SCIENCE BRUNCH

www.klimafonds.gv.at

klima+ energie fonds

fet²

future and emerging technologies

salientia

05/2014

**SALIENTIA [LATIN SALERE (SALIO), „SPRINGEN“] haben kräftige Sprungbeine. Den Absprung bereiten sie durch ein unscheinbares Manöver vor: Mit den Muskeln wird Energie auf die Sprunggelenkssehnen übertragen. Diese sorgen dann, ähnlich wie bei einem Katapult, für Beschleunigung.*

Inhaltsverzeichnis

VORWORT Seite 03

Neuartige Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen Seite 05

Das Projekt behandelt die Entwicklung von neuartigen Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen, die ein großes Lithium-Speichervermögen bei gleichzeitig hoher Zyklenbelastbarkeit bieten. Hochporöse, nanostrukturierte Siliziumpartikel bzw. Li-Si-Legierungen mit hohem Lithiumanteil bieten hier die Basis.

Materialforschung für thermochemische Energiespeicher Seite 11

Im Rahmen des Projekts werden Materialpaarungen für die thermochemische Energiespeicherung gefunden und getestet. Ein breit angelegtes Spektrum chemischer Analysemethoden stellt die genaue Charakterisierung der Stoffe sicher. Ziel des Projekts ist ein Katalog mit möglichen Speicherpaarungen.

Wasserstoffproduktion mittels künstlicher Photosynthese Seite 17

Ziel des Projekts ist die photochemische Produktion von Wasserstoff aus Wasser. Mehrkernige Komplexe bieten dabei einen guten Zugang zu künstlicher Photosynthese. Chromophorme und Katalysatoren mit hoher TON („Turn over number“) und TOF („Turn over frequency“) werden hergestellt.

Improved copper oxide heterojunction solar cells Seite 25

The project aim is to develop an efficient solar cell by making use of low-cost materials and environmental friendly processes. Cu_2O has a significant photovoltaic potential and can be easily developed. Photonic nanostructures are used to catch the light within the absorber layer.

Erhöhung der Lichtausbeute von organischen LED´s Seite 31

Das Projekt beschäftigt sich mit der Erforschung von plasmonischen Strukturen und deren positive Auswirkungen auf Weißlicht emittierende organische Licht-emittierenden Dioden. Ergebnis ist die Realisierung einer OLED mit Erhöhung der Lichtausbeute von mehr als 30 %.

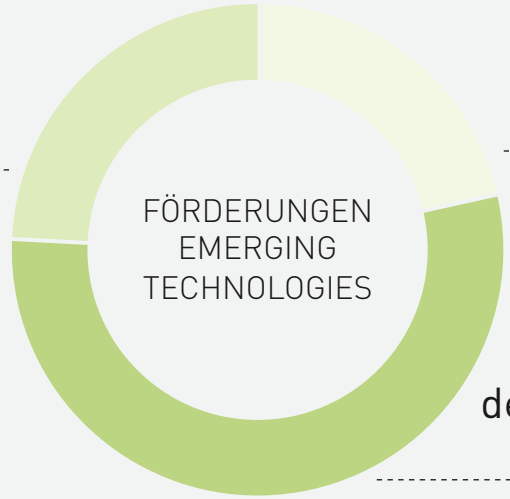
3D-Solar: Effektiver Lichteinfang in Dünnschicht-Solarzellen Seite 37

Im Mittelpunkt des Projekts steht die Entwicklung eines neuen Konzeptes für eine 3-dimensionale Solarzellenarchitektur. Dafür werden periodische Mikrostrukturen zum optimalen Lichteinfang mit lumineszierenden Farbstoffen und dünnen zweilagigen organischen Solarzellen kombiniert.

Alle geförderten Projekte im Überblick Seite 42

24 %
Speicher
€ 1.479.800,00

22 %
Energieeffizienz und Energieeinsparung
€ 1.317.570 ,00



54 %
Erneuerbare Energien der nächsten Generation
€ 3.325.900,00

QUELLE: KLIMA- UND ENERGIEFONDS, STAND: APRIL 2014

ZITAT

„Grundlagenahe Forschung schafft die Wissensbasis, aus der die neuen Handlungsoptionen für die Energiezukunft geboren werden. Wir bringen Forschung und praxisorientierte Anforderungen zusammen und fördern die Vernetzung von Wissenschaft und Wirtschaft."

THERESIA VOGEL, GESCHÄFTSFÜHRERIN DES KLIMA- UND ENERGIEFONDS

Erste Sprünge in die erneuerbare Energiezukunft

Future and Emerging Technologies (FET) steht für exzellenzorientierte, visionäre und risikoreiche Forschung. Neue technologische Optionen sollen entwickelt werden, die noch grundlegende, langfristig angelegte Forschungs- und Entwicklungsarbeiten bis zur Marktreife erfordern.

Ziel ist, unkonventionelle Ansätze in die Anwendungsforschung überzuführen, die auf der Basis neuester theoretischer Erkenntnisse – aus der mathematischen Modellierung sowie aus der Physik, Chemie und Biologie – signifikante Sprünge bei der Umwandlung, Speicherung und Nutzung von Energie ermöglichen. Priorität haben Material- und Werkstoffforschung, optische Technologien sowie Bionik.

Der Klima- und Energiefonds unterstützt seit 2012 mit dem Themenfeld „Emerging Technologies" erste Schritte der Entwicklung von Energietechnologien für die Märkte von morgen und übermorgen. Ursprünglich waren pro Jahr 2 Millionen Euro für „Emerging Technologies" vorgesehen. Wegen der enormen Nachfrage und der hervorragenden Qualität der eingereichten Forschungsprojekte hat der Klima- und Energiefonds jedes Jahr zusätzlich eine Million Euro zur Verfügung gestellt. Bisher wurde in Summe 13 Projekten mit rund 6,1 Millionen Euro auf die Sprünge geholfen.

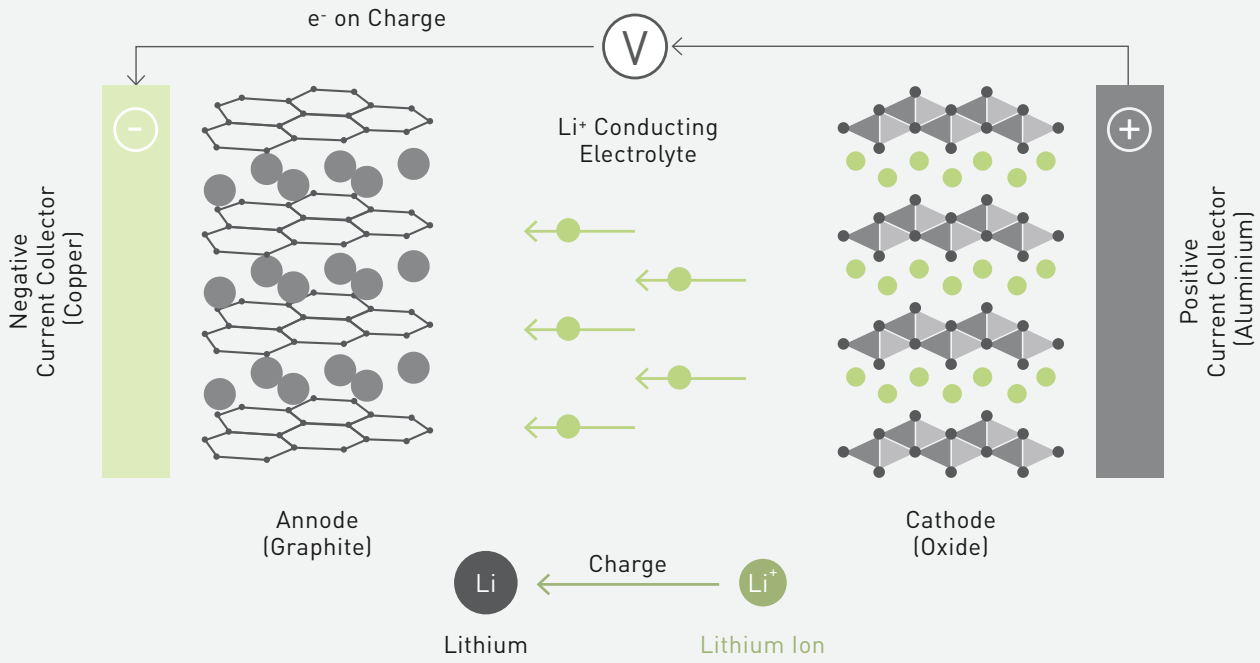
Eine aufschlussreiche Lektüre wünscht Ihnen

Ihr Klima- und Energiefonds

Projektleitung: ATANASKA TRIFONOVA
AIT Austrian Institute of Technology GmbH, Electric Drive Technologies

Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle

ABBILDUNG 1



Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle und Zellreaktion beim Laden/Entladen; Anodenmaterial: Kohlenstoff, Kathodenmaterial: $Li_{1-X}MO_2$

Neuartige Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen

LixSi

Die Problematik der zur Neige gehenden fossilen Brennstoffvorräte vollzieht sich vor einem noch bedrohlicheren Hintergrund, dem fortschreitenden Klimawandel. Heute wird ungefähr ein Viertel der weltweiten Kohlenstoffdioxidemissionen durch den Verkehr, d.h. überwiegend Straßenverkehr, verursacht. Durch den Einsatz von Elektrofahrzeugen könnte der CO_2-Ausstoß auf rund ein Viertel (ca. 50 g/km) der derzeitigen Emissionen von Kraftfahrzeugen mit Verbrennungsmotor reduziert werden. Solche Elektrofahrzeuge bezeichnet man als HV (hybrid vehicles), da sie mit einem hybriden Antriebssystem aus Verbrennungs- und Elektromotor betrieben werden; PHVs (plug-in HVs), bei denen die Batterie mit kommerziellem Strom wiederaufgeladen wird; und schließlich EVs (electric vehicles). Ein wesentlicher Schlüssel zum Erfolg dieser Technologien ist die (Weiter-)Entwicklung und breite Verfügbarkeit von elektrischen Energiespeichern mit hoher Energiedichte und Leistungsfähigkeit. Daher muss man die beim Elektrofahrzeug auf kleinstem Raum gespeicherte Energiemenge im Zusammenhang mit den strengen Sicherheitsauflagen im Automobil oder die mit den extremen Leistungsanforderungen verbundenen hohen Lade- und Entladeströme bedenken, wodurch die Lithium-Ionen-Technologie in Zukunft vollkommen neuen Herausforderungen begegnen muss. Ein ganzer Forschungszweig beschäftigt sich deshalb seit einigen Jahren mit der Entwicklung neuer Materialien und Zelldesigns für die nächste Generation von Hochleistungs- und Hochenergiebatterien. Die Untersuchung und Entwicklung von siliziumbasierten Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien ist in diesem Zusammenhang aufgrund der – im Vergleich zu konventionellen Zellen – um den Faktor 11 höheren Speicherkapazität von Li ein enorm attraktives Forschungsfeld.

Die Entwicklung wiederaufladbarer Lithium-Batterien wurde nach ersten Arbeiten von G. N. Lewis (1912) erst Ende der 1970er Jahre mit der Entdeckung möglich, dass eine Reihe von Oxiden bei nur geringen Volumenänderungen Lithium-Ionen in ihre Gitterstruktur einlagern, ohne dass eine echte chemische Bindung ausgebildet wird. Die Lithium-Ionen können als „Gäste“ im Wirtsgitter ein- und ausgelagert werden (siehe Abbildung 1).

Die Reversibilität der Umwandlung der in den Aktivmaterialien gespeicherten chemischen Energie in elektrische Energie basiert bei der Lithium-Ionen-Batterie auf der wiederholten Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen in die Kristallgitter der Elektrodenmaterialien, welche zusätzlich über eine geeignete stabile Wirtsstruktur mit einem Netzwerk freier Zwischengitterplätze verfügen (siehe Abbildung 1). Dieser Vorgang der Ein- bzw. Auslagerung wird als Interkalation bzw. De-Interkalation bezeichnet. Beim Entladen der Zelle de-interkalieren Lithium-Ionen auf der Anodenseite und bewegen sich durch den Elektrolyten, um dann wiederum in die Wirtsstruktur der Kathode zu interkalieren. Gleichzeitig fließen Elektronen über den äußeren Leiterkreis zur Kathode. Beim Ladevorgang findet der Prozess in umgekehrter Reihenfolge statt.

Die Quelle der Lithium-Ionen der Zelle stellen die Kathodenmaterialien dar. Als Kathodenmaterialien setzt man dabei vorrangig lithiumhaltige Oxide der Übergangsmetalle wie LiMO ein. Das „M“ steht dabei

zB. für Kobalt (Co), Nickel (Ni) oder Mangan (Mn), beispielsweise Li_xCoO_2, Li_xNiO_2, $LiMn_2O_4$. Diese positive Elektrode (Kathode) muss ein relativ hohes Insertionspotenzial gegen Li/Li^+ haben, während die negative Elektrode (Anode) eine geringe Bindungsenergie für Lithium-Ionen besitzen muss.
Graphitkohlenstoff wurde im Jahre 1992 zum ersten Mal als Anode in Lithium-Ionen-Batterien verwendet und ist immer noch das Material der Wahl. Seine volumens- und gewichtsmäßig beschränkte Kapazität führt jedoch zu einem Bedarf nach neuen (leichteren und energiedichteren) Materialien für die nächste Generation von Lithium-Ionen-Batterien. Es gibt in letzter Zeit ein wachsendes Interesse an Verbindungen, die eine hochlegierte Phase mit Lithium ermöglichen (insbesondere Silizium), und dadurch eine recht hohe Energiedichte zeigen. Diese Materialien werden möglicherweise eine Anwendung als Anoden in Hochspannungs-Energiespeichern (Lithium-Ionen-Batterien) finden. Überdies erfordert die Beherrschung einer um Größenordnungen höheren Kapazitätsklasse unter extremen Umgebungseinflüssen eine deutlich verbesserte Sicherheit auf der Ebene der Batteriechemie und des Batteriesystems.

Neue Materialkonzepte

Wichtige Batterieeigenschaften wie die Kalender- und Zyklenlebensdauer sowie die Sicherheit der Zelle sind wesentlich durch die Prozesse an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt sowie die Stabilität dieser Grenzfläche bestimmt, weshalb die Entwicklung von Elektrolyten und die Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften und Alterungseffekten einen wichtigen Platz in der Grundlagenforschung einnimmt.
Zur Optimierung dieser Eigenschaften kommen im LixSi- Projekt verschiedene Materialkonzepte zum Einsatz:

Multifunktionelle Oberflächenbeschichtung

Durch das Aufbringen von Oberflächenschichten werden Elektrodenmaterialien funktionalisiert und somit chemisch gegenüber dem Elektrolyten stabilisiert. Eine Beschichtung des Aktivmaterials mit leitfähigen Substanzen wie zB. Grafit, so genanntes „nano-painting", kann die geringe intrinsische elektrische Leitfähigkeit der Aktivmaterialien überwinden.

Nanoskalige Materialien

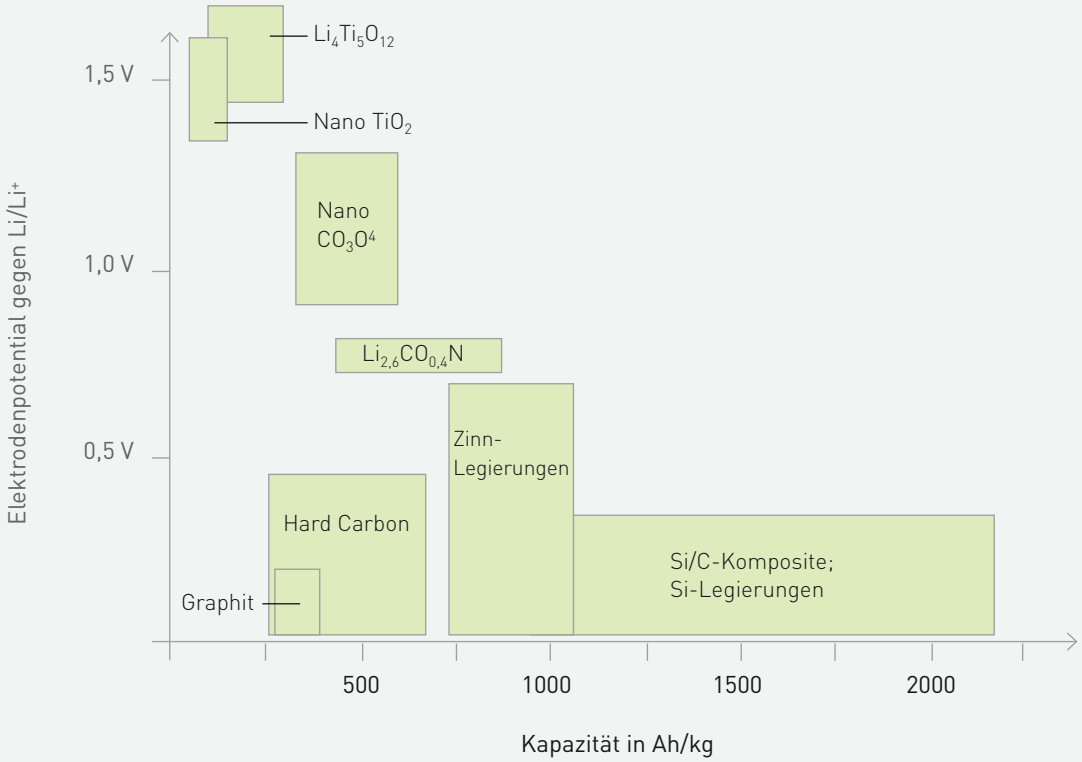
Ein weiterer vielversprechender Ansatz besteht in der Erforschung neuartiger Synthesemethoden.
Der kontrollierte Einfluss auf die Mikrostruktur und Textur der Elektrodenmaterialien kann zu verbessertem Leistungsverhalten der gesamten Batterie führen.
Viel diskutiert sind auch die Möglichkeiten, die sich aus dem Einsatz von Nanomaterialien ergeben. Deren stark vergrößerte Oberfläche, reduzierte Diffusionslängen für den Lithium-Transport und erhöhte mechanische Stabilität gegenüber der Expansion/Kontraktion der Gitterparameter beim Laden und Entladen sollen Speicherkapazitäten vergrößern, die Strombelastbarkeit erhöhen und die Lebensdauer der Batterie verlängern.
Dabei stehen verschiedenste Nanostrukturen wie zB. Nanopartikel, Nanotubes oder Nanowires in der Diskussion. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass diesen positiven Effekten auch unerwünschte Sekundärreaktionen aufgrund der höheren Oberfläche, zB. Zersetzungsreaktionen im Elektrolyten, gegenüberstehen.

