

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

24/04/2020

Projekttitle: SolaBat

Solarzelle trifft Batterie: Realisierung eines Hybrid-Energiesystems

Projektnummer: 853627

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	2. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/03/2016
Projektende	31/12/2019
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	46 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	A: Technische Universität Graz Institut für Chemische Technologie von Materialien P1: Verein zur Förderung der Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforschung
AnsprechpartnerIn	Dr. Ilie Hanzu
Postadresse	Stremayrgasse 9, 8010 Graz
Telefon	+43-316-873-32329
Fax	+43 (316) 873 - 1032329
E-mail	hanzu@tugraz.at
Website	www.ictm.tugraz.at

SolaBat

Solarzelle trifft Batterie: Realisierung eines Hybrid-Energiesystems

AutorInnen:

Dr. Ilie Hanzu

DI Dr. Thomas Rath

Univ.-Prof. DI Dr. Gregor Trimmel

Univ.-Prof. Dr. Martin Wilkening

Ao.Univ.-Prof. DI Dr. Ferdinand Hofer

DI Dr. Georg Haberfehlner BSc

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis.....	4
2	Einleitung	5
2.1	Aufgabenstellung	5
2.2	Schwerpunkte des Projektes.....	6
2.3	Einordnung in das Programm	7
2.4	Aufbau der Arbeit und verwendete Methoden.....	7
3	Inhaltliche Darstellung.....	11
3.1	Auswahl der Solarzellenmaterialien	11
3.2	Auswahl der Batteriematerialien	20
3.3	Arbeiten zum Hybrid Device.....	22
3.4	Grenzflächeneffekte und Grenzflächenchemie	25
3.5	Publikationen und Öffentlichkeitsarbeit	27
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen.....	30
5	Ausblick und Empfehlungen.....	33
6	Literaturverzeichnis	34
7	Kontaktdaten	35

2 Einleitung

Die Nutzbarmachung regenerativer Energiequellen bei gleichzeitiger Speicherung elektrischer Energie in Form von direkt angekoppelten elektrochemischen Systemen wird für die dezentrale großflächige Energieversorgung in den kommenden Jahrzehnten von außergewöhnlicher Relevanz sein. Sogenannte hybride Systeme, die eine Solarzelle mit einer Batterie kombinieren, können aber auch in Bereichen der Kommunikation, der Versorgung und Medizin in z. B. autarken Kleinstgeräten unsere Gesellschaft deutlich verändern und prägen.

Für eine nachhaltige, dezentrale Energieversorgung öffnet die direkte Kopplung eines Energiekonversionssystems mit einem Energiespeichersystem ein Wissenschafts- und Wirtschaftsfeld, das in den nächsten Jahren rapide an Attraktivität zunehmen wird. Die direkte (drahtlose) Kombination einer Solarzelle mit einem elektrochemischen Energiespeicher, wie hier einer Li-Ionenbatterie, in einem Bauteil (Device) wird z. B. tragbare Elektronikgeräte, Sensoren in Industrie oder Medizin revolutionieren. Die großflächige Ausstattung von Fassaden oder der Sonne ausgesetzten Flächen sollte die gegenwärtige Gebäude- und Stadtentwicklung erheblich beeinflussen. Sicherlich ist es möglich, Photozellen und Energiespeicher getrennt voneinander zu betreiben (sog. non-integrated devices), dies trifft insbesondere für die dezentrale und autarke Energieversorgung für Gebäude zu – die Flexibilität eines kombinierten (integrated), zudem dünnen, möglicherweise biegsamen, devices ist jedoch weitaus höher und kann unverzüglich auf andere Anwendungsfelder übertragen werden. Dies schließt auch den Einsatz in Regionen ein, die weit entfernt von einem elektrischen Versorgungsnetz liegen. Zudem lässt die Miniaturisierung eines integrierten Systems Anwendungen attraktiv werden, bei denen bisher auf eine autarke Energieversorgung verzichtet wurde, wie z. B. im Consumerbereich (siehe Chipkarten, Temperatur- und Drucksensoren, Gas- und Feuchtigkeitssensoren, elektronische Anlagen im Außenbetrieb, diverse Sensoren und (automatisierte) drahtlose Kleinst-Messgeräte im Medizinbereich, intelligente Kleidung, elektronische ultradünne Bauteile integriert in Textilien). Während herkömmliche Integrated Device-Konzepte auf das Einbetten einer (Dünnschicht) Solarzelle und einer (Mini)Batterie nebeneinander abzielen, so gibt es derzeit noch kein effizientes Hybrid Device Konzept, indem die Batterie und die Solarzelle miteinander zu einem Device verschmelzen und bei dem sich die beiden funktionellen Einheiten, Elektroden oder Aktivmaterialien vollständig miteinander teilen.

2.1 Aufgabenstellung

SolaBat hat sich zum Ziel gesetzt, diese Lücke zu füllen, und ein Konzept für ein *Hybrid Device* zu entwickeln, indem eine Solarzelle mit einer Batterie kombiniert wird, und dies in einem proof-of-concept-Labordevice zu realisieren. Das *Hybrid Device* sollte sich dabei eine Elektrode teilen und somit sehr kompakt aufgebaut sein.

Dies wurde durch die Kombination einer organischen Tandemsolarzelle und Lithium-, bzw. Natriumionenbatterien angestrebt. In einer Tandemsolarzelle werden zwei Solarzellen übereinandergestapelt, wodurch eine höhere Ladespannung ermöglicht werden soll. Auf der anderen

Seit wurden Batteriematerialien untersucht, die bei hoher Kapazität geringe Ladespannungen ($<1,5V$) brauchen.

2.2 Schwerpunkte des Projektes

Angesichts der geringen Zahl existierender Konzepte betritt das Projekt wissenschaftliches Neuland. Kernziel von SolaBat war die Realisierung eines sog. *Hybrid Devices* (HD), d.h. eines Systems, das die direkte Kopplung von Photovoltaikzellen mit elektrochemischen Speichersystemen darstellt. *SolaBat* gliedert sich in vier Schwerpunkte:

(A1) Materialien für die Batterieseite

(A2) Materialien für die Photovoltaik-Seite

(B) Assemblierung des HD, Untersuchung der Materialkompatibilität

(C) strukturelle und morphologische Studien der Grenzflächeneffekte und –reaktionen

Die Entwicklung des HD wurde aus unterschiedlichen Blickwinkeln verfolgt. Leistungsstarke Materialien sind in vielen Fällen der Schlüssel zum Erfolg. Der rasante Fortschritt in den Materialwissenschaften, die sich seit vielen Jahren der Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen widmet, erlaubt es mittlerweile, maßgeschneiderte Funktionsmaterialien für die Realisierung neuer HD-Systeme zu entwickeln. *SolaBat* fokussierte sich daher auf die Auswahl passender organischer Solarzellenmaterialien einerseits und Lithium- bzw. Natriumionenbatteriematerialien andererseits, sowie auf den Untersuchungen der Kompatibilität und Langzeitstabilität der eingesetzten Materialien. Der Hauptschwerpunkt des Projektes lag aber auf dem Design und der Assemblierung des Hybrid Devices selbst. Begleitend wurden sowohl die Materialstudien mit umfassenden elektronenmikroskopische Studien der mikro- und makroskopischen Strukturen sowie insbesondere der Grenzflächenphänomene, die bedeutende Beiträge zum Erfolg des Projektes beisteuern konnten.

2.3 Einordnung in das Programm

SolaBat kann dem folgenden Ausschreibungsschwerpunkt prioritär zugeordnet werden:

Emerging Technologies: Werkstoff- und Materialforschung, (elektro)chemische Energiespeicherung

Folgende Zuordnung zum Ausschreibungsziel 3 kann getroffen werden:

Ziel 3: Aufbau und Absicherung der Technologieführerschaft bzw. Stärkung der internationalen Wettbewerbsfähigkeit österreichischer Unternehmen und Forschungsinstitute auf dem Gebiet innovativer Energie- und Mobilitätstechnologien. Durch die Stärkung der Technologiekompetenz und Wettbewerbsfähigkeit wird der Wirtschafts- und Innovationsstandort Österreich gestärkt und es ergeben sich neue Möglichkeiten, die internationale Klimaschutzpolitik Österreichs zu unterstützen.

2.4 Aufbau der Arbeit und verwendete Methoden

Das Projekt war in vier zusammenhängende Arbeitspakete untergliedert:

- **AP1 Projektmanagement und Dissemination**
- **AP2 Batterien und Solarzellen**
- **AP3 Bau und Charakterisierung des Hybrid Device**
- **AP4 Grenzflächeneffekte und Grenzflächenchemie**

Ziele und Aufgaben der Arbeitspakete sowie die verwendeten synthetischen und analytischen Methoden werden im Folgenden kurz beschrieben.

Arbeitspaket 1: Projektmanagement und Dissemination

Ziel des APs1 war die Leitung und Koordination des Projektes sowie die Dissemination der Projektergebnisse insbesondere bei wissenschaftlichen Kongressen und Workshops sowie in renommierten Fachzeitschriften. Dadurch sollen einerseits die Forschungsergebnisse einem breiten Fachpublikum bekannt gemacht andererseits die internationale Sichtbarkeit der Forschungspartner und ihrer Trägerorganisationen erhöht werden. Zusätzlich wurde Öffentlichkeitsarbeit in Form von Presseaussendung und Veranstaltungen für die lokale Industrie durchgeführt.

Arbeitspaket 2: Batterien und Solarzellen

Die Wahl der Photovoltaikkomponente und der Batteriematerialien ist von essentieller Bedeutung für den Erfolg des Projektes. Daher war das Ziel des AP2, die Materialien der Einzelkomponenten –Solarzelle und Batterie – zu selektieren und für das Hybrid Device zu optimieren. Um die notwendigen hohen Spannungen zur Ladung von Batterien zu erreichen ($> 1,2$ V, wenn möglich $1,5$ V), wurden Stapelsolarzellen (Tandem, bzw. Mehrfachsolarzellen) auf Basis von organischen Halbleitern erforscht, als Batterien Lithium- und Natrium-Ionenzellen mit passendem Spannungs- und Impedanzbereich ($< 1,2$ V Ladespannung).

Folgende Kriterien sind hierbei essentiell:

- chemische Kompatibilität
- passende elektrochemischen Potentiale
- Zyklenstabilität und Ratenfestigkeit

Methoden:

In Stapelsolarzellen werden zwei oder mehr Einzelsolarzellen seriell verschaltet gemeinsam in einem Device realisiert. Aufgrund der Möglichkeit aus Lösung mit sehr kostengünstigen Mitteln Stapelsolarzellen herzustellen wurden organische Solarzellen auf Basis von PCBM (modifizierte Fullerene) oder sogenannte small molecular acceptors (auch non-fulleren acceptors) in Kombination mit konjugierten Polymeren (PCTDBT, PTB7-Th) verwendet, die es ermöglichen sollten in den notwendigen Spannungsbereich von $1,5$ V zu kommen. Dabei ist es aber auch essentiell, nur wasserfreie Komponenten zu verwenden um die die Batteriematerialien nicht möglicherweise durch Feuchtigkeit zu schädigen. Die Solarzellen werden optisch und elektrisch unter Standardbeleuchtung charakterisiert. Die Morphologie des Schichtaufbaus wird mittels Elektronenmikroskopie analysiert.

Die Auswahl der Batteriematerialien konzentrierte sich auf die Realisierung von Hochkapazitäts-Lithiumionenbatterien mit niedriger, zur PV-Seite passender, Ladespannung. Das AP beinhaltet den Bau von Halb- und Vollzellen, die elektrochemische Charakterisierung, insbesondere die Kapazitäts- und Effizienzbestimmung, die Untersuchung der Zyklenstabilität sowie die morphologische Untersuchung des Batterieaufbaus, d.h. der Batterieelektroden.

Folgende Methoden kamen dafür zum Einsatz: Für Bau der Solarzellen und Batterien wurden verschiedenste Methoden der Dünnschichtaufbringung wie Rakeln, Rotationsbeschichtung, Aufdampfen, Sprühen und Sputtern verwendet. Die optische Charakterisierung von Solarzellen erfolgte durch Absorptions- und Reflexionsmessungen im UV-VIS-NIR Bereich, sowie durch die Messung von Photolumineszenz und optischer Mikroskopie.

Laborsolarzellen wurden elektrisch durch Messung der Solarzellenkenndaten (Energieumwandlungseffizienz, Photospannung, Kurzschlussstrom, Füllfaktor, innerer Widerstände) durch Aufnahme von Strom/Spannungskennlinien im Dunklen und unter definierter Beleuchtung (AM1.5G) sowie durch die Bestimmung der spektralen Ansprechfunktion (bzw. externe Quantenausbeute) der Solarzellen charakterisiert. Durch wissenschaftliche Kooperationen mit der Universität Oldenburg (Dr. Dorothea Scheunemann) und der Universität Nova Gorica (Prof. Egon Pavlica) wurden weitere detaillierte Untersuchungen der Solarzellenmaterialien und Solarzellen z. B. bezüglich Ladungsträgermobilitäten oder Rekombinationsverhalten durchgeführt.

Die elektrochemische Charakterisierung der Batterien erfolgte mittels Cyclovoltammetrie zur Bestimmung der elektrochemischen Potentiale, galvanostatische Zyklisierung zur Bestimmung der Kapazität und Zyklenstabilität.

Die Materialien wurden in weiterer Folge hinsichtlich ihrer Morphologie und Struktur sowie etwaiger chemische Phasenseparation der Solarzellen und Batterien mittels Röntgendiffraktometrie, 2D-GIWAXS, Transmissionselektronen-, Rasterelektronen- sowie Rasterkraftmikroskopie (SEM bzw. AFM) charakterisiert.

Arbeitspaket 3: Bau und Charakterisierung des Hybrid Device

AP3 – das Herzstück des Antrages – zielte auf die Realisierung des Hybrid Devices, basierend auf den in AP 2 erforschten Stapelsolarzellen und Lithium-Ionenbatterien bzw. Natrium-Ionenbatterien, ab. Das Hybrid Device wurde in einem Schichtaufbau entworfen, bei dem die Batterie auf die Solarzelle aufgebracht wird. Die Solarzelle und die Batterie teilen sich dabei mindestens eine Elektrode. Das Hybrid Device sollte dabei unter Beleuchtung mehrmals aufladbar sein und die Ladung kontrolliert abgeben können.

