Verbundprojekt Presto

„Entwicklung von Lochtransportmaterialien“

Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger: Heraeus Epurio GmbH	Förderkennzeichen: 03EE1086D
Vorhabenbezeichnung: „Verbundvorhaben: Perowskit-Silizium-Tandemsolarzellen: Entwicklung skalierbarer Prozesstechnologien (PRESTO); Teilvorhaben: Entwicklung von Lochtransportmaterialien“	
Laufzeit des Vorhabens: 01.02.2021 – 31.01.2024	
Berichtszeitraum: 01.02.2021 – 31.01.2024	

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

Inhalt

Aufgabenstellung 3
Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde 3
Planung und Ablauf des Vorhabens 3
Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde 4
Zusammenarbeit mit anderen Stellen 5
Erzielte Ergebnisse 5
AP 2.1 Prozesse und Anlagenentwicklung Perowskit-Topzelle - Funktionsschichten und Kontakte 6
Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 17
Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeit 17
Fortschreibung des Verwertungsplans 17
Während der Durchführung bekannt gewordener Fortschritt 18
Veröffentlichungen während des Vorhabens 18

Aufgabenstellung

Das übergeordnete Ziel von PrEsto waren

(i) industriell umsetzbaren Prozessen der Siliziumsolarzellenherstellung für die Anforderungen als Unterzelle in einem Tandemverbund zu entwickeln

(ii) geeignete Materialien und die entsprechende Anlagentechnik zur großflächigen Herstellung der Perowskit Top-Solarzelle zu identifizieren und zu entwickeln

Heraeus entwickelte im Rahmen von PrEsto Lochtransportschichten auf Basis des leitfähigen Polymers Polyethylendioxythiophen (PEDOT).

Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Intrinsisch leitfähige Polymere wie Polyanilin, Polypyrrol und Polyethylendioxythiophen (PEDOT) sind seit fast 30 Jahren kommerziell verfügbar. Bisherige Anwendungen von leitfähigen Polymeren liegen z.B. in der Antistatik und im Bau von Kondensatoren, in denen sie weniger leitfähige Materialien wie klassische Antistatika oder flüssige Elektrolyte verdrängt haben.[1]

In den genannten Anwendungen wird eine wässrige Dispersion des Polyelektrolyt-Komplexes Polyethylendioxythiophen-Polystyrolsulfonat (PEDOT-PSS) eingesetzt. PEDOT ist dabei die leitfähige Komponente und PSS dient als Dispergierungsmittel und Gegenion für das leitfähige Polythiophen. Ohne ein solches Gegen-Ion kann keine verarbeitbare Dispersion hergestellt werden. Die hohe Polarität und die Hydrophilie der PSS erlauben jedoch nur eine Lösung in sehr polare Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkohole.
Durch die Entwicklung neuartiger Gegen-Ionen und Polymerisationsbedingungen gelang es 2010 PEDOT Komplexe herzustellen, die auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind.[2] Im Rahmen des Vorläuferprojektes Persist wurden PEDOT Komplexe mit einem Block-Copolymer-Gegenion entwickelt (Generation 1) und erste Versuch für eine neue Produktgeneration mit niedermolekularem Gegenion (Generation 2) getestet.

Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben wurde in verschieden Arbeitspakete eingeteilt. Die Arbeiten von Heraeus erfolgten im AP 2.1 Prozess und Anlagenentwicklung Perowskit-Topzelle - Funktionsschichten und Kontakte.

---

[1] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, K. Reuter *PEDOT- Principles and Applications of an Intrinsically conductive Polymer* CRC Press, New York (2011)

[2] W. Lövenich, *"PEDOT- Properties and Applications"* Polymer Science, Ser. C, 2014, Vol. 56, No. 1, pp. 136–144.

Am 13.04.2023 teilte Heraeus schriftlich mit, dass die Arbeiten im Projekt eingestellt wurden, da sich PEDOT nicht als vorteilhaft in Perowskit-Top Solarzellen herausgestellt hat. Andere Lochtransportmaterialien hatten im gewählten Tandem-Aufbau bessere Eigenschaften gezeigt.
Zum August 2023 wurde die Heraeus Deutschland GmbH &CoKG umfirmiert und nahm als Heraeus Epurio GmbH am Projekt teil.

Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Da in bisherigen Untersuchungen am HZB und Fraunhofer ISE die besten Effizienzen mit einer p-i-n Sturktur erreicht wurden, wurde in PrEsto an diese Ergebnisse angeknüpft.
Für die Siliziumsolarzelle kamen auf der Vorderseite passivierte Kontakte zum Einsatz. Dafür wurden zum einen die am Fraunhofer ISE entwickelte TOPCon-Technologie verwendet. Alternativ kam die SHJ Technologie des HZB zum Einsatz. In beiden Fällen erfolgte die Abscheidung des Lochtleiters (HTL) auf die texturierte Oberseite der Si-Solarzelle
Sowohl organische als anorganische Lochtransportschichten wurden in der Vergangenheit in Perowskit-Solarzellen eingesetzt. Anorganische Lochtransportschichten wie Kupferoxid, Nickeloxid oder Chromoxid sind in der Regel sehr kostengünstig und haben eine hohe Stabilität. 3 Organische Halbleiter wie P3HT, Triarylaromate oder 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) lassen sich leicht aus verschiedenen Lösungsmitteln abscheiden. Außerdem können ihre elektrischen Eigenschaften durch chemische Modifikation angepasst werden. Im Falle eines n-i-p Aufbaus ist ein Lösungsmittel erforderlich, das den darunterliegenden Perowskit nicht anlöst.

Tabelle 1 stellt die Eigenschaften typischer organischer Lochtransportschichten gegenüber

Lochtransportschicht	Mobilität [$cm^2V^{-1}s^{-1}$]	Peroswskit	Effizienz [%]
Spiro-OMETAD	10^{-3} – 10^{-4}	$CH_3NH_3PbI_3$	19,7
FDT	-	$FAPbI_3/MAPBBr_3$	20,2
P3HT		$CH_3NH_3PbI_3$	15,3
PTAA	10^{-2} – 10^{-3}	$(FAPbI_3)_{1-x}/(MAPBBr_3)_x$	20,2
PEDOT/PSS	10^{-2} – 10^{-3}	$CH_3NH_3PbI_3$	18,1

Tabelle 1 Mobilität von organischen Lochtransportschichten und Effizienzen der entsprechenden Perowskit-Zellen

[3] Kung et al Advanced functional materials (2018), 1800882

Bei der Abscheidung des Perowskitabsorbers wurden zwei verschiedene Verfahren evaluiert. (Abbildung 1).

