

Organiske solceller:

En lys fremtid med solenergi

Organiske polymerbaserede solceller har mange lovende egenskaber såsom mekanisk fleksibilitet, lav vægt, mulig transparens samt lave materiale- og fremstillingsomkostninger, hvilket gør dem meget interessante som fremtidige energikomponenter.

Af Vida Engmann og Morten Madsen, NanoSYD, Mads Clausen Institut, Syddansk Universitet

Der har i de sidste årtier været en stigende global opmærksomhed på, at vi er en del af et skrøbeligt økosystem med begrænsede ressourcer.

Vi lever i en begrænset og overbefolket verden, der er præget af, at vi i det 20. århundrede har overudnyttet forskellige energiformer - hovedsageligt baseret på fossile brændsler [1]. Dette vil blive et stort problem for de kommende generationer [2,3].

I 1927 var der to mia. mennesker på kloden – et tal, der i 2013 var steget til over syv mia. Den store befolkningstilvækst, kombineret med tilgængeligheden af store mængder fossile brændsler, har betydet, at vi i løbet af de sidste 140 år globalt har forbrugt en trillion tønder olie [4].

Verdens nuværende energiforbrug ligger på omkring 1.000 tønder olie, 93.000 m³ naturgas og 221 tons kul pr. sekund [5]. Denne globale trend er uholdbar af talrige miljømæssige, økonomiske og sociale årsager. Det primære problem er, at fossile brændsler ikke kan genanvendes, og at en stor del af dem er opbrugt [6]. De udvindingsmetoder, der benyttes for at udvinde den tilbageværende og ofte svært tilgængelige olie og gas, er dyre og energiinvesteringsafkastet (EROI) falder derfor drastisk [7].

Set ud fra et miljømæssigt perspektiv, er anvendelsen af de fossile brændsler ligeledes problematisk. Den årlige CO₂-emission forårsaget af fossile brændsler er på 30 Gt. Stigningen i drivhuseffekten forårsager klimaforandringer, der påvirker miljøet og medfører udryddelse af arter, skove, fødevareusikkerhed, mangel på vandressourcer osv. [8-16].

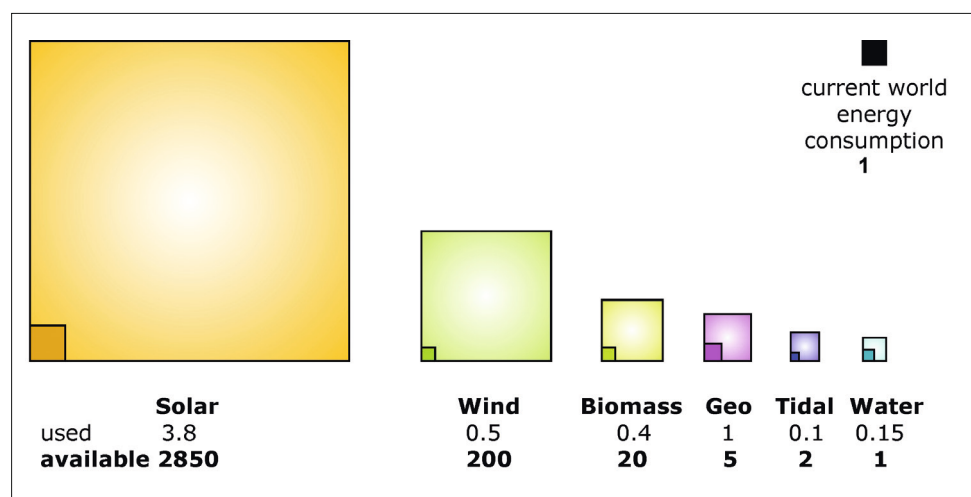
Derfor gælder det om at reducere CO₂-emissionen, og samtidig sikre nok energi til, at befolkningen kan opretholde en god livskvalitet. Dette komplekse problem kan løses ved at kombinere energibesparende tiltag med udvikling af nye vedvarende energikilder. Der er enighed om, at der er nok sol-, vind- og vandenergi og jordvarme til at dække det energibehov ni mia. mennesker har i 2050, hvis det antages, at hver person bruger over syv toe (ton oil equivalent) pr. år [17-21]. Som vist i figur 1 kommer det største bidrag til den vedvarende energi fra sol i form af en bred række applikationer, deriblandt solvarme, solceller og kunstig fotosyntese.

