenüber dem zuvor dargestellten System mit PV2000.

Weitere Kombinationen im Aufbau von Tandemsolarzellen ergaben bisher keine wesentlichen Verbesserungen der Performance im Vergleich zu den Single Heterojunction Solarzellen. Die bisher höchste erreichte Effizienz liegt wie oben beschrieben bei knapp 6% und damit um knapp 1% niedriger als in den Aufbauten mit einem Absorbermaterial. Ein Grund ist der möglicherweise nicht optimierte Schichtaufbau (Schichtdicke und Schichtfolge). Dass dieser Weg allerdings erfolgsversprechend sein kann, zeigen neuere Arbeiten aus der Literatur, in denen mit lösungsprozessierten Tandemsolarzellen eine Effizienz von 17,3% erzielt wurde¹².

Ein Schwerpunkt der Arbeiten im Projekt lag in der Hochskalierung der Prozessierung der Solarzellen. Dies erfordert zum einen die Einstellung stabiler druckbarer Formulierung und die Prozessierung defektfreier Schichten mittels der ausgewählten Drucktechnologie. Da zur Herstellung der für PUMA erforderlichen individualisierten Layouts am Fraunhofer IAP nur

¹² L. Meng et al., Science 10.1126/science.aat2612 (2018).

der Inkjet-Druck eingesetzt werden kann, wurde auch für die Herstellung der Architekturdemonstratoren der Inkjet-Druck verwendet. Da für die jetzt diskutierten Anwendungen der Integration der Solarzellen in ein Fassadenmodul sowie die Integration in eine Jacke bzw. Golftasche die Transparenz der Module nicht notwendig ist sowie eine Maximierung der Leistung der Module erreicht werden sollte, wurden die Arbeiten zur Hochskalierung der Solarzellen für opake, nicht transparente Module durchgeführt.

AP5.3 Up-scaling auf eine Substratgröße von 150 mm x 150 mm

Als Device-Geometrie wurde ein invertierter Aufbau auf Glas-ITO-ZnO-PVD4610:PC₆₀BM-MoO₃/Ag gewählt. Zum Einsatz kamen kommerzielles ZnO sowie das von Merck erhältliche kommerzielle PVD4610 in einem 1:2 Blend mit PC₆₀BM. Dieser Aufbau hat sich in den bisherigen Versuchen als reproduzierbar erwiesen und die Materialien sind in großen Mengen zu günstigen Preisen erhältlich. Die gleiche Device-Geometrie soll auch auf der R2R-Anlage bei 3D-Micromac verwendet werden, so dass die Erfahrungen aus der Prozessierung am Fraunhofer IAP in die dortige Prozessierung einfließen können. Zunächst wurde die Druckfähigkeit mittels Inkjet-Druck auf dem für Labormuster verwendeten 4-Pixellayout getestet und mit Ergebnissen aus Spincoating-Versuchen verglichen. Dabei wurde zum einen die Formulierung hinsichtlich ihrer Druckfähigkeit optimiert und die Filmbildung hinsichtlich Filmhomogenität und Schichtdicke mittels der Einstellung von Druckparametern optimiert. Für das aktive Material wurde eine Stammlösung von PVD4610 und PC60BM im Verhältnis 1:2 mit einer Konzentration von 30 g/l in Dichlorbenzol angesetzt, 8 ml dieser Stammlösung wurden für den Inkjet-Druck mit 8 ml Dichlorbenzol und 6 ml Trichlorbenzol verdünnt. Für Spincoating-Experimente wurde die Stammlösung ohne Verdünnung verwendet. Zur Einstellung der Schichtdicke der aktiven Schicht in dem mittels Spincoating bestimmten optimalen Bereich wurden die Druckparameter so variiert, um mittels Inkjet ähnliche Werte zu erzielen. Dies erfolgt zum einen durch die Einstellung der Auflösung, d.h. dem Tropfenabstand beim Druck und zum anderen durch Druckfrequenz und der Druckgeschwindigkeit. Eine optimale Performance wurde für die PVD4610:PC60BM-Schicht mit einer Druckgeschwindigkeit von 75 mm/s bei 1000 Hz und einer Auflösung von 1000 dpi erreicht. Die Schichtdicke der aktiven Schicht lag mit diesen Parametern bei einer Substratgröße von 150 mm x 150 mm bei ca. 500 nm. Die kleinen 4-Pixel-Testsubstrate wurden mit einer Auflösung von 750 dpi gedruckt, was zu Schichtdicken von ca. 350 nm führte und damit mit den Ergebnissen der Spincoating-Vorversuche vergleichbar war. Die Erhöhung der Schichtdicke bei der Hochskalierung auf die großen Substrate war erforderlich, um die gewünschte Performance zu erreichen.

Zum Drucken des ZnO wurde zunächst eine kommerzielle Formulierung eingesetzt, die über Sigma-Aldrich bezogen wurde. Mit dieser Formulierung konnten im ersten Schritt auf kleinen Substraten mit Pixelgrößen von 11 mm² und 88 mm² auch eine ähnliche Performance wie mit den mittels Spincoating hergestellten Solarzellen erreicht werden. Beim Skalieren des Druckprozesses auf eine Substratgröße von 150 mm x 150 mm hat sich die Druckformulierung jedoch als nicht stabil erwiesen. Im Laufe des einige Minuten dauernden Druckes eines Substrates trat Agglomeration der Formulierung auf, die zu einem Zusetzen von Druckdüsen führte und damit einer Änderung der Zahl der aktiven Druckdüsen während des Druckprozesses. Bei der verwendeten Formulierung ist die mittlere Partikelgröße mit 40 nm angegeben. Dies kann für einen laufenden Druckprozess nicht ausgeglichen werden,

was dann zu inhomogenen Schichten führt. Dies ist auch deutlich in AFM-Aufnahmen der gedruckten ZnO-Schichten erkennbar, die für verschiedene Prozessbedingungen in Abb. 31 gezeigt sind. Die mit diesen Formulierungen aufgebauten Bauelemente waren häufig kurzgeschlossen und zeigten eine sehr schlechte Performance.