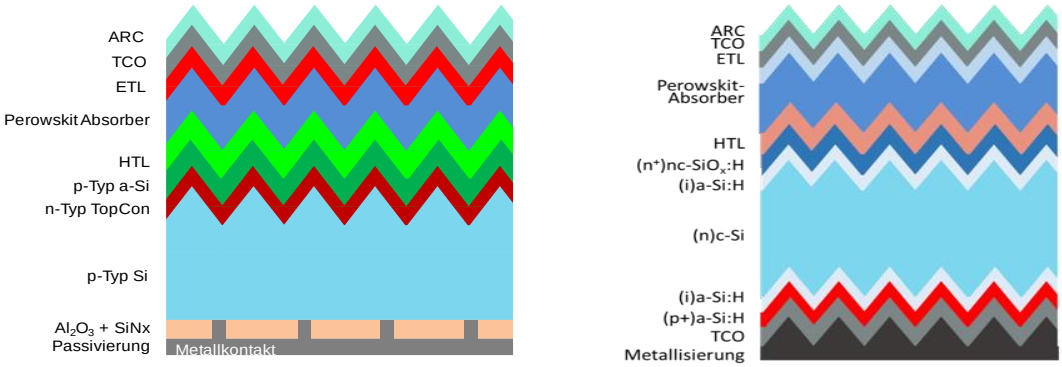


Abbildung 1: Prinzipskizzen der Perowskit-Silizium Tandemsolarzellen, die im Rahmen von PrEsto realisiert werden soll. Links der Ansatz auf Basis von PERC/TOPCon wie er am ISE verfolgt wird, rechts auf Basis von Silizium-Hetero Solarzellen die am HZB realisiert werden sollen. Die Vorderseitenmetallisierung (nicht gezeigt) soll in PrEsto entweder durch Niedertemperatur Siebdruck oder durch Dispensverfahren erfolgen.

Im Rahmen von Persist wurden lösungsmittelbasierte PEDOT-Typen entwickelt und als HTL Schicht getestet. Dabei wird anstelle der hydrophilen PSS eine weniger polare Sulfonsäure eingesetzt. An diese Ergebnisse wurde im Rahmen von PrEsto angeknüpft. Während für Hereaus im Persist Projekt der Einsatz von PEDOT in n-i-p Aufbauten im Vordergrund stand, wurde in PrEsto der Fokus auf p-i-n Strukturen gelegt

Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben wurde in enger Zusammenarbeit zwischen den Projektpartnern und Heraeus bearbeitet. Darüber hinaus gab es keine weitere Zusammenarbeit mit Dritten.

Erzielte Ergebnisse

Gegenüberstellung Projektbeschreibung und erreichte Werte

Meilenstein /Zeit	Ziel in der Projektbeschreibung	Erreichte Werte
MS 1 (12 Monate)	Bereitstellung von PEDOT-Dispersionen, die in Bezug auf Feuchtigkeitsaufnahme, Transmission, Azidität und Austrittsarbeit angepasst werden, um den Einfluss auf die Effizienz einer p-i-n Struktur zu untersuchen.	Heraeus stellte im Projekt 20 PEDOT Dispersionen mit angepassten Transmission, Azidität und Anstrittsarbeit bereit basierend auf vier Grundtypen. Der Einfluss auf die Effizienz wurde bei den Partnern untersucht.
MS2 (18 Monate)	Eine PEDOT Dispersion steht zur Verfügung die in Ethylacetat, Butylacetat und Anisol dispergiert werden kann. Die Dispersion kann mit verschiedenen transparenten Polymeren gemischt werden insbesondere mit Fluorpolymeren und Polyacrylaten. Dabei können durch eine Abmischung von 1 Teil PEDOT und 20 Teilen transparenten Polymer Lochtransportschichten abgeschieden werden, die weiterhin als Lochtransportschicht fungieren (Oberflächenwiderstand eines 12µm Nassfilms von höchstens 2x E10 Ohm/sq).	Clevios P SB 12 VIE 192 erfüllt die genannten Eigenschaften. Es kann mit 20 Teilen Polyacrylat verdünnt werden und erreicht einen Widerstand von 4x 10 E 8 Ohm /sq
MS 3 (21 Monate)	Entwicklung einer PEDOT-Dispersion die mittels Sprüh-Coating abgeschieden werden kann und auf einer Fläche von 10 x 10 cm 2 eine Standardabweichung von weniger als 20% im Widerstand und Transmission aufweist.	Eine PEDOT-Dispersion (Typ F) wurde entwickelt, die auf einer Fläche von 10 x 10 cm2 abgeschieden werden kann mit weniger als 20% Abweichung.
MS4 (24 Monate)	Auswahl der PEDOT Dispersion (wässrig oder Lösungsmittelbasiert) mit den Partnern für die die Skalierung und Abscheidungsmethode erarbeitet werden.	Der Meilenstein wurde **nicht** erreicht. Die Entwicklungsarbeiten nach Monat 24 wurden deutlich reduziert.

Tabelle 2 Erzielte Ergebnisse

AP 2.1 Prozesse und Anlagenentwicklung Perowskit-Topzelle - Funktionsschichten und Kontakte

Im Rahmen von AP 2.1 entwickelte Heraeus neue Lochtransportschichten. Dabei wurden sowohl die wässrigen Systeme als auch neue lösungsmittelbasierte Systeme untersucht. Abbildung 2 zeigt die Zusammensetzung der Dispersionen, die im Projekt betrachtet wurden.
Neben den wässrigen PEDOT-Dispersionen basierend auf dem leitfähigen Polymer Polyethylendioxythiophen (PEDOT) und dem polymeren Gegen-Ion Polystyrolsulfonsäure (PSS) (Typ A) wurden neue PEDOT Dispersionen in organischen Lösungsmitteln entwickelt (Typ B und C). Typ C Komplexe basieren auf

einer neuartigen Sulfonsäure und lassen sich mit verschiedenen Polymeren Bindern abmischen. Typ B Komplexe basieren auf einem polymeren Gegenion und sind mit verschiedensten Lösungsmitteln kombinierbar. Als vierter Typ wurde im Berichtszeitraum eine neue Qualität entwickelt, die ebenfalls auf PEDOT/PSS basiert, aber zusätzlich noch eine inerte, anorganische Matrix sowie optional ein Austrittsadditiv enthält. Diese Typ F Varianten von PEDOT/PSS sind in einer Wasser-Alkohol Mischung dispergiert und sie erlauben, dass der Widerstand zwischen 1000 Ohm/sq und 10 E9 MOhm/sq eingestellt werden kann.

