

Technical University of Denmark



Polymersolceller

Trofod, Thue; Dam, Henrik Friis; Andreasen, Birgitta; Tromholt, Thomas; Krebs, Frederik C

Published in:

Aspekter af dansk kemi i det 20. og 21. århundrede

Publication date:

2012

Document Version

Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):

Larsen-Olsen, T. T., Dam, H. F., Andreasen, B., Tromholt, T., & Krebs, F. C. (2012). Polymersolceller. I Aspekter af dansk kemi i det 20. og 21. århundrede KemiForlaget.

DTU Library

Technical Information Center of Denmark

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Polymersolceller



AF

**THUE T. LARSEN-OLSEN,
HENRIK F. DAM,
BIRGITTA ANDREASEN,
THOMAS TROMHOLT og
FREDERIK C. KREBS**

Verdens samlede energiforbrug var i 2008 omkring 16,5 TW, og i de kommende år forventes det, at dette tal vil vokse støt [1]. I dag kommer størstedelen af energien fra fossile brændsler. Det er generelt accepteret, at der stadig er nok fossile brændsler tilbage til at understøtte dette forbrug i mange år. Da fossile brændsler kan have en katastrofal virkning på verdens miljø, er dette imidlertid ikke en langsigtet løsning. Derfor må vores fremtidige energi stamme fra vedvarende og miljøvenlige kilder. Solenergi er en af disse vedvarende energikilder. Solen er en meget pålidelig energikilde, og på ethvert tidspunkt modtager jorden ca. $1,2 \times 10^5$ TW fra solen. Dette alene ville i 2008 dække verdens energiforbrug mere end 10.000 gange [2].

Solcelleteknologien kan inddeles i tre generationer. Første generation (1G) er single junction-solceller, som hovedsageligt er baseret på (krystallin-

ske) siliciumwafere, og disse har i dag en ydelse på lige over 20 %. 1G-solceller dominerer på solpanelmarkedet. Selvom disse solpaneler har en høj ydelse, er prisen for hver produceret energienhed stadig højere end samme energienhed produceret af fossile brændsler, blandt andet på grund af dyre materialer og produktionsmetoder.

Andengenerationssolceller (2G) prøver at imødekomme disse to faktorer ved brug af billigere materialer (f.eks. amorft silicium), som gør det muligt at reducere produktionsomkostningerne. 2G-solceller har en ydelse på op imod 14 %, men også her er prisen per produceret energienhed højere end for konventionelle fossile brændstofbaserede energikilder.

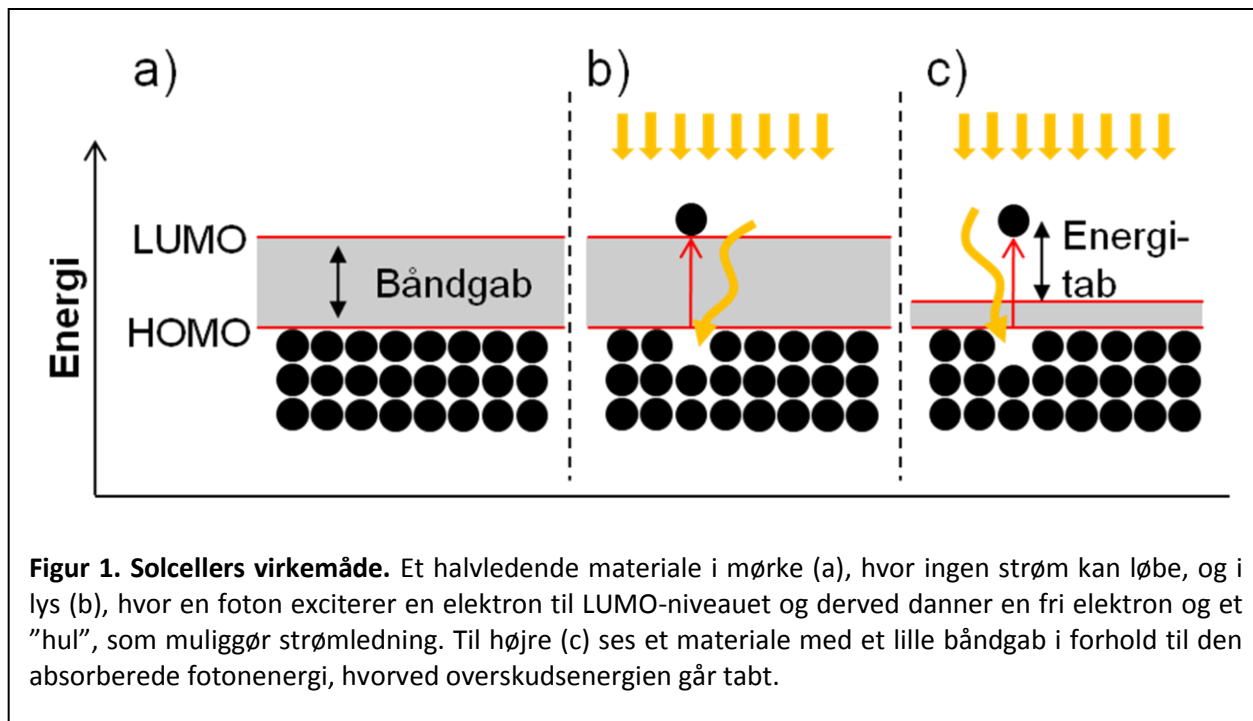
Tredjegerationssolceller (3G) bruger alternative billige materialer. Blandt disse er plastik- eller polymersolceller, men 3G dækker samtidig også over dyre eksperimentelle og højtydende multi-junction-solceller. Polymersolceller tilbyder flere fordele såsom en enkel, hurtig og billig stor-skalaproduktion, som kan opnås ved at printe solcellerne med allerede eksisterende rulle-til-rulle (R2R)-teknologier. Selvom polymersolcellers

ydelse og holdbarhed stadig er begrænsede i forhold til uorganiske solceller, har de stort potentiale. Forskningsinteressen inden for polymersolceller er steget markant de seneste år pga. en forventning om, at polymersolceller i fremtiden kan blive en konkurrencedygtig, vedvarende og miljøvenlig energikilde [2, 3].