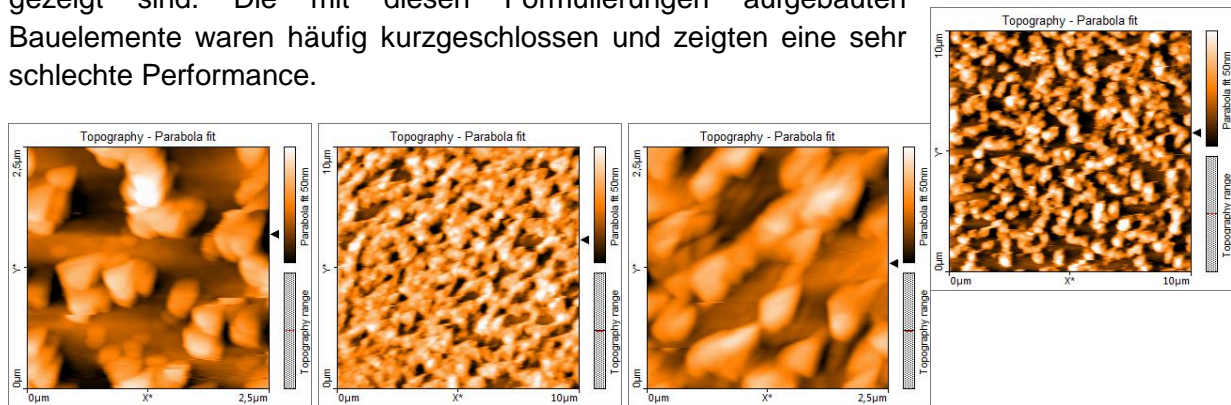


Abb. 31 AFM Aufnahmen einer ZnO-Schicht, gedruckt mit einer Auflösung von 500 dpi (links, Scanweite 10 µm und 2,5 µm), getrocknet wurde die Schicht zunächst bei 100 °C und danach für 15 min. Die rechte Probe wurde mit der gleichen Auflösung gedruckt, die Vortrocknung erfolgte jedoch bei Raumtemperatur. Die mittlere Rauigkeit der Schichten liegt bei ca. 10 nm, die Peak-to-Valley Abstände wurden bei verschiedenen Proben mit bis 50 – 100 nm bestimmt und sind damit für den Aufbau der Solarzellen nicht geeignet.

Zur Einstellung der Druckformulierung wurde daher auf den in AP2 beschriebenen Weg der ZnO-Synthese zurückgegriffen, wie er vom Projektpartner Exakt mit dem Dreiwalzwerk vorgenommen wurde. Mit dieser Methode konnte eine Dispersion mit einer Partikelgröße von < 10 nm mit sehr kleiner Partikelgrößenverteilung hergestellt werden. Das belegen auch die AFM-Aufnahmen der Inkjet-gedruckten ZnO-Schichten, die in Abb. 32 gezeigt sind.

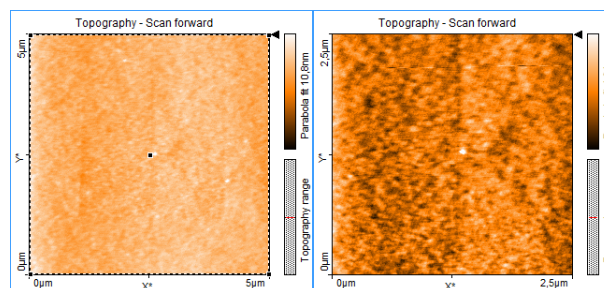


Abb. 32 AFM-Aufnahmen des mittels Dreiwalzwerk hergestellten ZnO, gedruckt bei 500 dpi. Die Rauigkeit der Schichten liegt bei 1 nm und ist damit der des ITO vergleichbar und deutlich geringer als die mit dem kommerziellen ZnO hergestellten Schichten.

Für den Inkjet-Druck wurde 5 ml einer Lösung von 1,4 Gew% ZnO in 1-Butanal mit 3 ml 1-Butanal und 2 ml Diethylenglykol verdünnt. Bei einer Auflösung von 500 dpi und einer Druckgeschwindigkeit von 200 mm/s wurden optimale Schichten erzielt, die Schichtdicke war mittels Dektak nicht messbar und sollte im Bereich der Partikelgröße des ZnO von $\sim 15 \pm 5$ nm liegen. Ein Vergleich der Leistungsfähigkeit der hergestellten Inkjet-gedruckten Zellen ist in Tab. 24 denen der spingecoateten Laborzellen gegenübergestellt. Im Vergleich konnte sichergestellt werden, dass mittels Inkjet-Druck Zellen mit zumindest gleicher Leistungsfähigkeit reproduzierbar hergestellt werden konnten. Mit diesen Druckparametern wurden dann auch Module auf einer Fläche von 150 mm x 150 mm prozessiert. Das Layout dieser Module ist in Abb. 33 gezeigt.

Tab. 24 Vergleich von Laborzellen bei denen beide flüssig prozessierten Schichten mittels Inkjet gedruckt wurden im Vergleich zu Zellen mit einer bzw. beiden Schichten prozessiert mittels Spincoating

Probe	Fläche	V _{oc} [V]	ISC [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]	ZnO	Aktive Schicht
1	11,25	0,82	12,00	71,5	8,01	Inkjet	Inkjet
1	88,35	0,82	12,48	65,5	7,60	Inkjet	Inkjet
2	11,25	0,82	11,1	73,5	7,6	Inkjet	spincoating
2	88,35	0,82	11,55	69	7,5	Inkjet	spincoating
3	11,25	0,82	10,51	72,65	7,18	spincoating	spincoating
3	88,35	0,83	11,7	66,8	7,4	spincoating	spincoating

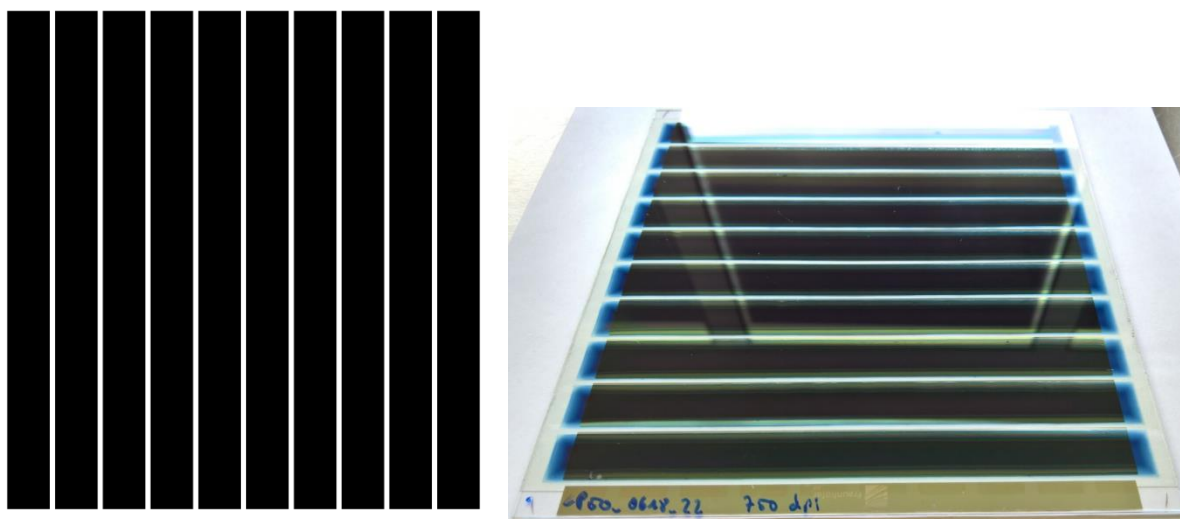


Abb. 33 Layout (links) der 150 mm x 150 mm Module mit zehn in Serie geschalteten Einzelzellen.