Für alle vier Typen wurden Dispersionen ausgewählt und an HZB und Fraunhofer ISE zur Untersuchung weitergeleitet.

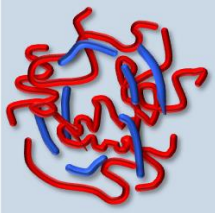
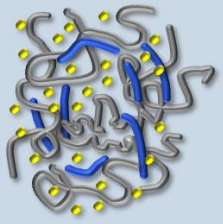
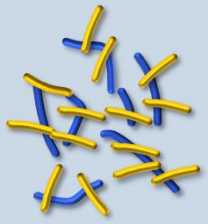
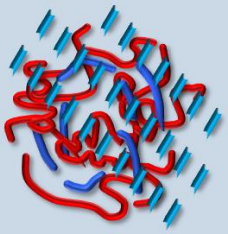
	Type A	Type B	Type C	Type F
Schema				
Zusammen-setzung	• Polystyrolsulfonsäure • PEDOT	• Sulfoniertes Gegenion • P-Toluolsulfonsäure • PEDOT	• Sulfonsäure • PEDOT	• Polystyrolsulfonsäure • PEDOT • Anorganische Matrix • Optional: Austrittsarbeitsadditiv
Beispiel	Clevios P VP AI 4083 Clevios P VP CH 8000	Clevios P SB 6	Clevios P SB 12 (eg VIE163)	Clevios F EHO Clevios F EMO Cleviois F ELO (eg SAR 5142-32)
Lösungsmittel	Wasser	Anisol oder Ethylacetat	Anisol (80%) Butanol (20%)	Wasser + Alkohol (Ethanol oder Isopropanol)
Vorteil	Hydrophile Oberfläche	Kompatibilität mit Lösungsmitteln	Kompatibilität mit Lösungsmitteln	Gute Benetzung

Abb.2: PEDOT-Komplexe verschiedenen Gegionionen im schematischen Vergleich

Wässrige PEDOT/PSS Dispersionen (Typ A)

Sn-Pb Perowskite - wie sie am HBZ gefertigt werden - zeigen gute Effizienzen auf den sehr polaren PEDOT/PSS Lochtransport-Schichten. Dies wurde beispielsweise von Tong et al publiziert (doi.org/10.1016/j.matt.2021.01.003) Daher wurden dem HZB eine Reihe von wässrigen PEDOT/PSS Dispersionen (Typ A) zur Verfügung gestellt, die sich in der Zusammensetzung und Austrittsarbeit unterscheiden:

Nr	Name	PEDOT/PSS ratio	PSS Content in Film	PEDOT/Content in Film	Compostion	Solids content in Dispersion [%]	Work-function
1	Clevios PH 1000	1: 2,5	71%	29%	PEDOT/PSS	1.1	5.0
2	Clevios P VP AI 4083	1: 6	86%	14%	PEDOT/PSS	1.5	5.0- 5.2
3	Clevios VP CH 8000	1: 20	95%	5%	PEDOT/PSS	2.6	5.2
4	Polystyrene-sulfonic acid (PSS)	-	100%	0%	Pure PSS	5.6	Non-conductive

Tabelle 3 PEDOT/PSS Komplexe mit Variation der Zusammensetzung und Austrittsarbeit.

Darüber hinaus wurden dem HZB folgende Proben zur Verfügung gestellt:

Nr	Name	Lot	Compostion	Solvent	pH
1	Clevios HTL Solar	SCA 388-49	PEDOT/PSS (1:2.5)	Water (100%)	Acidic
2	Clevios HTL Solar	LVW 1382	PEDOT/PSS (1:2.5)	Water (100%)	Neutral
3	Clevios AI 4083	LVW 1383	PEDOT/PSS (1:6)	Water (100%)	Acidic
4	Clevios HTL Solar 3	VIE 109-1	Polythiophen/ PSS-Copolymer Complex	Toluene (100%)	Acidic
5	Clevios HTL Solar 4	VIE 134	Polythiophen/ PSS-Copolymer Complex	Anisol (100%)	Neutral
6	Clevios HIL 8	VIE 111	Polythiophen/ PSS-Copolymer Complex	Butylbenzoate (100%)	Acidic
7	Clevios P SB 12	VIE 163 B	Polythiophene with inert transparent polymer	Anisol (80%) butanol (20%)	Acidic
8	Clevios P SB 12	VIE 163 C	Polythiophene with inert transparent polymer	Anisol (80%) butanol (20%)	Acidic

Tabelle 4 Zusammensetzung der für HZB ausgewählten HTL Proben

Nr	*Name*	*Solids content [%]*	*Resistivity [Ohm cm]*	*Sheet resistance [Ohm/sq]*	*Moisture pick-up*	*Work-function*	*Motivation*
1	*Clevios HTL Solar*	*1,21*	*9*	*-*	*Medium*	*4,9 – 5,1 eV*	*Standard HTL Layer in Bulk-Hetero-Junction*
2	*Clevios HTL Solar*	*1,24*	*11*	*-*	*Medium*	*?*	*Neutral Version*
3	*Clevios AI 4083*	*1,60*	*310*	*-*	*High*	*5,0 – 5,2 eV*	*Material often used in Perovskite Solar cell due to low surface roughness*
4	*Clevios HTL Solar 3*	*2,30*	*14*	*2 x 10 E6*	*Low*	*?*	*Solvent based material with low moisture pick-up*
5	*Clevios HTL Solar 4*	*3,0*	*9*	*5 x 10 E5*	*Low*	*?*	*Neutral version of solvent based PEDOT*
6	*Clevios HIL 8*	*3,1*	*1961*	*2 x 10 E7*	*Low*	*5.1 eV*	*Material with higher work-function based on higher work-function added polymer*
7	*Clevios P SB 12*	*2,3*	*-*	*4 x 10 E7*	*Low*	*?*	*Material with improved transparency*
8	*Clevios P SB 12*	*2,3*	*-*	*2 x 10 E7*	*Low*	*?*	*Material with improved transparency*

Tabelle 5 Eigenschaften der für HZB ausgewählten HTL Proben

PEDOT/ Copolymer Dispersionen (Typ B)

Bei den Lösungsmittelbasierten PEDOT Typen auf Basis eines PSS -Coploymers (Typ B) wurden Zusammensetzung mit saurem und neutralem pH gestestet. Clevios

HIL Solar 4 VIE 242 A zeigt einen sauren pH während VIE 242 B durch den Zusatz von Base auf pH 5.8 eingestellt wurde.