Komposite

Es besteht die Möglichkeit, Komposite unter Verwendung verschiedener Aktivmaterialien herzustellen. Ebenso können Aktivmaterialien beispielsweise in eine Matrix aus Kohlenstoffatomen eingebettet werden, wodurch starke Volumenänderungen bei der Ein- und Auslagerung von Li^+-Ionen besser kompensiert und somit die Elektroden mechanisch stabilisiert werden können.
Zahlreiche neue Anodenmaterialien werden derzeit erforscht. Eine Übersicht zu potenziellen Gruppen bietet Abbildung 2.

Neue Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien

ABBILDUNG 2



„Die nach wie vor hohen Kosten und die begrenzte Reichweite der Elektroautos sind allerdings ein deutlicher Hinweis: Hier muss weiter geforscht werden. Wenn es um Elektromobilität geht, dann ist die Energiedichte der Batterie ein kritisches Thema. Die aktuellen Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen auf dem Gebiet der Batteriematerialien lassen hier jedoch Fortschritte erwarten."

PROJEKTLEITERIN ATANASKA TRIFONOVA

ZITAT

Zukünftige Interessen in diesem Forschungsbereich: Element Silizium

Die Reaktion von Lithium mit elementarem Silizium ist seit den 1970er Jahren bekannt. Lithium-Silizium-Legierungen wurden als negative Elektroden bei Hochtemperatur-Salzschmelzelektrolyt-Batterien (etwa 400°C) verwendet. Die theoretische Kapazität für die Reaktion von Li und Si zu $Li_{22}Si_5$ liegt bei 4.198 mAh/g, was 4,4 mol Li pro Mol Si entspricht. Dies ist die höchste theoretisch mögliche Kapazität von allen Lithium-Legierungen. Diese Faktoren, zusammen mit der guten Umweltverträglichkeit, machen dieses Element außerordentlich attraktiv. Allerdings leidet Si unter einer enorm großen Volumensänderung (+300 %) während der Li-Einlagerung. Vor allem zur Überwindung dieses Problems forschen zahlreiche Batterielabors auf der ganzen Welt intensiv an diesem Thema.

Das LixSi-Forschungsprojekt befasst sich mit diesem Thema. Daher gliedert sich das Projekt in drei wesentliche Ziele:

1. Synthese von neuartigen Anodenmaterialien und -architekturen auf der Basis von hochporösem bzw. nanoskaligem Silizium

Nanopartikel können die strukturellen Belastungen durch den Interkalationsprozess leichter absorbieren als große; damit kann der irreversible Phasenübergang verzögert werden, was wiederum die Lebensdauer der Batterie verlängert. Im Gegensatz dazu sind die groben Teilchen unfähig, auch nur kleine Expansionen zu ertragen, ohne dass ihre mechanische Stabilität leidet. Solche Belastung aktiviert den Phasenübergang während der Reaktion. Die ursprünglich monolithischen Körner des Substrats würden in Mosaikdomänen umgewandelt werden. Also ist die Korngröße ein leistungsfähiger Steuerparameter für die absoluten Werte der Konzentration ionischer und elektronischer Träger. Solche Eigenschaften sind nicht nur für das Material selber, sondern auch für die Elektroden relevant. Eine dreidimensionale Porenstruktur wird erzielt, um Volumenausdehnungen zu unterdrücken, was die mechanische Stabilität erhöht. Durch die Synthese solcher poröser Materialien sind teilweise erhebliche Kapazitätssteigerungen möglich.

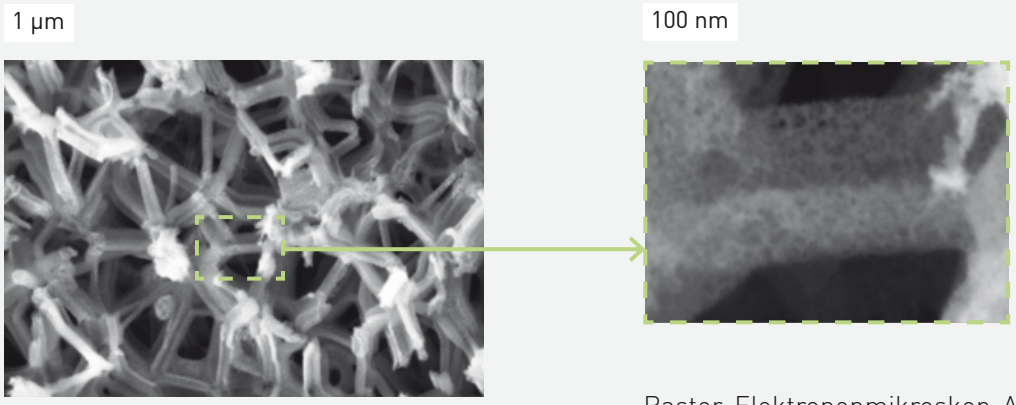
2. Oberflächenmodizierung von porösem Silizium und Präparation von Si-Kompositmaterialien mittels SIK-Beschichtungsmethode

Die aus der Volumenexpansion resultierenden makroskopischen Scherkräfte können zu Schäden im Gefüge des Elektrodenmaterials und dadurch zu einer Verminderung der Kapazität und Lebensdauer führen. Mögliche Wege, dieser Zerstörung der Elektrode zu begegnen, sind einerseits die Verwendung von Nanomaterialien, welche die auftretenden Volumenänderungen besser absorbieren können, oder andererseits die Einbettung des Elektrodenmaterials in eine elastische Matrix, zB. aus Kohlenstoff. Eine Kombination von beiden Effekten sollte zu einer deutlichen Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften des Materials führen. Wesentlich ist auch die chemische Stabilität der Materialien gegenüber dem Elektrolyten. Die core-shell-Materialstrukturen werden mittels SIK-Beschichtung (Substrat-induzierte-Koagulations-Beschichtung) hergestellt. Es wird erwartet, dass durch dieses einfache nass-chemische Verfahren eine Abscheidung auch in den Poren des Materials erfolgen wird. So wird eine bessere Flexibilität und erhöhte Leitfähigkeit erreicht.

3. Umfassendes Verständnis der Auswirkungen von Materialeigenschaften auf elektrochemisches Verhalten des nanoskaligen Siliziumanodenmaterials

In diesem Projekt ist es wichtig, die Parametrisierung des Herstellungsprozesses zu überwachen, zu korrigieren bzw. zu bestätigen. Durch die verschiedenen eingesetzten Charakterisierungsmethoden werden die Effekte sowohl der Vorplatzierung der Lithium-Ionen als auch der SIK-Beschichtung von porösen Materialien mit Kohlenstoff und Nanometalloxiden aufgeklärt.

ABBILDUNG 3



Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahmen eines zellulären nanostrukturierten Silizium-Materials.
Quelle: Paris-Lodron-Universität Salzburg.

Die qualitative/quantitative Phasenanalyse, basierend auf Diffraktionsmessungen und Paarverteilungs-Analyse zur Bestimmung der lokalen atomaren Anordnung, wird für die Anodenmaterialien adaptiert. Des Weiteren werden elektrochemische Methoden eingesetzt, um die thermodynamischen und kinetischen Prozesse vollständig aufzuklären.
Das Vorhaben deckt durchgängig alle Schritte von der Materialsynthese über den Zellaufbau bis zur elektrochemischen und strukturellen Charakterisierung lückenlos ab. Die Partner arbeiten jeweils mit ihrer spezifischen Kompetenz der Entwicklung neuer Materialien bzw. der strukturellen und elektrochemischen Charakterisierung so eng und sorgfältig aufeinander abgestimmt zusammen, dass die Synergien schnell wirksam werden. Die eingesetzten Methoden zur Material- und Komponentenherstellung werden jeweils hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in größeren Maßstäben und ihrer ökonomischen Rentabilität betrachtet.
Im Rahmen des LixSi-Projektes erfolgt die Materialsynthese unter der Leitung der *Paris-Lodron-Universität Salzburg (PLUS)*. Für die Oberflächenmodifizierung und die Herstellung von Si-Kompositen ist das *Austrian Institute of Technology (AIT)* zuständig. Die Experten der *Technischen Universität Wien (TUW)* und des *CEST Kompetenzzentrums für elektrochemische Oberflächentechnologie GmbH (CEST)* werden ihre umfassenden Kompetenzen bei der Phasenanalyse, beim Studium des Lithiierungsmechanismus sowie der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und bei der detaillierten elektrochemischen Untersuchung und Charakterisierung einsetzen.

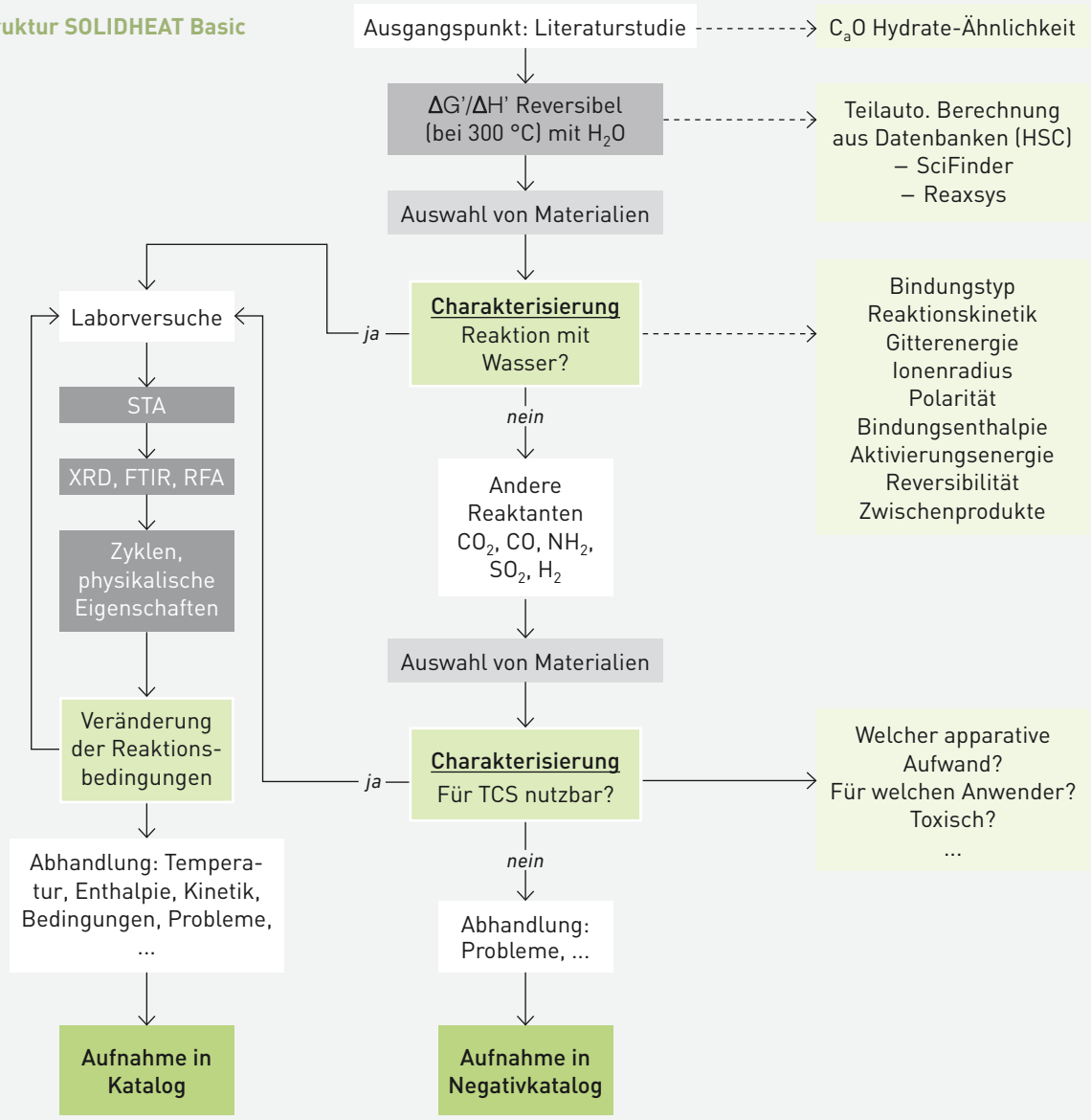
DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

- Das Projekt behandelt die Entwicklung von neuartigen Anodenmaterialien, die ein hohes Lithium-Speichervermögen bei gleichzeitig hoher Zyklenbelastbarkeit der Zelle aufweisen, und kann somit zur erheblichen Senkung der Produktionskosten pro kWh an Speicherleistung führen.
- Außerdem ist Silizium ein reichlich vorhandener, umweltfreundlicher Rohstoff.
- All dies würde einen direkten Einfluss auf die Leistbarkeit dieser Technologie darstellen – insbesondere im Bereich der Elektromobilität.

TOP 3

Projektleitung: PETER WEINBERGER
TU Wien – Institut für angewandte Synthesechemie

Projektstruktur SOLIDHEAT Basic



Materialforschung für thermochemische Energiespeicher

SOLIDHEAT Basic

Einleitung

Die thermochemische Energiespeicherung stellt seit 20 Jahren den Anspruch einer der zukünftigen Energiespeicher zu sein, aufgrund von hoher Energiespeicherpotentialen und keinen Verlusten während der Speicherzeit.
Hierfür sind entsprechende Materialpaarungen zu identifizieren. Dies bedeutet, dass die Reaktionstemperatur innerhalb des Temperaturbereichs der Wärmequelle (für industrielle Abwärme etwa 350°C) sein sollte. Eine oberösterreichweite Abwärmeerhebung gelangte auf eine Leistung von 1 GW Abwärme im Bereich von 50 - 400°C. Damit ist eine ungefähre Abschätzung des vorhandenen Potentials an industrieller Abwärme möglich.

Weitere lohnende Anwendungsfelder für thermochemischen Energiespeicher könnten sein:

A Saisonale Energiespeicher im Haushalt speichern Solarenergie aus dem Sommer für die Heizung im Winter.

B Chemische Wärmepumpen verschieben Abwärme zu höheren, für industrielle Prozesse interessantere Temperaturen.

C Speicherung von Solarenergie für Trocknungsanwendungen in der Landwirtschaft: Die Getreidearten Soja und Mais werden im Herbst geerntet und müssen in der Regel mit Gas, das mit chemisch-gespeicherter Wärmeenergie ersetzt werden könnte, getrocknet werden.

D Nicht nur Industrieabwärme kann verwendet werden, auch aus mobilen Verbrennungsmotoren (PKW, LKW) könnte Abwärme zum Vorwärmen von Motor oder Kabine verwendet werden, zB. Dampfturbinen im Abgasstrom von LKW-Motoren (Nischenanwendung).

In einem Sondierungsprojekt dazu wurde im Rahmen einer Literaturstudie festgestellt, dass bei den verschiedenen Publikationen eine grundlegende Materialsuche fehlte und außerdem der Ausgangspunkt der Forschung immer institutionsnahe Energietechnik war.
Der neue Ansatz dieses Projekts ist eine softwareunterstützte, grundlegende Materialsuche und eine Charakterisierung, die in Zusammenarbeit mit vier Chemieinstituten und einem Energietechnikinstitut durchgeführt wird. Im Zuge des Projekts soll auch eine Methodik entwickelt werden, wie potentielle Speicherstoffe zu charakterisieren sind.

Verfahren im Detail

Durch reversible Reaktionen kann aufgrund der freiwerdenden oder benötigten Reaktionsenthalpie Energie gespeichert oder rückgeführt werden.
Eines der bekanntesten chemisch-reversiblen Reaktionen ist das Kalklöschen $CaO+H_2O \longleftrightarrow Ca(OH)_2$, wobei diese Reaktion bei atmosphärischen Bedingungen bei einer Temperatur von ca. 600°C Wärmeenergie speichern kann. Auch $MgO+H_2O \longleftrightarrow Mg(OH)_2$,

Heat output <-- Hydration
storage density = 2 MJ/kg

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$$

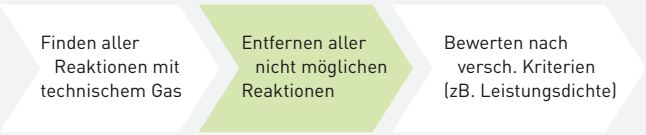
Dehydration <-- heat storage

welches für die Reaktion eine Temperatur von nur 300°C benötigt, ist in der industriellen Abwärmenutzung sehr gut einsetzbar.
Auf Basis der vorhandenen Stoffdatenbanken wird nun ein Suchalgorithmus entwickelt, um für verschiedene Temperaturbereiche alle chemisch möglichen Stoffpaare/Reaktionen herauszufiltern. Aus diesem ersten Pool an Stoffpaaren wird anschließend anhand der Kriterien Energieumsatz, Reaktionspartner, deren Verfügbarkeit sowie Aggregatszustände der beteiligten Reaktanten eine überschaubare Anzahl an Stoffpaaren herausgefiltert. Diese Auswahl wird noch nach ökonomischen Gesichtspunkten gereiht und die vielversprechendsten Stoffpaarungen werden schließlich mit verschiedenen nasschemischen Methoden im Labormaßstab untersucht.