Methoden:

AP 2 beinhaltete alle Arbeiten zum Design und Entwicklung des Hybrid Devices sowie der Untersuchung der Funktionalität. Zuerst erfolgte eine Abstimmung der Aktivfläche der Solarzelle auf die Kapazität und Impedanz der Alkalimetall-Ionenbatterie. Die Basis für das Design und die dafür notwendigen Kenngrößen wurde aus den elektrischen Messungen von AP2 gewonnen.

In Folge wurde das HD assembliert: Ausgehend von der transparenten Elektrode der Solarzelle wurde zuerst schichtweise die Solarzelle assembliert, in ihrer Funktion getestet, und dann in weiterer Folge die Batterie auf die fertige Solarzelle assembliert. Dazu wurden schichtweise die Aktivmaterialien, Zwischenschichten, Elektrolyte, Separatoren und Elektroden aufgebracht, wobei hier besonders auf die Probleme der Kompatibilität PV- und der Batteriematerialien eingegangen werden musste, die sowohl prinzipiell in der Art der Materialien aber auch durch die Aufbringungsarten und die verwendeten Lösungsmittel verursacht werden können. Weitere Punkte waren die Verkapselung des Hybrid Devices, um den Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit zu garantieren, aber auch um eine mechanische Stabilität des Devices zu gewährleisten und die Kontaktierung der einzelnen Komponenten, da durch sehr raue Oberflächen oder Kanten bzw. auch durch eine nicht vollständige Benetzung *pinholes* entstehen können, die zu Kurzschlüssen in der Solarzelle als auch in der Batterie führen können. Schließlich wurde die Funktionalität des HD durch die elektrische Charakterisierung sowie die Erprobung der Lade/Entladecharakteristik analysiert.

Die Untersuchung der Kompatibilität der Solarzellenkomponenten mit den Batteriekomponenten sowie das Design des Hybrid Devices erfolgte in enger Abstimmung mit AP2.

Methoden:

Assemblierung und Charakterisierung des Hybrid Devices erforderten prinzipiell die gleichen Methoden wie der Bau der Solarzellen bzw. der Batterien und sind bereits in AP2 beschrieben.

Folgende Methoden wurden speziell für AP 3 zusätzlich eingesetzt:

Verschiedene Abdichtungs- und Verkapselungsmethoden mussten evaluiert werden, dazu gehörte die Evaluierung verschiedener Dichtringe, Kleber und Epoxidharzsysteme.

Für die elektrische Charakterisierung und Überprüfung der Funktionalität mussten eigene Messprozeduren und Programme entwickelt und geschrieben werden, um die Synchronisation der elektrischen Messgeräte und der Lichtquelle, und die Charakterisierung des PV-Teils und des Batterieteils gleichzeitig durchführen und in weiterer Folge die Effizienz des Hybrid Devices (gespeicherte Energie/eingestrahlte Energie) berechnen zu können.

Arbeitspaket 4: Grenzflächeneffekte und Grenzflächenchemie

Ziel des AP4 war das notwendige Grundlagenverständnis an den Grenzflächen des Hybrid Devices (Beschaffenheit, Diffusion, mögliche Degradation) zu erarbeiten. Die chemische und elektrochemische Stabilität der Grenzflächen und somit auch des Devices ist für die Langlebigkeit von essentieller Bedeutung. Das Verstehen der Vorgänge und Mechanismen an der Grenzfläche liefert die Basis, um die Materialien gezielt zu verbessern. Dabei ist nicht nur die Grenzfläche zwischen Solarzelle und Batterieteil für die Funktionalität des HD von essentieller Bedeutung, sondern auch die Grenzflächen innerhalb der Batterien (z. B. Stromableiter/Aktivmaterial, Aktivmaterial/Elektrolyt) und der Solarzelle (Elektroden/Aktivmaterial) und die möglichen chemischen Reaktionen an diesen wichtig. Zusätzlich kann es Migrations- und Diffusionsvorgänge durch mehrere Schichten hindurch zu anderen, weiter entfernten Grenzflächen und Schichten geben. Die Untersuchung der Grenzflächen und Identifizierung von Grenzflächenreaktionen erfordern Analysemethoden vom Mikrometer- bis in den atomaren Bereich

Methoden:

Die Untersuchung der Grenzflächen sowie deren morphologische und chemische Änderungen während der Device-Präparation sowie des Betriebs waren nicht direkt am Hybrid Device möglich, sondern erfordern eingangs die detaillierte Untersuchung der Einzelkomponenten (Modellsysteme). Hierfür wurden spezielle Probenpräparationsroutinen zu entwickeln, die es ermöglichen, die Grenzflächen unbeschadet untersuchen zu können, wie beispielsweise die Entnahme einer ultradünnen Lamelle mittels Focus-Ion-Beam (FIB)-Technologie sowie dem anschließenden Probentransfer unter Inertgasatmosphäre zu den unterschiedlichen Messgeräten, z.B. TEM. Die Grenzflächen wurden dabei entweder großflächig (in-plane) oder anhand eines Querschnitts über mehrere Schichten bzw. des gesamten HDs analysiert. Diese Charakterisierung erfolgte mit Methoden, die es erlauben, über mehrere Größenbereiche Änderungen der Morphologie, der chemischen Zusammensetzung, chemischer sowie kristallographischer Phasenseparationen, oder auch die Identifizierung von amorphen / kristallinen Bereichen zu bestimmen. Hierzu gehörten elektronenmikroskopische Methoden (SEM, TEM; μm bis atomarer Bereich), verschiedene Rasterkraftmikroskopiemethoden (AFM), Röntgenstreuungs- und Röntgenbeugungsmethoden (integrativer Charakter im mm Bereich), sowie die (elektrochemische) Impedanzspektroskopie (globale Information). Untersuchungen des Ionen- und Elektronentransports in Abhängigkeit der Vorgänge an den Grenzflächen können direkte und indirekte Rückschlüsse auf mögliche Degradationsmechanismen geben.

Chemische Informationen im nm und μm Bereich wurden mittels EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) und EELS (Elektronenenergieverlustspektroskopie), integriert in einem HR-TEM Gerät erhalten.

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 Auswahl der Solarzellenmaterialien

Solarzellen basierend auf Polymer-Fulleren Absorberschichten

Es wurden verschiedene konjugierte Polymere mit kleinen, mittleren und großen Bandlücken zur Herstellung der organischen (Tandem)-Solarzellen in evaluiert. Diese Polymere waren: PCDTBT (Poly[*N*-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PDPP4T (Poly[2,5-bis(2-octyldodecyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-3,6-diyl)-alt-(2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)], PBDTT-DPP (Poly{2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-*b*;3,4-*b*]dithiophene-alt-5-dibutyloctyl-3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione), PTB7-Th (= PCE10, PBDTTT-EFT, Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-*b*;4,5-*b*']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothiopheno[3,4-*b*]thiophene-)-2-carboxylate-2,6-diyl)], PCE11 (= PffBT4T-2OD, Poly[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-alt-(3,3'''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)]), und PBDTTPD (poly(benzo[1,2-*b*:4,5-*b*'] dithiophene–thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione)).

Die chemischen Strukturen der oben genannten Polymere sind in Abbildung 1 dargestellt. Die optischen, elektronischen und typischen photovoltaischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

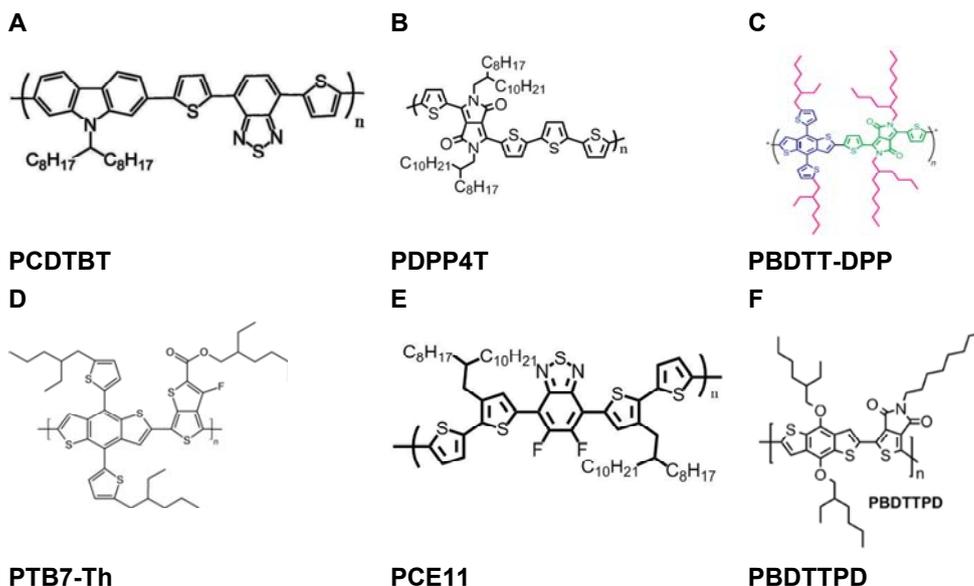


Abbildung 1: Chemische Strukturen der konjugierten Polymere (A) PCDTBT, (B) PDPP4T, (C) PBDTT-DPP, (D) PTB7-Th (= PCE10, PBDTTT-EFT), (E) PCE11 (= PffBT4T-2OD), (F) PBDTTPD.

Tabelle 1: Grundlegende Eigenschaften der in diesem Projekt verwendeten konjugierten Polymere und deren photovoltaische Eigenschaften in Polymer/Fulleren-Solarzellen basierend auf Literaturdaten.

Polymer	E_g^{opt} / E_g^{CV} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	Ref.
PCDTBT	1.88	-5.45	-3.60	0.88	12.40	68	7.5	[1,2]
PDPP4T	1.36 / 1.78	-5.32	-3.54	0.61	17.95	69.6	7.59	[3]
PBDTT-DPP	1.44 / 1.67	-5.30	-3.63	0.74	13.5	65.1	6.5	[4,5]
PTB7-Th	1.58	-5.24	-3.66	0.78	16.9	68.1	9.0	[6]

In einem ersten Schritt wurden die verschiedenen konjugierten Polymere in verschiedenen Solarzellenaufbauten, so wie sie auch für die Herstellung von Tandemsolarzellen verwendet werden können getestet. Als Akzeptor in der Absorberschicht wurde PC₆₁BM bzw. PC₇₁BM eingesetzt. Ein typischer Solarzellenaufbau ist in Abbildung 2 dargestellt.

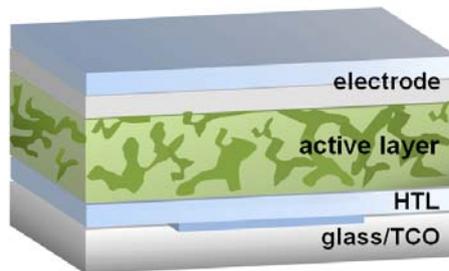


Abbildung 2: Bulk-heterojunction Solarzellen mit einer Polymer/PCBM Aktivschicht (TCO: transparentes leitfähiges Oxid, z. B. Indiumzinnoxid (ITO); HTL: Lochtransportschicht).

Die Strom-Spannungskennlinien von PCDTBT, PDPP4T und PBDTT-DPP, PCE11 und PTB7-Th-basierten organischen Solarzellen sind in Abbildung 3 gezeigt, die daraus bestimmten photovoltaischen Parameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Weiters sind in Tabelle 2 auch die verwendeten Polymer (Donor) : PCBM (Akzeptor) Verhältnisse, die verwendeten Lösungsmittel zur Aufbringung der Absorberschicht, die verwendeten Solarzellenaufbauten, sowie auch die Schichtdicken der Absorberschichten angegeben.

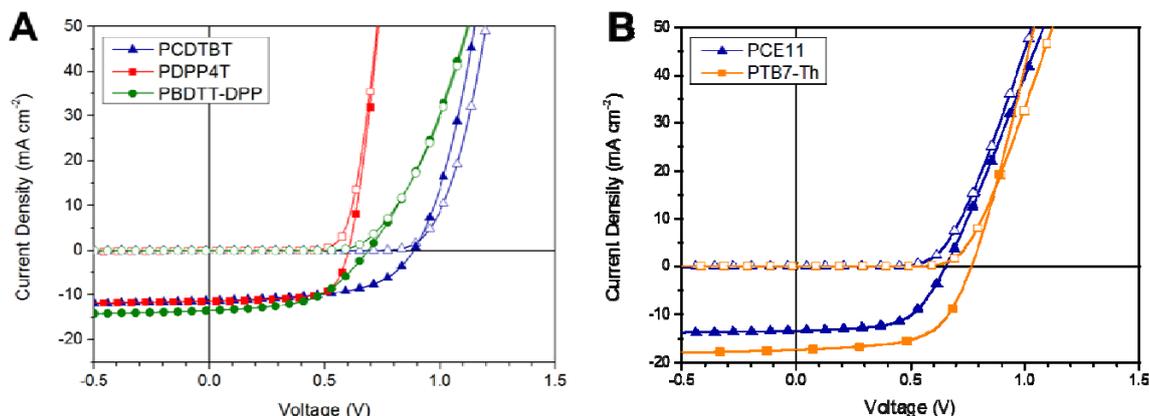


Abbildung 3: Strom-Spannungskennlinien von (A) PCDTBT, PDPP4T und PBDTT-DPP-basierten Solarzellen und (B) von PCE11, und PTB7-Th-basierten Solarzellen gemessen unter Belichtung (volle Symbole und im Dunklen (leere Symbole).

Tabelle 2: Charakteristische Parameter (Mittelwerte von 5 Solarzellen) von PCDTBT, PDPP4T, PBDTT-DPP, PCE11, und PTB7-Th-basierten Solarzellen.