Nr	Name	Lot	Compostion	Solvent	pH	Solids content [%]	Sheet resistance [Ohm/sq]	Moisture pick-up	Transmission	Motivation
1	Clevios HTL Solar 4	VIE 242 A	Polythiophen/ PSS-Copolymer Complex	Anisol (100%)	Acidic	3.1	2 x 10 E5	Low	78%	Higher Transparency than VIE 134 - acidic
2	Clevios HTL Solar 4	VIE 242 B	Polythiophen/ PSS-Copolymer Complex	Anisol (100%)	5.8	3.1	2 x 10 E5	Low	77%	Higher Transparency than VIE 134 - neutralized

Tabelle 6 PEDOT/Copolymer Komplexe

Beide Proben zeigen eine vergleichbare Transmission und einen vergleichbaren Widerstand. Beim Einsatz in Sn-Pb Perowskit-Zellen am HZB zeigten beide Proben jedoch niedrige Effizienzen.
Da die Effizenzen von PEDOT-Typen auf Basis des PSS Copolymer in den ersten Untersuchungen Anfang 2021 niedrig waren, wurde die Entwicklung dieses Typen Ende 2021eingestellt.

<u>PEDOT/ Komplex mit niedermolekularer Sulfonsäure (Typ C)</u>

Heraeus hat die Entwicklung von Dispersionen mit neuartigen Sulfonsäuren fortgesetzt. Dabei lag der Fokus auf der Suche nach einem geeignetem Polymer, das sich mit diesen neuen Clevios Typen (beispielsweise Clevios P SB 12) abmischen lässt.
Außerdem sind die Benetzungseigenschaften kritisch. Zum einen muss ein Lösungsmittel für die Dispersion gewählt werden, das gut auf ITO benetzt. Zum anderen muss die resultierende Schicht wiederum gut von den Lösungsmitteln der Perowskit-Schicht, wie zum Beispiel DMSO und DMF, benetzt werden.

Nr	Name	Lot	Compostion	Solvent	pH	Solids content [%]	Sheet resistance [Ohm/sq]	Moisture pick-up	Transmission	Motivation
1	Clevios P SB 12	VIE 163 H	Polythiophene with inert transparent polymer	Anisol (50%) 1-Butanol (50%)	Acidic	2,3	2 x 10 E7	Low	89%	Material with improved transparency
2	Clevios P SB 12	VIE 163 J	Polythiophene with inert transparent polymer	Anisol (50%) IPA (50%)	Acidic	2,3	2 x 10 E7	Low	89%	Material with improved transparency

Tabelle 7 PEDOT- Komplexe mit niedermolekularem Gegen-Ion

Die beiden Proben VI 163 H und J zeigten eine hohe Transmission und gute Benetzung auf ITO. Bei der Untersuchung am HZB wurde jedoch festgestellt, dass die Benetzung der Perowksit-Lösung auf der getrockneten Clevios P SB 12 Schicht noch nicht ausreichend war. Daher wurden weitere Zusammensetzungen (163-1D und VIE163-1E) entwickelt, die in Abbildung 3 dargestellt sind.

Clevios P SB 12 LVW 1356	
Solids content	2.3%
Sheet resistance [12µm wet film]	1.7x 10E5 Ohm/sq
Transmission	77.2%
Haze	0.61%
Solvent	Anisol [80%]/ Butanol [20%]

hydrophilic Polymer A

VIE 163 -1 D	
Blend	10% Clevios 90% Polymer
Sheet resistance [12µm wet film]	2,1 x 10E7 Ohm/sq
Transmission	87.9%
Haze	0.6
Solvent	Anisol [55%]/ Butanol [45%]

hydrophilic Polymer B

VIE 163 -1 E	
Blend	10% Clevios 90% Polymer
Sheet resistance [12µm wet film]	2.3 x 10E7 Ohm/sq
Transmission	90.5%
Haze	0.5
Solvent	Anisol [55%]/ Butanol [45%]

Abb. 3: Abmischung des Typ 3 Polymers Clevios P SB 12 LVW 1356 mit verschiedenen Polymeren

Es wurden zwei hydrophile Polymere ausgewählt, die sich gut mit Clevios P SB 12 LVW 1356 mischen lassen. Beide Typen zeigen eine hohe Transmission und lassen sich gut auf ITO aufschleudern. Außerdem wurde durch die Wahl der neuen Polymer die Benetzung der getrockneten Schichten mit DMSO und DMF verbessert.

Tabelle 8 fasst die Lösungsmittelverträglichkeiten von Typ A, B, C und F zusammen. Typ 3C ist mit einer Vielzahl von Lösungsmitteln kompatibel.

Lösungsmittel-verträglichkeit	Typ A	Typ B	Typ C	Typ F
PGME	Nein	Nein	Ja	Nein
Butylbenoate	Nein	Ja	Ja	Nein
PGMEA	Nein	Nein	Ja	Nein
Toluene	Nein	Ja	Ja	Nein
Butylacetate	Nein	Ja	Ja	Nein
Ethylacetate	Nein	Nein	Ja	Nein
Anisol	Nein	Ja	Ja	Nein
Isopropanol	Ja	Nein	Ja	Yes
Ethanol	Ja	Nein	Ja	Ja

Tabelle 8: Lösungsmittelverträglichkeit der Typen A, B, C und F.