POLYMERSOLCELLERS VIRKEMÅDE

Det, som gør en polymersolcelle anderledes end konventionelle solceller, er, at det materiale, som anvendes til at absorbere solens lys, udgøres af en polymer til forskel fra f.eks. silicium.

Det basale princip bag både polymersolcellen og andre former for solceller er dog det samme, nemlig omdannelsen af energien i elektromagnetisk stråling (lys) til elektrisk energi (en strøm og en spænding), et fysisk fænomen, der kaldes for den *fotovoltaiske effekt*. Denne energiomdannelse muliggøres af de særlige materialeegenskaber, som besiddes af såkaldte halvledere. En gruppe af materialer, der – som navnet antyder – befinder sig midt imellem at være en isolator og en leder. Dette skyldes materialernes helt særlige elektronstruktur, der er udformet med



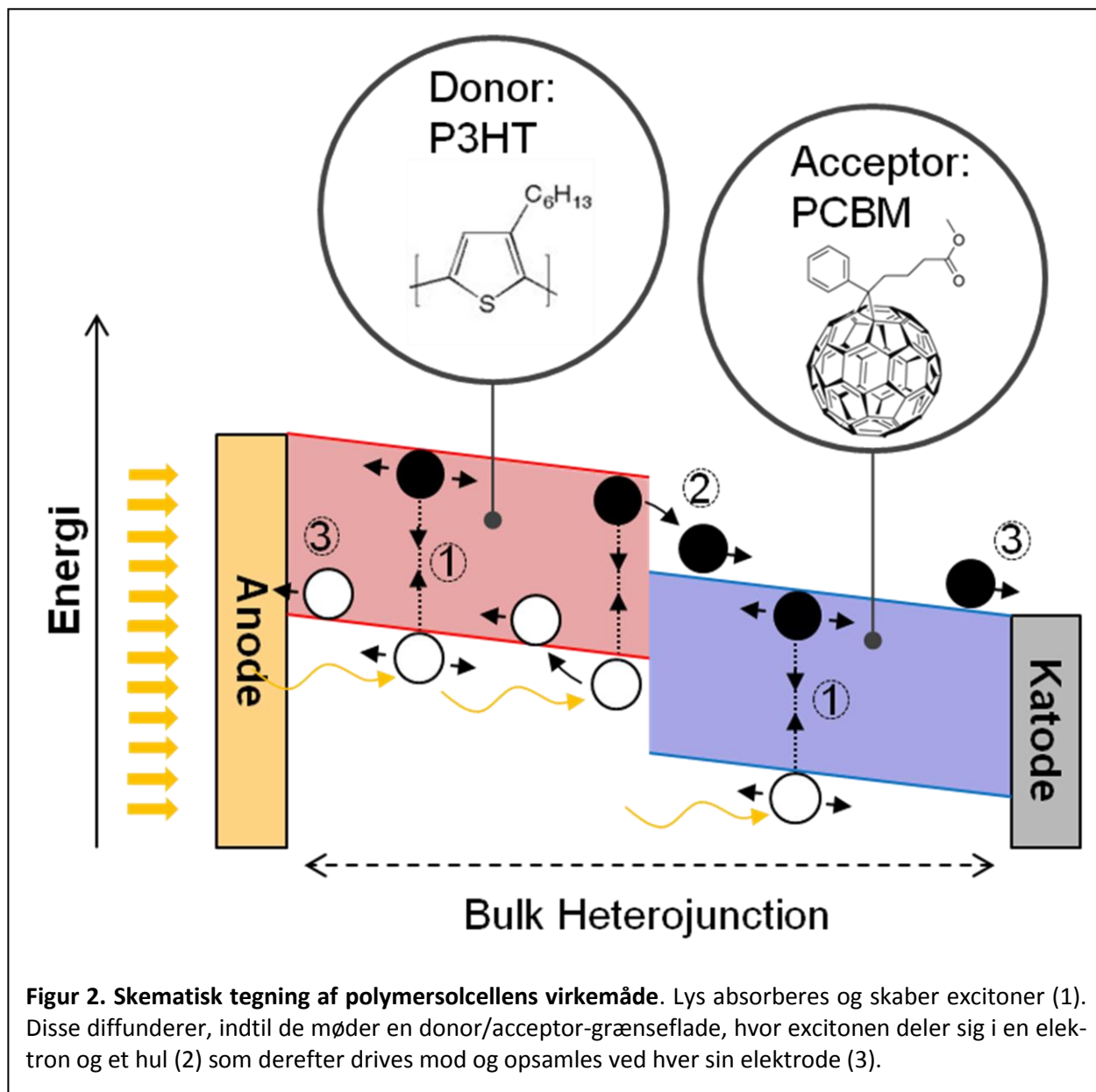
Figur 1. Solcellers virkemåde. Et halvledende materiale i mørke (a), hvor ingen strøm kan løbe, og i lys (b), hvor en foton exciterer en elektron til LUMO-niveauet og derved danner en fri elektron og et "hul", som muliggør strømledning. Til højre (c) ses et materiale med et lille båndgab i forhold til den absorberede fotonenergi, hvorved overskudsenergi går tabt.