Für die Charakterisierung wurde ein Sonnensimulator-Messplatz eingerichtet, mit dem die gesamte Fläche dieser großen Module mit definierter Strahlungsintensität beleuchtet werden kann und somit eine Charakterisierung der Module erfolgen kann. Der Messplatz für die Charakterisierung der Laborzellen ist hierfür nicht geeignet, da nur ein Teil des Moduls ausgeleuchtet werden kann, was zu einer Verfälschung der Messergebnisse führt. Die Performance von zehn Modulen für den finalen Demonstrator sind in Tab. 25 aufgeführt.

Tab. 25 Performance von insgesamt zehn der für den finalen Demonstrator hergestellten Module, die eine aktive Fläche von ca. 120 cm² aufweisen.

Proben-Nr.	Aktive Fläche [cm ²]	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
1	120	7,8	1,48	39,8	4,6
2	120	7,65	1,57	40,3	4,8
3	120	7,6	1,54	38,9	4,5
4	120	7,6	1,64	36,6	4,6
5	120	7,9	1,57	38,2	4,7
6	120	7,8	1,63	37,4	4,8
7	120	7,75	1,64	36,6	4,7
8	120	6,7	1,01	32,7	2,2
9	120	7,45	0,92	33,4	2,3
10	120	7,25	1,21	31,2	2,7

Die Analyse der Module zeigt, dass die erzeugte Spannung bei den meisten Modulen im erwarteten Bereich von 7,5 – 8 V liegt. Eine Reduktion ist vermutlich auf Leitungsverluste aufgrund des Widerstands des ITO's zurückzuführen. Der erzeugte Kurzschlussstrom zeigt eine um einen Faktor 10 geringere Leistung im Vergleich zur Einzelzelle, was sich dann im geringeren Füllfaktor und im Vergleich der niedrigeren Effizienz niederschlägt. Die Module 8-10 wurden unter Verwendung der gleichen Materialien am Folgetag gefertigt. Im Nachhinein zeigte sich, dass die Formulierung der aktiven Schicht keine ausreichende Stabilität aufwies, was zu einer geringeren Leistungsfähigkeit dieser Module führte. Die Module wurden auch hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Strahlungsintensität untersucht, die Ergebnisse sind für drei Module in Tabelle 26 gezeigt. Dabei zeigt sich deutlich die Zunahme der Moduleffizienz mit abnehmender Beleuchtungsstärke, ein Vorteil der OPV mit einer guten Schwachlichtperformance.

Tab. 26 Performance bei unterschiedlicher Bestrahlungsstärke für drei der neun in Tab. 4 aufgeführten Module. Die Zunahme der Effizienz bei einer Beleuchtungsstärke von 640 W/m² belegt das gute Schwachlichtverhalten der OPV.

Beleuchtung [W/m ²]	Proben-Nr.	Aktive Fläche [cm ²]	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
1500	1	120	7,77	1,65	44,8	3,82
1000	1	120	7,81	1,17	48,2	4,40
640	1	120	7,68	0,74	53,9	4,80
1500	2	120	7,58	1,72	49,8	4,33
1000	2	120	7,49	1,18	51,6	4,57
640	2	120	7,34	0,75	53,4	4,61
1500	3	120	7,83	1,94	44,4	4,50
1000	3	120	7,84	1,37	47,5	5,12
640	3	120	7,74	0,87	52,2	5,48

In Kooperation mit der BUW wurden Solarzellen aufgebaut, in denen das ZnO durch SnO_x ersetzt wurde. Letzteres soll im Vergleich zu ZnO zu Solarzellen mit einer erhöhten Lebensdauer führen, da das SnO_x weniger anfällig gegenüber der Degradation unter der Einwirkung von UV-Licht ist. Das SnO_x wurde an der BUW mittels der bei Exakt entwickelten Synthese auf dem Dreiwalzwerk hergestellt. Die Präparation der Solarzellen an der BUW erfolgt auf Einzoll-Substraten mit Pixelgrößen von 4 mm². Die Substratgröße für Labortestzellen am IAP ist mit zwei Zoll viermal so groß, auch sind die Pixel mit 11 mm² und 88 mm² deutlich größer als auf den in Wuppertal verwendeten Substraten. Dies hat sich bei der Hochskalierung des Herstellungsprozesses der Solarzellen als ein Problem erwiesen. Die Schichten auf den größeren Substraten waren weniger homogen als auf den Kleinen, und häufig zu dünn, was für Spincoating-Prozessierung häufig bei der Vergrößerung der Substrate festgestellt wird. Die so hergestellten Solarzellen wiesen eine deutlich schlechtere Performance auf als die mit ZnO prozessierten Zellen. Die Precursor-Formulierung hat sich als wenig stabil herausgestellt und ist außerdem mit niedrigsiedenden Lösemitteln hergestellt, die für die Prozessierung mittels Inkjet oder Slotdie so nicht geeignet sind. Eine Umformulierung wurde bisher in der Diskussion mit den Kollegen der BUW als problematisch angesehen, da dies einen negativen Einfluss auf die Stabilität des Precursors hat. Die Stabilität der Formulierung ist allerdings für eine spätere Prozessierung bei 3D-MM auf der Rolle-zu-Rolle-Anlage essentiell. Da die Prozessierung des ZnO unter verschiedenen Prozessbedingungen deutlich stabiler und reproduzierbarer war, wurden die Arbeiten mit SnO_x nicht weiterverfolgt.