Insbesondere kann Typ C mit Ethylacetat, Butylacetat und Anisol verdünnt werden. Acrylate und Polyacrylate eignen sich gut zur Herstellung von transparenten Schichten. Ihre Mischbarkeit und die Widerstände der erhaltenen Schichten wurden am Beispiel von Clevios P SB 12 LVW 1356 und Clevios P SB VIE 192 untersucht. Dazu wurde eine Mischung aus PGME, Di-pentaerrytritol hexa acrylat (SR 399) und einem Photoinitiator (PI) hergestellt. Die Konzentration der Clevios P SB 12 Dispersion in der Mischung wurde zwischen 17% und 2% variiert. Der Anteil des PEDOT Komplexes am festen Bestandteil lag in diesen Mischungen entsprechen zwischen 2,0% und 0,25%. Abbildung 4 und Tabelle 9 fassen die Ergebnisse für LVW 1356 zusammen. Erfreulicherweise zeigen die meisten Mischungen Oberflächenwiderstände unter 2 x 10E10 Ohm/sq. Somit werden Widerstände erreicht, die einen Einsatz als Lochtransportschicht ermöglichen. Lediglich unterhalb eines Dispersionsgehalts von 4% und einem Feststoffgehalt von 0,5% lag der Widerstand bei 10 E11 und war damit ungeeignet. Die gefundenen Haze-Werte beruhen auf der eingesetzten PET Folie. Es gab keinen Haze aus der Clevios-Beschichtung. Durch den Photoinitiator ist die Herstellung von harten Schichten möglich. Die Transmission der Filme lag zwischen 89% und 91%. Damit liegt der Transmissionsverlust durch die Clevios Beschichtung bei den niedrigen Konzentrationen unter 0,5%.

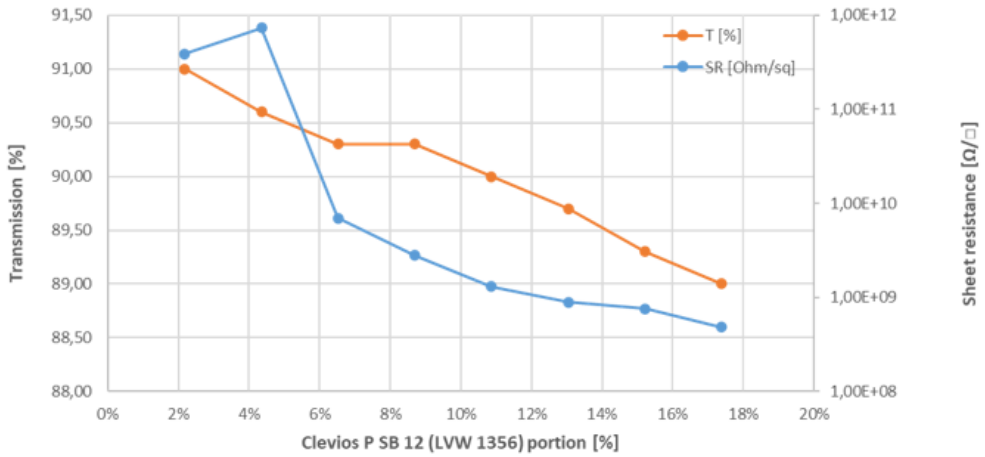


Abb. 4: Transmissionen und Widerstände von Clevios P SB 12 (lot LVW 1356) Mischungen in Acrylaten

s/s [%]	Portion [%]	LVW 1356 [g]	PGME [g]	SR399 [g]	PI [g]	SR [Ohm/sq]	T [%]	H [%]
2.00%	17%	1.739	6.3	1.86	0.1	4.80E+08	89	0.48
1.75%	15%	1.522	6.513	1.865	0.1	7.60E+08	89.3	0.48
1.50%	13%	1.304	6.726	1.87	0.1	8.90E+08	89.7	0.48
1.25%	11%	1.087	6.938	1.875	0.1	1.30E+09	90	0.47
1.00%	9%	0.87	7.15	1.88	0.1	2.80E+09	90.3	0.49
0.75%	7%	0.652	7.363	1.885	0.1	7.00E+09	90.3	0.47
0.50%	4%	0.435	7.575	1.89	0.1	7.30E+11	90.6	0.57
0.25%	2%	0.217	7.787	1.895	0.1	3.90E+11	91	0.56

Tabelle 9: Zusammensetzung der Abmischungen von Clevios P SB 12 lot LVW 1356

Clevios P SB 13 VIE 192 wurde in einer vergleichbaren Mischung getestet. Die erzielten Widerstände lagen nochmals niedriger und bei einem Anteil von 5% der Dispersion in der Gesamtmischung lag der Widerstand bei 4x 10 E 8 Ohm /sq. Mit zunehmendem Gehalt an Clevios sinken Widerstand und Transmission und bei einem Dispersionsgehalt von 20% liegt der Widerstand bei 3x 10 E7 Ohm/sq. Abbildung 5 fasst die Ergebnisse zusammen.

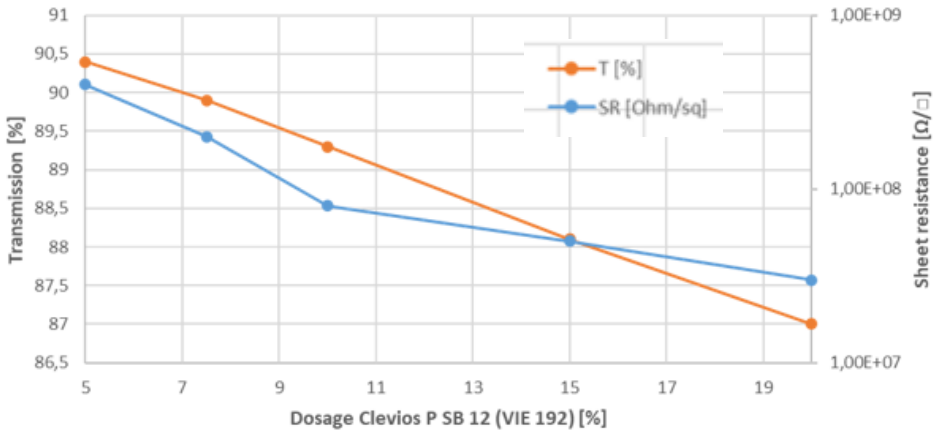


Abb. 5: Oberflächenwiderstände und Transmission bei der Verdünnung von Clevios P SB 12 (VIE 192)

Durch diese Mischungen konnte der Meilenstein 2 (18 Monate) erreicht werden, da in Abmischungen von 1 Teil PEDOT und 20 Teilen Polymer ein Widerstand von weniger als 2 x 10E10 Ohm/sq erreicht werden konnte. Durch diese Versuche konnte gezeigt werden, dass Clevios P SB 12 zur Herstellung hochtransparenter Filme geeignet ist, die für Lochtransportschichten übliche Widerstände zeigen.