et område af 'forbudte' energier mellem de besatte og frie elektrontilstande, et såkaldt *båndgab*. For en halvledende polymer defineres båndgabet som forskellen mellem den højeste besatte molekylorbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) og den laveste frie molekylorbital (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO). Så længe dette båndgab er større end de tilgængelige termiske energifluktuationer, vil elektronerne i materialet være 'låst fast' og materialet kan således ikke lede en strøm. Hvis en foton imidlertid rammer materialet, og denne besidder en energi, der er mindst lige så stor som energien i båndgabet, kan fotonen afgive sin energi til en elektron i materialet ved at excitere denne til en ikke-

besat tilstand over båndgabet. Derved befinder sig elektronen i et område med frit tilgængelige tilstande, samtidig med at der er skabt et 'hul', hvor elektronen sad før. Dette gør, at elektronerne i materialet ikke længere er fastlåst, og materialet er derfor ledende. Dette princip er illustreret i Figur 1.

Elektronen og hullet kaldes tilsammen for en *exciton*, en såkaldt kvasipartikel, der betragtes som én enhed pga. den gensidigt tiltrækkende coulombkraft, der findes mellem sådanne to modsat ladede partikler. For at få solcellen til at generere strøm, skal elektronerne og hullet løbe i hver sin retning og samles op ved hver sin elektrode. Dette kræver, at 'exciton-båndet' brydes. I en polymersolcelle gøres dette

ved at kombinere to forskellige halvledende materialer med indbyrdes forskellig elektronegativitet og ioniseringsenergi i en såkaldt heterojunction. De to materialer kaldes henholdsvis for en *elektronacceptor* og en *elektron donor*. Når forskellen i elektronegativitet over acceptor/donor-grænsefladen er tilstrækkelig til, at elektroner i excitonen hellere vil være i acceptor-materialet, vil der opstå en drivkraft, som adskiller elektroner og huller fysisk i hvert sit materiale. Elektroner og huller er derefter "frie" og drives mod henholdsvis katode og anode af den iboende gradient i det elektrokemiske potential, kaldet solcellens indbyggede elektriske felt. Det er netop dette indbyggede elektriske felt koblet med tilstede-



Figur 2. Skematisk tegning af polymersolcellens virkemåde. Lys absorberes og skaber excitoner (1). Disse diffunderer, indtil de møder en donor/acceptor-grænseflade, hvor excitonen deler sig i en elektron og et hul (2) som derefter drives mod og opsamles ved hver sin elektrode (3).

værelsen af frie elektroner og huller, der gør, at solcellen producerer strøm. Hele denne proces er illustreret i Figur 2.

En solcelle kan i sin simpleste form beskrives som en 3-lags sandwichstruktur på et substrat, hvor et fotoaktivt lag er placeret mellem to elektroder. En sådan struktur kan med fordel betragtes i et 2-dimensionalt tværsnit, som det

er tilfældet i Figur 3. Det fotoaktive lag er der, hvor lyset absorberes, hvilket fører til generering af ladninger (elektroner og huller), som derefter opsamles og videredistribueres af elektroderne. Det særlige ved polymersolcellen er de halvledende polymerer, som bruges i det fotoaktive lag.

I Figur 3 er vist den til dato mest brugte materialekombi-

nation til polymersolceller, med polymeren P3HT som donor og en opløselig udgave af en C_{60} 'bucky-ball' kaldet PCBM som acceptor. Mens det er disse organiske molekylers særegne materialeegenskaber, der giver polymersolcellen dens mange fordele, sætter de også en række begrænsninger i forhold til udformningen af solcellen. En af

disse begrænsninger ligger i de lysgenererede excitoner, som i halvledende polymerer har en så begrænset levetid, at de kun kan nå at bevæge sig ca. 10 nm, inden de rekombinerer. Dette sætter dermed den maksimale afstand mellem en genereret exciton og den nærmeste donor/acceptor-heterojunction. Det er her, at det simple, men banebrydende, koncept kaldet en *bulk heterojunction* kommer ind i billedet. Ved at lave det fotoaktive lag af en opløsning, bestående af en makroskopisk set homogen opblanding af

donor- og acceptor-materiale, fremkommer der en naturlig nanoskala-struktureret faseadskillelse mellem de to typer af materialer, som det er illustreret i figur 3. Ved på den måde at lade naturen klare udformningen af sin polymerheterojunction får man optimeret mængden af grænseflade i det fotoaktive lag så godt, at det endnu ikke har været muligt at gøre det bedre på mere kontrolleret vis [4].