Donor: Acceptor (D:A- Verhältnis w/w)	Lösungs- mittel	Dicke Aktivschicht (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (Ω cm ²)	R _{sh} (kΩ cm ²)
PCDTBT: PC ₇₁ BM (1:2, w/w)	oDCB	89	0.89±0.01	11.6±0.2	54.6±0.7	5.62±0.17	-	-
		-	0.89	11.8	55.5	5.83	11.6	0.27
		Device: ITO/MoO ₃ (15 nm)/PCDTBT:PC ₇₁ BM/Ti (8 nm)/Cu (80 nm)						
PDPP4T / PC ₇₁ BM	CF:oDCB 4:1 (v/v)	126	0.60±0.01	9.7±2.1	64.0±7.3	3.94±1.10	6.1±1.8	1.03±0.38
		133	0.59	11.4	70.3	5.01	4.64	0.65
		Device: ITO/PEDOT:PSS (~ 30 nm)/PDPP4T/PC ₇₁ BM/Ca (15 nm)/Al (75 nm)						
PBDTT- DPP: PC ₇₁ BM (1:2, w/w)	oDCB	142	0.69±0.01	13.2±0.2	52.6±0.5	4.72±0.11	14.9±0.5	0.49±0.15
		147	0.69	13.5	52.1	4.84	14.8	0.60
		Device: ITO/MoO ₃ (15 nm)/PBDTT-DPP:PC ₇₁ BM/Ti (8 nm)/Cu (80 nm)						
PTB7-Th: PC ₇₁ BM (1:1.5, w/w)	CB	-	0.757±0.02	17.8±0.34	59.0±1.5	7.95±0.31	-	-
		150	0.765	17.4	60.2	7.83	7.7	0.64
		Device: ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/Al (80 nm)						
PCE11: PC ₆₁ BM (1:2.5, w/w)	oDCB:CB 1:1 (v/v)	-	0.65±0.02	12.3±0.7	60.1±1.2	4.95±0.26	10.8±0.7	1.23±0.29
		-	0.66	13.4	58.5	5.32	10.5	1.02
		Device: ITO/PEDOT:PSS (~ 30 nm)/PCE11:PC ₆₁ BM/Al (100 nm)						

Tandemsolarzellen

Für die Herstellung der Tandemsolarzellen wurden zwei Absorberschichten kombiniert und über eine Zwischenschicht bzw. Rekombinationsschicht (IML: intermediate layer) verbunden. Diese Rekombinationsschichten bestanden aus: Al/MoO₃, ZnO-Nanopartikel (NP)/MoO₃, oder ZnO-NP/Al/MoO₃, als eine Kombination aus Elektronentransport-, Rekombinations- und Lochtransportschicht. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 4 dargestellt.

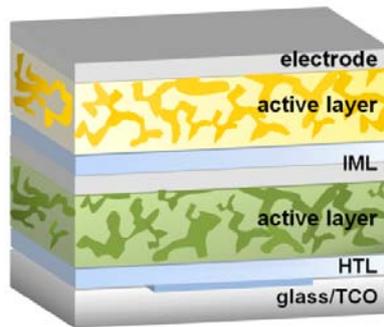


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Tandemsolarzellen; TCO = transparentes leitfähiges Oxid (z. B. ITO), HTL = Lochtransportschicht (z.B. MoO₃), IML = intermediate layer (Rekombinationsschicht).

Es wurden verschiedene Tandemsolarzellenkonzepte realisiert, wobei Wirkungsgrade über 5% mit folgenden Materialkombinationen erreicht wurden: (1) PTB7-Th:PC₇₁BM-basierte Homotandemsolarzellen, (2) PCDTBT:PC₇₁BM-basierte Homotandemsolarzellen, und (3) PCDTBT:PC₇₁BM - PBDTT-DPP:PC₇₁BM Tandemsolarzellen, wobei sich System 1 als das effizienteste herausstellte. Hier wurden zwei PTB7-Th:PC₇₁BM Schichten über eine ZnO/Al/MoO₃ Rekombinationsschicht verbunden. Die Strom-Spannungskennlinien dieser Solarzellen sind in Abbildung 5 dargestellt, die photovoltaischen Parameter sind in Tabelle 3 gezeigt.

PTB7-Th:PC₇₁BM Einzelsolarzellen zeigten einen V_{OC} von 765 mV, einen I_{SC} von 17.4 mA und einen Wirkungsgrad von 7.8%. Wenn zwei PTB7-Th:PC₇₁BM Absorberschichten in einer Tandemsolarzelle kombiniert wurden, konnte die V_{OC} fast verdoppelt werden und es wurden Werte von 1.47 V erhalten. Der Wirkungsgrad dieser Tandemsolarzellen lag bei 7.1%.

Tabelle 3: Photovoltaische Parameter von PTB7-Th:PC₇₁BM Einzel- und Tandemsolarzellen.

Solarzelle	Schichtdicke Absorber (nm)	V _{OC} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (Ω cm ²)	R _{sh} (kΩ cm ²)
Einzelsolarzelle	150	0.765	17.4	60.2	7.83	7.7	0.64
Tandemsolarzelle	170	1.47	7.8	61.0	7.10	30.3	1.92

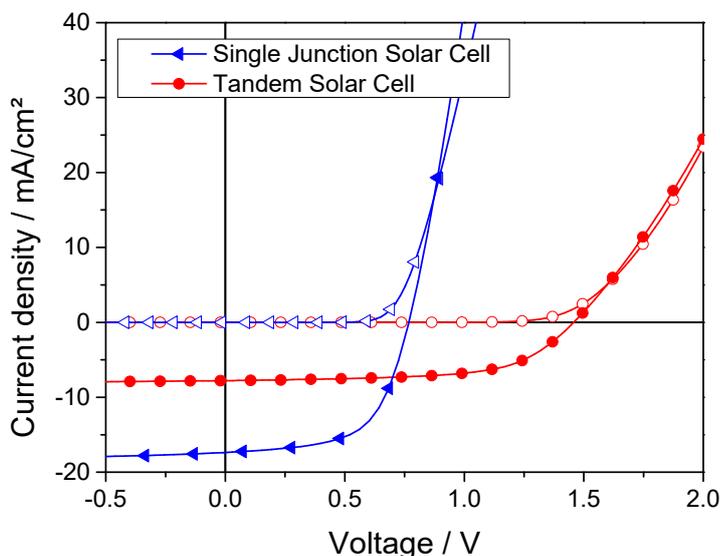


Abbildung 5: Strom-Spannungskennlinien von PTB7-Th:PC₇₁BM Einzel- und Tandemsolarzellen gemessen unter Belichtung (volle Symbole und im Dunklen (leere Symbole)).

Solarzellen basierend auf Polymer-Non-Fulleren Akzeptor Absorberschichten

Während des ersten Projektjahres wurden in der Literatur auch immer effizientere Organische Solarzellen mit sogenannten Non-Fulleren Akzeptoren präsentiert.⁷ Weiters können mit Non-Fulleren Akzeptoren deutlich höhere Photospannungen erreicht werden, was für dieses Projekt einen deutlichen Vorteil gegenüber Polymer-Fulleren Solarzellen darstellt. Daher wurde der Fokus im zweiten Projektjahr hin zu Solarzellen mit Non-Fulleren Akzeptoren verschoben. Dafür wurde vom Polymer PTB7-Th, welches bisher mit PCBM als Akzeptor die höchsten Wirkungsgrade lieferte, ausgegangen und dieses mit dem Indacenodithiophen-basierten Non-Fulleren Akzeptor O-IDTBR kombiniert. Die optischen Eigenschaften von PTB7-Th und O-IDTBR sind in Abbildung 6 und Tabelle 4 gezeigt.

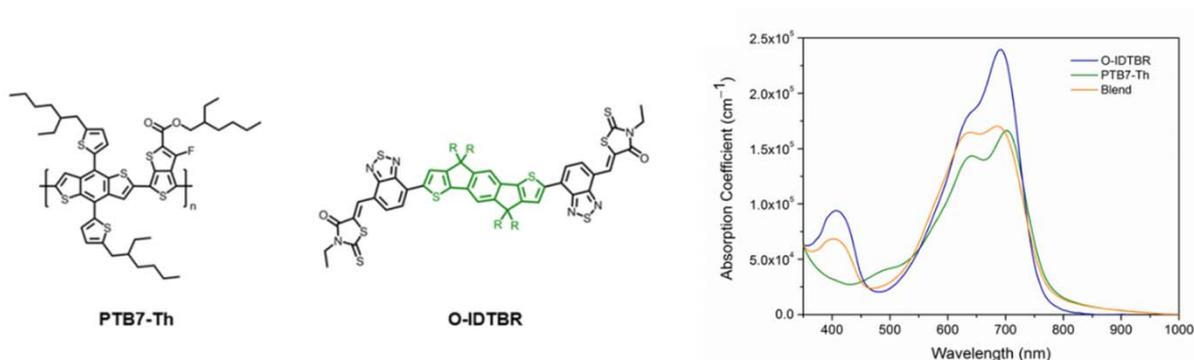


Abbildung 6: Chemische Strukturen von PTB7-Th und O-IDTBR (R = *n*-octyl) und Absorptionsspektren von PTB7-Th, O-IDTBR Filmen und einer gemischten PTB7-Th:O-IDTBR Schicht.

Tabelle 4: Optische Eigenschaften von dünnen PTB7-Th und O-IDTBR Schichten.

Material	λ_{\max} (nm)	λ_{onset} (nm)	E_g^{opt} (eV)	α at λ_{\max} (10^5 cm^{-1})
PTB7-Th	702	777	1.60	1.68 ± 0.02
O-IDTBR	692	759	1.63	2.40 ± 0.00

Nach einer Optimierung von verschiedenen Parametern wie Donor:Akzeptor Verhältnis, Schichtdicke und Molekulargewicht des Polymers (50-300 kDa) wurden Wirkungsgrade von über 10% und hohe Photospannungen um 1 V erhalten. Dabei wurde folgender invertierte Solarzellenaufbau verwendet: Glas/ITO (Indiumzinnoxid, ca. 140 nm)/ZnO (ca. 30–40 nm)/PTB7-Th:O-IDTBR (ca. 80–90 nm)/MoO₃ (10 nm)/Ag (100 nm). Die charakteristischen photovoltaischen Parameter der Solarzellen mit verschiedenen Donor:Akzeptor Verhältnissen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Das Donor:Akzeptor Verhältnis hat keinen Einfluss auf die Photospannung der Solarzellen, der Photostrom und auch der Füllfaktor variieren jedoch deutlich. Der höchste Wirkungsgrad (10,19%) konnte mit einem Donor:Akzeptor Verhältnis von 1:1,5 (w:w) erreicht werden. Die Strom-Spannungs-Kennlinien (gemessen im Dunkeln und unter Belichtung (1000 W m⁻², AM 1.5 G) sind in Abbildung 2 dargestellt. Zusätzlich stellte sich heraus, dass auch die Schichtdicke den Photostrom und den Solarzellenwirkungsgrad stark beeinflusst. Die höchsten Wirkungsgrade wurden hier bei einer Schichtdicke von 80-90 nm gefunden (siehe Abbildung 7).

Tabelle 5: Charakteristische Solarzellenparameter von PTB7-Th:O-IDTBR Solarzellen mit verschiedenen Donor:Akzeptor (D:A) Verhältnissen.

D:A-Verhältnis (w/w)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE _{aver} ^{a)} (%)
1:0.5	0.99	14.8±0.6	58.6±0.8	8.45±0.30 (max. 8.86)
1:1	0.99	15.9±0.4	61.3±0.9	9.49±0.19 (max. 9.79)
1:1.5	0.99	15.9±0.2	63.5±0.8	10.01±0.12 (max. 10.19)
1:2	0.99	15.1±0.3	64.2±0.5	9.59±0.24 (max. 9.93)
1:2.5	0.99	13.3±0.4	64.2±0.3	8.42±0.23 (max. 8.64)

a) Die Werte in Klammer sind die maximal erreichten Wirkungsgrade.

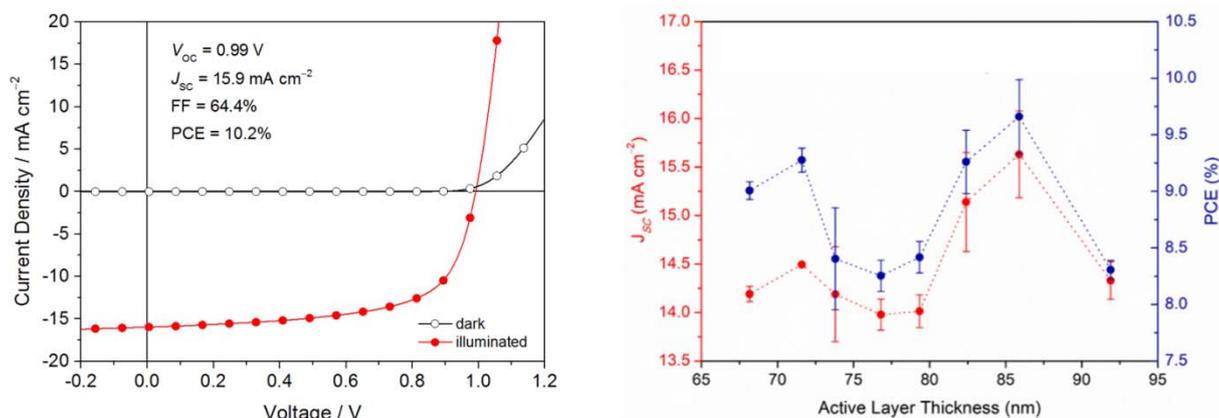


Abbildung 7: Strom-Spannungskennlinien (gemessen im Dunkeln und unter Belichtung 1000 W m^{-2} , AM 1.5 G) der besten Solarzelle, hergestellt mit einem Donor:Akzeptor Verhältnis von 1:1.5 (w:w) (links) und Photostromwerte, bzw. Wirkungsgrade in Abhängigkeit der Schichtdicke.