Neben den genannten Acrylaten wurden weitere Polymere eingesetzt. Die Herausforderung bestand darin, dass die Polymere einerseits in der PEDOT Dispersion gelöst werden müssen und andererseits einen Film bilden, der die Benetzung mit DMSO oder DMF erlaubt, so dass anschließend die Perowskit-Schichten abgeschieden werden können. Dazu wurden bei Heraeus neue hydrophile Polymere ausgewählt und in Kombination mit Clevios P SB 12 getestet. Tabelle 10 fasst die Ergebnisse zusammen.
Erfreulicherweise war die Stabilität der hydrophilen Polymere in Kombination mit Clevios gut. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die daraus hergestellten Filme gut mit DMSO oder DMF benetzt werden. Das hydrophile Polymer wurde in hochmolekularer und niedermolekularer Form getestet. Außerdem wurde der Einsatz von Vernetzer getestet.

	VIE 163-1D	VIE 163-1E	VIE 163-1J
Zusammensetzung	10% Clevios 90% Hydrophiles polymer	10% Clevios 90% Hydrophiles polymer	10% Clevios 90% Hydrophiles Polymer
Polymer Molekulargewicht	Niedermolekular	Hochmolekular	Niedermolekular Zusatz Vernetzer
Feststoffgehalt [%]	1.5	1.4	1.4
Oberflächenwiderstand (Ohm/sq) (12µm Naßfilm)	2×10^7	3×10^7	2×10^7
Transmission (12µm Naßfilm)	88.0%	88.7%	89.4%
Lösungsmittel	Anisol [55%]/Butanol [45%]	Anisol [55%]/Butanol [45%]	Anisol [55%]/Butanol [45%]

Tabelle 10: Abmischungen von Clevios P SB 12 mit Hydrophilem Polymer

<u>PEDOT/ Komplex mit anorganischem Binder (Typ F)</u>

Die zentrale Aufgabe im AP 2.1 für Heraeus war die Bereitstellung von Lochtransportschichten, die in Bezug auf Feuchtigkeitsaufnahme, Transmission, Azidität und Austrittsarbeit angepasst werden, um den Einfluss auf die Effizienz einer p-i-n Struktur zu untersuchen.
Insbesondere die Feuchtigkeitsaufnahme kann beim Einsatz von Sulfonsäuren ein Problem darstellen. Daher wurden bei Heraeus neue Dispersionen entwickelt, die sich durch eine hohe Härte und niedrige Feuchtigkeitsaufnahme auszeichnen und bei denen außerdem die Austrittsarbeit angepasst werden kann. Diese Dispersionen nutzen eine Wasser / Alkohol -Mischung als Lösungsmittel. Tabelle 11 zeigt PEDOT Dispersionen mit anorganischer Matrix bei denen der Oberflächenwiderstand angepasst wurde.

Nr	Name	Lot	High boiling solvent	Solvent	Compostion	pH	Sheet resistance [Ohm/sq]	Solids content in dispersion [%]	Viscosity [mPas]
1	Clevios F EHO	9008770238	none	Ethanol, Water	PEDOT/PSS with inorganic matrix	3.1	4 x10 E8	1.34	5
2	Clevios F EHO	SAR 5237	None	Ethanol, Wasser	PEDOT/PSS with inorganic matrix	ca 3	2 x 10 E9	Tbd	tbd
3	Clevios F EMO	SAR 5135-21	None	Ethanol, Water	High conductive PEDOT/PSS with inorganic matrix	ca 3	3 x 10 E6	1.61	8
4	Clevios F EMO	SAR 5024-6	Ethylene Glycol	Ethanol, Water	PEDOT/PSS with inorganic matrix	ca 3	2 x 10 E6	1.49	5
5	Clevios F ELO	SAR 5141-46	Ethylene Glycol	Isopropanol, Water	PEDOT/PSS with inorganic matrix (lab batch)	ca 3	800	2.2	12
6	Clevios F ELO	SAR 5141-32	Ethylene glycol	Isopropanol, Water	High conductive PEDOT/PSS with inorganic matrix (lab batch)	ca 3	700	2.3	16

Tabelle 11: PEDOT Dispersionen mit anorganischer Matrix

Der Widerstand dieser Proben kann zwischen 1000 und 10x 10E9 Ohm/sq eingestellt werden. Die Proben haben eine hohe Transmission von >88% und lassen sich gut auf ITO aufbringen. Außerdem lassen sich Lösungsmittel wie Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylsulfoxid (DMSO) die für Perowskite eingesetzt werden gut auf den trockenen Film aufbringen.

Am HZB wurde gezeigt, dass die Proben hohe Werte im Quasi-Fermi-Level-Splitting (QFLS) zeigen und damit das Potential für hohe offene Zellspannungen.

In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ISE wurde die Möglichkeit untersucht, im PEDOT/ Matrix System durch Zusatz eines Additives die Austrittsarbeit anzupassen. Tabelle 12 zeigt die Zusammensetzungen von drei verschiedenen Dispersionen.

Nr	Name	Lot	Zusammensetzung	Feststoff-gehalt [%]	Viskosität [mPas]	Oberflächen-widerstand [Ohm/sq]	Lösungsmittel
1	Clevios F ELO	SAR 5182-9	• Anorganische matrix • Austritsarbeitsadditiv	2,28	16	1200	IPA (ca 44%); Wasser (ca 55%) Hochsieder (ca 10%)
2	Clevios F ELO	SAR 5182-13	• Analog SAR 5182-9 • Austritsarbeitsadditiv-Menge ½ im Vergleich zu SAR 5182-9	2,14	15	4000	IPA (ca 44%); Wasser (ca 55%) Hochsieder (ca 10%)
3	Clevios F ELO	SAR 5135-21	• Inorganic matrix • Ohne Additiv	1,61	8	3 x 10 E6	Ethanol ; Water

Tabelle 12: PEDOT Dispersionen mit anorganischer Matrix und Austrittsadditiv

Die Austrittsarbeit wurde am Fraunhofer ISE untersucht. Tabelle 13 fasst die Ergebnisse zusammen.
Es konnte mit Hilfe der Kelvin-Probe Messung am Fraunhofer ISE gezeigt werden, dass die Austrittsarbeit durch das Additiv gezielt eingestellt werden kann.