FORSKNINGENS FOKUSOMRÅDER

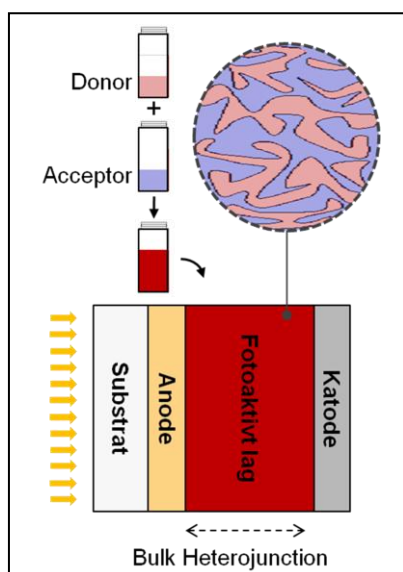
De store udfordringer for polymersolceller centrerer sig omkring ydelsen, stabiliteten og produktionsteknikkerne. Disse er forskningsmæssige udfordringer, som skal løses, før teknologien kan blive konkurrencedygtig med eksisterende solcelleteknologier.

YDELSE

Kommercielle solpaneler baseret på siliciumsolceller ligger i området 10–20 % i ydelse, afhængigt af kvaliteten af solcellen. Polymersolceller optimeret i laboratoriet ligger derimod på 5–8 %, og større paneler overstiger ikke 4 % [3]. Forklaringen på denne store forskel ligger i selve det materiale, som absorberer lyset. I en siliciumsolcelle anvendes en siliciumskive på ca. 50 μm til at absorbere lyset. Herved absorberes nærmest alt lys, som rammer solcellens overflade. Desuden er silicium en halvleder med en

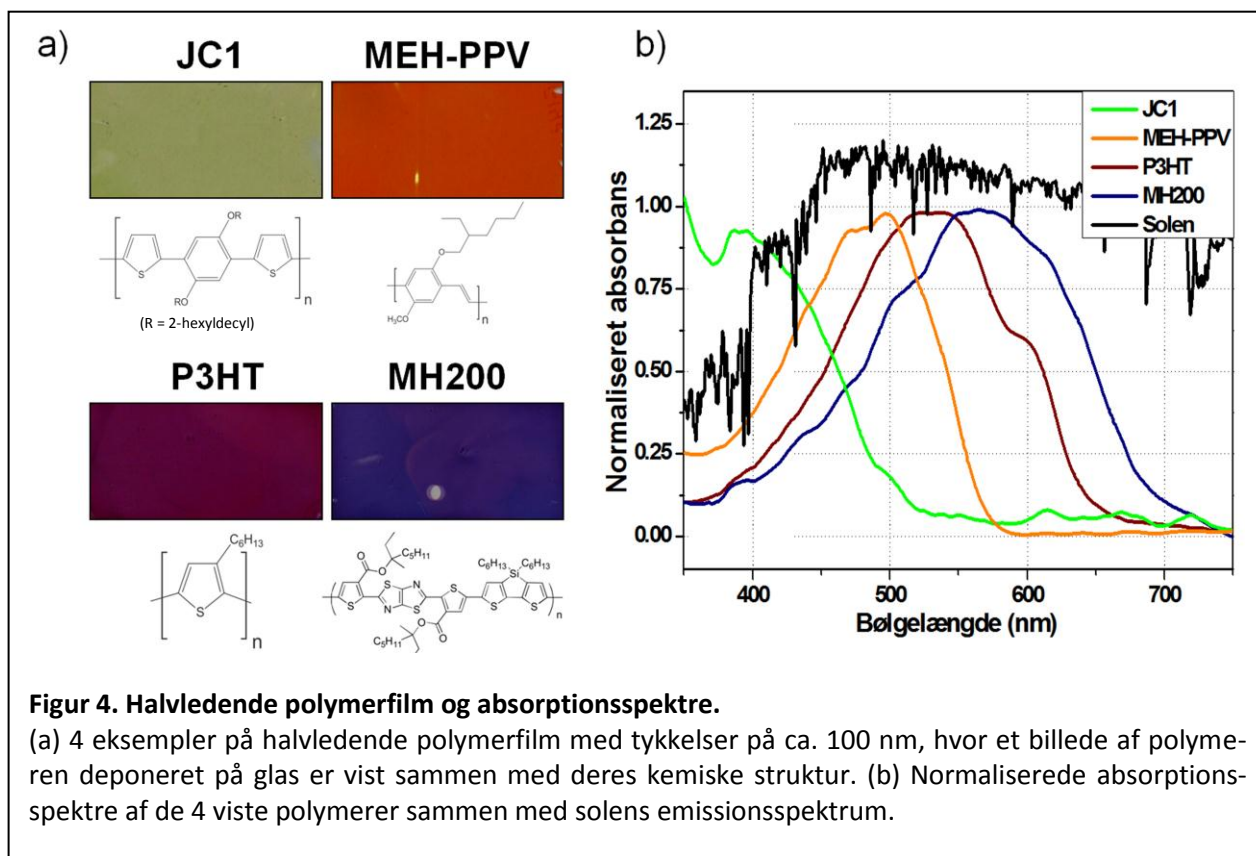
langt højere ledningsevne end de halvledende polymertyper, som anvendes til polymersolceller, bl.a. pga. den høje krystallinitet, som silicium har. Følgen af dette er, at mange ladninger tabes under en ladnings-ekstraktionsproces, hvorfor ydelsen reduceres yderligere.