Zusätzlich zum Donor:Akzeptor Verhältnis und der Schichtdicke hat auch das Molekulargewicht des konjugierten Polymers einen signifikanten Einfluss auf die Effizienzen der Solarzellen. Der Wirkungsgrad wurde durch die Erhöhung des Molekulargewichts von 50 kDa ($8.44 \pm 0.21\%$) zu 200 kDa ($9.57 \pm 0.25\%$) deutlich erhöht, bei Verwendung von noch höheren Molekulargewichten sank der Wirkungsgrad wieder (300 kDa, $7.73 \pm 0.18\%$), siehe auch Tabelle 6 und Abbildung 8. Die höchste Effizienz die mit einem Molekulargewicht von 200 kDa erreicht wurde korreliert mit einer erhöhten Kristallinität, einer verbesserten Lochmobilität ($1.05 \times 10^{-2}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$), geringerem Ladungsträgertrapping und einer reduzierten Aktivierungsenergie des Ladungstransports in diesem Polymer. Weiters wurde durch bias-assisted charge extraction (BACE) und transient photovoltage (TPV) Messungen in diesen Solarzellen die höchsten Ladungsträgerkonzentrationen (10^{16} cm^{-3}) und lange Lebensdauern ($4.5\text{ }\mu\text{s}$) und geringere Rekombinationsraten nachgewiesen.

Tabelle 6: Charakteristische Parameter von PTB7-Th:O-IDTBR basierten Solarzellen hergestellt mit PTB7-Th Proben mit verschiedenen Molekulargewichten.

Molekulargewicht	PDI ^{a)}	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE_{aver} ^{b)} (%)
50 kDa	ca. 2	1.01 ± 0.01	13.5 ± 0.3	62.1 ± 0.6	8.44 ± 0.21 (max. 8.84)
100 kDa	ca. 2	1.00 ± 0.01	14.2 ± 0.5	61.4 ± 1.4	8.68 ± 0.23 (max. 9.08)
200 kDa	ca. 3	1.00 ± 0.01	15.2 ± 0.5	63.0 ± 1.6	9.57 ± 0.25 (max. 9.94)
300 kDa	ca. 4	0.99 ± 0.01	15.1 ± 0.5	51.6 ± 1.3	7.73 ± 0.18 (max. 8.09)

a) Polydispersität; b) Werte in Klammer stellen die maximal erreichten Wirkungsgrade dar.

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

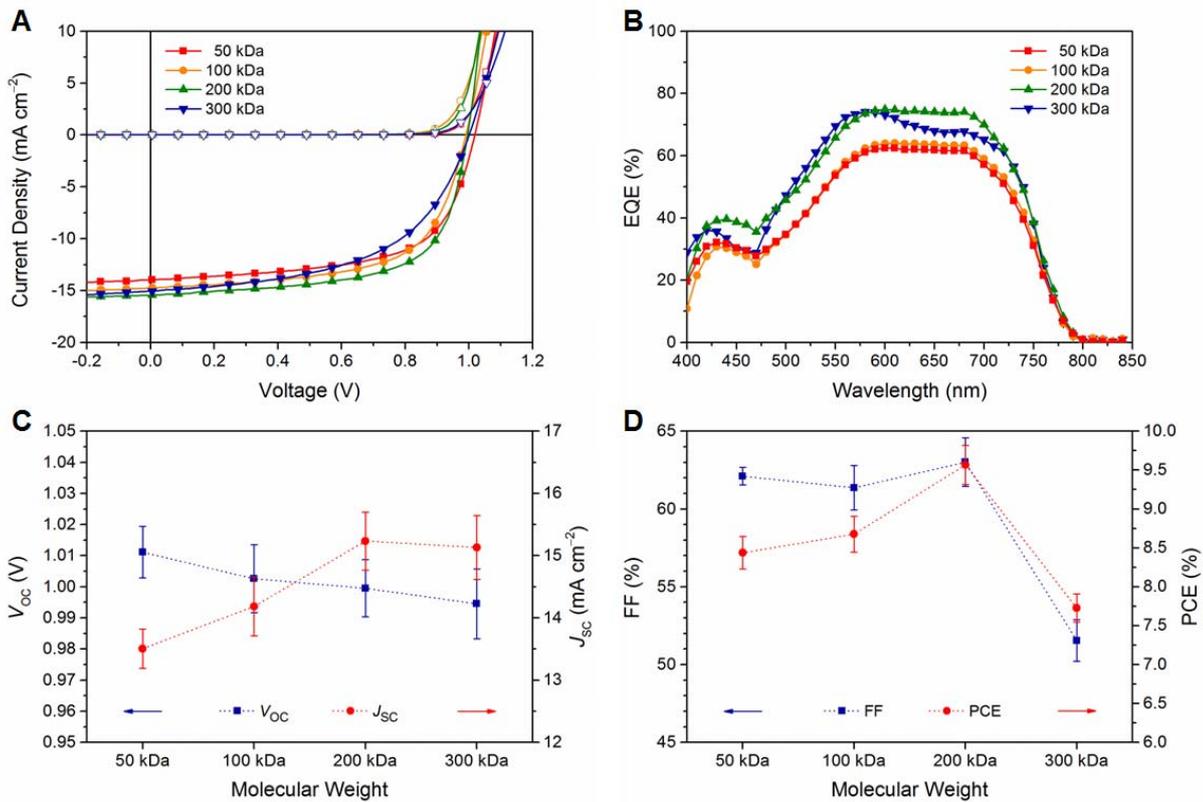


Abbildung 8. (A) Strom-Spannungskennlinien und (B) EQE Spektren von PTB7-Th:O-IDTBR Solarzellen hergestellt mit PTB7-Th mit verschiedenen Molmassen. (C, D) Effekt des Molekulargewichtes auf die Solarzellenparameter. (Bild reproduziert aus Ref. ⁸ © die Autoren)

In einem weiteren Schritt wurden auch mit diesen Absorberschichten Tandemsolarzellen hergestellt, wobei verschiedene Rekombinationsschichten evaluiert und getestet wurden (siehe Tabelle 7 und Abbildung 9). Dabei stellte sich die MoO₃/Al/PFN-Br (poly[(9,9-bis(3'-((N,N-dimethyl)-N-ethylammonium)-propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] dibromide) Rekombinationsschicht als sehr effizient heraus.

Tabelle 7. Charakteristische Parameter von PTB7-Th:O-IDTBR Tandemsolarzellen mit verschiedenen Rekombinationsschichten (Mittelwerte von 5 Solarzellen). Die Elektrodenfläche beträgt 9 mm², wenn nicht anders angegeben.

Rekombinationsschicht	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE _{aver} ^{a)} (%)
Single-Junction	0.99	15.9±0.2	63.5±0.8	10.01±0.12 (max. 10.19)
MoO ₃ /Al	1.68±0.02	5.3±0.2	59.1±1.3	5.08±0.29 (max. 5.42)
MoO ₃ /Al/PFN	1.83±0.03	5.7±0.2	55.7±1.3	5.79±0.20 (max. 6.05)
MoO ₃ /Al/PFN-Br	1.89±0.02	5.7±0.1	56.9±0.5	6.03±0.06 (max. 6.10)
MoO ₃ /Al/PFN-Br ^{b)}	1.85±0.03	5.7±0.1	49.5±1.9	5.38±0.32 (max. 5.89)

a) Werte in Klammer stellen die maximal erreichten Wirkungsgrade dar; b) Elektrodenfläche: 78.5 mm².

Für die Herstellung des Hybrid Device wurde auch eine größere Aktivfläche benötigt. Deswegen wurde die Elektrodenkonfiguration von kleinen quadratischen 9 mm² Elektroden auf größere kreisrunde 78.5 mm² (Durchmesser: 1 cm) modifiziert, wie in Abbildung 9 (rechts) zu sehen ist. Auch diese Solarzellen mit größerer Fläche zeigten eine hohe Photospannung (1.85 V) und Wirkungsgrade bis zu 5.9%.

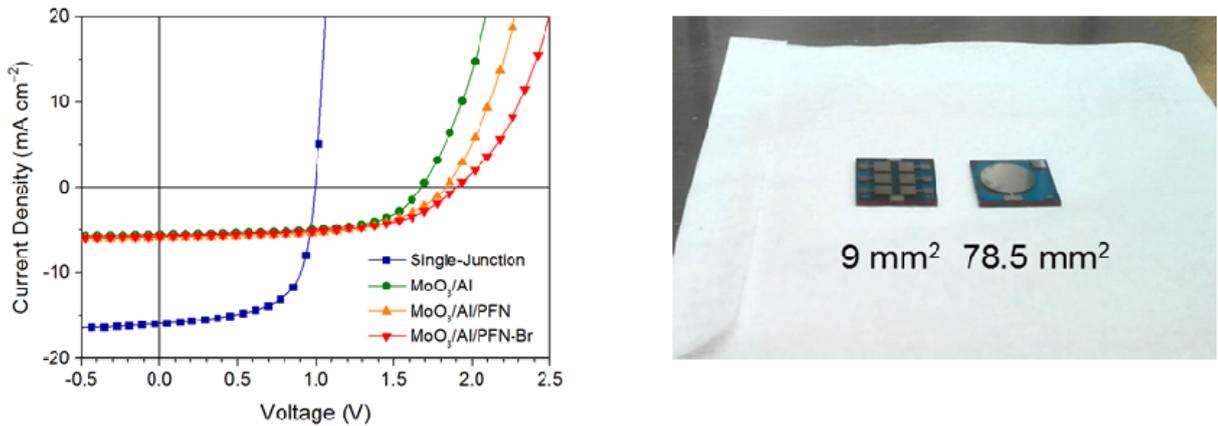


Abbildung 9: Strom-Spannungskennlinien einer PTB7-Th:O-IDTBR Einzelsolarzelle und von Tandemsolarzellen mit verschiedenen Rekombinationsschichten (links); Foto von Solarzellen mit quadratischen 9 mm² Elektroden und größeren kreisrunden 78.5 mm² Elektroden (rechts).

Der detaillierte Aufbau dieser Tandemsolarzellen sowie TEM Aufnahmen des Solarzellenquerschnitts sind in Abbildung 10 dargestellt. Die einzelnen Schichten im Aufbau hatten dabei typischerweise folgende Schichtdicken: ITO (ca. 130–140 nm)/ZnO (ca. 30–40 nm)/PTB7-Th:O-IDTBR (ca. 70 nm)/MoO₃ (8 nm)/Al (3 nm)/PFN-Br (< 5 nm)/PTB7-Th:O-IDTBR (ca. 120 nm)/MoO₃ (10 nm)/Ag (100 nm).

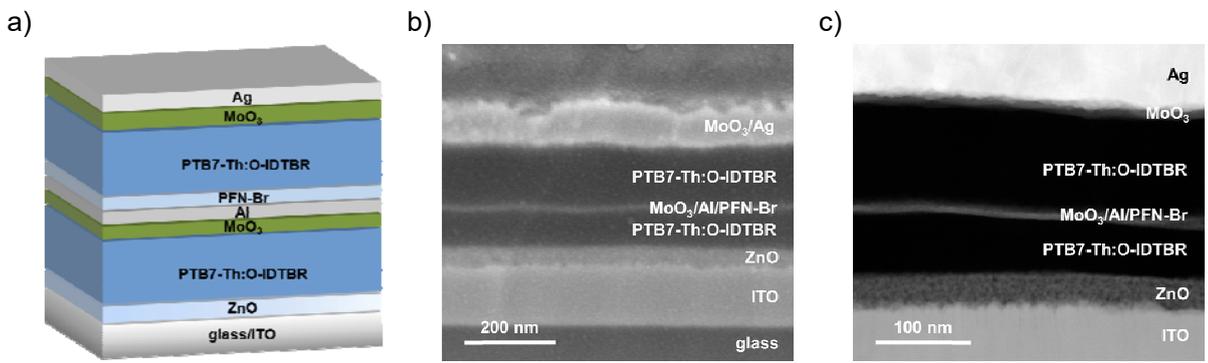


Abbildung 10: a) Schematischer Aufbau der PTB7-Th:O-IDTBR Tandemsolarzellen mit MoO₃/Al/PFN-Br Rekombinationsschicht. b) SEM Bild und c) STEM-HAADF Bild eines Solarzellenquerschnitts.(Bild reproduziert aus Ref.⁹, © die Autoren)

3.2 Auswahl der Batteriematerialien

Nachdem der limitierende Faktor für die Ladespannung innerhalb des Hybrid Device durch die Photospannung der organischen Tandemsolarzelle definiert ist (etwa 1.9 V), ist die Batteriespannung der Outputspannung der Solarzelle anzupassen. Zu diesem Zweck wurde ein Batteriesystem, das bei relativ niedriger Spannung geladen werden kann, entwickelt. Dies wurde durch die Kombination zweier Elektrodenmaterialien mit einer niedrigen Potenzialdifferenz erreicht, was zu einer niedrigen Ladespannung von bis zu 1.6 V führte.

Für die Lithiumionenbatterie wurde kohlenstoffbeschichtetes Lithiumvanadiumphosphat ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LVP-C) als Material für die positive Elektrode (Kathode) und Vanadiumdisulfid (VS_2) für die negative Elektrode (Anode) gewählt. Für die Natriumionenbatterie wurde kohlenstoffbeschichtetes Natriumvanadiumphosphat ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, NVP-C, Kathodenmaterial) und Natriumtitanphosphat ($\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, NTP-C, Anodenmaterial) selektiert. Diese Materialien wurden analog zu Literaturvorschriften mittels einer Sol-Gel-Methode, beziehungsweise einer hydrothermalen Methode für VS_2 synthetisiert.¹⁰

Als Beispiel sind die Plots von Lade/Entladekurven einer repräsentativen $\text{Cu} | \text{VS}_2 | \text{LP30} | \text{LVP-C} | \text{Al}$ Vollzelle und deren Zyklierverhalten in Abbildung 11a) und b) gezeigt. Diese Zellanordnung weist eine vorwiegend schräge Lade-Entladecharakteristik auf, was bedeutet, dass hier ein klarer Zusammenhang zwischen der Batteriespannung und ihrem Ladezustand besteht. Das kann auf die ebenso schräge Charakteristik des negativen Aktivmaterials VS_2 zurückgeführt werden.

Während dieses Feature offensichtlich zu einer niedrigeren Energiedichte führt, gibt es in diesem speziellen Fall auch Vorteile. Aufgrund der üblichen Alterung und Degradierung der Solarzellen kommt es zu einem Abfall der bereitgestellten Spannung über mehrere Ladezyklen. Unter diesen Bedingungen wäre eine schräge Ladekurve ein offensichtlicher Vorteil, nachdem die minimal benötigte Ladespannung, um den Ladevorgang zu initiieren, niedrig gehalten werden kann, was das System auch mit reduzierter Ladespannung funktionsfähig hält, wenn auch auf Kosten einer verminderten Ladekapazität.