Auswahlkriterien	
Bindungstyp	Anteil ionisch Anteil kovalent
Reaktionskinetik	Makro: Diffusion Mikro: atomare Wechselwirkung der Teilchen – Dipol – Gitterenergie
Ionenradius	
Polarität	
Bindungsstärke	Bindungsenthalpie
Aktivierungsenergie	
Reversibilität	Zwischenprodukte

Unser innovativer Forschungsansatz

Um einen umfassenden Überblick über verfügbare chemische Substanzen zu erlangen, wird anhand von chemischen Datenbanken mit hinterlegten thermodynamischen Daten eine grobe Vorauswahl getroffen. Die teuren Laborversuche werden nur mit den laut Berechnung besten chemischen Substanzen durchgeführt.



Methodik

Als Ausgangspunkt werden die Datenbanken von HSC Chemistry 7.1® und Factsage® verwendet, welche mit Matlab® eingelesen und auf bestimmte Gruppen im Molekül durchsucht werden (zB. OH für Hydrate).

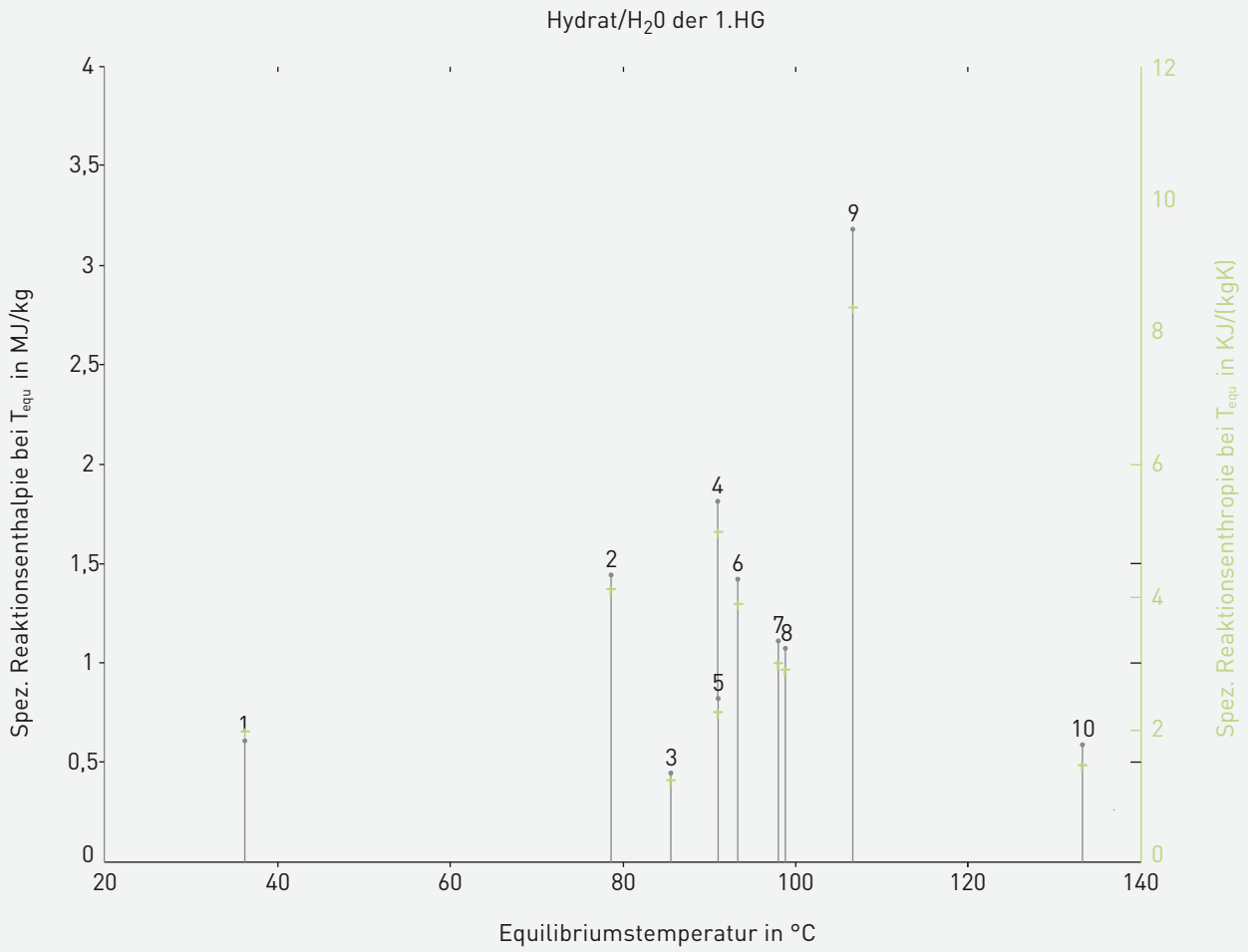
Die aus der systematischen Datenbankanalyse gewonnenen Daten werden schließlich in einer übersichtlichen graphischen Darstellung (spezifische Reaktionsenthalpie bei Gleichgewichtstemperatur) angezeigt. Eine Auswahl an bisher gefundenen Stoffpaarungen wird mit der Abbildungsmethodik in Abbildung 1 illustriert.

Ziel

Das Ziel des Projekts ist die Erstellung eines umfassenden Katalogs mit möglichen Speicherpaarungen und die Quantifizierung deren Eigenschaften. Der Katalog soll in Form einer Datenbank öffentlich verfügbar sein.

Reaktionsenthalpie und -entropie der Salzhydrate der 1HG bei T_{equ}

ABBILDUNG 1



1 $NaI*2\ H_2O > 2\ H_2O + NaI$

2 $LiNO_3*3\ H_2O > 3\ H_2O + LiNO_3$

3 $Li_2SO_4*H_2O > H_2O + Li_2SO_4$

4 $Na_2HPO_4*12H_2O > 12\ H_2O + Na_2HPO_4$

5 $NaBr*2H_2O > 2\ H_2O + NaBr$

6 $Na_2HPO_4*7H2O > 7\ H_2O + Na_2HPO_4$

7 $LiBr*2H_2O > 2\ H_2O + LiBr$

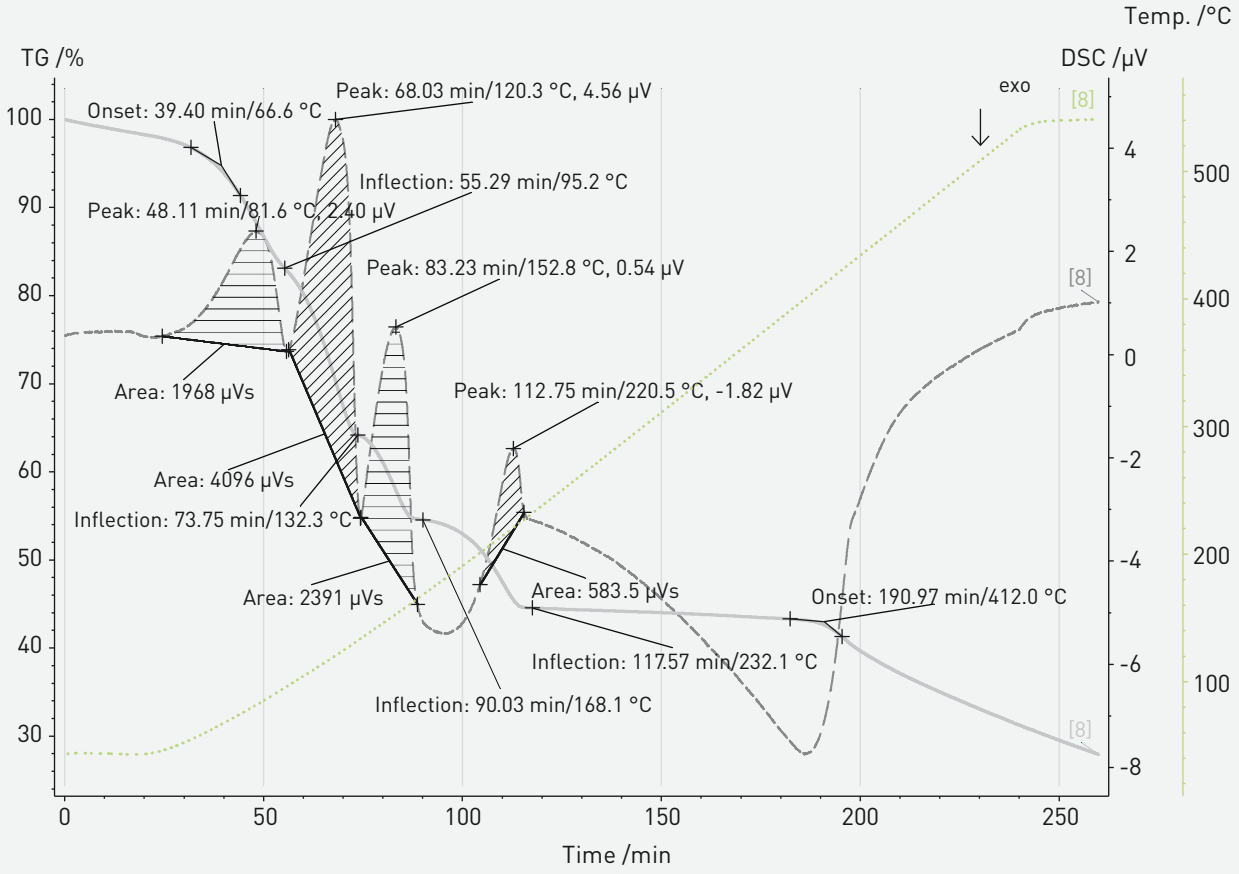
8 $Na_2S_2O_3*5H_2O > 5\ H_2O + Na_2S_2O_3$

9 $2\ Na_2HPO_4*7H_2O > 15\ H_2O + Na_4P_2O_7$

10 $KAl(SO_4)_2*3H_2O > 3\ H_2O + KAl(SO_4)_2$

$MgCl_2$ - Dehydratation

ABBILDUNG 2



ZITAT

„Mithilfe der thermochemischen Energiespeicherung den Einsatz von fossilen Brennstoffen dramatisch reduzieren."

PROJEKTLEITER PETER WEINBERGER

Untersuchungsverfahren zur Stoffcharakterisierung

Die vielversprechendsten Stoffpaarungen werden einerseits mithilfe der Röntgenpulverdiffraktion (XRD) auf Phasenreinheit geprüft. Gegebenenfalls werden darüber hinaus IR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgendiffraktion zur Strukturaufklärung eingesetzt. Die Energetik des reversiblen Umsatzes wird mithilfe der ‚Differential Scanning Calorimetry' (DSC) gekoppelt an Thermogravimetric Analysis (TGA) bestimmt. In Abbildung 2 ist die Dehydratation von $MgCl_2$-Hexahydrat als Beispiel verwendet worden.

Die uns zugänglichen Messgeräte können nicht nur den gesamten gewünschten Temperaturbereich abdecken sondern auch unter Sondergas – Atmosphäre (Wasserdampf, CO_2, SO_2, NH_3 etc.) – geführt werden.

Mithilfe derartig festgestellter Reaktionsführung werden dann im Labormaßstab (Volumen: <1 Liter) eine nasschemische Umsetzung dieser Reaktion durchgeführt. Erst wenn sich hierbei die Reaktionen problemlos handhaben lassen, wird eine zyklische Wiederholung dieser Energieaufnahme- und Energieabgabe-Reaktionen geprüft.

Wenn die Zyklenfestigkeit solcherart im Labormaßstab getestet ist, wird in einem eigens entwickelten kontinuierlichen Versuchsreaktor die Reaktionsführung im Wirbelschichtbetrieb überprüft. Nach Optimierung der Betriebsführungsparameter kann dann an einen Up-Scale in den industriellen Großmaßstab gedacht werden.

DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

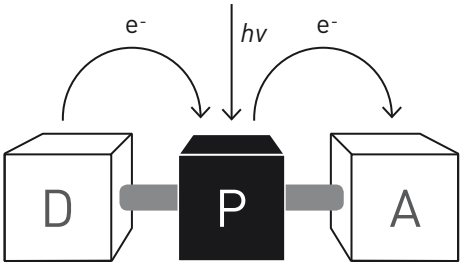
- Eine solide Wissensgrundlage für die Auswahl geeigneter Stoffpaare zur thermochemischen Energiespeicherung wurde geschaffen.
- Mithilfe des interdisziplinären Forschungsansatzes (Chemie, Verfahrenstechnik, Maschinenbau) sind noch zuvor unerreichte Lösungsansätze entstanden.
- Die Ergebnisse dieses Projekts ermöglichen Österreichs energie-intensiven Industrie einen Kostenvorteil.

LEITUNG

Projektleitung: PETER BRÜGGELLER
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie,
Universität Innsbruck

Schematische Darstellung eines Triads

ABBILDUNG 1



ZITAT

„Durch die vom Klima- und Energiefonds großzügig gewährte Unterstützung ist es nun möglich, auf nationaler Ebene einen Forschungsschwerpunkt unter Beteiligung der Universitäten Innsbruck und Linz zu bilden. Dies stärkt die Energieforschung in Österreich und erlaubt es erst, mit internationalen Entwicklungen mithalten zu können. Der „added value" ist speziell zwischen den anorganisch chemischen Instituten der Universitäten Innsbruck und Linz hervorragend, da sich die apparative Ausstattung auf beiden Seiten perfekt ergänzt." PROJEKTLEITER PETER BRÜGGELLER

Wasserstoffproduktion mittels künstlicher Photosynthese

Ziele des Projekts

Ziel ist es, durch intensive Forschung aufbauend auf bereits bekannten Ergebnissen Katalysatoren zu entwickeln, welche ausschließlich auf ungiftigen und günstigen 3d-Metallen basieren. Hauptziel ist es, möglichst stabile und aktive Katalysatoren mit hoher TON („turnover number“) und TOF („turnover frequency“) herzustellen, aber auch ein gründliches Verständnis der photochemischen und photophysikalischen Grundlagen zu erlangen und durch die gewonnenen Erkenntnisse Forschung voranzutreiben.

H_2 als Speicher

Der Ansatz der künstlichen Photosynthese von Wasserstoff durch Verwendung von Sonnenlicht hat den großen Vorteil, dass die Strahlungsenergie der Sonne direkt in chemische Energie umgewandelt werden kann. Somit kann die Energie gespeichert, transportiert und später in thermische oder elektrische Energie umgewandelt werden. Ziel ist es, Wasserstoff dezentral zu produzieren, um so Versorgungssicherheit zu gewährleisten. Dadurch würde auch die Herausforderung der Speicherung und des Transports deutlich entschärft. Dieses Projekt könnte daher auch im Subschwerpunkt: „Erneuerbare Energien der nächsten Generation“ eingereiht werden.

Photokatalytische Wasserspaltung

Um Wasser auf molekularer Basis photokatalytisch zu spalten, benötigt es ein System mit mehreren Komponenten. Für den reduktiven Teil der Wasserspaltung, mit dem sich unsere Arbeitsgruppe beschäftigt, benötigt man prinzipiell einen Elektronendonor (D), einen Chromophoren oder Photosensitizer (P) und einen Katalysator oder Akzeptor (A), wie in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Diese können sowohl in einem einzigen Molekül vorliegen (intramolekulare Systeme), oder auch auf mehrere Moleküle verteilt sein (intermolekulare Systeme).