Zusammenarbeit mit 3DMM zur Optimierung der Prozessführung auf der R2R Anlage

Im Rahmen des Up-Scaling der Prozessparameter auf größere Substratflächen und eine automatisierte Prozessführung wurde auch der Projektpartners 3DMM für die Prozessentwicklung zur Herstellung von Solarzellen im Rolle-zu-Rolle Verfahren unterstützt. Hierzu wurden aus verschiedenen Runs auf der R2R-Anlage Zellen mit unterschiedlichem Aufbau zur Verfügung gestellt, Teilzellen wurden am IAP manuell zu Ende prozessiert, fertig prozessierte Zellen wurden charakterisiert. Ein Prozessunterschied war dabei, dass die Rückelektrode bei 3DMM nasschemisch mittels Rotationssiebdruck (Ag), am IAP mittels thermischen Verdampfens von MoO₃/Ag aufgebracht wurde. Hierbei zeigte sich bereits, dass die kommerziell bezogenen Substrate Beschädigungen und Partikel aufweisen, die im Bauelement zu Kurzschlüssen führen können. Auch die Analyse der Einzelschichten zeigte eine erhöhte Anzahl von Partikeln sowie ausgeprägte Randeffekte durch die Trockenprozesse. Dies wurde insbesondere für die Beschichtung mit ZnO beobachtet. Die PVD4610:PCBM Schicht wies dagegen eine gute Homogenität auf, die Schichtdicke beträgt zwischen 300 und 400 nm und ist damit in einem Bereich, mit dem einerseits Inhomogenitäten der darunterliegenden Schichten abgedeckt werden und trotzdem die gewünschte Performance der Bauelemente erreichbar sein sollte aufgrund der Schichtdickenunabhängigkeit des aktiven Materials. Die Erkenntnisse aus den Analysen der Halbzellen konnte bei 3DMM für die weitere Optimierung der Solarzellenherstellung eingesetzt werden.

AP6 Individualisierte OPV

Zum Aufbau einer individualisierten OPV wurden mit dem Unterauftragnehmer oSole GmbH und dem Projektpartner PUMA Layoutkonzepte erarbeitet und während des Projektverlaufes optimiert. Ein Layoutwunsch des Projektpartners PUMA ist in Abb. 34 dargestellt.

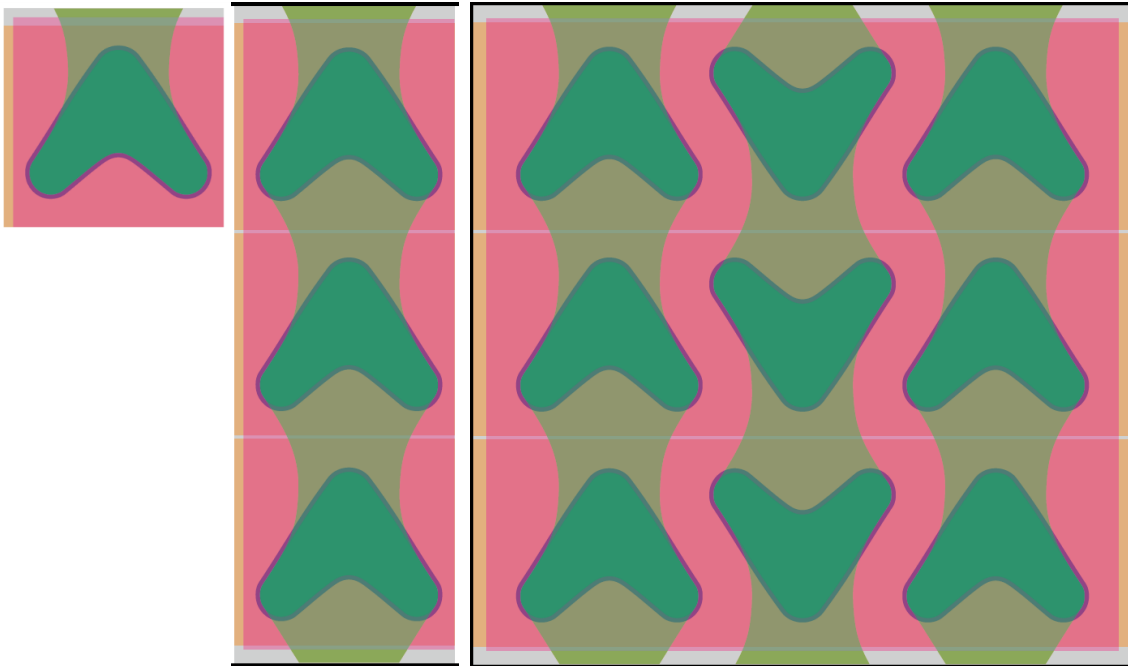


Abb. 34 Erster Layoutentwurf für eine individualisierte OPV für die Textilintegration. Die großen Abstände zwischen den aktiven Flächen zeigen bereits einen schlechten geometrischen Füllfaktor, der nur eine Substratausnutzung von 27% aufweist.

Während des Projektverlaufes erfolgten weitere Anpassungen, von denen schließlich die in Abbildung 35 gezeigte Variante für den finalen Demonstrator realisiert wurde. Dabei wurde die Chevron-Struktur aus Abb. 34 im Prinzip beibehalten, aber so optimiert, dass eine bessere Flächenausnutzung erfolgte.

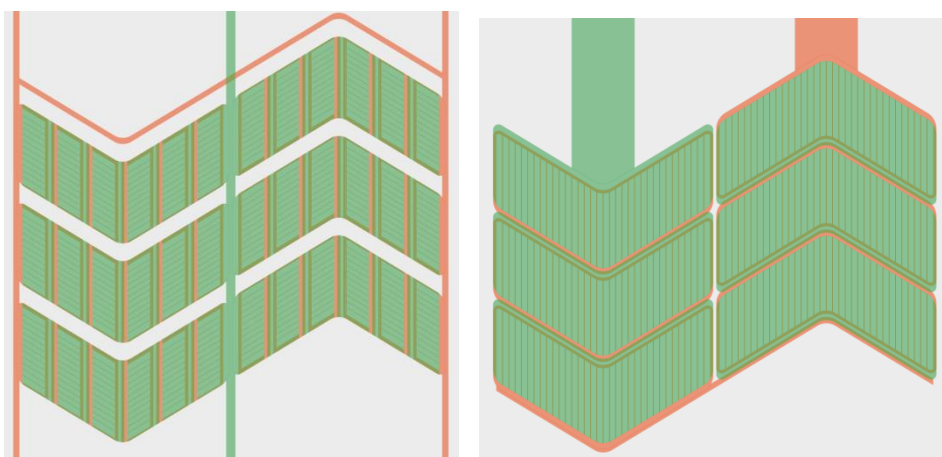
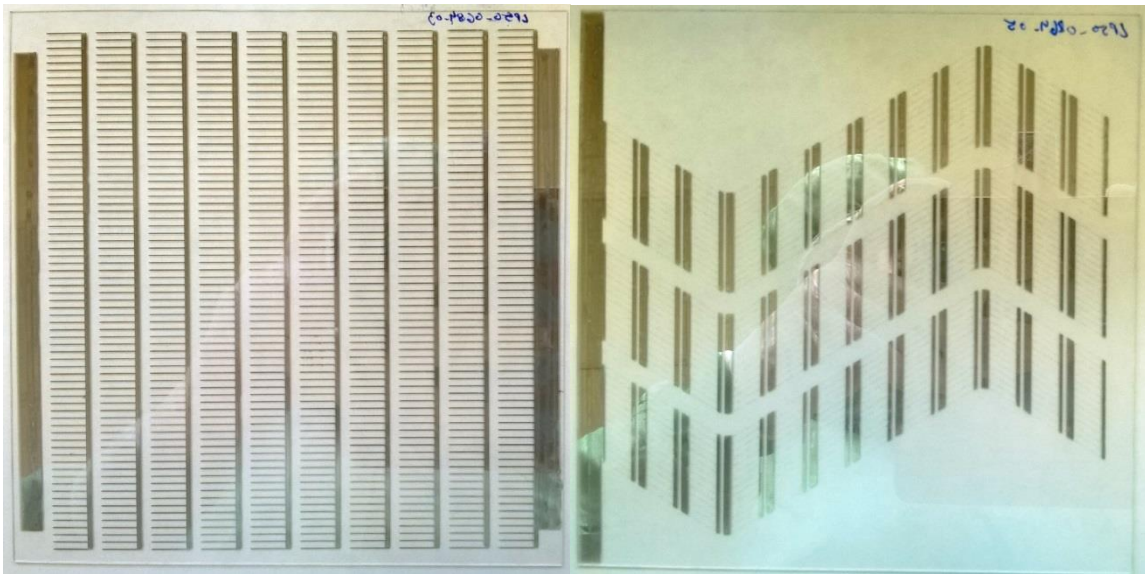