Die Zyklierstabilität dieser Niedrigspannungs-Lithiumionenbatterie war durchaus zufriedenstellend (Abbildung 11 b)). Während die anfängliche Kapazität dieses Devices niedriger war, stieg diese während der ersten 15 Ladezyklen an. Eine Erklärung dafür ist langsames Benetzen der porösen Elektrode nach sie mit dem Elektrolyten in Kontakt gebracht wurde. Die sehr gute Coulombeffizienz in den ersten 15 Ladezyklen spricht auch für ein solches Verhalten, da eine Degradierung in diesen ersten Ladezyklen eine Reduktion der Coulombeffizienz zur Folge gehabt hätte.

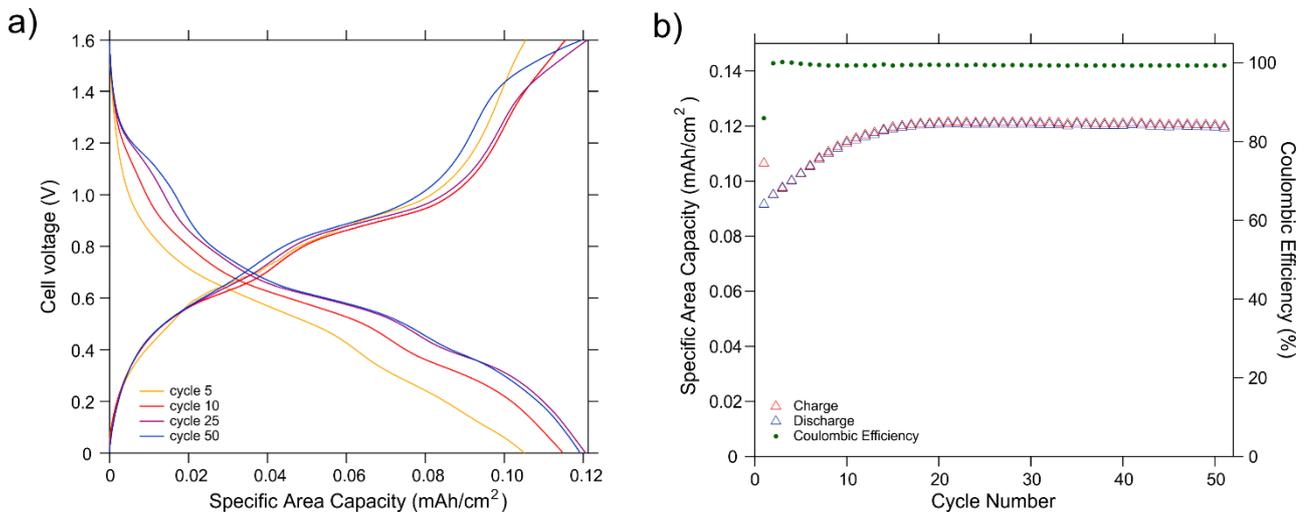


Abbildung 11: a) Lade-Entladekurven einer Lithiumionen "low voltage" Vollzellen - Cu | VS₂ | LP30 | LVP-C | Al. b) "Cycle life" der Cu | VS₂ | LP30 | LVP-C | Al Vollzelle bei einer Stromdichte von 0.11 mA cm⁻².

Die von uns gewählte Natriumionenbatterie kann als Cu | NTP-C | NaFSI in EC:DEC 4:6 | NVP-C | Al dargestellt werden. Während die gesamte flächenbezogene Kapazität geringfügig höher als für das entsprechende Lithiumionensystem ist, weist diese Batterie eine andere Lade/Entladecharakteristik auf. (Abbildung 12:). In diesem Fall erkennt man klar zwei Spannungsplateaus bei 1.2 V während des Entlade- sowie bei 1.3 V während des Ladevorgangs. Diese Spannungsplateaus sind ein inhärentes Charakteristikum des elektrochemischen Verhaltens der eingesetzten Materialien. Dieses charakteristische Spannungsplateau bedingt eine Minimalspannung der versorgenden Solarzelle von 1.4-1.5 V um die Natriumionenbatterie laden zu können. Eine niedrigere Spannung ist für einen erfolgreichen Ladevorgang nicht ausreichend. Obwohl dies einen Nachteil in Bezug auf eine mit der Zeit reduzierte Spannung mit sich bringt (siehe oben), ist die Batteriespannung während des Betriebs durch ein solches Plateau einfacher vorherzusagen. Auch die Energiedichte (dargestellt als die Fläche unter dem Graph in Abbildung 12: a)) verbessert sich dadurch signifikant. Eine konstante Spannungsversorgung ist ein zusätzlicher Benefit für jedes durch solche Hybrid Devices versorgte (Klein)-Gerät, da die Elektronik einfacher gestaltet werden kann. Während die Coulombeffizienz (Abbildung 12: b)) sehr gut ist, beobachtet man einen gewissen Abfall der Kapazität über mehrere Ladezyklen. Dies stellt aber für die derzeitige Anwendung in den Hybrid Devices kein Problem dar weswegen auch dieses System ohne weitere Optimierungsschritte in den Hybrid Devices eingesetzt wurde.

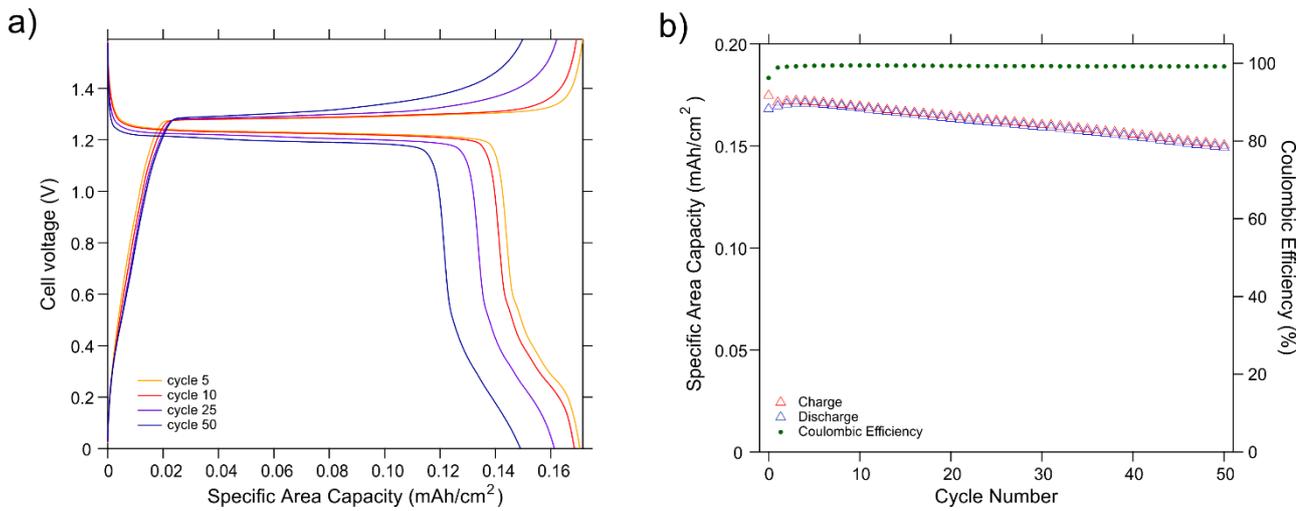


Abbildung 12: a) Lade-Entladekurven einer Natriumionen "low voltage" Vollzelle - Cu | NTP-C | NaFSI in EC:DEC 4:6 | NVP-C | Al. b) "Cycle life" der Cu | NTP-C | NaFSI in EC:DEC 4:6 | NVP-C | Al Vollzelle bei einer Stromdichte von 0.12 mA cm⁻².

3.3 Arbeiten zum Hybrid Device

Konzept und Überlegungen bezüglich des Designs des Hybrid Device

Prinzipiell besteht ein Hybrid Device, wie es in diesem Projekt realisiert wurde, aus einer Solarzelle und einer aufladbaren Batterie, die direkt in einem Bauteil miteinander verbunden sind. Zum Schluss muss das Bauteil noch gegen Umwelteinflüsse durch eine geeignete Einkapselung geschützt werden. Dieses Konzept ist in der folgenden Abbildung 13 dargestellt: Der erste Schritt besteht aus der Assemblierung der Solarzelle. Auf der runden Deckelektrode wird in weiterer Folge die Batterie assembliert, und im dritten Schritt das gesamte *Hybrid Device* eingekapselt.

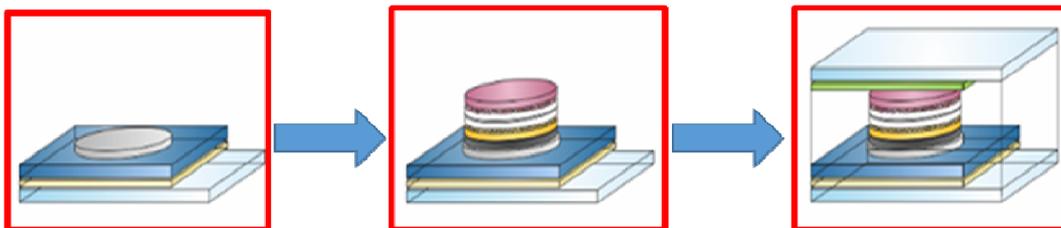


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Assemblierung des *Hybrid Devices*.

Dieses einfache Konzept bringt aber auch einige Anforderungen an die Materialien, die in diesem Bauteil eingesetzt werden. Erstens muss die generierte Spannung der Solarzelle zur Ladespannung der Batterie passen sodass die Batterie einwandfrei geladen werden kann. Das überträgt sich auf zwei verschiedene

Spannungsanforderungen im Solarzellen- und Batterieteil. Einerseits ist eine Solarzelle mit einer hohen Photospannung nötig, weshalb in diesem Projekt Tandemsolarzellen eingesetzt wurden. Andererseits ist auch beim Einsatz von Tandemsolarzellen eine bei niedriger Spannung aufladbare Batterie notwendig. Li-Ionenbatterien werden typischerweise bis 3.6 – 4.2 V geladen, während auch Tandemsolarzellen mit hoher Spannung nur offene Klemmenspannungen von 1.8-2.1 V liefern, am Punkt maximaler Leistung ist die Spannung nochmals geringer.^{9,11,12,13} Zusätzlich müssen noch ohmsche Verluste und Überpotentiale, welche sich beim Laden der Batterie ausbilden, berücksichtigt werden. Eine grobe Abschätzung führte dazu, dass die Spannung der Solarzelle mindestens 0.2 V über der nominalen Batteriespannung liegt, sodass die Batterie geladen werden kann. Daher wurde nach Batteriematerialien mit einer nominalen Spannung zwischen 1.2 und 1.6 V gesucht.

Dazu soll angemerkt werden, dass, obwohl solche Batteriematerialien existieren, nur wenige von diesen eingehend untersucht und charakterisiert wurden. Tatsächlich kann eine Batterie mit einer „high voltage“ Anode und einer „low voltage“ Kathode nur geringe Energiedichten bieten. Daher wurden bis vor kurzem solche Materialien nur als wissenschaftliche Kuriositäten und nicht als seriöse Batteriematerialien wahrgenommen. Diese Ansicht ändert sich derzeit unter dem Impuls der Entwicklung der Internet-of-Things (IoT) Technologien, da dafür auch Batterien die geringe Spannungen liefern und geringere Energiedichten kein Hindernis darstellen. Für diese Anwendungen sind zum Beispiel die Stabilität und lange Nutzungsdauer kritischere Auswahlkriterien.

Kompatibilitätstests zwischen den Solarzellen- und Batteriematerialien

Da die Solarzelle und die Batterie im Hybrid Device zusammen eingekapselt sind, musste auch die chemische und elektrochemische Kompatibilität der verschiedenen Materialien evaluiert werden. Einerseits kann angenommen werden, dass die Solarzellenschichten wenn überhaupt, nur sehr geringe Mengen an Lösungsmittelresten enthalten, die die Batteriematerialien sehr wahrscheinlich nicht beeinflussen. Andererseits sind im Batterieteil deutlich höhere Mengen an flüssigem Elektrolyten vorhanden, der die Solarzellenperformance beeinflussen könnte. Daher wurde im Speziellen die Kompatibilität von flüssigem Elektrolyten und der Absorberschicht der Solarzelle untersucht. Dies ist wichtig, da Non-Fulleren-Akzeptoren typischerweise eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln zeigen. Für die Kompatibilitätstests wurde der Elektrolyt auf die Solarzellen getropft und nach einer gewissen Einwirkzeit wieder mittels Rotation von der Solarzelle entfernt.

In diesen Experimenten zeigte z. B. der flüssige organische Elektrolyt Selectilyte LP 30 (EC:DMC 1:1 mit 1M LiPF₆) gute Kompatibilität mit PTB7-Th und O-IDTBR ohne Auflösung oder Quellen der Absorberschicht zu verursachen. Auch an der Silberelektrode der Solarzellen wurde makroskopisch keine Veränderung festgestellt. Weiters beeinflusst der Elektrolyt die Solarzellenperformance auch nur kaum (siehe Abbildung 14), was im Großen und Ganzen auf eine gute Materialkompatibilität hindeutet.