Die Nettoreaktion der Wasserspaltung lautet

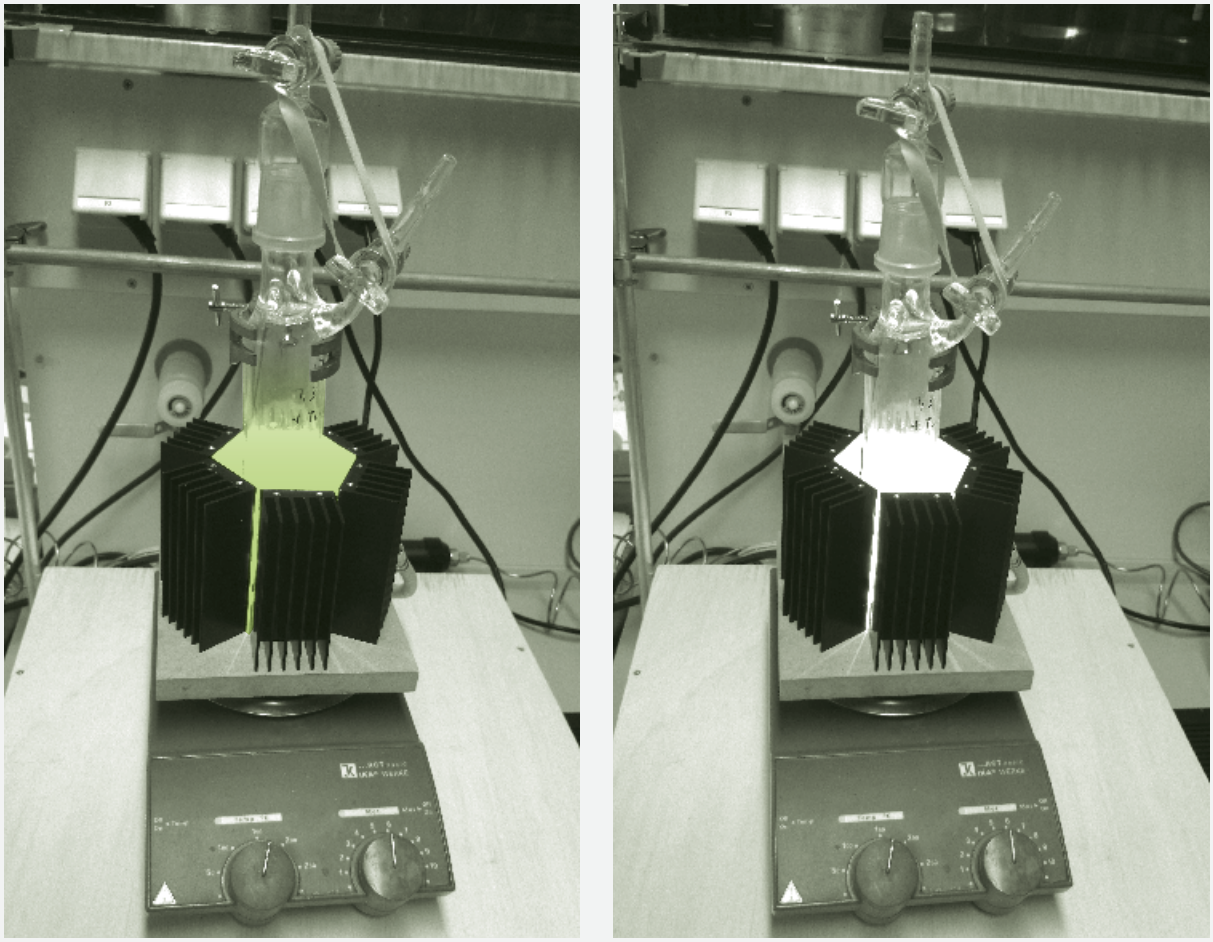
$$2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2 + O_2 \qquad \text{(Gl. 1)}$$

Um ein Molekül Wasser zu spalten, benötigt man theoretisch eine Energie von 1,23 eV. Dies entspricht Licht mit einer Wellenlänge von ca. 1000 nm und befindet sich bereits im infraroten Teil des Lichtspektrums. Die tatsächlich benötigte Energie ist um einiges höher bzw. die benötigte Wellenlänge kleiner, hauptsächlich aufgrund der Verluste bei der Elektronenübertragung. Ziel ist es nun, Katalysatoren und Chromophore herzustellen, welche den größtmöglichen Teil des Sonnenspektrums ausnutzen.
Die oben erwähnte Wasserspaltungsreaktion kann in zwei Teilreaktionen aufgespalten werden:

$$2\ H_2O \rightarrow 4\ H^+ + O_2 + 4\ e^- \qquad \text{(Gl. 2)}$$
$$2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2 \qquad \text{(Gl. 3)}$$

Zurzeit sind noch keine Katalysesysteme bekannt, bei welchen beide Reaktionen gleichzeitig ablaufen können. In diesem Projekt liegt der Fokus ausschließlich

ABBILDUNG 2



Verwendete LED-Apparatur mit definierter Wellenlänge (links)
und gesamtem Sonnenspektrum (rechts)

Schematische Darstellung eines möglichen Katalysatorsystems

ABBILDUNG 3

auf dem reduktiven Teil (Gl. 3), also auf der Reaktion zu Wasserstoff. Die benötigten Elektronen werden hier von sakrifiziellen Donoren geliefert.
Eine große Herausforderung für die erfolgreiche Bildung von H_2 aus 2 H+ liegt darin, zwei Elektronen möglichst gleichzeitig zu übertragen. Aus diesem Grund sind mehrkernige Systeme von Vorteil, da hier ein Akzeptor direkt mit zwei Chromophoren verbunden werden kann, was einen simultanen Elektronentransfer ermöglicht. Ist dies nicht der Fall, so muss ein Elektron „zwischengeparkt" werden, was zu einer Destabilisierung des Katalystors führen kann.

Arbeitsweise

Nach erfolgreicher Synthese der Katalysatorsysteme werden diese auf ihre Fähigkeit getestet, Wasserstoff zu produzieren. Die neuen Systeme werden zusammen mit einem sakrifiziellen Elektronendonor bestrahlt. Mit einem – in Zusammenarbeit mit der Firma Bartenbach – eigens für diesen Zweck angefertigten LED-System kann die Probe gezielt mit einem sehr schmalen Wellenlängenbereich bestrahlt werden. Zusätzlich ist es auch möglich ein Spektrum nahe dem des Sonnenlichts zu simulieren, um das System unter natürlichen Bedingungen zu testen. Durch diese Methode ist es möglich genau herauszufinden, welcher Teil des Lichts vom Katalysator aufgenommen werden kann, oder aber auch, inwieweit die Stabilität durch härteres, kürzerwelliges Licht beeinflusst wird.
Die Detektion des produzierten Wasserstoffs erfolgt zurzeit mit Hilfe eines modernen Mikro-Gaschromatographen, welcher bereits kleinste Mengen an Wasserstoff detektieren kann (1 ppm). Durch die Verwendung dieser modernen Ausrüstung ist es möglich, mit sehr kleinen Mengen an Katalysator (im einstelligen Milligramm-Bereich) zu arbeiten, was bei gleichen Kosten mehr Experimente ermöglicht.

Synthese

Bei der Synthese der Katalysatoren liegt der Fokus des Projekts in der Anfangsphase vor allem auf dem Design neuer, asymmetrischer Phosphin-Liganden, da diese die Grundlage unserer Katalysatoren darstellen. Da für das katalytisch aktive Zentrum (Akzeptor)

Valenzstrichformel eines möglichen Katalysators

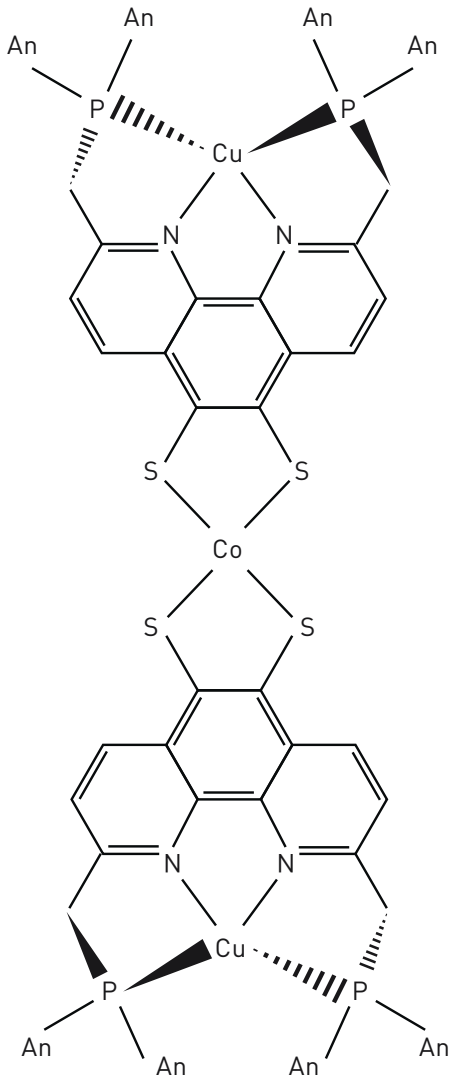


ABBILDUNG 4

Valenzstrichformel eines möglichen Katalysators

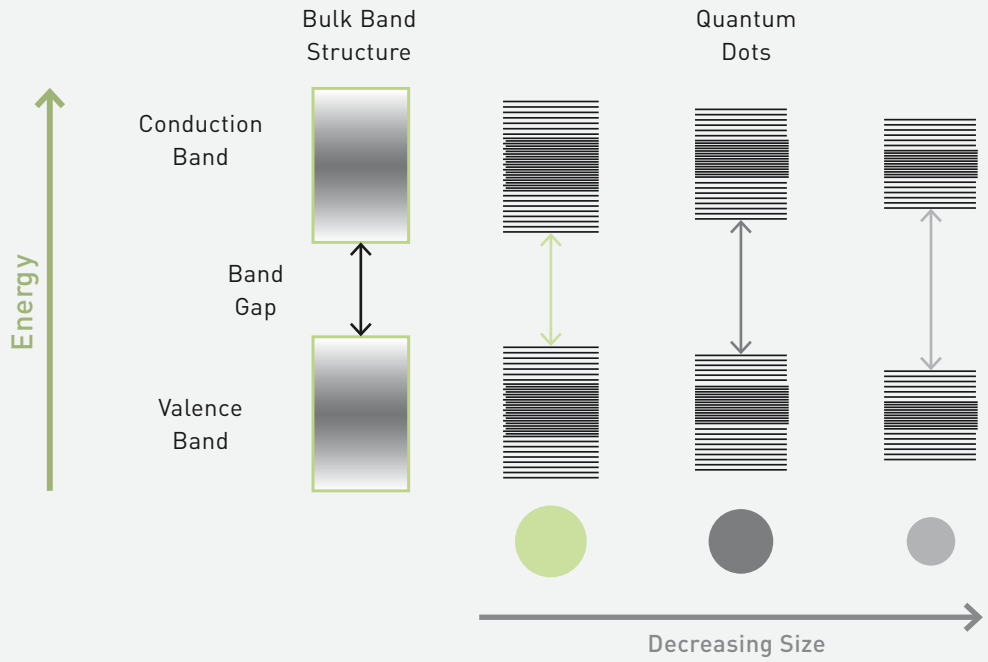
und den Chromophoren unterschiedliche Metalle benötigt werden, sollten auch die Bindungsverhältnisse am Phosphin-Liganden unterschiedlich sein. Zurzeit stattfindende Untersuchungen zeigen bereits erste Erfolge bei sogenannten hemilabilen Liganden mit weichen P- und O-Donoratomen. Dies ist notwendig, da bei identen Bindungsstellen am Liganden bevorzugt auch dieselben Metalle koordinieren und sogenannte homoleptische Komplexe bilden. Neben Phosphinliganden werden außerdem noch klassische Schwefel- sowie Stickstoffliganden verwendet. Durch diese Bibliothek an verschiedenen Liganden ist die gezielte Verknüpfung verschiedener Chromophore und Katalysatoren möglich und bringt so die Möglichkeit viele verschiedene Systeme herzustellen und zu testen. Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Katalysators, Abbildung 4 eine mögliche Struktur.

Quantum Dots

Ein anderer Ansatz zur Wasserstoffproduktion mittels künstlicher Photosynthese ist die Verwendung sogenannter „Quantum Dots“ (Quantenpunkte), welche eine Brücke zwischen homogener (Katalysator und Edukte sind in derselben Phase, zB. flüssig/flüssig) und heterogener (Katalysator und Edukte sind in unterschiedlichen Phasen, zB. fest/flüssig) Katalyse schlagen sollen, um die Vorteile beider Ansätze zu vereinen. Quantum Dots finden in der Biochemie sowie in der Photovoltaik bereits seit Längerem Anwendung. Quantum Dots sind anorganische Halbleiter-Nanokristalle, welche sich aufgrund ihrer geringen Größe durch von der Bulk-Phase abweichende Eigenschaften auszeichnen. Grund für dieses Verhalten ist der „quantum confinement effect“ (Abbildung 5), welcher

"Quantum confinement effect"

ABBILDUNG 5



optische, elektronische, magnetische und chemische Eigenschaften beeinflusst. Dadurch ist es möglich, durch Variierung der Größe der Quantum Dots, verschiedene Wellenlängen zugänglich zu machen, ohne verschiedene Materialien verwenden zu müssen. Es ist daher wenig verwunderlich, dass deren enormes Potential nun auch im Bereich der künstlichen Photosynthese erkannt wurde und bereits sehr hohe TONs erreicht wurden. Die Vorteile gegenüber konventionellen Chromophoren sind das breite Absorptionsspektrum, die höhere Stabilität, veränderbare optische Eigenschaften sowie die Möglichkeit, ohne größere Strukturänderungen mehrere Elektronen zu liefern. Trotz dieser experimentellen Erfolge sind die zugrunde liegenden Mechanismen noch kaum verstanden.

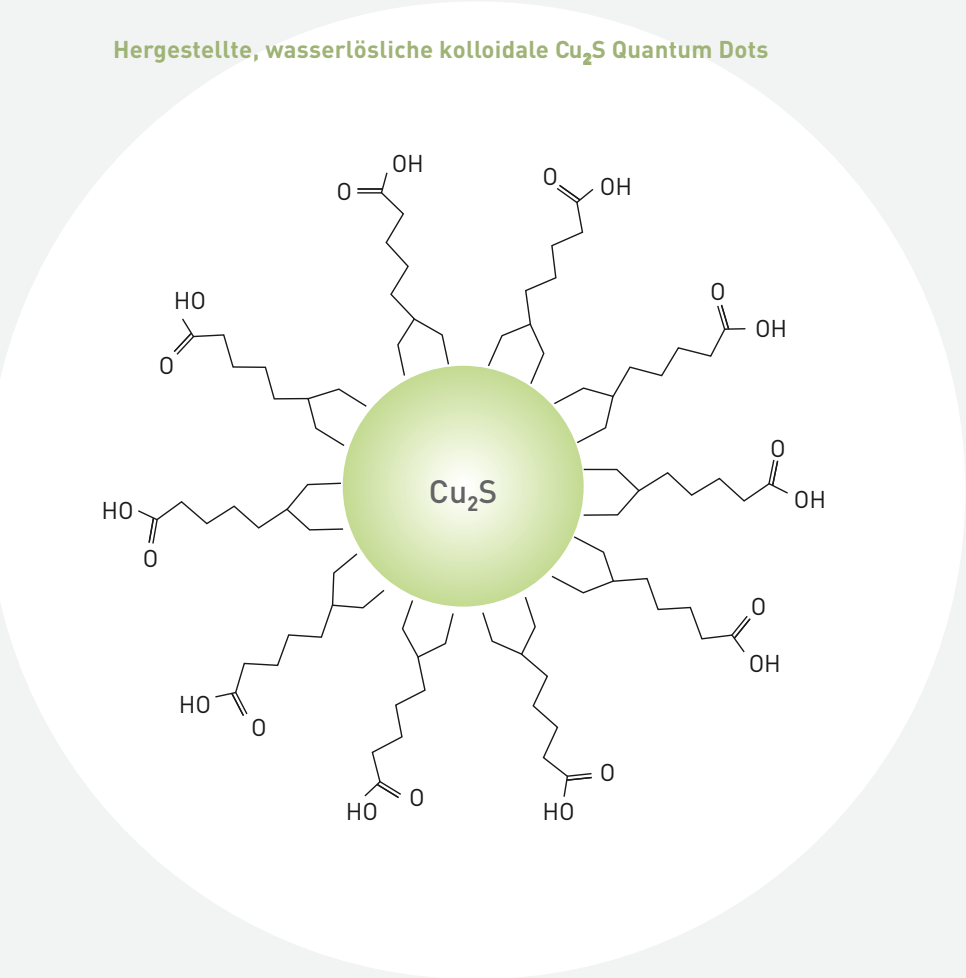
Es ist bereits gelungen, wasserlösliche Cu_2S Quantum Dots herzustellen, wie in Abbildung 6 dargestellt. Ziel ist es nun, diese weiter zu optimieren (zB. durch Zugabe von Indium) und mit geeigneten Katalysatoren zu kombinieren.

Katalysatoren

Bei den Katalysatoren wird von uns hauptsächlich ein biomimetischer Ansatz verfolgt. Dies bedeutet, dass natürliche Verbindungen aus Pflanzen und Bakterien zum Vorbild genommen werden. Hierzu wird das aktive Zentrum identifiziert und anschließend „nachgebaut".

Hergestellte, wasserlösliche kolloidale Cu_2S Quantum Dots

ABBILDUNG 6

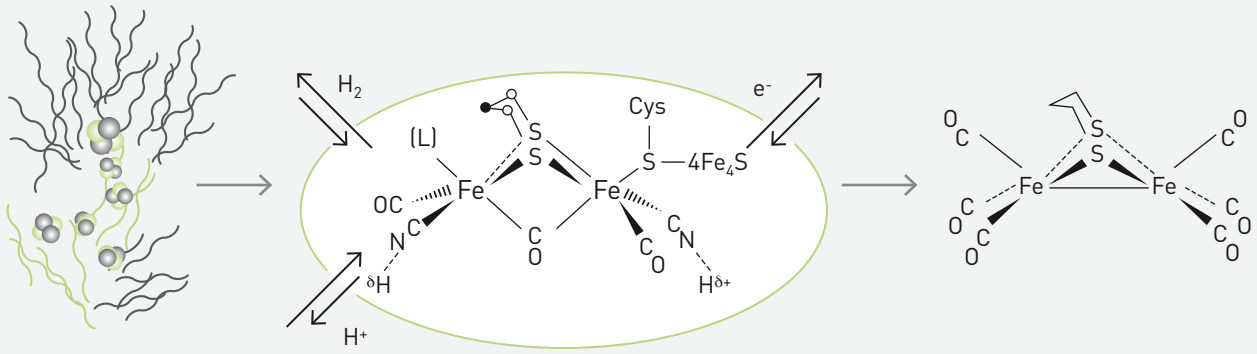


Hergestellte, wasserlösliche kolloidale Cu_2S Quantum Dots

Eine wesentliche Schwierigkeit auf dem Weg zu verbesserter Effizienz der photochemischen Wasserstoffproduktion durch Sonnenlicht liegt in der Katalyse der notwendigen Elektronen- und Protonentransferschritte. Darüber hinaus sollten langfristig auch neue Katalysatoren entwickelt werden, die möglichst aus toxikologisch unbedenklichen und zudem leicht verfügbaren Rohstoffen aufgebaut sind. In diesem Zusammenhang spielen insbesondere biomimetische und bio-inspirierte Eisen-Carbonylverbindungen eine wichtige Rolle, die nach dem Vorbild natürlicher Katalysezentren in Hydrogenase-Enzymen (H_2asen) aufgebaut werden (siehe Abbildung 7). Zahlreiche organometallische Eisenverbindungen mit einem entsprechenden Strukturmotiv wurden inzwischen für die katalytische Beschleunigung der Wasserstoffproduktion getestet.