Forskning i at øge ydelsen af polymersolceller er derfor i høj grad rettet mod at optimere de egenskaber, som kendetegner siliciumsolcellen. Disse egenskaber forsøges optimeret gennem syntese af nye polymerer, hvor andre kemiske grupper sammensættes for at efterligne siliciums egenskaber i polymermaterialerne – mere specifikt et energimæssigt lavere og bredere båndgab, højere absorptionsevne samt bedre ledningsevne. Figur 4a viser fire eksempler på halvledende polymerer deponeret på glassubstrater, hvor deres forskellige optiske egenskaber tydeligt ses i deres forskellige farver. De er alle ca. 100 nm tykke, men fremstår alligevel forholdsvis mørke, hvilket illustrerer polymerernes høje absorptionsevne. Figur 4b viser polymerernes absorption af synligt lys, sammen med solens spektrum. For alle de viste polymerer kan man se, at bindingstypen er skiftevis enkelt- og dobbeltbindinger på hovedkæden, hvilket giver materialet dets halvledende egenskaber, hvorfor polymererne kaldes *konjugerede* polymerer. Nogle po-



Figur 3. Polymersolcellens opbygning og lagstruktur.

Det fotoaktive lag er en såkaldt bulk heterojunction, der udnytter den naturligt fremkomne finstrukturerede faseadskillelse (vist i den stiplede cirkel) mellem donor- og acceptormateriale til at maksimere grænsefladearealet i laget.



lymerer absorberer den højenergetiske blå del af det synlige lys og er derfor rødlige, hvorimod andre absorberer den lavenergetiske røde del af lyset og derfor fremstår blå. Tykkelsen af de polymerfilm, som anvendes i solceller, er et kompromis mellem at have en meget tyk film, der absorberer meget lys, eller en meget tynd film, hvor den elektriske ledningsevne gennem filmen er høj.

HOLDBARHED

Konventionelle siliciumsolceller forventes ved almindeligt brug at være stabile i mere end 20 år, dvs. at ydelsen i perioden ikke er faldet drastisk. Siden de materialer, som anvendes i polymersolceller, er

overvejende organiske, er de langt mindre stabile end silicium. For de halvledende polymerer gælder det som for de fleste organiske materialer, at eksponering til vand, varme, sol og ilt nedbryder materialerne – faktorer, der også kendetegner det miljø, hvor solceller anvendes.

Forskellige typer polymerer har forskellig holdbarhed i solceller under forskellige påvirkninger. Når en polymer udsættes for sollys, sker forskellige nedbrydningsmekanismer. Konjugationen af polymerkæden tabes gradvist ved, at kæden klippes over i mindre stykker. Dette kan observeres med det blotte øje ved at polymeren bleges, bliver mere transparent, og der-

for absorberer færre fotoner. En anden udbredt nedbrydningsmekanisme indebærer oxidation af sidekæderne, så de spaltes fra monomeren,



Figur 5. Polymersolceller monteret på en soltracker.

Sensorer til monitorering af solens intensitet ses monteret på de røde plader i midten. Et system til koncentring af sollys gennem en linse er monteret i den gule kasse.

hvorved de kemiske egenskaber ændres. Alt dette nedsætter polymerens ydelse i polymersolceller. Derfor testes nye polymerer for fotostabilitet såvel i solsimulatorer indenørs, der er lamper med lyspektrum og intensitet tilnærmeth solens spektrum, som udendørs i sollys. Figur 5 viser en soltracker på Risø DTU, hvor paneler af solceller testes løbende udendørs i længere perioder.

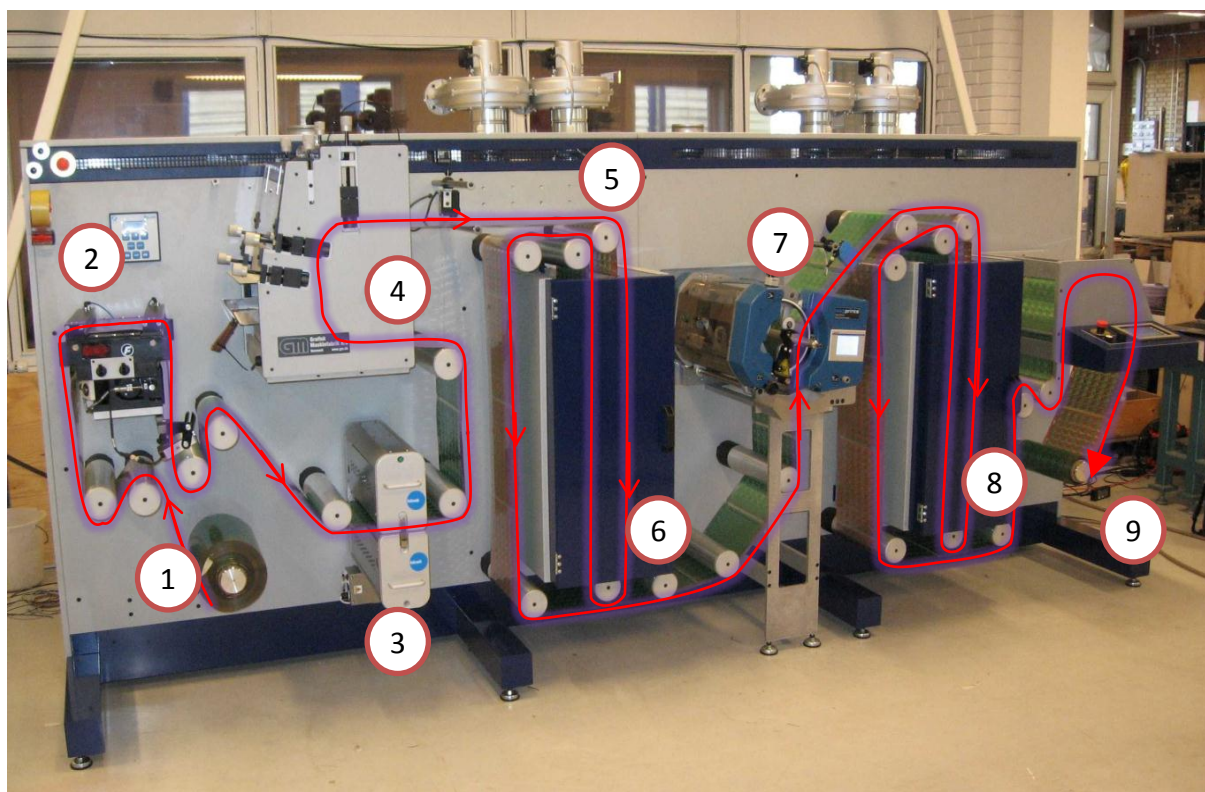
Nogle polymerer er meget stabile, og en fuld analyse af holdbarheden på solcellen vil