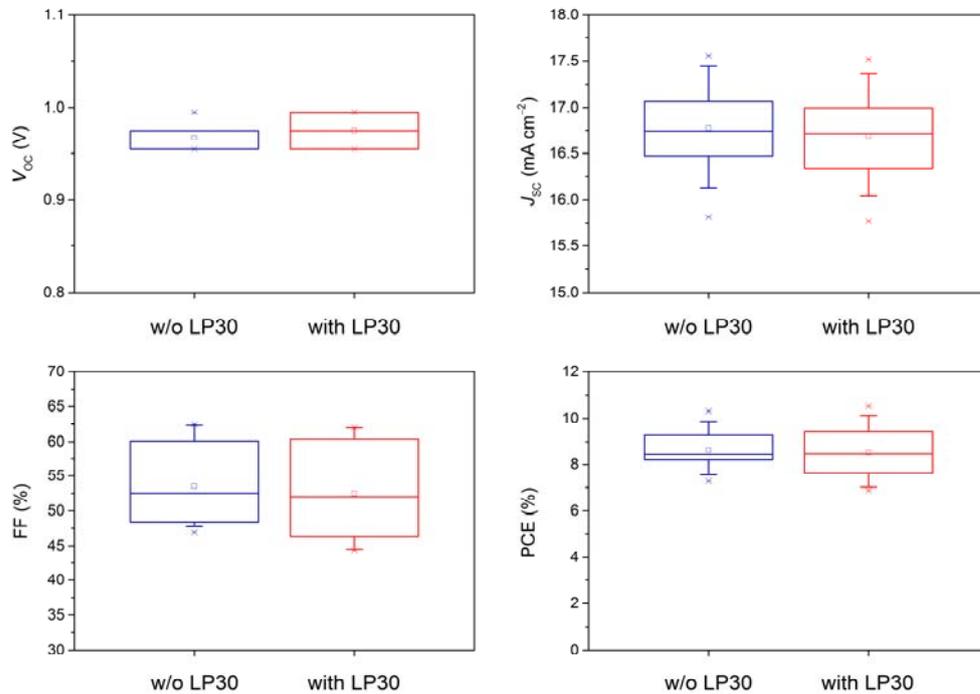


Abbildung 14: Analyse der Performance von PTB7-Th:O-IDTBR Solarzellen vor (blau) und nach (rot) einem Kompatibilitätstest mit dem Elektrolyt LP 30 (durchschnittliche Werte von 22 Solarzellen).

Praktische Assemblierung des Hybrid Device

Der Batterieteil des Hybrid Device wurde direkt auf der Tandemsolarzelle aufgebaut. Dazu wurde die Solarzelle in einer extra entworfenen Assemblierungsvorrichtung gespannt, mit dem der Batterieaufbau auf der Solarzelle durchgeführt wurde. Zuletzt wurde das Hybrid Device direkt nach der Fertigstellung der Batteriekomponente in Epoxidharz eingekapselt. In Abbildung 15 sind die einzelnen Herstellungsschritte als Bildgeschichte dargestellt.

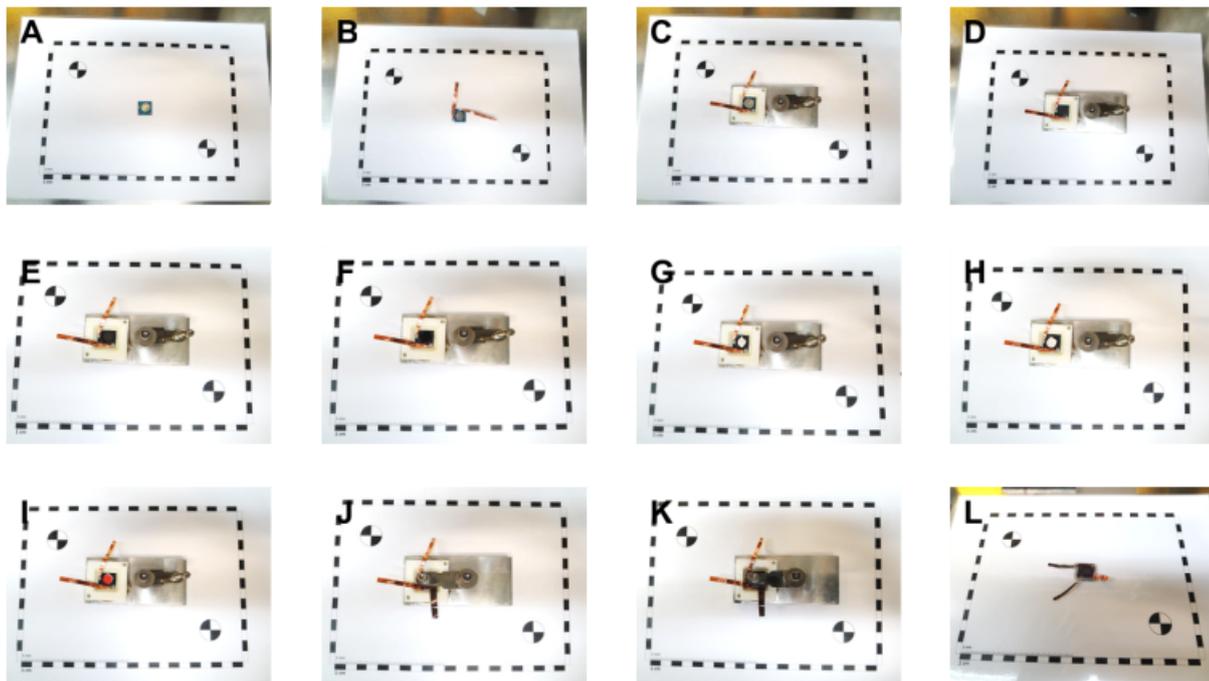


Abbildung 15: Assemblierung und Einkapselung des Hybrid Device. A – Organische Solarzelle; B – nach Aufbringen der Kupferkontakte; C – Device in der Einkapselungsvorrichtung; D – nach Aufbringung des leitfähigen Kohlenstoffpapiers; E – nach Aufbringung der positiven Elektrode; F – nach Aufbringung des O-Rings; G – nach Aufbringung des Separators; H – nach Einbringung des Elektrolyts; I – nach Aufbringung der negativen Elektrode; J – nach Aufbringung der Kupferkontakte auf die negative Batterieelektrode; K – nach Einkapselung und Härtung des Epoxidharzes; L – fertiges Hybrid Device.

Die Performancedaten der hergestellten Hybrid Devices, als Hauptergebnis von SolaBat, sind in Kapitel 4 beschrieben und diskutiert.

3.4 Grenzflächeneffekte und Grenzflächenchemie

Die Untersuchung der Grenzflächeneffekte war von essentieller Bedeutung für das Verstehen und Optimieren der Materialien. Im Folgenden werden die wichtigsten Arbeiten und Ergebnisse vorgestellt.

Nanoanalyse von Aluminiumoxid-Arylfluorid Interaktionen in Fullerenfreien organischen Tandemsolarzellen

Obwohl moderne Materialien für organische Photovoltaik gewöhnlicherweise während der Herstellungsschritte der Solarzellen stabil sind, müssen in manchen Fällen auch unerwartete chemische Reaktionen an Grenzflächen berücksichtigt werden, besonders wenn auch etwas reaktivere Metalle verwendet werden. Diese Interface-Prozesse sind mit Routinemethoden zur Solarzellenanalyse normalerweise schwer nachzuweisen und zu untersuchen. Daher wurde in diesem Projekt eine elektronenmikroskopische Methode basierend auf STEM in Kombination mit EDX und EELS erarbeitet

um solche Phänomene untersuchen zu können. Mit dieser Methode konnte gezeigt werden, dass es bei Verwendung eines Fluor-hältigen Absorbermaterials in Kombination mit einer Molybdänoxid-Aluminium-Rekombinationsschicht in Tandemsolarzellen zu einer Akkumulation von Fluor in der Rekombinationsschicht, und im Speziellen in einer sich gebildeten Aluminiumoxidschicht, führt (siehe Abbildung 16). Basierend auf diesen Daten, die auch durch TOF-SIMS (Time of Flight- Secondary Ion Mass Spectrometry) Messungen bestätigt wurden, kann man davon ausgehen, dass das in situ gebildete AlO_x verantwortlich für die Aktivierung der aromatischen C-F Bindungen in PTB7-Th ist, was zu einer Spaltung der C-F Bindung führt.

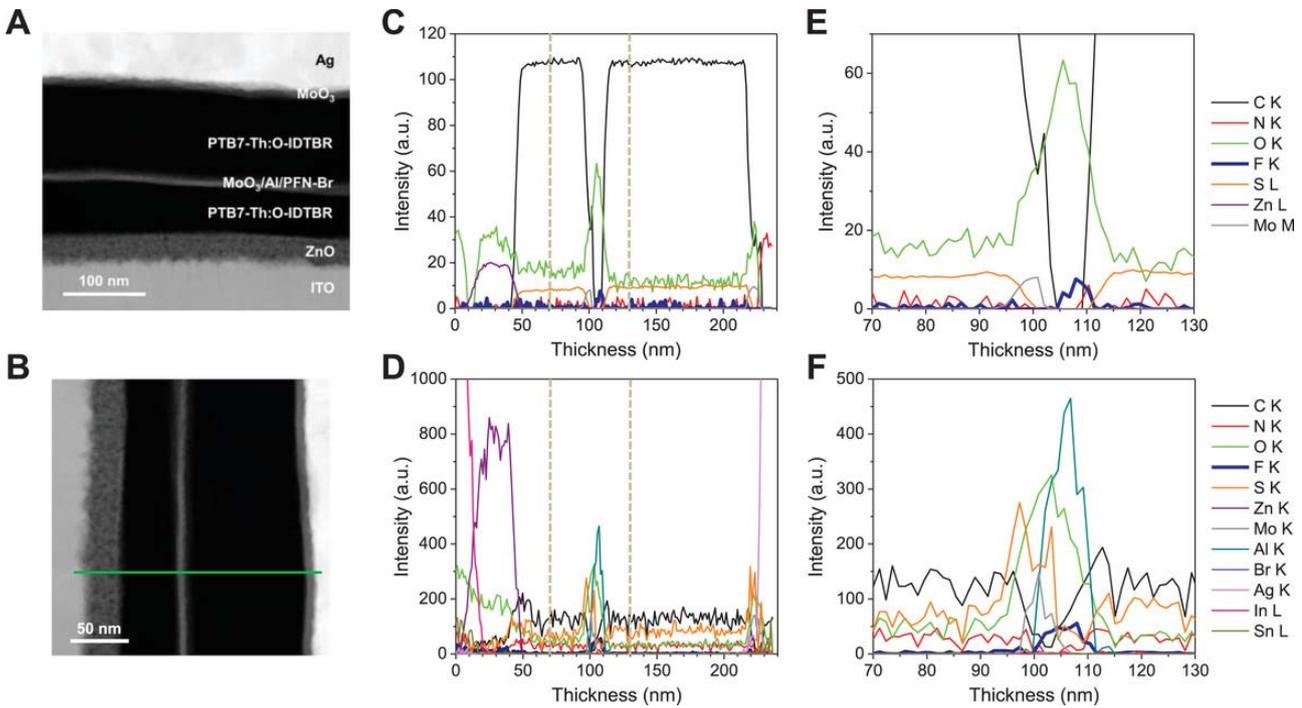


Abbildung 16: (A, B) STEM HAADF Bilder einer über FIB hergestellten Lamelle einer PTB7-Th:O-IDTBR basierten Tandemsolarzelle; die grüne Linie zeigt den Bereich des Linienscans für die Analyse der Elementverteilungen; (C,E) EELS und (D,F) EDS basierte Elementverteilungen. (Bild reproduziert aus Ref.⁹, © die Autoren)

Analyse der Nanomorphologie von PTB7-Th/IDTBR Absorberschichten

Die Phasenseparation zwischen Donor und Akzeptor hat einen großen Einfluss auf die photovoltaischen Eigenschaften der Solarzellen. Aufgrund der chemisch ähnlichen Zusammensetzung von Donor und Akzeptor in Polymer/Non-Fulleren Akzeptor Solarzellen, ist eine Analyse der Phasenseparation jedoch nicht trivial. In diesem Projekt konnte die Phasenseparation in PTB7-Th/IDTBR Absorberschichten in hoher Qualität mittels STEM HAADF Bildern in Kombination mit EELS-basierten Elementverteilungsbildern aufgenommen mit einer „direct electron detection“ Kamera visualisiert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Phasenseparation mit steigender Akzeptorkonzentration grober wird. Während durchschnittliche Domänengrößen unter 10 nm in 1:0.5 (w/w) Mischungen

gefunden wurden, lagen die Domänengrößen bei der Probe mit einem 1:2.5 (w/w) Donor:Akzeptor Verhältnis bei 70-90 nm (siehe auch Abbildung 17).

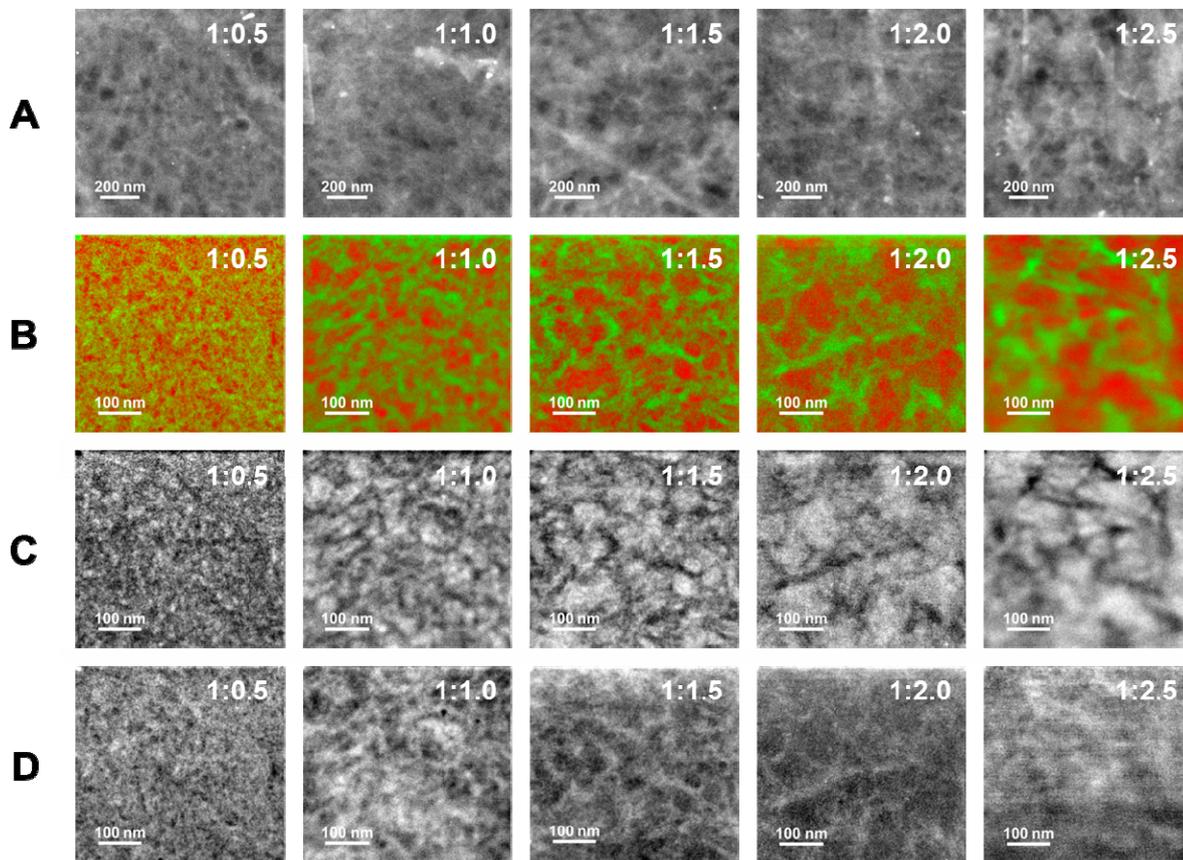


Abbildung 17: (a) STEM HAADF Bilder und (b) Schwefel-Stickstoff Verteilungsbilder (S: grün; N: rot); (c) Stickstoff (vorhanden in O-IDTBR) und (d) Fluor (vorhanden in PTB7-Th) Elementverteilungsbilder von PTB7-Th:O-IDTBR Filmen mit verschiedenen Donor:Akzeptor-Verhältnissen bestimmt über EELS-Nanoanalyse. (Bild reproduziert aus Ref.¹⁴, © American Chemical Society)