Abb. 35 Layouts zur individualisierten OPV: links ist eine Verschaltung von bis zu 12 Zellen gezeigt, die zu einer Leerlaufspannung von max. 9,6 V führen sollte, während in der rechten Variante Einzelzellen erzeugt werden sollen, die individuell kombinierbar sind. Nachteil der rechten Variante könnte sein, dass die relativ große Fläche zu Verlusten führt, die die Leistungsfähigkeit der Zellen beeinträchtigt. Daher wurde die linke Variante für den finalen Demonstrator ausgewählt.

Bei dieser Chevron-Struktur haben alle Zellen die gleiche Größe, zunächst wurden die beiden abgebildeten Varianten zum Aufbau des Demonstrators diskutiert. In der Variante mit sechs Einzelzellen (Abb. 35 rechts) werden auf einer Modulfläche von 150 mm x 150 mm (die Größe ist durch das Prozessfenster der Pilotanlage bedingt) die Einzelzellen in Reihe geschaltet, um die für das SEI gewünschte Spannung zu erreichen. Je nach gewünschter Spannung müsste die Reihenschaltung auf mehrere Module ausgedehnt werden. In der zweiten Variante (Abb. 35 links) wird ein Chevron in sechs oder zwölf in Reihe geschaltete Einzelzellen unterteilt, die auf der gleichen Fläche untergebrachten Module werden dann parallel verschaltet, um sowohl die gewünschte Spannung als auch den maximal möglichen Strom zu erzeugen. Wichtig ist hierbei, dass die Einzelzellen jeweils die gleiche Fläche aufweisen, da in der Reihenschaltung der erzeugte Strom mit der kleinsten Fläche skaliert. Für den finalen Demonstrator wurde entschieden, Variante 2 mit zwölf Einzelzellen aufzubauen, um so eine maximale Spannung zu erreichen. So konnten 3 Module mit einer Gesamtfläche von 49 cm² auf der Substratfläche von 150 mm x 150 mm untergebracht werden, Die Flächenausnutzung des Substrates ist damit deutlich geringer als beim 10-Streifenlayout (120 cm²), das im Architekturdemonstrator umgesetzt wurde. Mit dem System PCD4600:PC60BM sollte theoretisch in Modul diesen Layouts eine Leerlaufspannung von 9 – 9,6 V und ein Kurzschlussstrom von 17 – 23 mA pro Modul erreichbar sein, damit wären pro Element mit drei Modulen ein maximal erzeugter Strom von 60 – 70 mA zu erwarten. Theoretisch sollten die Flächen für beide Layouts annähernd gleich sein und somit die Performance vergleichbar sein, die größeren Flächen könnten hinsichtlich einer einfacheren Prozessführung Vorteile haben. Die Aufteilung kann den Vorteil der höheren Fehlertoleranz und einen einfacheren Ausgleich eines Ausfalls einer einzelnen Zelle haben. Dagegen sind die kleineren Flächen unempfindlicher hinsichtlich Leitungsverlusten der Elektroden, was sich dann wiederum positiv auf die Effizienz auswirkt. Auf den Aufbau der größeren Flächen wurde letztendlich verzichtet, da die Nachteile einer möglichen Inhomogenität der Ladungsverteilung auf den großen Flächen die möglichen Vorteile überwiegen.

Nachdem die Hochskalierung der Prozesse auf eine Größe von 150 mm x 150 mm auf Glas erfolgreich umgesetzt wurde (siehe AP5), wurde die Übertragung der Prozesse zur



Herstellung des Textildemonstrators auf flexible Substrate umgesetzt. Zur Herstellung einer großflächigen OPV mit gutem Wirkungsgrad ist die Prozessierung auf einer gut leitfähigen transparenten Elektrode erforderlich. Da die kommerziell erhältlichen mit ITO beschichteten PET oder PEN Substrate eine zu geringe Leitfähigkeit aufweisen, die im finalen Modul zu Verlusten aufgrund des erhöhten Leistungswiderstandes führen, werden als alternative transparente Elektroden Silbergrids auf PET- und PEN-Substraten auf flexiblen Substraten umgesetzt. Diese Grids sind als Streifengrids aufgebaut, wobei die einzelnen Streifen einer Zelle über Busbars verbunden sind. Grids im 10-Streifen-Layout des Architekturdemonstrators und im Chevronlayout sind in Abb. 36 gezeigt. Der Vorteil der Verwendung von Metallgrids als transparente Elektrode ist einerseits die hohe intrinsische Leitfähigkeit des Metalls bei der gleichzeitigen Möglichkeit der hohen Flexibilität des Layouts. Somit kann mit solchen Strukturen eine große Designvielfalt gewährt werden. Zum Aufbau des Textildemonstrators wurden insgesamt 12 Einzeldemonstratoren auf jeweils 150 mm x 150 mm PET Melinex 400 hergestellt. Die Verkapselung der flexiblen Substrate erfolgte mit Barrierefolien, die aus dem Fraunhofer Verbund POLO[®] zur Verfügung gestellt wurden. Zur Integration in den finalen Demonstrator wurden die inaktiven Bereiche des Substrates ausgeschnitten und die einzelnen Kacheln in zwei Reihen angeordnet, um sie so auf der von den Projektpartnern PUMA, KSG und der oSole GmbH entwickelten Stadionjacke zu integrieren (Abb. 37). Die Performance der hergestellten Module war nicht zufriedenstellend, es wurden viele Kurzschlüsse detektiert. Eine weitere Prozessoptimierung war im Laufe der Projektlaufzeit nicht mehr möglich.