derfor overstige år, hvis solcellens holdbarhed testes på en udendørs tracker. For at opnå en hurtigere analyse af holdbarheden af disse materialer anvendes aggressive miljøer, hvor bl.a. høj varme, fugtighed og lysintensitet medfører en højere nedbrydningshastighed af materialet. På soltrackeren på Figur 5 ses et system til koncentring af sollys monteret i den gule kasse, som ved normalindfald fokuserer lyset ind i et bundt af optiske fibre. Disse leder lyset

ind i et laboratorium, hvor det intense lys anvendes til accelererede nedbrydninger af polymerer. Herved kan tidsrammen for en analyse af stabiliteten af en polymer reduceres med en faktor 100, hvilket er en stor fordel, når potentialet af en ny polymer skal vurderes.

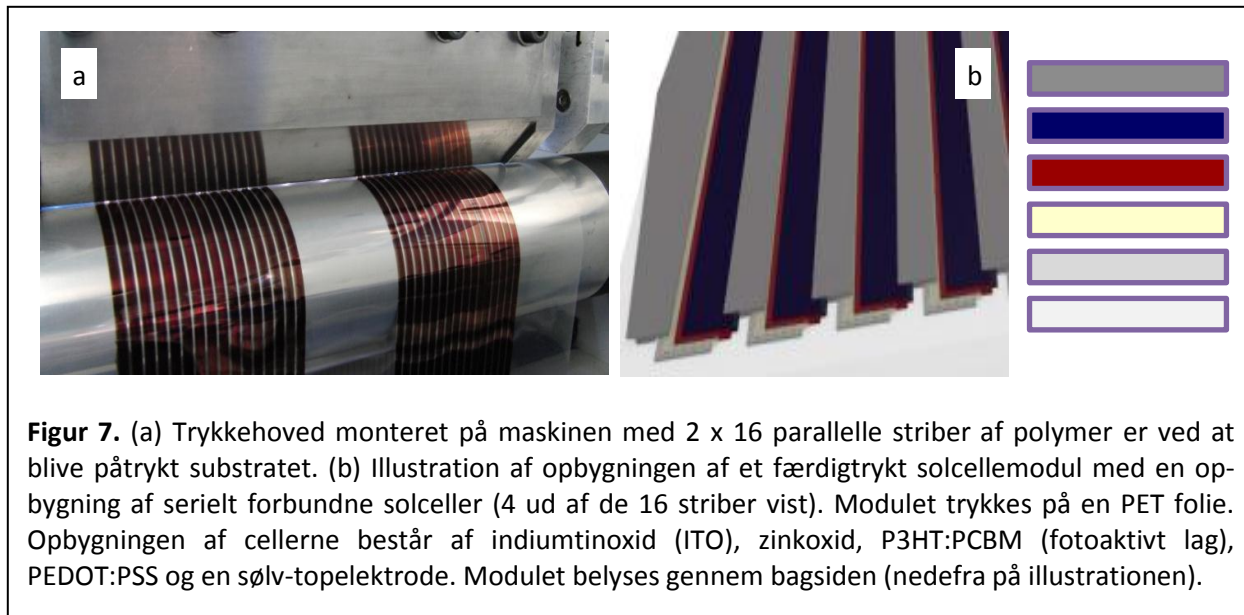
RULLE-TIL-RULLE

Solceller fremstillet *rulle-til-rulle* (R2R) er et forholdsvis nyt fænomen, sammen med fleksible solceller. I 1G- og til dels også 2G-solceller anven-



Figur 6. R2R solcellecoater installeret på Risø DTU.

Folien ruller af rullen til venstre (1) og gennem maskinens folietilretter (2), videre gennem en foliehejser (3) og gennem et flexoprintmodul ved (4). Et slot-die-coatehoved er normalt monteret ved (5), hvorefter folien tørres ved to passager gennem den første ovn (6). Herfra løber folien gennem en silketryksenhed (7) for at forsætte igennem den anden ovn på maskinen (8) og til sidst at føres tilbage på rullen yderst til højre (9).