Hvorfor organiske solceller?

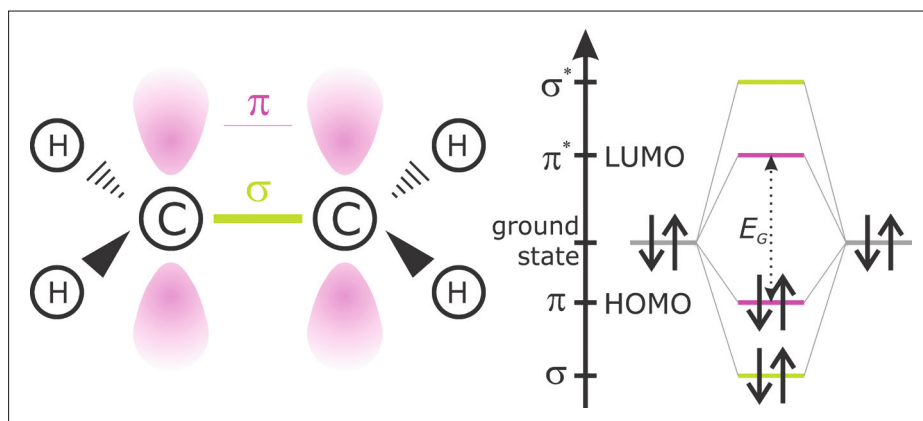
Der er utallige fordele ved polymersolceller, heriblandt mekanisk fleksibilitet, høj transparens, lav vægt, en bred række af tilgængelige farver, lave materialeomkostninger og potentialet for at blive massefremstillet i en kontinuert printproces til en lav pris. Dette har gjort det til et ekstremt populært forskningsområde i de sidste to årtier.

Denne fleksibilitet betyder, at de organiske solceller kan inkorporeres i en bred række af applikationer i f.eks. bilindustrien, i bygningsintegrerede materialer, mobilenheder, landbrug og industrielt design m.fl. Solpaneler, der kan rulles ud ovenpå taget eller andre overflader, er en mulighed i modsætning til de i dag kommercielt tilgængelige Silicium-solceller.

En anden stor fordel er, at de er lette at producere. Både første og anden generations solceller kræver højtemperatursmetoder, som kræver massive energimængder, hvorimod man kan producere polymerbaserede organiske solceller ved lave temperaturer. Produktionen kan også opskales og derved reducere omkostningen pr. areal polymersolcelle.



Figur 1. Naturligt lager af vedvarende energikilder (de store kvadrater), den del af energikilderne som er tekniske, økonomisk og økologisk tilgængelige (små kvadrater). Andelen i parentes sammen med verdens energiforbrug. Tallene under hvert kvadrat repræsenterer andelen af energi sammenlignet med verdensforbruget. (Tilpasset fra Kohl et al.[21]).



Figur 2. Skematisk repræsentation af σ - og π -bindingerne i ethanmolekyler og det tilsvarende energidiagram.

Hvordan fungerer solcellerne?

Konjugerede polymerer

I begyndelsen af 1960'erne rapporterede flere forskningsgrupper om opdagelsen af polymerer, der kunne lede elektricitet, deriblandt Donald E. Weiss om polypyrrol [22-27], og R. Buvets og M. Jozefowicz's studier af polyanilin [28-34]. Det mest berømte arbejde på området fulgte i 1970'erne, og blev udført af H. Shirakawa, A.G. McDiarmid og A.J. Heeger om polyacetylen [35-38], et arbejde der i 2000 blev belønnet med Nobelprisen i kemi. Det åbnede dørene for en bred række nye teknologier såsom fladskærme, solceller, solsensorer, medicinske implantater m.fl.