Abb. 36 gedruckte Silbergrids auf PET-Substraten im 10-Streifen-Layout (links) für den Architekturdemonstrator und im Chevron-Layout (rechts) für den Textildemonstrator.



Abb. 37 Integration von auf Glas prozessierten OPV-Modulen in ein Fassadenelement (links) und Integration flexibler OPV-Module in eine Stadionjacke (rechts).

Die Arbeiten zu den Arbeitspaketen **AP8**, **AP14** und **AP16** wurden im Rahmen des Unterauftrages von der Firma oSole GmbH durchgeführt.

AP8, AP14 AP16 Schlussbericht der Firma oSole GmbH

Ergebnisse

Die Aufgabe der oSole GmbH im EPOS- Konsortium bestand vor Allem darin, relevante Anwendungsfelder für die OPV aufzuzeigen, zu untersuchen und darauf aufbauend die Demonstratoren zu entwickeln. Bei der Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IAP wurden mögliche Anwendungen im „Anwendungsfeld Architektur“ untersucht. Hiermit sollte evaluiert werden, ob die organische Photovoltaik (OPV) den Entwicklungsstand hat, für großflächige Anwendungen im Außenraum, eingesetzt werden zu können. Die OPV ist dabei auch im Vergleich mit Lösungen aus „anorganische PV“ zu betrachten.

Bei unserer Untersuchung haben wir daher versucht, die Alleinstellungsmerkmale der OPV in den Vordergrund zu stellen:

- Leicht
- Biegsam (Auf Folie Prozessiert)
- Farblich (Durch Einsatz verschiedener Polymere und Schichtdicken)
- Variable Gestaltung (Strukturierung)
- Semitransparent (Ohne starke Hell-Dunkel-Kontraste)
- Geringer CO₂-Footprint
- Einfache und kostengünstige Produktion

Wir haben eine Vielzahl möglicher Anwendungsfelder entwickelt. Folgende Anwendungen wurden als die beiden relevantesten identifiziert und detailliert entwickelt:

1. Autarke Solar-Ladesäule für die E-Mobilität auf zwei Rädern
2. Ein nachhaltiges Fassadensystem für eine vorgehängte-hinterlüftete-Fassade (BIPV / VHF)



Abb. 38 Autarke Solar-Ladesäule für die E-Mobilität auf zwei Rädern unter Verwendung strukturierter OPV (Muster) als Generator.

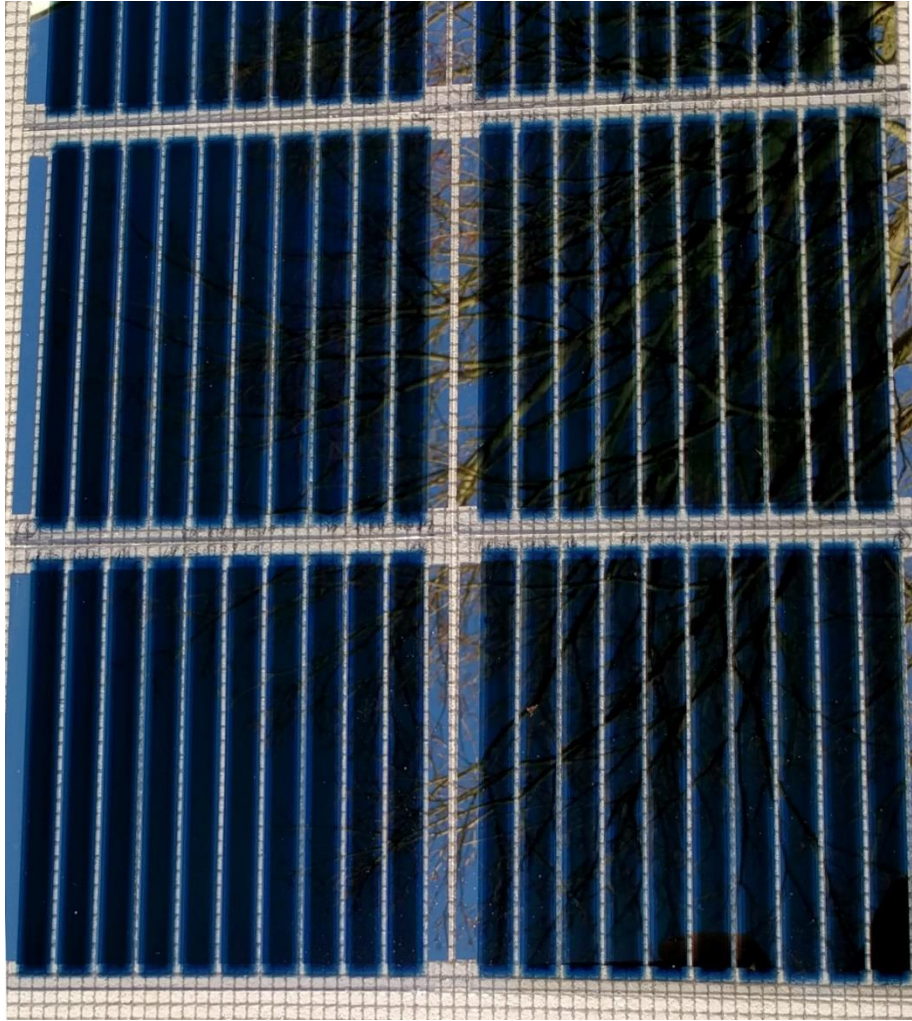


Abb. 39 Ein nachhaltiges Fassadensystem für eine vorgehängte-hinterlüftete-Fassade (BIPV / VHF)



Abb. 40 Die Produktion der OPV bietet die Möglichkeit, Muster und Strukturen zu verwirklichen. Das ist aus der Sicht des Gestalters ein „Quantensprung“ gegenüber den „schwarzen Brettern“ üblicher PV

Die finalen Arbeiten haben sich auf die zweite Anwendung (Fassadensystem) fokussiert, da hier das deutlich größere Flächenpotential besteht und somit auch die Relevanz für die „Energiewende“ in Deutschland größer ist. Damit wurde nochmals die Fragestellung unterstrichen, ob die OPV nicht nur für Spezialanwendungen sondern auch für einen Massenmarkt tauglich ist.

Nachhaltiges Fassadensystem

Um das System von bestehenden Lösungen abzugrenzen, wurden möglichst viel Alleinstellungsmerkmale der OPV integriert.