Figur 7. (a) Trykkehoved monteret på maskinen med 2 x 16 parallelle striber af polymer er ved at blive påtrykt substratet. (b) Illustration af opbygningen af et færdigtrykt solcellemodul med en opbygning af serielt forbundne solceller (4 ud af de 16 striber vist). Modulet trykkes på en PET folie. Opbygningen af cellerne består af indiumtinoxid (ITO), zinkoxid, P3HT:PCBM (fotoaktivt lag), PEDOT:PSS og en sølv-topelektrode. Modulet belyses gennem bagsiden (nedefra på illustrationen).

des stive substrater og materialer. Dette betyder, at meget af fabrikationen må foregå ved trinvis, serielle processer. Ved rullecoating af organiske solceller trykker man solcellen på et fleksibelt substrat af gennemsigtigt plastik (PET) og trykker kontinuerligt en rulle med nogle hundrede meter folie ad gangen.

R2R-begrebet kommer af, at man på maskinens indgangside har en rulle med folie, som derpå rulles af og føres igennem trykkemaskinen, som ses i Figur 6, hvorefter den til slut rulles op i maskinens anden side.

Teknikken, der anvendes, er tilsvarende til trykning af en avis ved offset-print, hvor man påtrykker en avisside via på hinanden følgende tryk af de forskellige farver, som indholdet skal bestå af. I solcelletrykket er strukturen dog noget simplere, og i stedet for en maske med en avissides ind-

hold bruges en teknik, der kaldes *slot-die coating*, hvor man tilføjer en kontinuert strøm af blæk til et coatehoved. Blækket føres i coatehovedet ud over en dråbeguide, som styrer bredden af den resulterende stribe af materiale på substratet (se Figur 7a).

Fabrikationen af solceller ved rulle-til-rulle-coating er en mulig løsning til at sænke prisen på solceller. Der anvendes en begrænset mængde materiale, og spildet er lavt. Der pålægges lag på et substrat i rækkefølgen bundelektrode (katode), bufferlag for elektroner, aktivt lag, bufferlag for huller og til sidst topelektroden (anode). Efter hvert lag flyttes folien fra højre til venstre side af maskinen (se Figur 6). Derefter påføres det næste lag en smule forskudt på substratet for at danne en lagstruktur og celle, som ses i Figur 7, hvor man belyser

cellen fra bagsiden gennem PET-folien, ITO-elektroden og zinkoxidlagene. Bufferlagene, ZnO og PEDOT, bruges for at forbedre solcellens ydeevne ved at blokere for, at elektroner og huller bevæger sig til den forkerte elektrode og rekombinerer.

De primære problemer ved rulle-coating er at finde materialer, der har både gode elektriske egenskaber, men også nemt kan coates. Problemer med *dewetting* kan ofte eksistere, hvor et følgende lag kan have problemer med at hæfte til det foregående lag. Derfor er det ofte nødvendigt at udforske et meget bredt parameterum for at finde en velfungerende kombination af polymerer, elektroder og opløsningsmidler for at kunne foretage en vellykket coating.

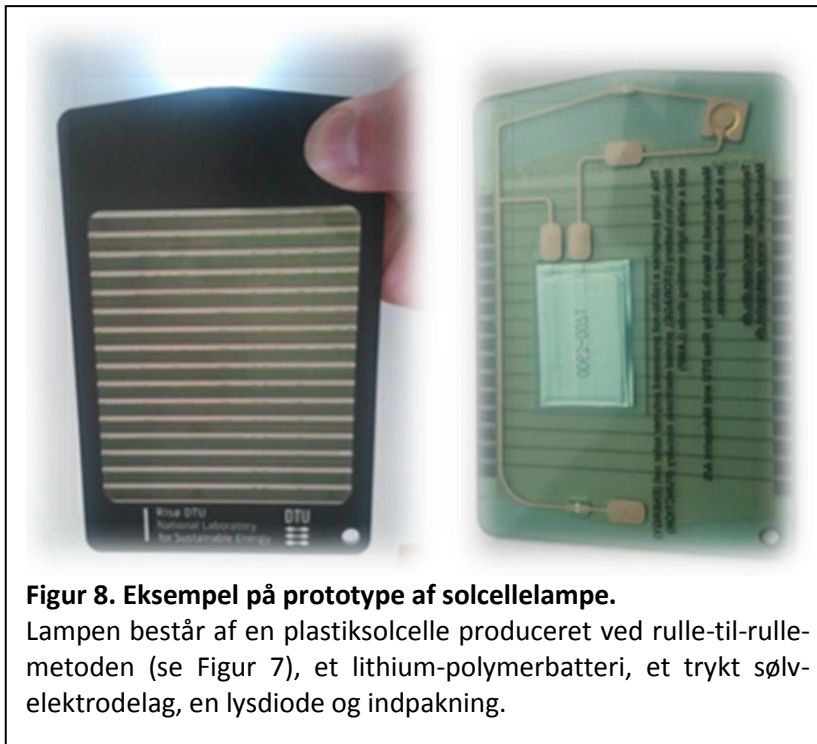
Hastigheden, hvormed man kan coate opløsningerne på substratet, er en anden udfordring for fabrikationsproces-

sen. Det coatede lag skal selvfølgelig nå at tørre før det rulles på rullen på maskinens udgangsside. For nogle af lagene er det vigtigt, at de tørres hurtigt for at undgå gelering i laget, mens andre af lagene har brug for en langsom tørning for at danne gode strømførende baner.