Prinzip einer biomimetischen Synthese

ABBILDUNG 7



Fe-H_2ase

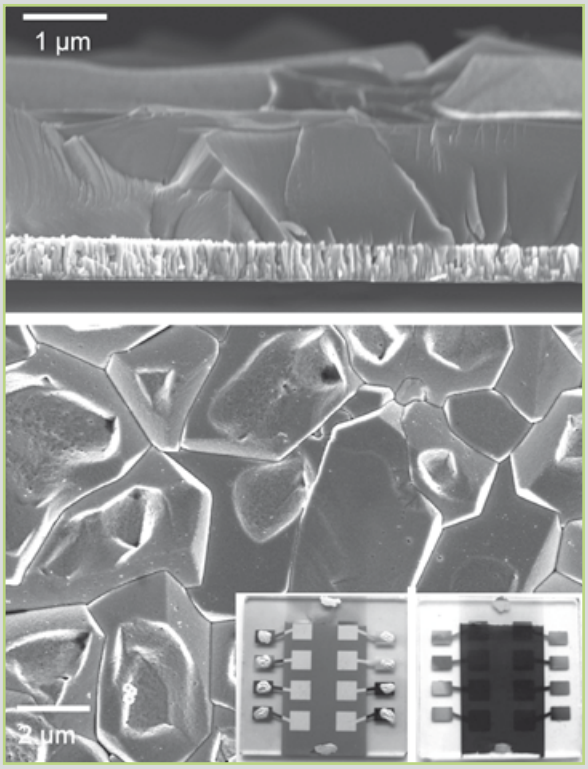
Active site of Fe-H_2ase

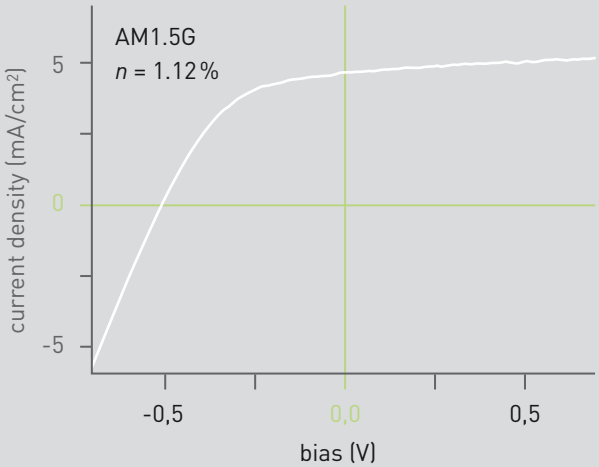
Model Complex

DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

- Langfristig betrachtet muss alles dafür getan werden, die Sonne als einzige unerschöpfliche Energiequelle zu nutzen.
- Sonnenenergie kann in chemische Energie umgewandelt werden und somit leicht gespeichert werden.
- Das Projekt befasst sich mit innovativer Grundlagenforschung, bei der sich Österreich als Forschungsstandort hervorragend positionieren kann.

Projektleitung: THEODOROS DIMOPOULOS
AIT – Austrian Institute of Technology





Cross section and surface scanning electron microscopy images of a ZnO/Cu_2O heterojunction solar cell together with photos of the patterned solar cells with Au top contacts (top-side and bottom-side view).

I-V curve from a ZnO/Cu_2O solar cell with an efficiency of 1.12 % under AM1.5G illumination (T. Dimopoulos et al., submitted).

Improved copper oxide heterojunction solar cells

CopperHEAD

Solar energy is the most abundant and sustainable of all available energy sources. The most common exploitation method is the photovoltaic (PV) effect which transforms light into electricity. Electricity is a commodity and as such, the cost-benefit ratio is decisive. Today, the PV market is dominated by silicon wafer-based modules (~85 % share) which is an efficient and reliable technology but demands large material consumption and considerable capital investment for production, which again negatively affects the costs. Thin film PV modules are less efficient but also less material-intensive, therefore they are retrenching expenses. Generally, the demand for low-cost, abundant, non-toxic materials and fabrication processes of PV is higher than ever, hence large scale PV implementation must be achieved. The project CopperHEAD strives for a significant contribution to this aim by investigating advanced heterojunction solar cells based on cuprous oxide (Cu_2O) absorber.

Cuprous oxide is one of the first known semiconducting materials. Cu_2O-based rectifying diodes were used as early as in the mid-1920s, long before silicon became the standard. The PV effect of Cu_2O was recognized quite soon (Grondahl, 1933; Lange, 1938), but at that time the harvesting of sun light for energy production was only a matter of scientific curiosity. Since the 1950s, though, silicon became the foundation of the whole semiconductor industry including PV, demanding enormous amounts of financial and human resources. Later on, thin film semiconductor PV technologies emerged, based on amorphous silicon (a-Si), cadmium telluride (CdTe) and copper-indium-gallium-selenide (CIGS) absorbers. Today, mono- or polycrystalline silicon (c-Si, pc-Si), a-Si, CdTe and CIGS technologies make up the entire PV market. However, the interest in Cu_2O for PV remained very low and technological advancements towards a Cu_2O-based solar cell were sporadic and underwhelming in the last decades.

Even so, Cu_2O currently attracts attention anew – caused on the one hand by the need to develop abundant and environmentally friendly materials for PV and on the other by the fact that many of the technological advancements, that have meanwhile been achieved in thin film heterojunction solar cells, a recent study sees Cu_2O as one of the most intriguing candidates among 23 inorganic absorber materials for abundant and affordable electricity supply, based on the dual constraints of material supply and the least cost per watt (Wadia et al., 2009).

Indeed, Cu_2O is composed of *abundant* and *non-toxic elements* and can be *easily developed by low-cost, non-vacuum techniques*. Due to a high concentration of negatively-charged copper vacancies, it is a *native p-type* semiconductor, its *direct bandgap of approx. 2 eV* is rather large for an ideal match of the solar spectrum, but still allows for a theoretical maximum power conversion efficiency of ~20 % for a single junction under AM1.5 solar illumination (Shockley and Queisser, 1961). This is combined with a high absorption coefficient for energies above the bandgap (10^3 up to more than 10^5 cm^{-1}) (Malerba et al., 2011), high majority carrier mobilities (in the range of 100 cm^2/Vs) (Mittiga et al., 2006) and large minority carrier diffusion length

(up to several micrometers) (Biccari et al., 2010).
In order to construct a Cu_2O homojunction solar cell (such as in the case of silicon), ambipolar doping of the material is necessary. However, the n-type doping of Cu_2O is difficult and highly irreproducible due to the mechanism of self-compensation (Tsur and Riess, 1999). This hurdle has diverted research efforts towards the realization of *heterojunction* Cu_2O solar cells. For this purpose, various n-type layers have been tested, such as ZnO, In_2O_3, SnO_2 or CdO. From these, ZnO proved to be the most promising.
In 2006, power conversion efficiency of 2 % was achieved by sputter-depositing a thin ZnO layer on top of a bulk Cu_2O substrate, produced by *thermal oxidation of a Cu sheet* (Mittiga et al., 2006). This process consisted of thermal treatment stages in oxygen atmosphere at temperatures exceeding 1100 °C and with a process duration of several hours. Minami et al. optimized the thermal oxidation process and the n-layer composition, reaching an *efficiency close to 5 %* (Minami et al., 2013) and demonstrating the potential of this material. However, the demand is to move away from these bulk and energy-intensive cells towards thin film cells, produced with low energy consumption.
In CopperHEAD we employ electrochemical deposition (ECD) for the fabrication of Cu_2O thin films, which, in contrast to thermal oxidation, takes place close to room temperature (about 50 °C) and from aqueous solutions, keeping material and energy consumption at absolute minimum levels. The material's deposition rate, crystallographic orientation and stoichiometry can be conveniently controlled by the applied potential, the solution pH and the temperature. In addition, ECD is easily up-scalable to industrial requirements and is a high throughput, roll-to-roll compatible technique, being also able to cover 3 dimensional surfaces.
However, the power conversion efficiency achieved up to now with electrochemically deposited Cu_2O thin films is considerably lower compared to the oxidized Cu sheets approach, reaching 1.28 % in the best case (Izaki et al., 2007). Therefore questions arise on the factors that limit the efficiency of Cu_2O-based solar cells, especially of the thin film type, fabricated by ECD and on how we could most efficiently address them in the framework of this collaborative project.
To answer these questions and provide appropriate solutions, we need to take a close look at the material properties which influence (i) *the light absorption and carrier generation*, (ii) *the carrier transport* and (iii) *the carrier separation* in the solar cell.
Light absorption: The bandgap of the material largely determines the light absorption and carrier generation properties. Sub-bandgap energy photons cannot be absorbed by the material and generate carriers. According to the Shokkley-Queisser model, the ideal bandgap for a single junction solar cell is 1.4 eV, leading to a maximum power conversion efficiency of 33.7 % under AM1.5 illumination. The bandgap of Cu_2O (2 eV) is larger than the ideal value, yielding a theoretical maximum efficiency of ~20 %. It is therefore imperative to enhance the light absorption for all photons with energies above bandgap, in order to approach the theoretical limit.
In the framework of the project CopperHEAD we will use properly engineered photonic nanostructures to trap the light within the absorber layer, thus achieving the desirable absorption enhancement. These nanostructures take the form of periodic arrays of transparent oxide nanorods, nanoslabs, or nanocavities, featuring a high refractive index and geometrical characteristics that can support diffracted light modes, and will be tailored to the optical properties of the Cu_2O absorber. For this task we will rely on both photonic simulations and fabrication tools provided by nanotechnology, such as laser interference or e-beam lithography. Simultaneously, the use of a 3-dimensional, nanostructured surface will enhance the active cell area and thus the current density, as well as the carrier collection efficiency. These will further contribute to the enhancement of the power conversion efficiency.

Quality of the heterojunction: Another highly challenging problem in the construction of the Cu_2O solar cell is the necessity to form a heterojunction which affects the charge separation process. The problem resides on the misalignment of the energy bands between the n- and the p-type heterojunction materials, which is unfavorable for the PV performance. It has been shown that optimal power conversion efficiency is obtained for conduction bands that are aligned or slightly offset (<0.4 eV). Unfortunately, an unfavorably large offset exists between the conduction bands of Cu_2O and ZnO that leads to pronounced interface recombination and may be at the origin of the low conversion efficiencies. Pronounced carrier recombination is also caused by the presence of defects at the heterojunction interface, associated with structural mismatch between the two materials and the presence of contaminants. A large defect density can pin the energy bands at the interface, complicating any attempt to engineer the energy band structure of the solar cell. It is therefore demanded to control the heterojunction interface properties at the atomic level, reducing the defect density and at the same time to explore new materials to produce a more favorable band alignment to Cu_2O.

To address these issues, CopperHEAD proposes the use of *Atomic Layer Deposition (ALD)* as a highly sophisticated vacuum technique t*o engineer and control the quality of the heterojunction interface at the atomic level*. Our intention is to form the immediate heterojunction interface by ALD before proceeding with the electrodeposition of the absorber. ALD is a suitable and largely tested technique for many metal oxides, including ZnO, and offers a good compromise between performance and cost as compared to other vacuum-based methods. Through the use of ALD our target is (i) to decrease the interface trap density related to structural defects and contaminants and (ii) to decrease the conduction band offset between ZnO and Cu_2O, by appropriately doping the ZnO film. In addition, ALD provides a state-of-the-art means to cover conformably nanostructured surfaces, such as the ones planned in the project for advanced light management and carrier collection.

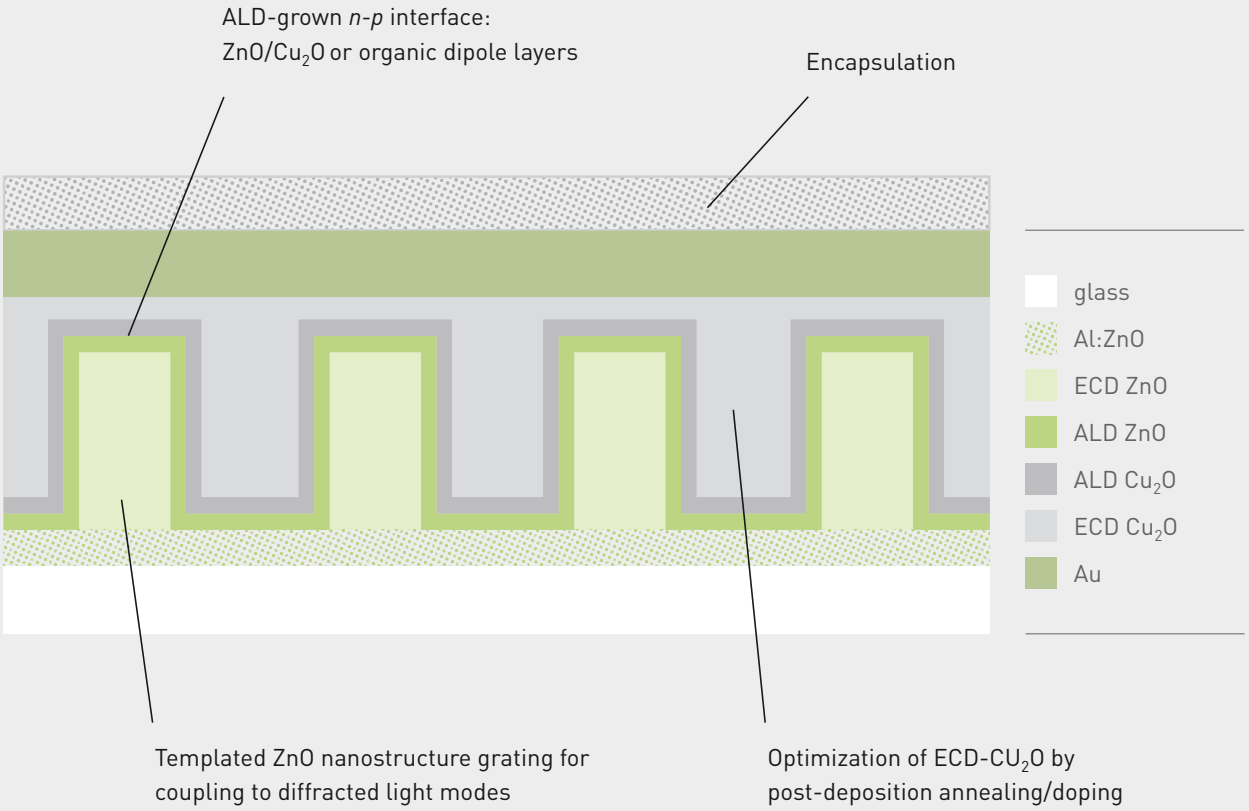
Another planned method to engineer the heterojunction interface within the project is by applying organic monolayers that can modify the electric field at the interface and, thus, lead to an optimized band alignment.

Electrical properties of the absorber: The carrier transport process is closely related to the materials resistivity, i.e. majority carrier concentration and mobility, as well as to the minority carrier diffusion length. The reported resistivity values of Cu_2O vary strongly (in the range of 10^2-10^{12} Ωcm). Such high resistivity values lead to a degradation of the solar cell performance by increasing the series resistance and lowering the fill factor. In CopperHEAD we will attempt to lower the Cu_2O resistivity through additional p-type doping, following a post-deposition thermal process under nitrogen gas atmosphere. Among different dopant elements, nitrogen (Ishizuka et al., 2001; Malerba et al., 2012) has the highest potential, and although it is difficult to be incorporated in bulk samples, the doping of thin Cu_2O films should not be an issue. At the same time, thermal treatment may have beneficial effects on the material's grain size, which also improves the electric properties by reducing scattering.

Light-induced metastabilities: Another issue with Cu_2O solar cells are the observed light-induced metastabilities. These effects include mainly reversible phenomena that influence the PV performance, such as the short circuit current and open circuit voltage, depending on the conditions and history of illumination, the temperature and the applied bias on the solar cell.

In the case of Cu_2O films, a common metastability is the persistent photoconductivity (PPC) (Mittiga et al., 2009), which resides on the reversible increase of the material's dark conductivity after being illuminated with white light. The metastable conductivity increase was attributed to deep donor energy level filling by light-generated electrons and its decay to the electron

Cu_2O-based solar cell design with the main proposed concepts



ZITAT

„The project's vision is to demonstrate the photovoltaic potential of the Cu_2O solar cell by using advanced light management and interface engineering concepts from the nanotechnology toolbox." PROJEKTLEITER THEODOROS DIMOPOULOS

emission (Schick and Trivich, 1972). In ZnO/Cu_2O solar cells this effect is demonstrated by metastable capacitance increases (Mittiga et al., 2009).
In CopperHEAD we will attempt to elucidate the origins of the metastabilities by investigating the influence of different parameters on the effect, such as the n-type material selection (ZnO or doped-ZnO), the defect density of the heterojunction interface, the photon energy, the temperature and the presence of solar cell encapsulation.