1 Leicht

Die OPV kann auf Folie prozessiert und mit einer witterungsbeständigen Folie verkapselt werden. Damit wird ein Gewicht von 1-2 kg / m² ermöglicht. Um die Folie in eine Fassade integrieren zu können, wurde ein geeignetes Tragsystem ausgewählt. Wir haben uns für eine leichte Tragplatte aus Glasschaum entschieden. Das Material ist a.) ein Recycling Produkt aus alten Flaschen, b.) Ist nicht brennbar, c.) sehr witterungsbeständig und haltbar und d.) Verhältnismäßig leicht.

Das Gewicht spielt bei der Dimensionierung der Befestigungssysteme eine Rolle, ist aber für den Energieaufwand Transport sehr relevant.

Biegbar

Die Biegebarkeit ist für Massenanwendungen weniger relevant. Dieser Aspekt wurde daher hier nicht weiter untersucht.

2 Farbig | Variable Gestaltung (Strukturierung)

Die Gestaltung einer Fassade spielt für das Stadtbild eine wesentliche Rolle. Das Ziel, langfristig den Gebäudebestand energieautark zu machen ist im eng bebauten Umfeld der Stadt nur durch Nutzung der Fassaden möglich. Anorganische PV ist auf dunkle Farben Schwarz / Blau beschränkt. Das ganze Städte aber in diesem Gewand sich darstellen, ist aus gestalterischer Sicht und in der Wahrung urbaner Qualitäten, nur schwer vertretbar. Die OPV kann sowohl in verschiedene Farben hergestellt werden aber auch in verschiedenen Mustern / Strukturen. Diese Möglichkeit ist für den großflächigen Einsatz von BIPV / Fassaden ein herausragender Vorteil. Im Projekt wurde die Prozessierung mit Inkjet-Druckern untersucht. Durch den Einsatz dieser Technologie wäre eine grenzenlose gestalterische Vielfalt möglich, die für die urbane Vielfalt den notwendigen Spielraum böte.

3 Semitransparenz

Die mögliche (Semi-)Transparenz der OPV ist für die Integration in Fenster eine herausragende Eigenschaft. Im Projekt EPOS wurden OPV untersucht, die eine Blaue Farbe hat. Wegen der resultierenden Farbveränderung im Innenraum eines Gebäudes ist farbige OPV für die Integration in Fenster nur für Nebenräume geeignet und wurde daher von uns hier nicht weiter untersucht. Soweit eine OPV entwickelt worden ist, die eine neutrale Farbwiedergabe hat / und grau wirkt, sollten damit unbedingt vertiefende Untersuchungen zur Eignung in Wohn- und Arbeitsräumen erfolgen.

4 Geringer CO2-Footprint

Die Erkenntnis setzt sich zunehmend durch, dass sowohl bei Baustoffen aber auch bei den erneuerbaren Energieproduzenten der CO2-Footprint ein für die ökologische Bewertung ein zentraler Aspekt ist. Nach dem Stand heutiger Forschung war der Energieaufwand zur

Produktion der ersten PV-Module so groß, dass der über die Lifetime der Module erzielte Energie-Ertrag das nicht ausgleichen konnte. Bei heutigen kristallinen Modulen werden in der Fachliteratur Amortisationszeit zwischen 5 und 10 Jahren genannt. Bei der OPV geht man davon aus, dass bereits nach 2-6 Monaten sich die sog. Graue Energie amortisiert hat. Da die Menschheit ein Vielfaches der nachhaltig produzierten Energie verbraucht, ist auch das ein relevanter Aspekt, der für die Verwendung der OPV als BIPV spricht.

5 Einfache und kostengünstige Produktion

Zum heutigen Zeitpunkt ist die Produktion der OPV weder einfach, noch kostengünstig. Wie im Projekt EPOS untersucht, kann OPV in einem Roll2Roll Prozess produziert werden. Diese Produktionstechnik hat das Potential, schnell und preiswert zu sein. Es gibt heute weltweit noch keinen Produzenten, der OPV schnell und preiswert produzieren kann. Der Preis pro „Watt-Peak“ bzw. „Pro Quadratmeter“ liegt heute um Faktor 10-20 über dem anorganischer PV. Es ist in den nächsten Jahren damit zu rechnen, dass hier wesentliche Fortschritte erfolgen werden.

Die kostengünstige Produktion der OPV kann erheblich zur weiteren Entwicklung als auch der Verbreitung beitragen.

Die Ziele der Anwendungsentwicklung wurden erreicht

Es wurde aufgezeigt, dass OPV mit einer kleinteiligen Verschaltung zur Energiegewinnung auf einer Fassade bestens geeignet ist.

Fassaden haben im Gegensatz zu den gebräuchlichen „Auf-Dach-Modulen“ sehr unterschiedliche und veränderliche Besonnungs- und Verschattungs-Bedingungen. Wir haben zur Lösung dieses Problems eine kleinteilige Verschaltung entwickelt, die einen optimalen Energieertrag ermöglicht. Da OPV in unterschiedlichen Größen hergestellt werden kann, eignet sie sich dafür sehr gut.

Mit der Möglichkeit des strukturierten Auftrags können auch die gestalterischen Anforderungen der Architektur erfüllt werden

Prozessiert auf einem Foliensubstrat bringt die OPV sowohl das geringe Gewicht und die notwendige Robustheit mit

Folgende Probleme sind noch zu lösen

Der Vorteil der verwendeten Folien (leicht, biegsam) hat zugleich den Nachteil der Brennbarkeit. Es ist im Zuge weiterer Forschungsarbeiten entweder eine schwer entflammbare Verkapselungsfolie zu entwickeln oder mit flammhemmenden Mitteln ein dauerhafter Brandschutz zu garantieren.

Folgende Ziele wurden im Projekt nicht erreicht

Die Prozessierung von Modulen auf der Produktionsanlage mit angemessener Größe und Wirkungsgrad wurde durch die Partner nicht vollständig erreicht und bedarf weiterer Arbeiten. Bedingt durch die fehlende Verfügbarkeit großer, funktionaler Module, mussten wir den Demonstrator mit Labormustern aufbauen. An Stelle der 8 in Glas verkapselten Module mit 15x15 cm waren mehrere große Module mit jeweils ca. 0,5 qm vorgesehen. Das ist bei der Betrachtung des Demonstrators zu beachten.

Bewertung der Ergebnisse

Architektur

Es gibt keine funktionierende BiPV für Fassaden, die OPV einsetzte. Alle bisherigen Ansätze sind Projektlösungen ohne Perspektive auf einen Massenmarkt.

Der hier betriebene Ansatz eines nachhaltigen Fassaden-System ist einmalig und zukunftsweisend.

Das System ist vor allem für VHF, allerdings bisher nur bedingt als WDVS (Wärme-Dämm-Verbund-System).