Denne type materials elektriske ledningsevne skyldes skiftende enkelt-/dobbeltbindinger mellem rygradens C-atomer (i modsætning til den isolerende polymer, hvor rygraden kun består af enkeltbindinger). Enkeltbindinger er normalt σ -bindinger, mens dobbeltbindinger består af en σ -binding og en π -binding. I konjugerede polymerer er hvert af rygradens C-atomer bundet til tre tilstødende atomer, hvilket efterlader en elektron i en p_z -orbital.

Det er overlappet mellem C-atomernes p_z -orbital, der danner en π -binding, hvilket resulterer i, at elektronerne delokaliseres over hele den konjugerede rygrad. Sådanne fyldte π -bindinger repræsenterer HOMO (highest occupied molecular orbital)-tilstanden, og de tomme (π^*)-bindinger repræsenterer LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)-tilstanden. Overgangen fra π -orbitalen (bonding) til π^* -orbitalen (antibonding) repræsenterer båndgabet, figur 2.

Elementarprocesser i organiske solceller

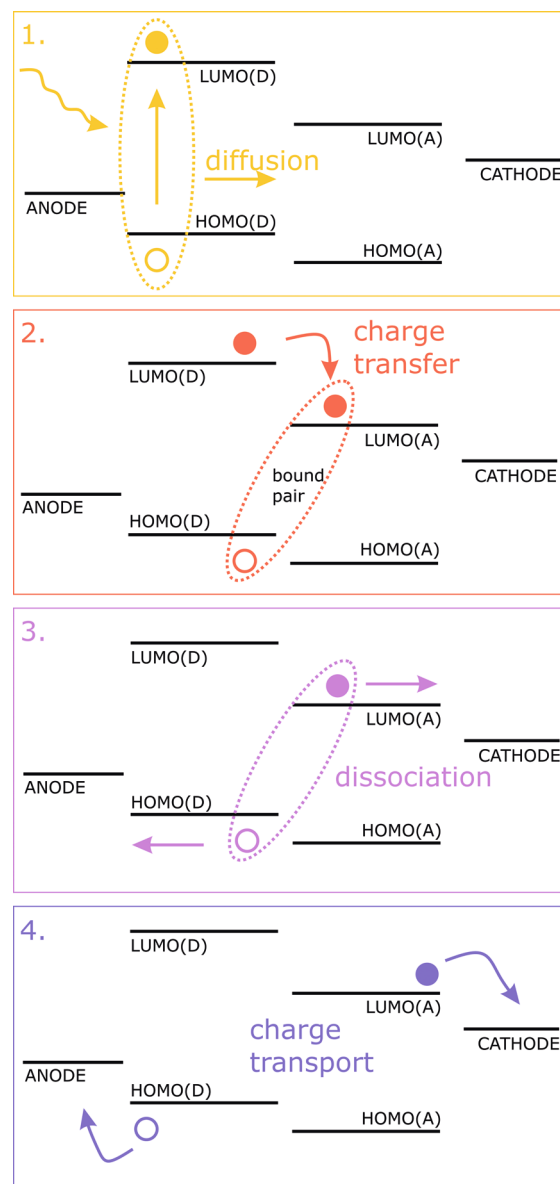
Den første rapport om den fotovoltaiske effekt i organiske materialer kom i 1959, da H. Kallmann og M. Pope beskrev den fotovoltaiske effekt for anthracen-krystaller [39]. Den opnåede fotogenererede spænding var dog kun på 0.2V og cellens effektivitet var mindre end 0.1%. Den lave effektivitet for disse devices, der bestod af et enkelt organisk materiale (homo-junction), skyldes hovedsageligt den karakteristiske lave dielektricitetskonstant for organiske materialer (2-4). Den lave dielektricitetskonstant resulterer i, at der ved belysning dannes mobile exciterede stadier, excitoner, i stedet for frie elektroner og huller i cellen. Da excitoner er stærkt bundne elektron-hul par (0.7 eV i tilfælde af P3HT [40]), er det elektriske felt, der dannes i cellen, som en konsekvens af elektroderne forskellige løsrivelsesarbejde, ikke nok til at opsplitte (dissociere) excitonerne, og der er derfor betydelige energitab i cellen.