Nr	Lot	Zusammensetzung	Austritts-arbeit auf Glas	Austrittsarbeit auf ITO
1	SAR 5182-9	• Anorganische Matrix • Austritsarbeitsadditiv	5,27	5,56
2	SAR 5182-13	• Analog SAR 5182-9 • Austritsarbeitsadditiv-Menge ½ im Vergleich zu SAR 5182-9	5,14	5,40
3	SAR 5135-21	• Inorganic matrix • Ohne Additiv	4,99	5,26
4	Referenz	Substrat (Glas bzw ITO) ohne Clevios	4,79	5,03

Tabelle 13: PEDOT Dispersionen und ihre Austrittsarbeit.

Der Einsatz des Additivs führte jedoch zu einer weniger guten Benetzung durch DMSO oder DMF auf der getrockneten Schicht.

Neben den lösungsmittelbasierten Typen werden auch die Typ F Dispersionen mit anorganischer Matrix weiterentwickelt.
Die Austrittsarbeit von der Clevios Proben mit anorganischem Binder aber ohne Fluoradditive wurden am ISE bestimmt. Die Werte lagen zwischen 5.0 und 5.4 eV und damit im Bereich von typischen PEDOT/PSS Dispersionen.

	SAR 5135-21	SAR 5141-32
Glass	5.0-5.2 eV	5.0 eV
Glass ITO	5.2-5.4 eV	5.4 eV

Tabelle 14: Austrittsarbeiten von Clevios Dispersionen Typ F.

In bisherigen Versuchen am Fraunhofer ISE wurde festgestellt, dass mit Clevios Typ F Dispersionen zwar eine hohe offene Zellspannung erreicht werden kann, dass aber gleichzeitig der Füllfaktor begrenzt ist. Daher soll der Füllfaktor verbessert werden, indem der Anteil der Anorganischen Matrix in den Proben Clevios P ELO SAR 6109 A und 6109 B reduziert wird.

Nr	Name	Lot	Hoch-sieder	Lösungs-mittel	Zusammensetzung	pH	Oberflächen-widerstand[Ohm/sq]	Feststoff gehalt in Dispersion[%]	Vis-kosität [mPas]	Trans-mission [%]	Haze
1	Clevios F ELO (Reference)	SAR 5141-32	Ethylene glycol	Isopropanol, Water	• High conductive PEDOT/PSS with inorganic matrix (Reference) • including surfactant	ca 3	700	2.3	16	-	-
2	Clevios F ELO	SAR 6109 A	Ethylene glycol	Isopropanol, Water	• High conductive PEDOT/PSS with reduced (33%) inorganic matrix • No surfactant	ca 3	611	1.0	13	92.5	0.1
3	Clevios F ELO	SAR #6109 B	Ethylene glycol	Isopropanol, Water	• High conductive PEDOT/PSS with reduced (33%) inorganic matrix • Including surfactant	ca 3	605	1.0	18	92.5	0.1

Tabelle 15: Wässrige PEDOT Dispersionen mit reduziertem Anteil an anorganischer Matrix.

Dabei wurde der Anteil der Anorganischen Matrix um ein Drittel reduziert. Die Proben SAR 6109A und B zeigen weiterhin einen guten, niedrigen Oberflächenwiderstand. Der Feststoff ist aufgrund des reduzierten anorganischen Binders erniedrigt. Die Proben zeigen eine sehr hohe Transmission auf Glas von 92.5%.

Darüber hinaus wurden Dispersionen vom Typ F so angepasst, dass eine gleichmäße Beschichtung möglich wurde. Die Versuche wurden auf einem Spraycoater der Firma Weintek (Taiwan) durchgeführt. Abbildung 6 zeigt den Spraycoater (links) und den Sprühkopf am Standort Leverkusen. Der Coater ist mit einem x,y-Sprayarm ausgestattet, so dass eine Beschichtung auf einer Fläche von 30 cm x 30 cm möglich ist.

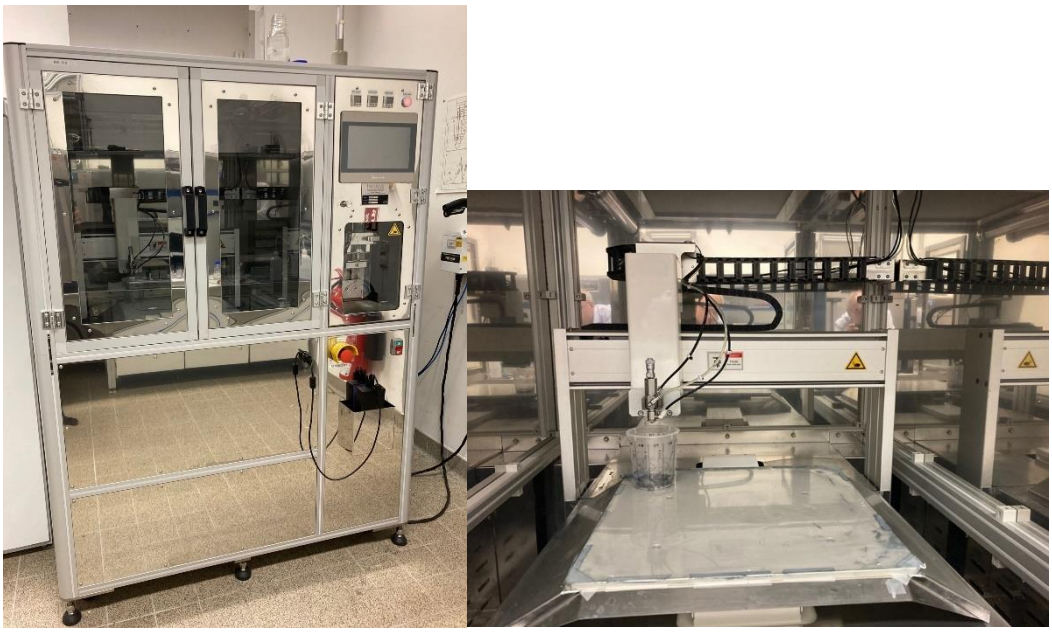


Abb 6: Spray-coater am Standort Leverkusen.

Insbesondere wurden Methylacetat und Diacetonalkohol als Lösungsmittelzusätze ausgewählt, da durch sie ein Verstopfen der Düse verhindert werden konnte und gleichzeitig eine lagerstabile Dispersion hergestellt werden konnte.
Die Dispersion zeichnet sich durch einen Feststoffgehalt von 1,5% aus, wo bei der Feststoff aus PEDOT/PSS und anorganischer Matrix besteht.
Die Dispersion wurde auf ein Glassubstrat versprüht und ermöglichte eine gleichmäßige Beschichtung auf dem ganzen Substrat.