THREE GOOD REASONS FOR THE PROJECT

— The project aims at developing an efficient solar cell by making use of low-cost materials and processes that have a low environmental impact.
— We generate technological know-how of high relevance for energy and opto-electronic applications.
— The project brings together three leading institutes in organic and inorganic materials research, promotes know-how exchange and trains students in a cutting-edge research environment.

Sources

Biccari, F., Malerba, C., Mittiga, A., 2010. Chlorine doping of Cu_2O. Solar Energy Materials and Solar Cells 94, 1947–1952. doi: 10.1016/j.solmat.2010.06.022

Grondahl, L., 1933. The Copper-Cuprous-Oxide Rectifier and Photoelectric Cell. Reviews of Modern Physics 5, 141–168. doi: 10.1103/RevModPhys.5.141

Ishizuka, S., Kato, S., Maruyama, T., Akimoto, K., 2001. Nitrogen Doping into Cu_2O Thin Films Deposited by Reactive Radio-Frequency Magnetron Sputtering. Japanese Journal of Applied Physics 40, 2765–2768. doi: 10.1143/JJAP.40.2765

Izaki, M., Shinagawa, T., Mizuno, K.-T., Ida, Y., Inaba, M., Tasaka, A., 2007. Electrochemically constructed p-Cu_2O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device. Journal of Physics D: Applied Physics 40, 3326–3329. doi: 10.1088/0022-3727/40/11/010

Lange, B., 1938. Photoelements. Reinhold Publ. Corp., New York. Malerba, C., Azanza Ricardo, C.L., D'Incau, M., Biccari, F., Scardi, P., Mittiga, A., 2012. Nitrogen doped Cu_2O: A possible material for intermediate band solar cells? Solar Energy Materials and Solar Cells 105, 192–195. doi: 10.1016/j.solmat.2012.06.017

Malerba, C., Biccari, F., Leonor Azanza Ricardo, C., D'Incau, M., Scardi, P., Mittiga, A., 2011. Absorption coefficient of bulk and thin film Cu_2O. Solar Energy Materials and Solar Cells 95, 2848–2854. doi: 10.1016/j.solmat.2011.05.047

Minami, T., Nishi, Y., Miyata, T., Abe, S., 2013. Photovoltaic Properties in Al-doped ZnO/non-doped Zn1-XMgXO/Cu_2O Heterojunction Solar Cells. ECS Transactions 50, 59–68. doi: 10.1149/05051.0059ecst

Mittiga, A., Biccari, F., Malerba, C., 2009. Intrinsic defects and metastability effects in Cu_2O. Thin Solid Films 517, 2469–2472. doi: 10.1016/j.tsf.2008.11.054

Mittiga, A., Salza, E., Sarto, F., Tucci, M., Vasanthi, R., 2006. Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu[sub 2]O substrate. Applied Physics Letters 88, 163502. doi: 10.1063/1.2194315

Schick, J.D., Trivich, D., 1972. Electron Trapping in Single Crystal Cuprous Oxide. Journal of The Electrochemical Society 119, 376. doi: 10.1149/1.2404206

Shockley, W., Queisser, H.J., 1961. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. Journal of Applied Physics 32, 510. doi: 10.1063/1.1736034

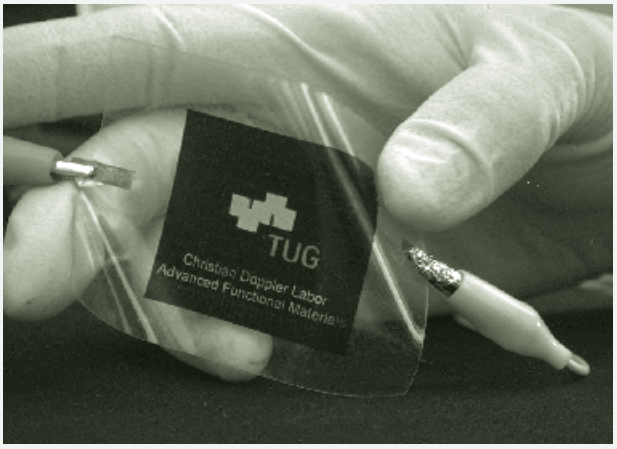
Tsur, Y., Riess, I., 1999. Self-compensation in semiconductors. Physical Review B 60, 8138–8146. doi: 10.1103/PhysRevB.60.8138

Wadia, C., Alivisatos, A.P., Kammen, D.M., 2009. Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment. Environmental Science & Technology 43, 2072–2077. doi: 10.1021/es8019534

LEITUNG

Projektleitung: EMIL J.W. LIST-KRATOCHVIL
NanoTecCenter Weiz Forschungsgesellschaft mbH

ABBILDUNG 1



Flexible OLED mit Logo der TU Graz

Flexible Weißlicht OLED

ZITAT

„Vision des Forschungsvorhabens ist die Realisierung von einer breitbandig emittierenden, plasmonisch verstärkten OLEDs mit einer Erhöhung der Lichtausbeute von mehr als 30%." PROJEKTLEITER EMIL J.W. LIST-KRATOCHVIL

Erhöhung der Lichtausbeute von organischen LED´s

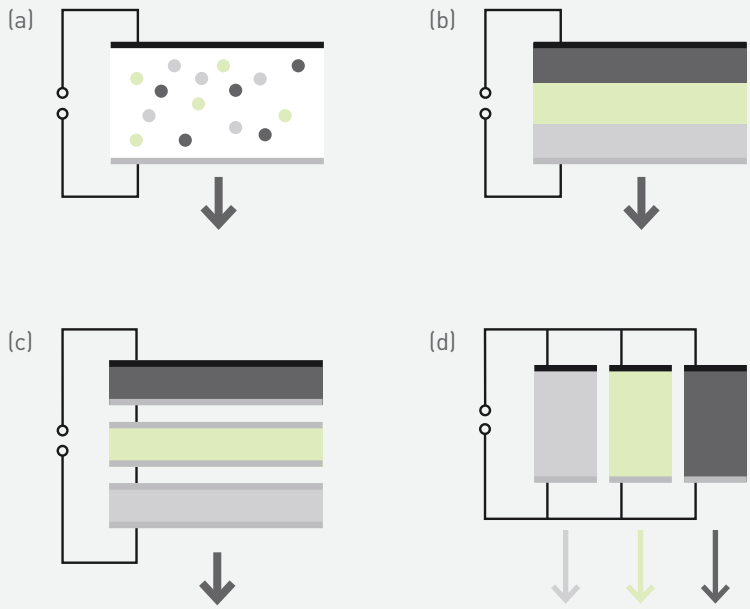
Lichtemittierende Bauteile basierend auf organischen Halbleitern (organic light emitting diodes, OLEDs) ermöglichen durch ihre einzigartigen Materialeigenschaften, welche die elektrischen Eigenschaften von klassischen Halbleitern mit den mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen verbindet, eine Vielzahl energieeffizienter Anwendungen in der Display- und Beleuchtungstechnik. Da mehr als 25 % des weltweiten Stromverbrauchs für Beleuchtungs-, Display- und TV-Anwendungen eingesetzt wird, kommt der neuen Technologie damit auch eine starke ökologische Bedeutung zu.[1] Aus diesem Grund stehen innovative, kosten- und energieeffiziente Lösungen für Beleuchtungs- und Displayanwendungen im Fokus der laufenden und intensiven Anstrengungen (sowohl europäisch als auch global) im Bereich der photonischen Forschung und Entwicklung. In Bezug auf die Beleuchtungstechnik, in welcher vor allem weißes Licht emittierende OLEDs (white light OLEDs, WOLEDs) eine grundlegende Rolle spielen, kann festgestellt werden, dass die grundlegende Effizienz und Leistungsfähigkeit von WOLEDs in letzter Zeit erheblich verbessert wurde. Die Standardwerte im Handel befindlicher WOLEDs liegen im Bereich vom 30-35 lm/W, jedoch wurden in Labors bereits WOLEDs mit bis zu 124 lm/W bei 1.000 cd/m² präsentiert. [2]
Trotz der erfolgreichen Markteinführungen von OLED Displays und der gezeigten Entwicklung von Prototypen in der Beleuchtungstechnik steht nach wie vor die Grundlagen- sowie die angewandte Forschung im Bereich der organischen lichtemittierenden Bauteile im Fokus vieler wissenschaftlicher und industrieller Arbeitsgruppen weltweit. Begründet ist dies nicht zuletzt in der wirtschaftlichen Bedeutsamkeit der OLED Technologie mit einem prognostizierten Umsatz von bis zu 25 Milliarden USD im Jahr 2020.[3]

Weißlicht OLEDs

Gerade für den Beleuchtungsbereich sind Weißlicht OLEDs von essentieller Bedeutung. Die Aufgabe einer WOLED ist demnach den kompletten Bereich des sichtbaren Spektrums von ca. 400 bis 800 nm mit ihrer Emission abzudecken. Nachdem die meisten in OLEDs als Emitter eingesetzten organischen Materialien nur in einem begrenzten Teil des Spektrums emittieren, wurden verschiedenste Zugänge entwickelt um WOLEDs zu realisieren. Im Allgemeinen basieren alle Konzepte auf der Kombination von zwei oder drei Luminophoren in einem Bauteil (siehe Abbildung 2). Die einfachste Umsetzung der Kombination von mehreren Luminophoren in einer OLED besteht aus dem Zusammenmischen der in unterschiedlichen Bereichen des Spektrums emittierenden Materialien in einer einzelnen Schicht der OLED (Abbildung 2 a).[4,5,6] Der zweite Ansatz zur Herstellung von WOLEDs besteht aus einer schichtweisen Folge von in verschiedenen Spektralbereichen emittierenden Farbstoffen (Abbildung 2 b). Die dritte Realisierungsart für WOLEDs besteht aus einem direkten Übereinanderstapeln von kompletten OLEDs mit verschiedenen Emissionscharakteristiken und einer seriellen Verschaltung derselben (Abbildung 2 c).[7] Der letzte Realisierungszugang für WOLEDs besteht aus dem Fabrizieren von Pixeln, basierend auf rot, grün und blau emittierenden unabhängigen Bauteilen, auf kleinem Raum (räumliches Multiplexen, Abbildung 3 d).

Verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung von weißem Licht durch OLEDs
(Erklärung siehe Text) Modifiziert nach [2]

ABBILDUNG 2



Problemstellung, die im Projekt adressiert wird

Während für OLEDs (vor allem basierend auf kleinen Molekülen) marktreife Anwendungen in Form von Displays bereits am Markt zu finden sind bzw. in der Beleuchtungstechnik bereits Prototypen vorgestellt wurden, sind sie, die Stromeffizienz sowie die Lichtausbeute betreffend, noch weit von ihrer theoretischen, maximalen Leistungsfähigkeit entfernt. [8]

In einer herkömmlichen Mehrschicht-OLED, wie in Abbildung 3 dargestellt, wird eine Doppelheterostruktur durch die Verwendung einer organischen Emissionsschicht (EML), die zwischen einer organischen Loch- und Elektronentransportschicht (HTL und ETL) angeordnet ist, verwendet. Dabei wird, je nach Wahl der eingesetzten organischen Halbleiter, die Injektion von Löchern und Elektronen erleichtert und deren Rekombination verbessert. Ein *wesentlicher Parameter*, welcher in diesem Zusammenhang die Qualität einer OLED beschreibt, ist ihre *externe Quanteneffizienz (EQE)*. Diese spiegelt das Verhältnis zwischen emittierten Photonen und injizierten Ladungsträgern in einer OLED wider.

$$\eta_{EQE} = \gamma \eta_{S/T} q \eta_{out} \qquad (1)$$

γ beschreibt den Ladungsträgerbalancefaktor, $\eta_{S/T}$ gibt die Anzahl der Exzitonen an, die laut Spinstatistik strahlend rekombinieren können, q beschreibt die Photolumineszenz-Quantenausbeute des emittierenden Materials und η_{out} ist die Auskopplungseffizienz. Zwar können in OLEDs durch eine ausgewogene Ladungsträgerinjektion, die Verwendung von phosphoreszenten Emittern und das Unterdrücken von nichtstrahlenden Auslöschungsprozessen sehr hohe interne Quanteneffizienzen erreicht werden, dennoch bedingt eine niedrige Auskopplungseffizienz, dass nur ein relativ geringer Anteil des generierten Lichts

emittiert und somit nutzbar gemacht werden kann. Dies resultiert vor allem aus dem meist höheren Brechungsindex des emittierenden Materials im Vergleich zum verwendeten Substrat und zu Luft. Basierend auf einem einfachen Strahlenmodell kann die Auskopplungseffizienz beschrieben werden durch[9]

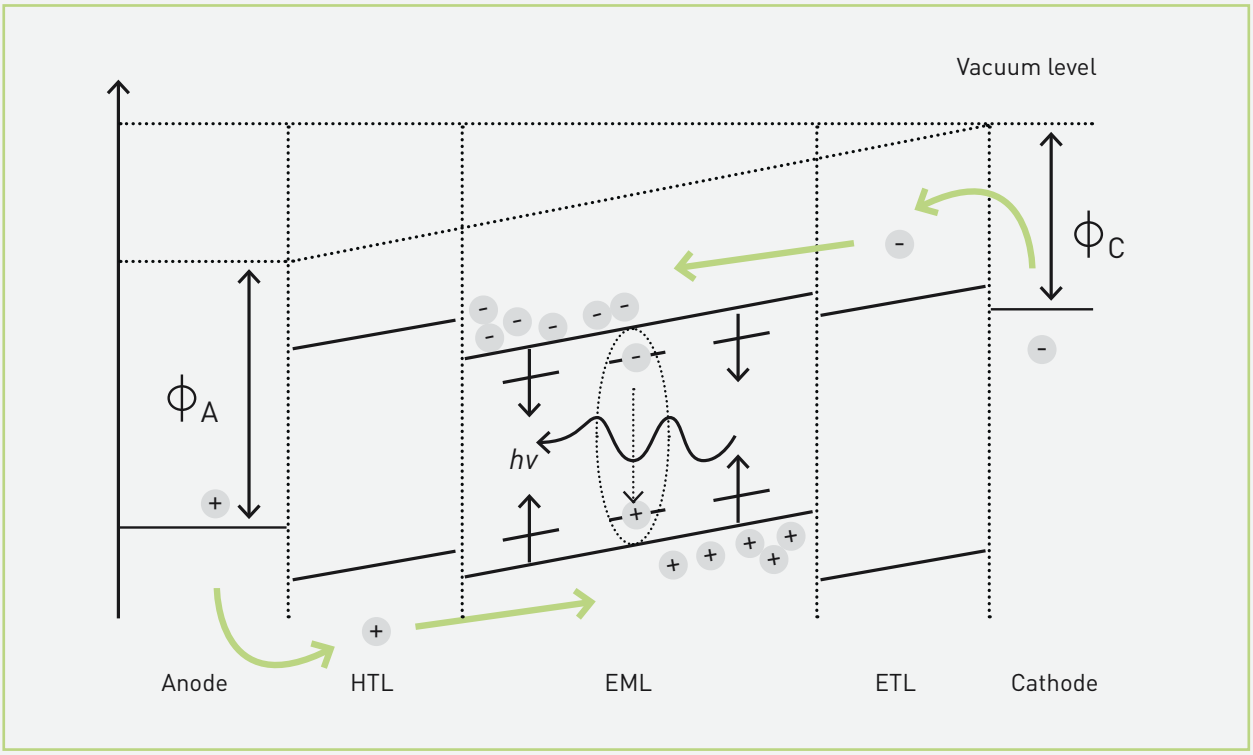
$$\eta = \frac{1}{2n^2} \qquad (2)$$

mit n als dem mittleren Brechungsindex des organischen Schichtaufbaus. Werden für n typische Werte im Bereich zwischen 1,5 – 1,8 angenommen, so ergibt sich in einer ersten Schätzung eine maximale Auskopplungseffizienz von nur 15 – 20 %.[10]
Eine genauere Abschätzung der Auskopplungseffizienz kann durch wellenoptische Betrachtungen erreicht werden. Dabei wird berücksichtigt, dass die emittierenden Moleküle in den Dünnfilmstrukturen von OLEDs an verschiedene gebundene optische Moden koppeln können. Während nur ca. 20 % des emittierten Lichts das Bauteil direkt verlassen kann, bleiben ~30 % als Substratmoden gefangen, bedingt durch Totalreflexion an der Substrat-Luft Grenzschicht. Die restlichen *50 % verteilen sich auf Wellenleitung im organischen Halbleiter* und im Indiumzinnoxid (indium tin oxide, ITO; dient als transparente Elektrode) *sowie auf Oberflächenplasmonen (OP), welche auf der Metallelektrode angeregt werden*.
Aufgrund des großen Anteils des in der OLED verbleibenden Lichts und der damit verbundenen niedrigen externen Quantenausbeute wurde und wird auf wissenschaftlicher Ebene intensiv an Möglichkeiten gearbeitet, diese „Verlustmoden“ zugänglich bzw. nutzbar zu machen. In Bezug auf Totalreflexionen an der Substrat-Luft Grenzfläche wurden verschiedene Techniken zur Erhöhung der Auskopplungseffizienz zum Einsatz gebracht. Diese können unterteilt werden in solche, welche die im Allgemeinen planare Struktur der OLED unverändert lassen und in Techniken, welche durch eine nicht-planare Struktur Streueffekte nutzen.