I 1986 kom et stort gennembrud, da C. W. Tang fra Eastman Kodak introducerede konceptet med dobbeltlags hetero-junc-

tion-solceller. Ved at tilføje perylentetracarboxylderivater som elektron acceptorlag (A) ovenpå det konventionelle kobber-phthalocyanin elektron-donorlag (D), øges effektiviteten af cellerne til ca. 1% [42]. Grunden til denne drastiske forbedring i effektivitet skyldes den mere effektive opsplitning af excitoner i dobbeltlags-cellerne, som der faciliteres af den organiske D/A-grænseflade, hvor forskellen i materialernes elektronafinitet samt ioniseringspotentiale muliggør opsplitningen. Det resulterer i, at elektronerne bliver tiltrukket materialet med den største elektronaffinitet og hullerne af materialet med det laveste ioniseringspotentiale, og derved dannelse af frie ladningsbærere i cellerne. Da exciton-diffusionslængden af det organiske materiale er meget kortere

end filmenes absorptionsdybde, reduceres tykkelsen af det effektive energi-genererende lag dog til regionen, som er nærmest D/A-grænsefladen i dobbeltlagscellerne.

I 1995 introducerede G. Yu det banebrydende nye koncept bulk hetero-junction-solceller, hvor elektrondonor- og acceptor- ►



Figur 3. Fotoinduceret ladningsoverførsel i en organisk celle.

VEDVARENDE ENERGI

materialer mixes sammen, hvilket forøger deres grænsefladeareal, og som en konsekvens reduceres den afstand, excitonerne skal tilbagelægge for at nå grænsefladen [43]. Dette muliggør, at excitoner kan opsplittes nærmest hvor som helst i det aktive lag i cellen, hvilket drastisk reducerer energitab i cellen. Hvis der dertil eksisterer sammenhængende transportbaner i begge materialer, fra grænsefladen til elektroderne, kan man opnå en høj foton-til-elektron omdannelse i cellerne. Dette koncept er selv i dag accepteret som det mest effektive, og er derfor fremherskende i nuværende organiske solcellesystemer.

I figur 3, side 25, vises trinvis det operationelle princip i en bulk hetero-junction solcelle. I første trin absorberes en foton med energi større end polymerens energi båndgab, hvilket fører til dannelsen af en coulombisk stærkt bundet exciton.

I det andet trin diffunderer excitonen til donor-acceptor-grænsefladen, hvis afstanden til grænsefladen ikke er større end dens diffusionslængde.

Dernæst overvinder energien fra donor-acceptor-grænsefladen den coulombiske bindingsenergi grundet forskellen i donor- og acceptorens LUMO-niveauer, hvilket fører til opsplitningen af excitonen. Ved opsplitningen dannes der positive og negative polaroner, der stadig eksisterer som coulombisk bundne par. Dette polaron-par dissocieres af det interne elektriske felt, der eksisterer pga. forskellen i elektrodernes løsrivelsesarbejde, hvilket skaber frie ladningsbærere, som nu transporteres til hhv. anoden og katoden.

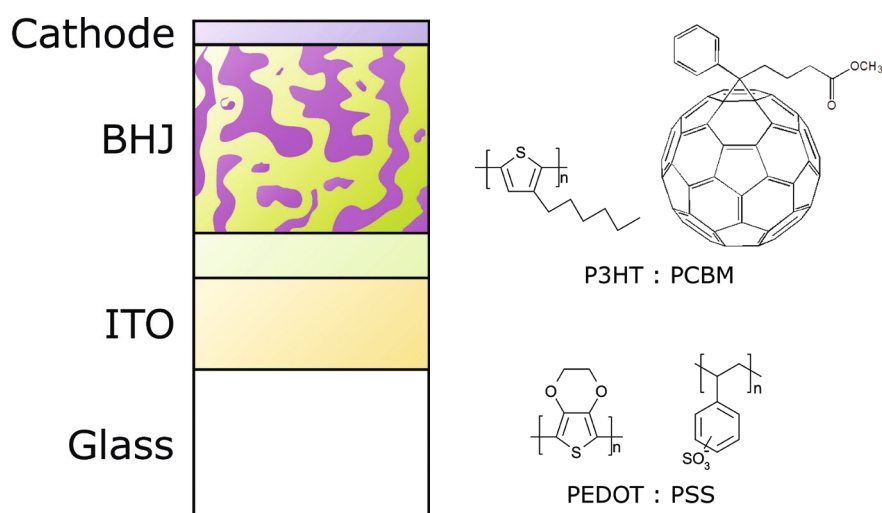
For at ekstrahere polaronerne fra det aktive lag skal anodens løsrivelsesarbejde matche donorens HOMO-niveau og katodens løsrivelsesarbejde skal matche acceptorens LUMO-niveau, hvilket sikrer ohmske kontakter.