3.5 Publikationen und Öffentlichkeitsarbeit

Ein wichtiger Schwerpunkt der Arbeiten war die Publikationstätigkeit. Der Start des Projektes wurde öffentlichkeitswirksam auf der TU-Graz Homepage, dem TUG Research (TUG-Forschungsjournal), sowie mittels einer Pressemitteilung vorgestellt, die von einigen Zeitungen und Zeitschriften positiv aufgenommen worden ist (z.B. Die Presse, Kleine Zeitung). Zusätzlich wurde es einem breiteren wissenschaftlich-technologisch-interessierten Publikum durch Veröffentlichungen in Science & Technology 2016 und SciTech Europe Quarterly 2019 vorgestellt.

Im Rahmen der Veranstaltungsreihe “Enabling Space” zum Thema Energieforschung am ICTM (27. Feb. 2019), die von der SFG und der IV Steiermark organisiert wird, wurde das Projekt „Solabat“ der lokalen steirischen Industrie präsentiert.

Darüber hinaus war das Projekt sehr erfolgreich bei der Erstellung von wissenschaftlichen Arbeiten und Publikationen, es wurden insgesamt fünf *peer-reviewed* Fachartikeln bereits veröffentlicht. Der Beitrag zum Kernthema des Projektes, zum *Hybrid Device*, ist bereits in der Begutachtungsphase und sollte ebenfalls im Laufe des Jahres 2020 veröffentlicht werden. Zusätzlich wurden mehrere akademische Arbeiten abgeschlossen, davon eine Bachelorarbeit, eine Masterarbeit, sowie zwei Dissertationen. Des Weiteren wurden die Ergebnisse von SolaBat auf mehreren internationalen Konferenzen und Workshops in Form von Posterpräsentationen und Vorträgen gezeigt. Im Folgenden sind die wichtigsten Beiträge aufgelistet:

peer reviewed Zeitschriftenartikel

- Sebastian F. Hoefler, Georg Haberfehlner, Thomas Rath, Andreas Keilbach, Mathias A. Hobisch, Alex Dixon, Egon Pavlica, Gvido Bratina, Gerald Kothleitner, Ferdinand Hofer, Gregor Trimmel “Elucidation of Donor:Acceptor Phase Separation in Nonfullerene Organic Solar Cells and Its Implications on Device Performance and Charge Carrier Mobility” ACS Appl. Energy Mater. 2019, 2, 7535-7545 - <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01534>
- Sebastian F. Hoefler, Georg Haberfehlner, Thomas Rath, Roberto Canteri, Mario Barozzi, Ferdinand Hofer, Gregor Trimmel “Elemental Nanoanalysis of Interfacial Alumina–Aryl Fluoride Interactions in Fullerene-Free Organic Tandem Solar Cells” Adv. Mater. Interfaces 2019, 1901053, 1-9 - <https://doi.org/10.1002/admi.201901053>
- Astrid-Caroline Knall, Sebastian Franz Hoefler, Manuel Hollauf, Ferula Thaler, Sven Noesberger, Ilie Hanzu, Heike Ehmann, Mathias Hobisch, Stefan Spirk, Shuguang Wen, Renqiang Yang, Thomas Rath, Gregor Trimmel “Synthesis of a tetrazine-quaterthiophene copolymer and its optical, structural and photovoltaic properties” J. Mater. Sci. 2019, 54, 10065–10076 - <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03551-3>
- Gregor Klinser, Roman Zettl, Martin Wilkening, Harald Krenn, Ilie Hanzu, Roland Würschum, Redox processes in sodium vanadium phosphate cathodes – insights from operando magnetometry, Physical Chemistry Chemical Physics, 21 (2019) 20151-20155 - <http://dx.doi.org/10.1039/C9CP04045E>
- S. F. Hoefler, T. Rath, N. Pastukhova, E. Pavlica, D. Scheunemann, S. Wilken, B. Kunert, R. Resel, M. Hobisch, S. Xiao, G. Bratina, G. Trimmel “The Effect of Polymer Molecular Weight on the Performance of PTB7-Th:O-IDTBR Non-Fullerene Organic Solar Cells” J. Mater. Chem. A 2018, 6, 9506-9516. - <http://dx.doi.org/10.1039/c8ta02467g>

Eingereicht:

- S. Hoefler, R. Zettl, D. Knez, G. Haberfehlner, F. Hofer, T. Rath, G. Trimmel, M. Wilkening, I. Hanzu „A new solar cell – battery hybrid energy system: integrating organic photovoltaics with Li-ion and Na-ion technologies“, submitted (RSC), under review.

Poster auf Konferenzen und Workshops:

- R. Krisper et al., "In-situ TEM: The influence of IR radiation on EDXS at elevated temperatures", 8th ASEM Workshop, Apr. 14-15 (2018), Vienna, Austria.
- R. Zetzl et al., "Towards a solar-cell battery hybrid system" Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science September 30 – October 4 (2018), Cancun, Mexico
- S. F. Hoefler, T. Rath, M. Hobisch, N. Pastukhova, E. Pavlica, G. Bratina, D. Scheunemann, S. Wilken, G. Trimmel, Assessing the Role of Polymer Molecular Weight for High-Performance Indacenodithiophene-Based Fullerene-Free Organic Solar Cells, Conference Contribution, Advanced Materials Day 2018, Graz, Austria, September 2018
- S. F. Hoefler, T. Rath, M. Hobisch, N. Pastukhova, E. Pavlica, G. Bratina, D. Scheunemann, S. Wilken, G. Trimmel, Assessing the Role of Polymer Molecular Weight for High-Performance Indacenodithiophene-Based Organic Solar Cells, Conference Contribution, International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics (HOPV18), Benidorm, Spain, May 2018
- S. F. Hoefler, M. Hobisch, N. Pastukhova, E. Pavlica, D. Scheunemann, S. Wilken, T. Rath, G. Trimmel, Unraveling the Molecular Weight Dependence of PTB7-Th for High-Performance Indacenodithiophene-Based Fullerene-Free Organic Solar Cells, Conference Contribution, DocDays 2018, Graz, Austria, April 2018
- S. F. Hoefler, M. Hobisch, G. Haberfehlner, F. Hofer, T. Rath, G. Trimmel, Indacenodithiophene-Based Small Molecule Acceptor Breaking the 10% Efficiency Barrier in Non-Fullerene Organic Solar Cells, Conference Contribution, 15. Österreichische Photovoltaik-Tagung, Vienna, Austria, November 2017
- S. F. Hoefler, T. Rath, G. Trimmel, Organic Tandem Solar Cells: Screening of Metal and Metal Oxide Intermediate Layer Combinations, Conference Contribution, 14. Österreichische Photovoltaik-Tagung, Villach, Austria, November 2016
- S. Steiner, S. F. Hoefler, T. Rath, G. Trimmel, Organic Tandem Solar Cells Using Water-Free Hole Transport Layers for the Integration into Solar Cell/Li-Ion Hybrid Devices, Conference Contribution, 14. Österreichische Photovoltaik-Tagung, Villach, Austria, November 2016

Vortrag:

- F. Hofer et al. (invited), "Analytical electron microscopy: Recent advances and new applications", 14th Multinational Congress on Microscopy, Sept. 15-20 (2019) Belgrade, Serbia.

Abgeschlossene Dissertationen:

- Daniel Hjelle, "Transmission electron microscopy – electron energy loss spectroscopy study of lithium containing battery materials", April 2019, TU Graz.
- Sebastian F. Höfler, "Emerging Photovoltaic Technologies for Integrated Photoelectrochemical Hybrid Energy Systems: From Lead-Free Perovskites Towards Non-Fullerene Organic Solar Cells", September 2018, TU Graz

Masterarbeiten:

- Sandra Steiner “Organic tandem solar cells with water-free-processable recombination layers”, September 2017, TU Graz

Bachelorarbeiten:

- Stefanie Paller “Non-fullerene small molecule acceptors in organic solar cells - The investigation of two newly synthesized acceptors”, July 2018, TU Graz

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Das Projekt SolaBat hat seine wichtigsten Projektziele erreicht. Es wurde erfolgreich ein Konzept eines Hybrid Devices erarbeitet und basierend darauf konnten Hybrid Devices auf Basis von Lithiumionenbatterien und Natriumionenbatterien erfolgreich hergestellt und getestet werden.

Die “photo-aufladbare” Batterie – das Hybrid Device – wurde durch die Kombination eines photovoltaischen Systems und einem Batteriesystem in einer einzelnen elektronischen Komponente hergestellt. Dieses Bauteil besteht aus einer organischen Homo-Tandemsolarzelle basierend auf PTB7-Th als Donor und O-IDTBR als Akzeptor (siehe oben), welche mit einer Alkaliionenbatterie parallel verschaltet ist. Die Batteriekomponenten (z. B. Elektroden, Separatoren, Stromableiter) wurden Schicht für Schicht auf der schon vorher gefertigten organischen Tandemsolarzelle aufgebaut. Ein dünnes leitfähiges Kohlenstoffpapier wurde als leitfähige Zwischenschicht verwendet, um direkten Kontakt und ungewollte mechanische Effekte zwischen der Silberelektrode der Solarzelle und dem Aluminium-Stromableiter der positiven Elektrode der Batterie zu vermeiden. Das fertige Hybrid Device wurde abschließend mit Epoxidharz eingekapselt um die Luft- bzw. Feuchtigkeitsstabilität und auch die mechanische Stabilität zu erhöhen.

Eine schematische Darstellung der Konfiguration des Hybrid Device zusammen mit einem TEM-Bild einer verwendeten Tandemsolarzelle und einem SEM Bild einer Batterieelektrode ist in Abbildung 18 dargestellt.

Energieforschungsprogramm - 2. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

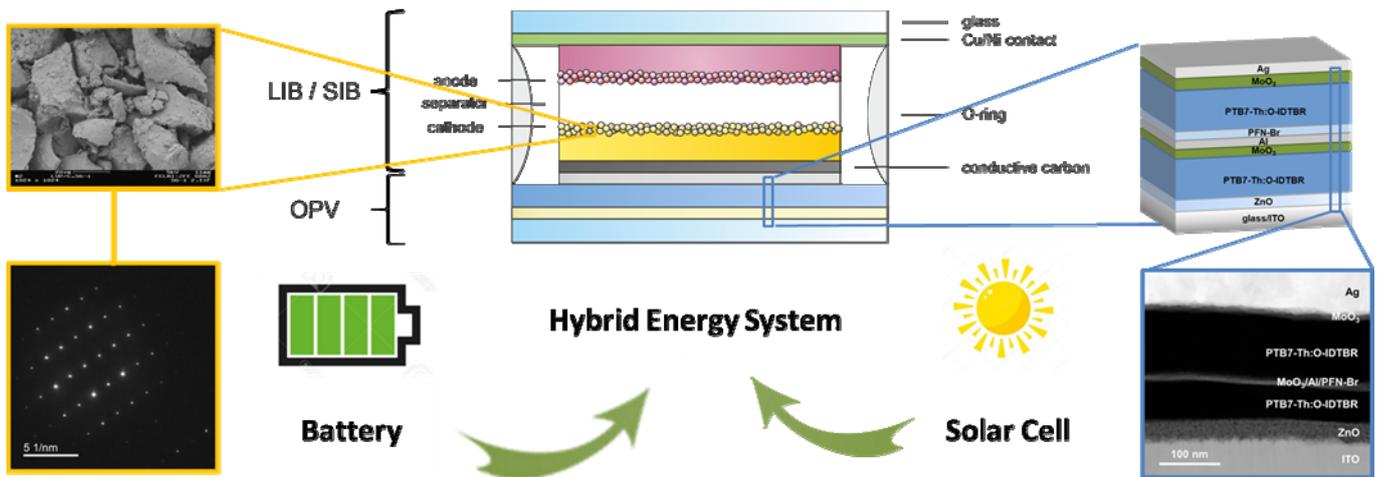


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Konfiguration des Hybrid Device (mitte) zusammen mit einem TEM-Querschnittsbild einer verwendeten organischen Tandemsolarzelle (links) und einem SEM-Bild der LVP-C Kompositelektrode (rechts).

Eine Herausforderung bei der Realisierung des Hybrid Devices ist, dass die typischen elektrischen Arbeitsbereiche einer Solarzelle und einer Batterie sehr unterschiedlich sind. Eine typische, kommerzielle Batterie wird normalerweise mit einem Konstantstrom-Konstantspannungs-(CC-CV)Protokoll geladen, während eine Solarzelle optimalerweise am maximalen Leistungspunkt betrieben werden sollte. Zusätzlich variiert die Leistung der Solarzelle mit der eingestrahlten Lichtleistung. Zusätzlich ändert sich während des Aufladens einer Batterie der interne Widerstand der Batterie, eine leere Batterie kann eine höhere Leistung aufnehmen als eine fast vollständig geladene. Eine direkt mit einer Batterie direkt verschaltete Solarzellen zeigt daher eine nichtlineare Charakteristik. In Abbildung 19a und b ist das fertige Hybrid Device bzw. der Schaltkreis schematisch dargestellt. Bei Verbindung a-b lädt die Solarzelle die Batterie, wird b-c geschlossen kann Batteriestrom bezogen werden.