ENERGIREGNSKAB OG BÆREDYGTIGHED

Den store udfordring for enhver ny energiteknologi er, at den skal levere bæredygtig og CO₂-neutral energi. Derfor fokuseres der på at kunne fremstille polymersolceller ved brug af mindst mulig energi og ved brug af miljøvenlige materialer. Dette kan opnås ved f.eks. at sænke produktionstemperaturen, udskifte giftige opløsningsmidler med vand og undgå brugen af sjældne grundstoffer. Et brugbart mål for bæredygtigheden er betegnelsen *energi-tilbagebetalingstid* (ETBT), som defineres ud fra den tid, det tager eksempelvis en solcelle at producere en mængde energi svarende til den totale energi brugt til at fremstille solcellen samt den energi, der er indeholdt i materialerne (den indlejrede energi). ETBT er derfor en vigtig parameter, når nye materialer skal bedømmes.

Et eksempel på et demonstrationsprodukt baseret på en organisk solcelle, som er udviklet på Risø DTU i samarbejde med trykkevirksomhe-



Figur 8. Eksempel på prototype af solcellelampe.

Lampen består af en plastisolcelle produceret ved rulle-til-rulle-metoden (se Figur 7), et lithium-polymerbatteri, et trykt sølv-elektrodelag, en lysdiode og indpakning.

den Mekoprint, er en solcellelampe til projektet "Lighting Afrika" (se Figur 8) [5]. Her er formålet at forlænge timerne med lys i lande, hvor elektricitet ikke er allestedsnærværende. Konkurrenterne til solcellelampen er lamper med batteridrift og petroleumslamper. På denne type produkt, hvor den forventede levetid er kortere end fastmonterede solpaneler og investeringen, som er mulig for brugerne, væsentlig mindre, viser ETBT sig at være bedre end for batteri- og petroleumslamper. F.eks. har solcellelampen indtjent sin indlejrede energi på under 1 måned ved substitution af batteribaserede lamper og under 2 måneder for petroleumsbaserede lamper [6]. Mekoprint A/S sælger i dag disse lamper.

PERSPEKTIVET

Allerede nu er der et stort potentiale for polymersolceller ved implementering i mindre, forbrugerorienterede produkter. Her betyder teknologiens klare fordele, som lave produktionsomkostninger, fleksible materialer og generelle alsidige udformningsmuligheder, helt nye potentialer for produktudvikling i forhold til konventionelle solceller. Det langsigtede perspektiv er dog uden tvivl, at polymersolceller skal kunne bidrage væsentligt til verdens energiproduktion. Som beskrevet tidligere, ligger der dog stadig store udfordringer i at forbedre holdbarhed og effektivitet. Disse er faktorer, der skal forbedres væsentligt, før man vil se nettilsluttede polymersolceller monteret på hustage rundt

omkring eller i deciderede solfarme.

Om forfatterne

Thue T. Larsen-Olsen er PhD-studerende ved Program for Solenergi, Risø DTU.

Henrik F. Dam er PhD-studerende ved Program for Solenergi, Risø DTU.

Birgitta Andreassen er PhD-studerende ved Program for Solenergi, Risø DTU.

Thomas Tromholt er PhD-studerende ved Program for Solenergi, Risø DTU.

Frederik C. Krebs er professor ved og stifter af Program for Solenergi, Risø DTU.

Referencer og videre læsning

1. U.S. Energy Information Administration www.eia.gov
2. F. C. Krebs (red.): *Polymer Photovoltaics – a Practical Approach*, SPIE Press, Bellingham, Washington, USA, 2008.
3. F. C. Krebs (red.): *Polymeric Solar Cells – Materials, Design, Manufacture*, DES-*tech* Publications, Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA, 2010.
4. C. J. Brabec, M. Heeney, I. McCulloch, J. Nelson: "Influence of blend microstructure on bulk heterojunction organic photovoltaic performance", *Chemical Society Reviews* **40** (2011) 1185–99.
5. F. C. Krebs, T. D. Nielsen, J. Fyenbo, M. Wadstrøm, M. S. Pedersen: "Manufacture, Integration and Demonstration of Polymer Solar Cells in a Lamp for the "Lighting Africa" Initiative", *Energy Environ. Sci.* **3** (2010) 512–525.
6. N. Espinosa, R. García-Valverde, F. C. Krebs: "Life-cycle analysis of product integrated polymer solar cells", *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 1547–1557.

Forkortelser

1G, 2G, 3G Henholdsvis første-, anden- og tredjegerationssolceller.

ETBT Energi-tilbagebetalingstid

HOMO Highest occupied molecular orbital. Højeste besatte molekylorbital.

ITO indiumtinoxid

JC1 Efter Jon E. Carlé, se Figur 4 for struktur.

LUMO Lowest unoccupied molecular orbital. Laveste frie molekylorbital.

MEH-PPV poly{[5-(2-ethylhexyloxy)-2-methoxy-1,4-phenylen]ethen-1,2-diyl}, se Figur 4 for struktur.

MH200 Efter Martin Helgesen, se Figur 4 for struktur.

P3HT poly(3-hexylthiophen), se Figur 2 for struktur.

PCBM 4-(1'-phenyl-1,2-methano-[60]fulleren-1'-yl)butansyre-methylester, se Figur 2 for struktur.

PEDOT poly{2,3-dihydrothieno[3,4-*b*]-[1,4]dioxin-5,7-diyl}

PET poly(ethylenterephthalat)

PSS poly(styrenesulfonat)

R2R "Rulle-til-rulle" fremstilling, se s. 6 for beskrivelse.