Zur Erhöhung der Auskopplungseffizienz in planaren Strukturen zählen beispielsweise die Verwendung von Substraten mit höherer Brechzahl, wodurch ein geringerer Anteil des emittierten Lichts totalreflektiert wird, sowie die Verwendung von Mikrokavitätsstrukturen.[8,11] Demgegenüber stehen nicht-planare Strukturen, die durch Ausnutzung von *Streueffekten die Auskoppeleffizienz aus den elektro-optischen Schichtbauteilen erhöhen*. Zu den eher einfach umsetzbaren Methoden, welche ebenso die Effekte der Totalreflexion verringern, gehören all jene, welche durch Modifikationen der Glasoberseite mit Streupartikeln, Mikrolinsenfeldern mit hohem Brechungsindex oder durch das mechanisches Aufrauen der Glasoberfläche realisierbar sind.[12]
Der Verlustanteil der in Form von OP an der Metallelektrode generierten Lichtintensität kann bis zu 50 % betragen und damit den stärksten Verlustmechanismus darstellen. OP sind Oberflächenwellen in Form von longitudinalen Schwingungen der Leitungselektronen, welche sich entlang metallischer Oberflächen ausbreiten. Sie können aufgrund ihres höheren Impulses nicht direkt an Licht koppeln, sondern nur über die Wechselwirkung mit Streuzentren oder periodischen Strukturen; sehr wohl aber können sie direkt von optischen dipolaren Nahfeldern angeregt werden, worin der OP-bedingte Verlustmechanismus in OLEDs liegt. Es ist auch möglich die direkte Lichtemisson aus einer OLED komplett zu unterdrücken, und damit eine organische OP-emittierende Diode zu realisieren.[13] Im Allgemeinen ist man aber naturgemäß daran interessiert, den in OP gebundenen Teil der Emission zu nutzen. Dazu können die metallischen Elektroden direkt strukturiert werden, sowohl in Form von Streustrukturen, als auch von periodischen Strukturen. Eine wichtige Rolle spielt auch die *Position der Emissionszone relativ zur Metalloberfläche, bedingt durch den gebundenen (evaneszenten) Charakter der OP*.
Neben den OP auf ebenen bzw. strukturierten Oberflächen tritt der OP Effekt auch in individuellen metallischen Nanostrukturen bzw. -partikeln auf – dementsprechend im Folgenden als Partikelplasmonen

Lichterzeugung in typischen 3-Schicht OLED Struktur

ABBILDUNG 3



(PPs) bezeichnet. Wie bei OP bedingen auch die an Nanostrukturen gebundenen PP Felder eine starke Kopplung an Lichtemitter, jedoch über deutlich kürzere Abstände (< 30 nm) und mit zwei weiteren wichtigen Unterschieden, die ihren Einsatz in Hinblick auf mögliche Effizienzsteigerung in OLEDs besonders attraktiv machen. Erstens sind PP resonante Moden, wobei die spektrale Lage der Resonanz über die Geometrie des Nanopartikels bzw. die Wahl des plasmonischen Materials über den gesamten VIS-NIR Bereich einstellbar ist, während dies im Fall von OP nicht der Fall ist. Zweitens sind PP Moden strahlend, womit plasmonische Strukturen als Nanoantennen zur Verstärkung bzw. Richtungssteuerung oder sogar Fokussierung des vom an sie gekoppelten aktiven Material emittierten Lichts dienen.[14]

Durch die systematische Untersuchung dieser Aspekte im Kontext der oben genannten Einflüsse kann eine entsprechende Steigerung in der Effizienz von lichtemittierenden organischen Bauteilen durchaus erwartet werden. Darüber hinaus bietet es sich an, die geometriebedingten plasmonischen Eigenschaften für die Kombination von mehreren, den gesamten sichtbaren Spektralbereich abdeckende PP Resonanzen zu verwenden und damit WOLEDs zu höherer Effizienz zu verhelfen, wie in diesem Projekt untersucht wird.

DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

- Moderne organische lichtemittierende Bauteile sind von großem wissenschaftlichem und wirtschaftlichem Interesse, weil Sie eine Vielzahl von effizienten neuartigen Beleuchtungs- und Displayanwendungen ermöglichen.
- Das vorliegende Projekt beschäftigt sich mit der Erforschung von plasmonischen Strukturen und deren positive Auswirkungen auf das Auskoppelverhalten von Weißlicht emittierende organische Licht-emittierenden Dioden (WOLEDs).
- Angestrebtes Ergebnis des Forschungsvorhabens ist die Realisierung einer breitbandig emittierenden, plasmonisch verstärkten OLED mit einer Erhöhung der Lichtausbeute von mehr als 30 %.

Quellen

[1] I.L. Azevedo, M.G. Morgan, F. Morgan, The Transition to Solid-State Lighting, Proceedings of the IEEE. 97 (2009) 481–510.

[2] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, et al., White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency, Nature. 459 (2009) 234–8.

[3] IDTechEx, Organic Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2012.

[4] H. a. Al Attar, A.P. Monkman, M. Tavasli, S. Bettington, M.R. Bryce, White polymeric light-emitting diode based on a fluorene polymer/Ir complex blend system, Applied Physics Letters. 86 (2005) 121101.

[5] Y.-H. Niu, M.S. Liu, J.-W. Ka, J. Bardeker, M.T. Zin, R. Schofield, et al., Crosslinkable Hole-Transport Layer on Conducting Polymer for High-Efficiency White Polymer Light-Emitting Diodes, Advanced Materials. 19 (2007) 300–304.

[6] H.J. Bolink, H. Brine, E. Coronado, M. Sessolo, Phosphorescent Hybrid Organic–Inorganic Light-Emitting Diodes, Adv. Mat. 22, 2189, (2010)

[7] T.-W. Lee, T. Noh, B.-K. Choi, M.-S. Kim, D.W. Shin, J. Kido, High-efficiency stacked white organic light-emitting diodes, Applied Physics Letters. 92 (2008) 043301.

[8] R. Meerheim, M. Furno, S. Hofmann, B. Lüssem, K. Leo, Quantification of energy loss mechanisms in organic light-emitting diodes, Applied Physics Letters. 97 (2010) 253305.

[9] N.C. Greenham, R.H. Friend, D.D.C. Bradley, Angular Dependence of the Emission from a Conjugated Polymer Light-Emitting Diode: Implications for efficiency calculations, Advanced Materials. 6 (1994) 491–494.

[10] W. Brütting, J. Frischeisen, T.D. Schmidt, B.J. Scholz, C. Mayr, Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling, Physica Status Solidi (a). 210 (2013) 44–65.

[11] M. Agrawal, Y. Sun, S.R. Forrest, P. Peumans, Enhanced outcoupling from organic light-emitting diodes using aperiodic dielectric mirrors, Applied Physics Letters. 90 (2007) 241112.

[12] B. Riedel, I. Kaiser, J. Hauss, U. Lemmer, M. Gerken, Improving the outcoupling efficiency of indium-tin-oxide-free organic light-emitting diodes via rough internal interfaces., Optics Express. 18 Suppl 4 (2010) A631–9.

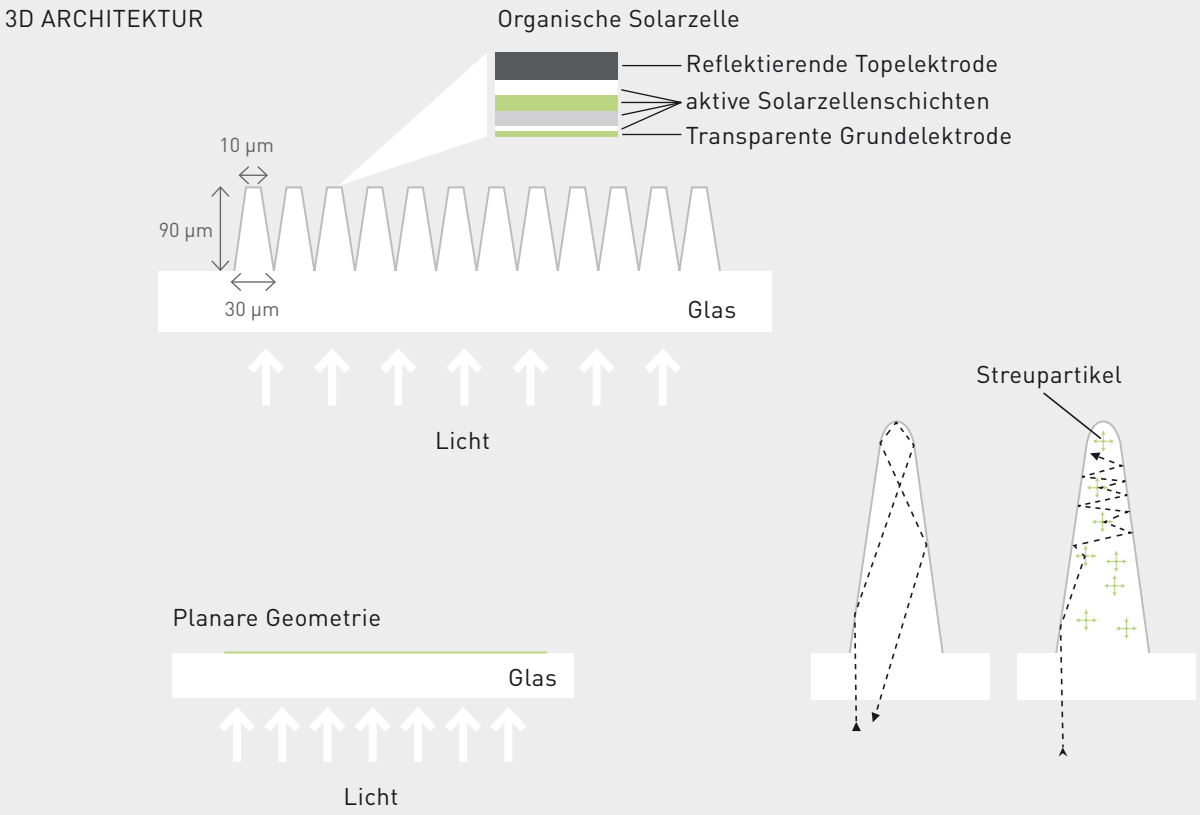
[13] D.M. Koller, a. Hohenau, H. Ditlbacher, N. Galler, F. Reil, F.R. Aussenegg, et al., Organic plasmon-emitting diode, Nature Photonics. 2 (2008) 684–687.

[14] D.M. Koller, a. Hohenau, H. Ditlbacher, N. Galler, F.R. Aussenegg, a. Leitner, et al., Surface plasmon coupled electroluminescent emission, Applied Physics Letters. 92 (2008) 103304.

Projektleitung: BERNHARD LAMPRECHT
JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH

Dreidimensionale Solarzellenarchitektur zum optimalen Lichteinfang
Mikrooptische Lichtfallenstruktur (Strukturgröße ~ 10-100 µm)

ABBILDUNG 1



3D-Solar: Effektiver Lichteinfang in Dünnschicht-Solarzellen

Ziel des Projekts 3D-Solar ist die Entwicklung einer neuen dreidimensionalen Solarzellenarchitektur, die eine deutliche Verbesserung bei der Umwandlung und Nutzung von Sonnenenergie ermöglichen soll. Demonstriert wird diese Solarzellenarchitektur für den Spezialfall von organischen Dünnschichtsolarzellen, wobei das Konzept aber auch auf anorganische Dünnschichtsolarzellen anwendbar ist.

Motivation

Der Einsatz organischer Halbleiter stellt einen interessanten Ansatz in der Photovoltaik dar, der im Vergleich mit schon etablierten Solarzellentechnologien vielversprechende Möglichkeiten bietet. Es handelt sich dabei um eine vergleichsweise junge Technologie, welche noch in der Phase der Grundlagenforschung und Entwicklung steckt. Aber gerade in den letzten Jahren hat es große Fortschritte auf diesem Gebiet gegeben, sodass, nach heutigem Stand, organische Solarzellen für die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie einen Wirkungsgrad von ca. 12 % (www.heliatek.com) erreichen. Mit weiteren signifikanten Fortschritten ist zu rechnen, wobei für eine weitere Optimierung in Hinblick auf Wirkungsgrad und Lebensdauer dringend neue Konzepte benötigt werden.

Üblicherweise werden organische Solarzellen in Sandwichstruktur gefertigt. Eine oder mehrere organische Dünnfilme werden dabei von zwei elektrisch leitfähigen Elektroden kontaktiert. Die eine Elektrode ist transparent, um den Lichteinfall auf die organischen Halbleiter zu gewährleisten, die andere Elektrode ist hochreflektierend. Die Photophysik organischer Halbleitermaterialien unterscheidet sich jedoch deutlich von der Photophysik anorganischer Halbleiter. Eine Schwierigkeit ist, dass die Absorption von Licht in den typisch zum Einsatz kommenden organischen Solarzellen nicht unmittelbar zur Bildung freier Ladungsträgerpaare (wie zum Beispiel in Silizium), sondern zu neutralen Anregungszuständen, sogenannten Exzitonen, führt. Diese gebundenen Elektron-Loch-Paare im organischen Halbleiter müssen daher zuerst in separate Ladungen getrennt werden, bevor sie durch die organischen Schichten transportiert und von den Elektroden gesammelt werden können. Ladungstrennung findet dabei typischerweise an Grenzflächen zwischen zwei organischen Dünnfilmen in der Solarzelle statt. Exzitonen können in den organischen Dünnfilmen wandern bzw. diffundieren, wobei typische Diffusionslängen in der Größenordnung von 10 nm liegen. Damit ist auch das Gebiet einer organischen Solarzelle, in dem Ladung generiert wird, auf typischerweise 10 nm beschränkt.

Grundsätzlich kann die Funktionsweise einer üblichen organischen Solarzelle somit in drei nacheinander ablaufende Prozesse gegliedert werden:

1. Generation von Exzitonen durch Absorption von Licht
2. Generation von freien Ladungsträgern durch Trennung der Exzitonen in Elektronen und Löcher
3. Transport der Ladungen durch die Schichten der Solarzelle zu den jeweils passenden Elektroden

Alle drei Prozesse finden innerhalb eines sehr kleinen Raumgebietes, in den organischen Dünnfilmen der Solarzelle, statt und werden dabei wesentlich von den Materialeigenschaften der organischen Halbleiter sowie der Morphologie und den Dicken der jeweiligen Schichten bestimmt. Naturgemäß beeinflussen sich diese drei Prozesse wechselseitig:

— Optimale Lichtabsorption benötigt Schichtdicken der organischen Dünnfilme von über 100 nm

— Optimale Ladungsträgergeneration benötigt Schichtdicken der organischen Dünnfilme von um die 10 nm

Diese Rahmenbedingungen führen zu einem Kompromiss zwischen Lichtabsorption auf der einen und effizienter Ladungsgenerierung auf der anderen Seite. Ein signifikanter Teil des Lichts verlässt entweder die Zelle wieder, ohne dass er zur Energiegewinnung genutzt wurde (Schichtdicke der lichtabsorbierenden Schichten liegt im Bereich der Exzitonen-Diffusionslänge von ~10 nm), oder er wird in den Zellen absorbiert, trägt aber nicht zur Stromerzeugung bei (Schichtdicke der lichtabsorbierenden Schichten liegt im Bereich der Dicke für optimale Lichtabsorption von > 100 nm).

Projektziel

Diese unzureichende Situation motiviert grundlegende Forschungsarbeiten zur Verbesserung der Effizienz durch Entwicklung von Lösungsansätzen für effiziente Lichtabsorption bei gleichzeitiger effizienter Ladungsgenerierung. Ziel von 3D-Solar ist die Entwicklung eines neuen Konzeptes für effiziente organische Solarzellen. Um das zu erreichen, werden drei spezielle Maßnahmen miteinander kombiniert:

1 Effektiver Lichteinfang durch Einsatz mikrooptischer Lichtfallenstrukturen. Mit Hilfe der optischen Strukturen werden Photonen unterschiedlicher Energie in einer Lichtfalle gesammelt und gespeichert, bis es zur Konversion der Photonen in Ladungsträger kommt.
2 Verbesserung der Nutzung des solaren Spektrums durch spektrale Konversion von Photonen, die sonst ungenutzt die Solarzelle passieren würden. Eine bessere Ausnutzung des solaren Spektrums ist ein Schlüssel für höhere Wirkungsgrade von Solarzellen.
3 Einsatz dünner, effizienter, zweilagiger organischer Zellen. Aufgrund minimierter Ladungsträgerrekombination weisen diese sehr hohe Füllfaktoren und hohe interne Quanteneffizienz (Verhältnis der absorbierten Photonen zu den generierten Ladungsträgern) auf.