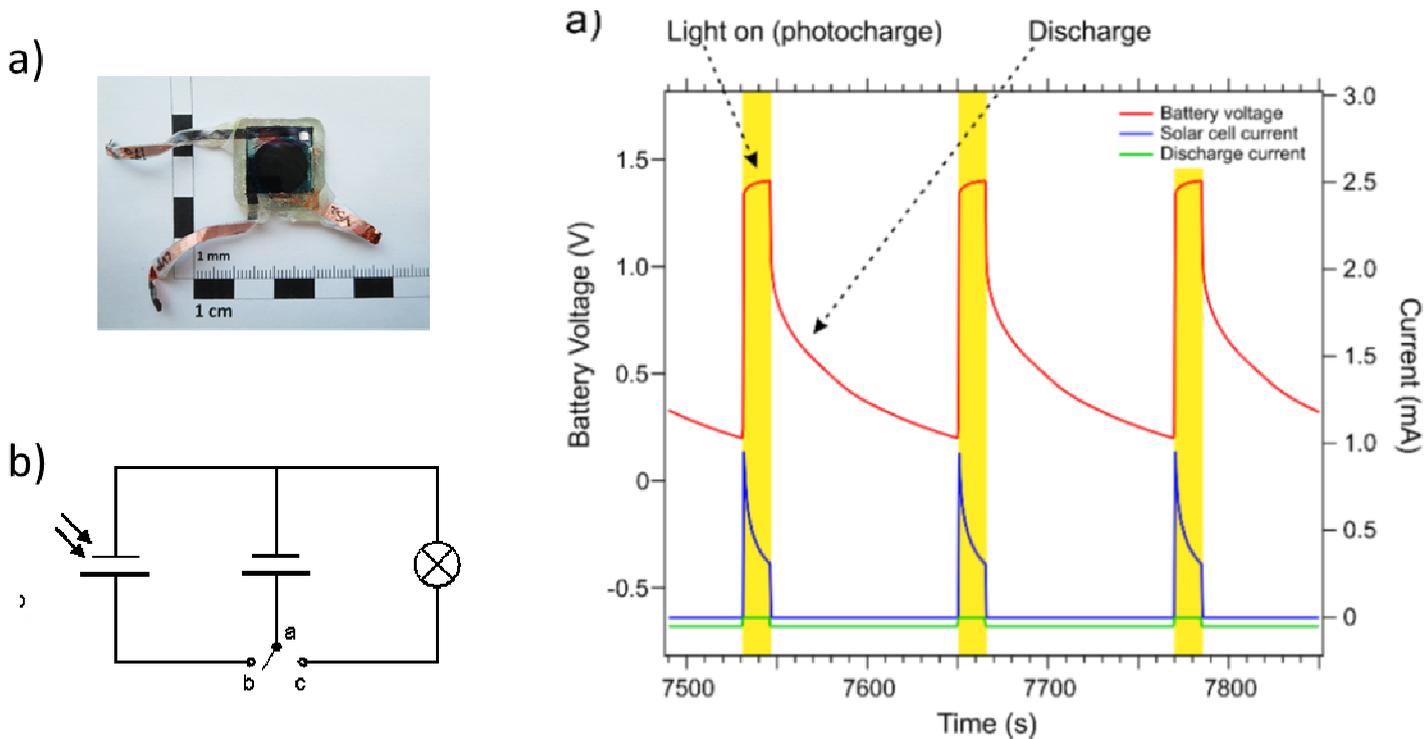


Abbildung 19: a) Bild des fertigen *Hybrid Device*, b) Schaltkreis des *Hybrid Device*, c) Stromspannungsverlauf beim Auf/Entladen des *Hybrid Device* mit einer Lithiumionenbatterie. Das Aufladen geschieht unter Beleuchtung und ist durch die gelben Bereiche markiert. Die Entladung wird unter konstantem Strom von 50 µA durchgeführt. Die Spannungsrenzen wurden zwischen 0,2 und 1,4 V gesetzt. Die aktive Fläche der Solarzelle betrug 0,5 cm².

Das Ansprechverhalten des Hybrid Devices ist in Abbildung 19c dargestellt. Das Hybrid Device kann direkt unter Beleuchtung geladen werden (gelbe Bereiche). Einfallendes Licht wird in der organischen Tandemsolarzelle, absorbiert und in Strom umgewandelt. Dadurch wird an der Batterie eine Überspannung erzeugt, die dazu führt, dass die Batterie geladen wird. Über den externen Schaltkreis (Verbindung b-c) kann die Batterie im Dunklen entladen werden bzw. ein externer Verbraucher kann diesen Strom nutzen. Im Dunklen verhält sich im Idealfall die Solarzelle als Sperrdiode.

Wie man sehen kann, wird die Batterie praktisch ohne Verzögerung geladen, sobald die Solarzelle Leistung liefert. Sowohl die Spannung als auch der Stromfluss steigen sofort an. Da das System noch nicht vollständig optimiert ist, sieht man deutlich ohmsche Spannungsabfälle, die im Falle von Lithiumbasierten Materialien höher ausvielen, als in später untersuchten Natriumbasierten Batterien. Auffallend ist das sehr schnelle Laden des Hybrid Device.

Das Hybrid Device kann mehrmals aufgeladen werden, wie dies in Abbildung 20 für ein Hybrid Device mit Natriumionenbatterie gezeigt ist. In beiden Fällen ist die verwendbare Kapazität von der Zyklisierungsrate abhängig. Zusätzlich erkennt man, dass sowohl die Batterie als auch die Solarzelle unter Beleuchtung altern und somit sich auch der Spannungsbereich leicht änderte, was bei einer Ladebegrenzung über Spannung zu Problemen führen kann.

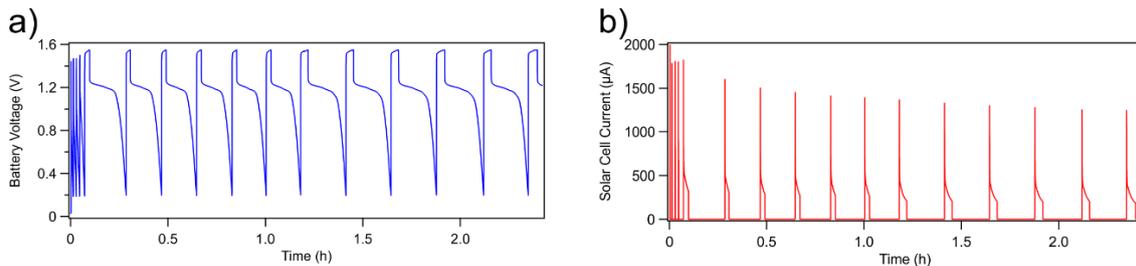


Abbildung 20: a) Spannungsprofil des Batterieteils (Natriumionen- basiertes Material) und b) entsprechender Photostrom des Solarzellenteils des *Hybrid Devices*

Um die Probleme der Spannungslimitierung beim Laden und Entladen zu umgehen, wurde das Hybrid Device unter Zeitbegrenzung geladen, wodurch höhere Kapazitäten erreicht worden sind.

Trotz Alterung waren die besten hergestellten Hybrid Devices für über mehrere 100 Zyklen funktionstüchtig. Ob die Alterung über eine inhärente Degradation bzw. Reaktion der Materialien im Device selbst oder durch eine nicht perfekte Einkapselung und dem damit verbundenen Eintritt von Sauerstoff und Wasser von statten geht, konnte im Laufe des Projektes nicht geklärt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass das Projektziel, die Erarbeitung eines funktionsfähigen Hybrid Device-Konzeptes eindeutig erreicht worden ist. Es konnten mehrere Hybrid Devices sowohl auf Lithiumionen- als auch auf Natriumionenbatteriebasis hergestellt werden. Über detaillierte mikroskopische Studien konnten dabei wertvolle Erkenntnisse über Grenzflächenreaktionen und Grenzflächeneffekte in den Materialien und Bauteilen gewonnen werden. Durch die Untersuchungen von voll funktionsfähigen Hybrid Devices im Labor und durch die Evaluierung der Charakteristika und Limitierungen, konnten wir eine einzigartige Perspektive auf die praktische Funktionalität und zukünftige Entwicklungsmöglichkeiten dieses Bauteils bekommen. Längerfristig könnte das vorgestellte Hybrid Device-System zu einem Paradigmenwechsel, in Bezug auf wie Solarenergie in kleinen elektronischen Geräten, wie Internet of Things (IoT) bezogenen Devices, umgewandelt und gespeichert wird, führen.

5 Ausblick und Empfehlungen

In SolaBat wurde ein neues *Hybrid Device* aus einer organischen Solarzelle und Lithiumbatterie bzw. einer Natriumbatterie zum ersten Mal realisiert. Dies ist allerdings nur ein erster Schritt und es sind mehrere Stoßrichtungen notwendig um das Prinzip weiterzuentwickeln.

Für den aktuellen Aufbau wurden einige Verbesserungsmöglichkeiten identifiziert, dazu gehören Verbesserungen bei der Assemblierung der Batterie auf der Solarzelle, der Kontaktierung und der Einkapselung. Es gibt unzählige neue Batterie- und Solarzellematerialien, sodass auch hier weitere Verbesserungspotenziale gibt. Als Beispiel sei darauf hingewiesen, dass der Rekordwirkungsgrad organischer Solarzellen sich während des Projektverlaufs von ca. 12% auf über 17% gesteigert hat.¹⁵ Das heißt, dass die Materialien die jetzt bereits kommerziell verfügbar sind, viel effizienter sind, als die im *Hybrid Device* verwendeten, die bereits nach dem ersten Projektjahr definiert worden sind. Für

Batteriematerialien wiederum wäre es besser, Materialien mit flacheren Entladungskurven, wie z.B. Manganspinelle, zu verwenden.

Konzeptionell muss der nächste Schritt aber sein, ein Konzept zu entwickeln um einen externen Verbraucher, z.B. einen Sensor, in das Device zu integrieren. Hierzu muss ein entsprechendes Design und Verschaltungskonzept entwickelt und in weiterer Folge die Materialien ausgewählt und optimiert werden.

SolaBat war ein erster erfolgreicher Schritt zur Realisierung integrierter Bauteile, wir sind sicher, dass viele weitere Konzepte folgen werden.

6 Literaturverzeichnis

- 1 D. H. Wang, J. K. Kim, J. H. Seo, I. Park, B. H. Hong, J. H. Park and A. J. Heeger, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2013, **52**, 2874–2880.
- 2 N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao and M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 732–742.
- 3 J . Yao, C. Yu, Z. Liu, H. Luo, Y. Yang, G. Zhang and D. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 173–185.
- 4 L. Dou, J. You, J. Yang, C. C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li and Y. Yang, *Nat. Photonics*, 2012, **6**, 180–185.
- 5 L. Dou, W.-H. Chang, J. Gao, C.-C. Chen, J. You and Y. Yang, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 825–831.
- 6 S. Zhang, L. Ye, W. Zhao, D. Liu, H. Yao and J. Hou, *Macromolecules*, 2014, **47**, 4653–4659.
- 7 Nielsen, C. B.; Holliday, S.; Chen, H.-Y.; Cryer, S. J.; McCulloch, I., Non-Fullerene Electron Acceptors for Use in Organic Solar Cells. *Accounts of Chemical Research* 2015, 48 (11), 2803–2812
- 8 S. F. Hoefler, T. Rath, N. Pastukhova, E. Pavlica, D. Scheunemann, S. Wilken, B. Kunert, R. Resel, M. Hobisch, S. Xiao, G. Bratina and G. Trimmel, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 9506–9516.
- 9 S. F. Hoefler, G. Haberfehlner, T. Rath, R. Canteri, M. Barozzi, F. Hofer and G. Trimmel, *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, **6**, 1901053.
- 10 C. S. Rout, B. H. Kim, X. Xu, J. Yang, H. Y. Jeong, D. Odkhuu, N. Park, J. Cho and H. S. Shin, *J Am Chem Soc*, 2013, **135**, 8720-8725.
- 11 W. Liu, S. Li, J. Huang, S. Yang, J. Chen, L. Zuo, M. Shi, X. Zhan, C.-Z. Li and H. Chen, *Advanced Materials*, 2016, **28**, 9729-9734.
- 12 Y. Cui, H. Yao, B. Gao, Y. Qin, S. Zhang, B. Yang, C. He, B. Xu and J. Hou, *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**, 7302-7309.
- 13 S. Chen, G. Zhang, J. Liu, H. Yao, J. Zhang, T. Ma, Z. Li and H. Yan, *Advanced Materials*, 2017, **29**, 1604231.
- 14 S. F. Hoefler, G. Haberfehlner, T. Rath, A. Keilbach, M. A. Hobisch, A. Dixon, E. Pavlica, G. Bratina, G. Kothleitner, F. Hofer and G. Trimmel, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**, 7535–7545.
- 15 Green, M. A.; Dunlop, E. D.; Hohl-Ebinger, J.; Yoshita, M.; Kopidakis, N.; Ho-Baillie, A. W. Y., Solar cell efficiency tables (Version 55). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2020, 28 (1), 3-15

7 Kontaktdaten

Dr. Ilie Hanzu

ICTM - Institut für Chemische Technologie von Materialien

Technische Universität Graz

Stremayrgasse 9, A-8010 Graz, Austria

Tel: +43 316 873 32329

Fax: +43 316 873 10 32329

hanzu@tugraz.at

www.ictm.tugraz.at

Ao-Univ.-Prof. DI Dr. Ferdinand Hofer

Verein zur Förderung der Elektronenmikroskopie und Feinstruktur-forschung (ZFE)

Steyrergasse 17; 8010 Graz, Österreich

Tel: +43 (316) 873 8320

Fax: +43 (316) 811 596