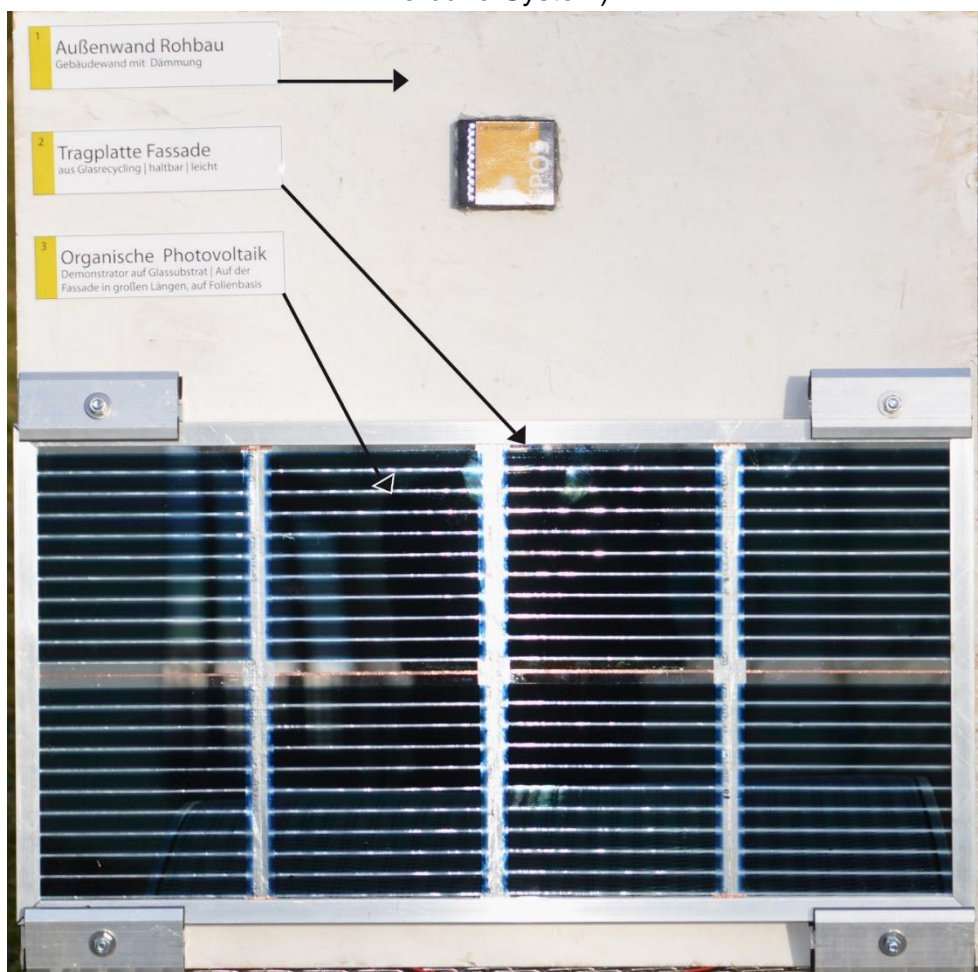


Abb. 40 Demonstrator nachhaltiges OPV-Fassadenmodul

Systemaufbau der OPV-Fassade

- 1 OPV auf Folienbasis
2. Tragplatte z.B. aus Schaumglas (Recycelter Werkstoff)
3. Unterkonstruktion (Standardsystem ist Alu, Ideal aus Holz)
4. Kleinteilige Verschaltung für heterogene Besonnung der Fassade

Geplante Verwertung | Architektur

Im Bereich Architektur ist mittelfristig eine Verwertung als Produkt möglich.

Um OPV in Fassaden großflächig einsetzen zu können, bedarf es der Zulassung als Bauteil. Dazu sind noch folgender Probleme zu lösen und nachzuweisen

- Der Haltbarkeit (Witterung, Hagel) Dauerhaftigkeit über 25 Jahre
- Lösung des Problems der Brennbarkeit der Folie
- Kostengünstige und konstante Produktion

2.2 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Publikationen

Publikationen sind in Vorbereitung zur Synthese von Absorberpolymeren, zum up-scaling vom Labormaßstab auf eine Substratgröße von 150 mm 150 mm sowie zur ZnO-Synthese mittels des Dreiwalzwerkes in Kooperation mit Exakt und der BUW

Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte

S. Janietz, Eileen Katholing, Alex Lange „Halbleitendes Copolymer sowie Verfahren zu dessen Herstellung, Stoffgemisch, elektrisches oder elektronisches Bauelement sowie Verfahren zu dessen Herstellung“ EP 2 824 158 A1, 17.03. 2014

Poster und Messestand

Chr. Boeffel, Y. Kim, T. Gahlmann, T. Becker, S. Trost, T. Riedl, U. Köpke, „Processing of Metal Oxide Nanoparticle Inks for OPV and OLED Applications by a Novel Synthesis Route“, Posterpräsentation zur LOPEC-Konferenz 2017 in München, 28.03. 2017 -30.03.2017

Ch. Boeffel, S. Janietz: Präsentation der Ergebnisse auf dem Messestand der LOPEC 2017 in München vom 28.03. 2017 - 30.03.2017

Ch. Boeffel: Präsentation der Ergebnisse auf dem Messestand der Printed Electronics Europe 2017 in Berlin vom 10.-11.05.2017

Ch. Boeffel, S. Janietz: Präsentation der Ergebnisse auf dem Messestand der LOPEC 2018 vom 14.03. 2018 -15.03.2018

Ch. Boeffel: Präsentation der Ergebnisse auf dem Messestand der Printed Electronics Europe 2018 in Berlin vom 11.-12.04.2018

Vorträge

S. Janietz: “From New Polymers up to a Pilot Line Processing of OPV at Fraunhofer IAP” Universität Erlangen; Department of Materials Science and Engineering 7.12. 2017

S. Janietz, P.Pingel, B. Gruber: “Thermal Stabilization of the Bulk-Heterojunction Morphology in Polymer-Fullerene Solar Cells“, 81st Prague Meeting on Macromolecules, 10.9.- 14.9. 2017

S. Janietz: “Thermal stabilization of the bulk-heterojunction morphology in Polymer-fullerene solar cells“; ISFOE16, Thessaloniki, Greece; 05.07.2016

S. Janietz, A. Lange, B. Gruber, P. Pingel: “Non halogenated ink formulations for inkjet printed photoactive layers” MRS Fall Meeting, Boston 27.11. -2.12. 2016

S. Janietz: “Smart chemical strategies for high performance polymers in organic devices“; ISFOE15, Thessaloniki, Greece; 06.07.2015

S.Janietz: “From New Materials up to a Pilot Line Processing of OPV at Fraunhofer IAP”