Als Projektergebnis erwarten wir uns einen Beitrag zur weiteren Steigerung der Effizienz von organischen Solarzellen. In Bezug auf einen Artikel von Dennler und Koautoren hat das vorgestellte Solarzellenkonzept das Potential für eine Effizienz von bis zu 15 %. (G. Dennler, Adv. Mat. 2009, 21, 1323-1338)

Dreidimensionale Solarzellenarchitektur zum optimalen Lichteinfang

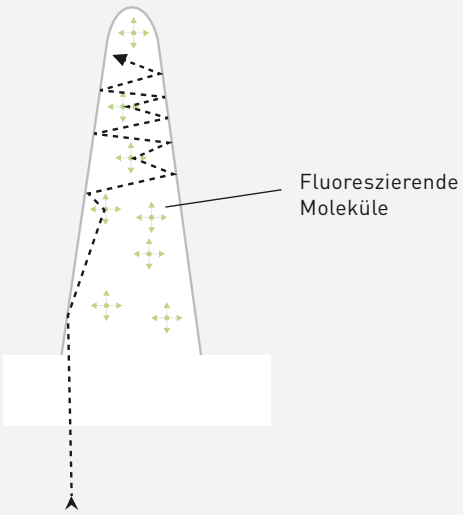
Die derzeit am intensivsten untersuchten organischen Solarzellen sind typischerweise planar aufgebaut (siehe Abbildung 1).
Im Rahmen von 3D-Solar wird eine dreidimensionale (also nicht planare) neuartige Solarzellenarchitektur basierend auf periodischen Mikrostrukturen zum optimalen Lichteinfang entwickelt. Die Mikrostrukturen haben die Aufgabe, den optischen Weg des einfallenden Lichts in der Zelle zu verlängern, bzw. das Licht wie in einer Lichtfalle zu sammeln und zu speichern, bis es zur Konversion der Photonen in Ladungsträger kommt. Einmal in die Solarzellenstruktur eingedrungenes Licht wird durch Reflexion an inneren Grenzflächen daran gehindert, diese zu verlassen bevor es in Strom verwandelt wird. Ziel ist es, den Wirkungsgrad zu steigern. Zusätzlich soll dieser neuartige Solarzellentyp mit kostengünstigen Materialien und effizienten Verfahren (zB. Rolle-zu-Rolle-Verfahren) hergestellt werden können.
Abbildung 1 zeigt ein mögliches Beispiel für eine dreidimensionale Zellarchitektur zum optimalen Lichteinfang (links unten sieht man zum Vergleich eine herkömmliche planare Solarzellenarchitektur). Dabei befindet sich auf einem mikrostrukturierten Substrat ein Array von „Lichtfallen-Fingern", welches die Aufgabe hat, von unten eingestrahltes Licht, gleichsam wie in einem optischen Lichtwellenleiter, einzufangen. Das „gefangene" Licht wird in den einzelnen Fingern solange hin und her reflektiert, bis es von den photoaktiven Schichten der Solarzelle absorbiert wird. Dem „eingefangenen" Licht werden mehrere Interaktionen mit den photoaktiven Schichten und somit mehrere

Chancen zur Absorption in der Solarzelle geboten. Im Idealfall wird jedes zur Verfügung stehende, in der Lichtfalle gefangene Photon in den aktiven Solarzellenschichten absorbiert und erzeugt ein zum Zellstrom beitragendes Elektron-Loch-Paar. Die photoaktiven Schichten selbst sind dabei konformal auf die Oberfläche der mikrooptischen Strukturen aufgebracht und ihre Schichtdicke ist mit ca. 100 nm um den Faktor 1000 dünner als die Abmessung der Lichtfallenstruktur (ca. 100 µm). Eine zusätzliche Verlängerung des Lichtweges in der Lichtfallenstruktur könnte dabei mittels geeigneter Streupartikel in den „Resonator-Fingern" erreicht werden (Abbildung 1, rechts).

Mikrooptische Lichtfalle mit fluoreszierenden Molekülen

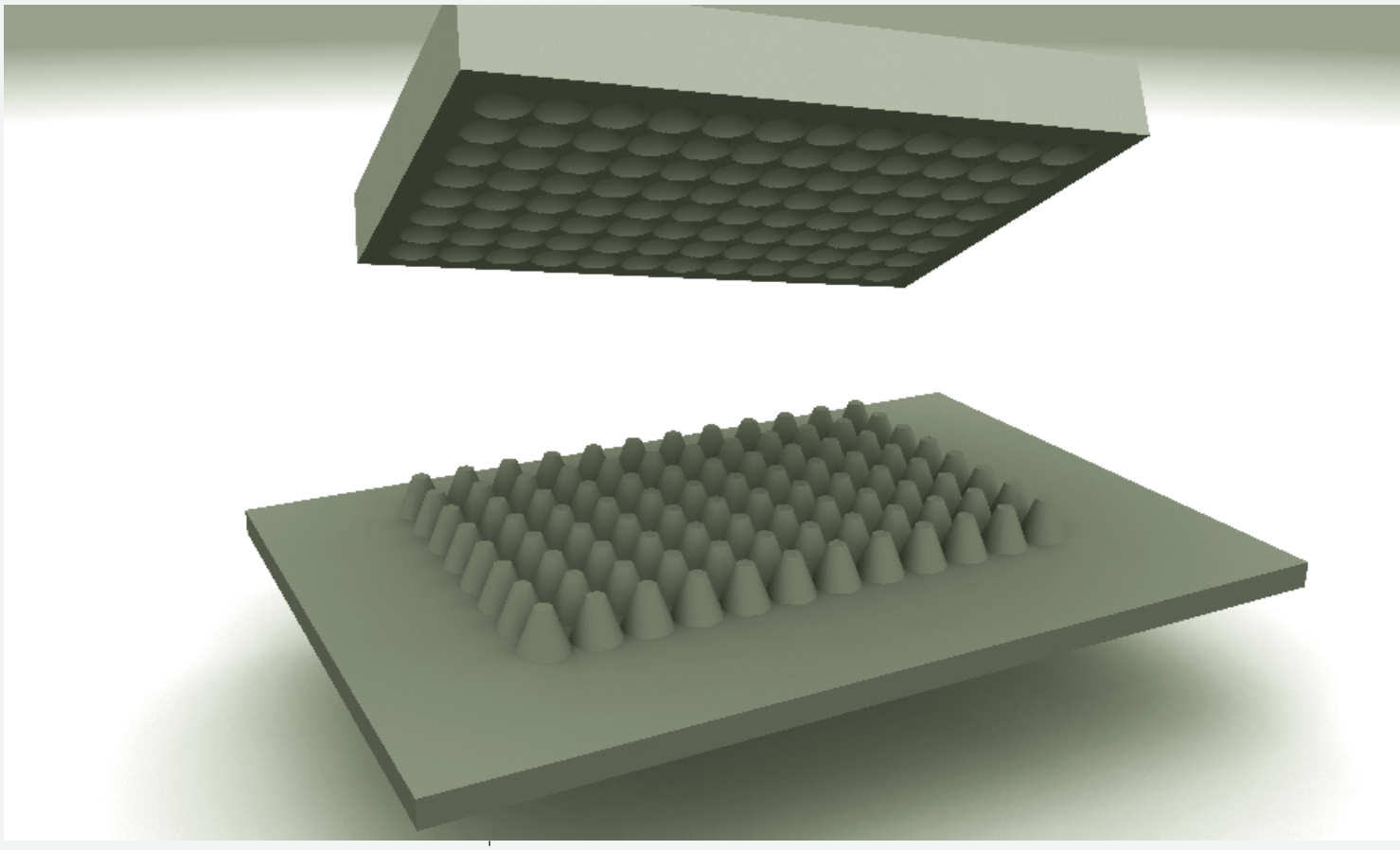
Ein zentrales Problem organischer Solarzellen ist die geringe Umsetzung des einfallenden Lichtspektrums durch unzureichende Anpassung der Absorption der organischen Dünnfilme an die spektrale Charakteristik des Sonnenlichts. Um diesem Manko entgegenzuwirken und einen höheren spektralen Anteil des eingestrahlten Lichts umzusetzen, soll die Lichtfallenstruktur mit geeigneten Ansätzen zur spektralen Konversion des Sonnenlichts kombiniert werden. Ein weiteres Projektziel besteht somit darin, den Wirkungsgrad zu erhöhen, indem das Lichtspektrum verändert wird, bevor es von den Solarzellen absorbiert wird.
Ein möglicher Ansatz in diese Richtung kann der Einsatz lumineszierender Materialien sein. Abbildung 2 zeigt einen mikrooptischen Lichtfallen-Finger mit eingebetteten lumineszierenden Molekülen. Die Geometrie in Abb. 2 kombiniert den Effekt der Farbkonversion mit dem Effekt einer Lichtfalle. Die Lumineszenzmaterialien werden so gewählt, dass sie Strahlung im kurzwelligen Bereich des Spektrums effizient absorbieren und rotverschoben im langwelligeren Spektralbereich abstrahlen. Das Sonnenlicht dringt in den Resonator-Finger ein und der Teil des Spektrums, der im Absorptionsbereich der Lumineszenzmaterialien liegt, wird absorbiert. Die aufgenommene Energie wird

Mikrooptischer Resonator-Finger mit fluoreszierenden Molekülen ABBILDUNG 2



dann als Lumineszenzlicht isotrop emittiert. Es ist dabei unerheblich, ob das Sonnenlicht direkt oder diffus einfällt; die einzelnen Photonen werden unabhängig von ihrer Einfallsrichtung absorbiert. Dabei sollten die Lumineszenzmaterialien so ausgewählt werden, dass ein möglichst großer Wellenlängenbereich des Sonnenspektrums außerhalb der Eigenabsorption der Solarzelle absorbiert wird. Zudem sollten die Moleküle so abstrahlen, dass ihre Emissionsbande mit der Absorptionsbande der eingesetzten Solarzelle zusammenfällt. Somit wird die Solarzelle nicht nur mit direktem Sonnenlicht bestrahlt, sondern auch mit einem deutlich schmäleren Wellenlängenband im roten oder nahen infraroten Spektralbereich – einem Bereich, in dem die zum Einsatz kommende Solarzelle maximale Effizienz aufweisen sollte.
Lichtabsorption (lumineszierende Moleküle) und Licht-Strom-Konversion (effiziente Solarzelle auf der Oberfläche der Lichtfallenstruktur) finden beim beschriebenen Konzept an verschiedenen Orten in getrennten Einheiten statt. Diese Trennung liefert zusätzliche Freiheitsgrade beim grundsätzlichen Design der Solarzellenarchitektur.

ABBILDUNG 3



Schematische Darstellung der Herstellung von Lichtfallenstrukturen mittels Prägelithographie

Entwicklung geeigneter Fabrikationsmethoden für die 3D-Lichtfallenstruktur

In der ersten Projektphase (erstes Viertel der Projektlaufzeit) wurden sehr umfangreiche Arbeiten zur Herstellung von geeigneten Mikrostrukturen unternommen. Ausgangspunkt für die praktische Umsetzung ist dabei die Nanoprägelithografie *(englisch: nanoimprint lithography (NIL))*. NIL ist ein Verfahren zum großflächigen und kostengünstigen Herstellen von Nanostrukturen mittels nanostrukturierter Stempel. Das Auflösungsvermögen wird dabei maßgeblich durch eine Prägeform bestimmt, deren Relief im optimalen Fall 1:1 in einen Prägelack übertragen wird (siehe Abbildung 3).
Für die Art der Strukturübertragung gibt es im Wesentlichen zwei Ansätze, das Heißprägen und die UV-Nanoprägelithografie:

— Beim Heißprägen wird ein Thermoplast durch eine harte Prägeform unter hohem Druck bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur mechanisch verformt. Nach dem Prägeprozess bleibt das negative Relief der Prägeformstrukturen im Prägelack zurück.
— Bei der UV-Nanoprägelithografie erfolgt die Aushärtung eines niederviskosen Prägelacks in den Strukturen der Prägeform mittels UV-Licht.

Eine zentrale Herausforderung von NIL betrifft die Herstellung der Prägeform. Zur Herstellung dieser Strukturen bieten sich verschiedene Methoden zur Nano- bzw. Mikrostrukturierung von Materialien, zB. Photolithographie in Kombination mit reaktivem Ionenätzen oder maskenlose Laserlithographie, an. Speziell das Verfahren der maskenlosen Graustufen-Laserlithographie stellt aus jetziger Sicht den vielversprechendsten Ansatz dar. Es ist ein schnelles und vergleichsweise einfaches Verfahren, das es ermöglicht, dreidimensionale Mikrostrukturen mit hoher Qualität herzustellen. Das Verfahren nutzt einen intensitätsmodulierten Laserstrahl, um direkt Strukturen in einen Photoresist zu schreiben.

1 In einem ersten Schritt wird dabei ein Photoresist auf ein Substrat aufgesponnen.
2 Danach wird der Resist mit einem Laserstrahl rasterförmig belichtet. Die Intensität des Strahls – und damit die Belichtungsdosis – wird dabei über ein elektronisches Design, welches das gewünschte Muster enthält, gesteuert.
3 Im letzten Schritt kommt mittels Entwicklung die 3D-Struktur zum Vorschein. Verwendet man einen positiven Photoresist, so wird der belichtete Teil des photosensitiven Materials mittels Entwicklerflüssigkeit entfernt.

Weitere Schritte

Um die Mikrostrukturen grundsätzlich in Hinblick auf ihre Eignung als Substrat für organische Solarzellen zu prüfen, werden organische Photodioden auf diesen Strukturen gefertigt und charakterisiert. Diese Photodioden werden dabei mittels eines Prozesses hergestellt, der am Joanneum Research Institut MATERIALS in Weiz bereits etabliert ist und von dem man die Performance auf planaren Substraten sehr gut kennt. Erfolgreiche Mikrostrukturen, die ihre grundsätzliche Eignung als Substrat für organische Photodioden unter Beweis gestellt haben, gehen dann ans Linzer Institut für organische Solarzellen (LIOS). Dort werden spezielle Solarzellen entwickelt, welche das volle Potential der bei Joanneum Research entwickelten dreidimensionalen Zellarchitektur ausschöpfen können.

DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

— Spezielle Mikrostrukturen haben die Aufgabe, das Licht wie in einer Lichtfalle zu sammeln.
— Ein „Cocktail" aus lumineszierenden Farbstoffen, eingebettet in die Lichteinfangstrukturen, führt zu einer verbesserten spektralen Nutzung des Sonnenlichts.
— Dünne zweilagige organische Solarzellen konvertieren das Licht effizient in Strom.

TOP 3

Neuartige Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen

Projektnummer	841218
Koordinator	AIT – Austrian Institute of Technology
Projektleitung	Atanaska Trifonova: atanaska.trifonova@ait.ac.at
Partner	TU Wien - Röntgenzentrum, CEST Kompetenzzentrum, Uni Salzburg - FB Materialforschung und Physik
Förderprogramm	e!Missi0n+.at - Energy Mission Austria, 2. Ausschreibung
Dauer	01.10.2013 - 30.09.2015
Budget	391.428 €

Materialforschung für thermochemische Energiespeicher

Projektnummer	841150
Koordinator	TU WIEN – INSTITUT FÜR ANGEWANDTE SYNTHESECHEMIE
Projektleitung	Peter Weinberger: weinberg@mail.zserv.tuwien.ac.at
Partner	Bildende Wien - Institut für Naturwissenschaften + Technik
Förderprogramm	e!Missi0n+.at - Energy Mission Austria, 2. Ausschreibung
Dauer	01.10.2013 - 30.09.2016
Budget	390.840 €

Wasserstoffproduktion mittels künstlicher Photosynthese

Projektnummer	841186
Koordinator	Universität Innsbruck – Institut für allgemeine, anorganische und theoretische Chemie
Projektleitung	Peter Brüggeller: peter.brueggeller@uibk.ac.at
Partner	Uni Linz - Institut für Anorganische Chemie
Förderprogramm	e!Missi0n+.at - Energy Mission Austria, 2. Ausschreibung
Dauer	01.02.2014 - 31.01.2017
Budget	273.348 €

Improved copper oxide heterojunction solar cells

Projektnummer	841190
Koordinator	AIT – Austrian Institute of Technology
Projektleitung	Theodoros Dimopoulos: theodoros.dimopoulos@ait.ac.at
Partner	NanoTecCenter Weiz Forschungsgesellschaft, TU Wien - Institut für Festkörperelektronik
Förderprogramm	e!Missi0n+.at - Energy Mission Austria, 2. Ausschreibung
Dauer	01.10.2013 - 30.09.2016
Budget	406.819 €

Erhöhung der Lichtausbeute von organischen LED´s

Projektnummer	841148
Koordinator	NanoTecCenter Weiz Forschungsgesellschaft mbH
Projektleitung	Emil J.W. List-Kratochvil: e.list@tugraz.at
Partner	Uni Graz - Institut für Physik
Förderprogramm	e!Missi0n+.at - Energy Mission Austria, 2. Ausschreibung
Dauer	01.10.2013 - 30.09.2016
Budget	399.960 €

3D-Solar: Effektiver Lichteinfang in Dünnschicht-Solarzellen

Projektnummer	841208
Koordinator	JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH
Projektleitung	Bernhard Lamprecht: bernhard.lamprecht@joanneum.at
Partner	Uni Linz - LIOS
Förderprogramm	e!Missi0n+.at - Energy Mission Austria, 2. Ausschreibung
Dauer	01.10.2013 - 30.09.2015
Budget	399.203 €

Impressum

Medieninhaber
Klima- und Energiefonds
Gumpendorfer Straße 5/22, 1060 Wien
Tel: (+43 1) 585 03 90, Fax: (+43 1) 585 03 90-11
office@klimafonds.gv.at
www.klimafonds.gv.at

Für den Inhalt verantwortlich
Die AutorInnen tragen die alleinige Verantwortung für den Inhalt dieser Broschüre. Er spiegelt nicht notwendigerweise die Meinung des Klima- und Energiefonds wider. Weder der Klima- und Energiefonds noch das Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (bmvit) oder die Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) sind für die Weiternutzung der hier enthaltenen Informationen verantwortlich.

Gestaltung
www.angieneering.net

Druck
Druckerei Janetschek GmbH. Bei der mit Ökostrom durchgeführten Produktion wurden die Anforderungen des Österreichischen Umweltzeichens erfüllt. Sämtliche während des Herstellungsprozesses anfallenden Emissionen wurden im Sinne einer klimaneutralen Druckproduktion neutralisiert.

Verlags- und Herstellungsort: Wien

Wir haben diese Broschüre mit größtmöglicher Sorgfalt erstellt und die Daten überprüft. Rundungs-, Satz- oder Druckfehler können wir dennoch nicht ausschließen.

www.klimafonds.gv.at

FSC
www.fsc.org
MIX
Papier aus verantwortungsvollen Quellen
FSC® C001924

In Kooperation mit:

FFG

bmvit
Bundesministerium
für Verkehr,
Innovation und Technologie

klima+ energie fonds