Selvom bulk hetero-junction-konceptet fører til højere effektiviteter for organiske solceller, sammenlignet med dobbeltlagscellerne (pga. det forøgede grænsefladeareal mellem donor- og acceptorkomponenterne, vil transporten af de frie ladninger efter exciton opsplitning kun kunne foregå effektivt, hvis der eksisterer sammenhængende transportbaner fra grænsefladen til elektroderne i hver af de to materialer. Derfor er det vigtigt at finde en optimeret domænestørrelse for begge materialer i deres blanding, da større domænestørrelser favoriserer effektiv ladningstransport, hvorimod mindre domænestørrelser favoriserer effektiv exciton opsplitning. Der er undersøgt mange metoder

med henblik på at optimere morfologien i organiske solceller, både ved at undersøge de indre strukturelle parametre samt de ydre procesfaktorer, som påvirker tørringen af filmen [45-50].

Bulk hetero-junction (BHJ) solceller er typisk fremstillet i en standardarkitektur, figur 4. Sådan en celle består af det aktive lag, bestående af en blanding af polymer- og fulleren-komponenter, som er klemte sammen mellem to elektroder. Substratglasset er coatet med tin-dopet indiumoxid (ITO), der bruges som den transparente ledende anode, da det besidder et højt løsrivelsesarbejde. Pga. ITO-lagets ruhed og for yderligere at øge anodens løsrivelsesarbejde pålægges ofte et yderligere lag af poly (3,4-ethylendioxythiophen): poly (styrensulfonat) (PEDOT: PSS) inden det aktive lag. Som katodematerialer benyttes f.eks. aluminium, magnesium og calcium.

Siden marts 1994, da Yu, Zhang og Heeger beskrev den første succesfulde skabelse af polymer: fulleren bulk heterojunction solceller [51], er en bred række af materialer blevet syntetiseret og testet med henblik på brug i de aktive lag i organiske



Figur 4. Arkitektur af en standard organisk solcelle, sammen med de kemiske strukturer af de almindeligt benyttede materialer P3HT (poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)) og acceptormaterialet PCBM (phenyl-C61-butyrylmetylester).

solceller. Den seneste rekord i effektivitet er opnået af Heliateg med en 12% vakuumdeponeret oligomer multi-junction solcelle. Den store effektivitetsforbedring gennem de senere år har sat et forøget fokus på kommercialisering af teknologien.

Generelt er en kommercialisering betinget af, at effektive solceller med en relativ lang levetid og lave produktionsomkostninger kan fremstilles, figur 5. Grunden til, at organiske solceller stadig kun betragtes som eksotiske nicheprodukter er i høj grad, at de har en dårlig holdbarhed, og at der er batch-til-batch variationer af de benyttede materialer og lag.

Mens batch-til-batch-problemerne hovedsageligt kan løses gennem storskalaoprensning af materialerne, er langtidsstabiliteten af de organiske solceller stadig beskeden. Deres organiske natur gør dem særligt følsomme over for lys sammenholdt med oxygen, varme og vand [53-69], et problem, der stadig udgør en udfordring, og hvortil yderligere forsknings- og udviklingsarbejde er påkrævet, inden de organiske solceller bliver kommercielt interessante.

E-mail:
Vida Engmann: engmann@mci.sdu.dk

Litteratur til artiklen på nedenstående link:
<http://www.danskkemi-online.dk/29910-2/>



Figur 5. Skematisk repræsentation af fremtidens udfordringer for organiske solceller (tilpasset efter Brabec et al. [73,74]).