Durch Einstellung der Flussgeschwindigkeit kann die Schichtdicke auf dem Substrat variiert werden. Tabelle 16 fasst die Sprühparameter zusammen.

Probe	2234-70A			
Experiment #	134	135	136	137
Fließgeschwindigkeit (ml/min)	2	3	4	5
Oberflächen-widerstand (Ω/□)	8,9E9	3,0E8	6,2E7	1,5E7
Transmission (without substrate)	98 – 99 %			
Druck 5 kg/cm2; Bewegung: 500 mm/sec; Substrat: Glass ; Trocknung 120°C/20min				

Tabelle 16: Sprühparameter der zum Abscheiden der Dispersion 2234-70 A

Bei niedriger Flussgeschwindigkeit erfolgt eine dünnere Schichtdicke, die wiederum zu einem höheren Oberflächenwiderstand führt, während eine erhöhte Flussgeschwindigkeit zu einer höheren Schichtdicke und einem niedrigeren Widerstand führt. Abbildung 7 zeigt den Zusammenhang graphisch.

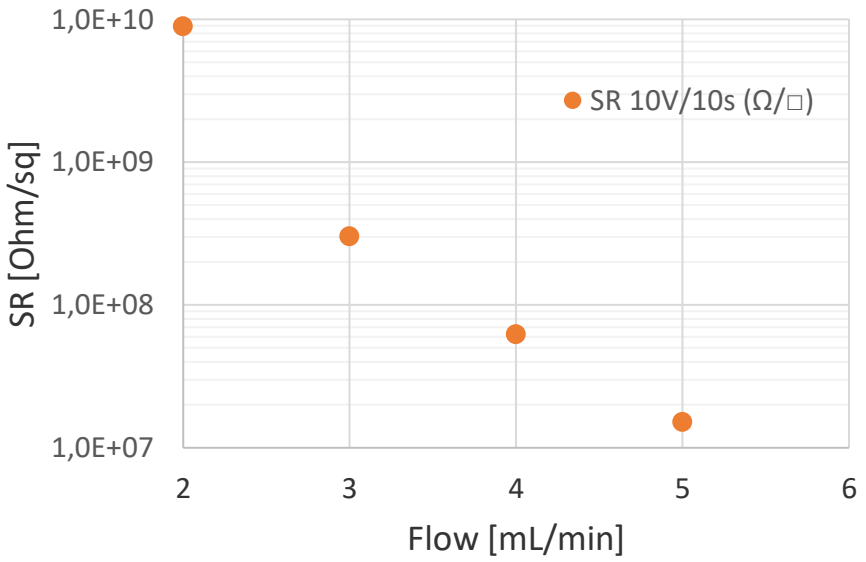


Abb 7: Abhängigkeit des Oberflächenwiderstands (SR) von der Flussrate (Flow) für die Beschichtung von Clevios 2234-70A

Mit Hilfe der Formulierung 2234-70 A wurde untersucht, wie gleichmäßig die Beschichtung mittels Sprühcoater erfolgt. Dazu wurden sechs Substrate in einer Größe von 20 cm x 20 cm beschichtet und auf jedem Substrat wurde am vier Stellen eine Widerstandsmessung durchgeführt. Anschließend wurden die absolute und relative Standardabweichung bestimmt. Tabelle 17 fasst die Ergebnisse zusammen:

	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	Durchschnitt	Standard Abweichung [absolut]	Standard Abweichung [relativ]
Coating 1	4,30E+08	3,00E+08	2,60E+08	3,50E+08	3,35E+08	6,34E+07	19%
Coating 2	4,60E+08	3,70E+08	3,40E+08	3,90E+08	3,90E+08	4,42E+07	11%
Coating 3	3,60E+08	5,60E+08	4,00E+08	3,80E+08	4,25E+08	7,92E+07	19%
Coating 4	2,30E+08	2,50E+08	3,00E+08	3,10E+08	2,73E+08	3,34E+07	12%
Coating 5	2,20E+08	2,20E+08	1,80E+08	2,30E+08	2,13E+08	1,92E+07	9%
Coating 6	1,80E+08	1,80E+08	2,70E+08	2,40E+08	2,18E+08	3,90E+07	18%

Tabelle 17: Variation der Widerstände von sechs Beschichtungen (Coatings) von Clevios 2234-70A auf Glassubstraten.

Auf allen sechs Substraten wurde eine einheitliche Beschichtung gefunden. Die relative Standardabweichung lag in allen Fällen unter 20%.

<u>Fluoradditive</u>

In Zusammenarbeit mit dem HZB und Fraunhofer ISE wurde festgestellt, dass der Einsatz von Fluorpolymeren als Additiv keine Verbesserung der Zelldaten ergibt. Fluorpolymere können zur Erhöhung der Austrittsarbeit in den Typ B, C und F eingesetzt werden, jedoch wurden für alle drei Typen keine Verbesserung der Effizienz beobachtet. Offenbar ist keine Austrittsarbeitserhöhung über 5.2 eV hinaus erforderlich. Entsprechend wurden die Arbeiten mit Fluoradditiven eingestellt.

	PEDOT Type	Dispersions stabilität	Benetzung mit DMSO/DMF auf dem Clevios Film	Status
Fluoropolymer	Typ C	Poor	unbekannt	• Keine weiteren test
Fluoropolymer	Typ B	Gut	unbekannt	• Clevios HIL 8 • Kein Vorteil der hohen Austrittsarbeit
Fluoroadditiv	Typ F	Gut	Schlecht	• Kein Vorteil der hohen Austrittsarbeit
Poly(acrylate)	Typ C	Gut	Schlecht	• Filme auf Basis von poly(isobutyl acrylate) zeigen schlechte Benetzung mit DMSO/DMF • Keine weiteren Tests
UV Vernetzbare Acrylate	Typ C	Gut	Gut	• Guter Oberflächenwiderstand bei hoher Transmission
Hydrophile Additive	Typ C	Gut	Gut	• Gute Benetzung mit DMSO/DMF • Tests am HZB geplant

Tabelle 18: Zusammenfassung zum Einsatz von Additiven in Typ, B, C und F.

Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.

Die Hauptausgaben bei Heraeus waren wie im Projektantrag vorgesehen Personalkosten. Die Entwicklungstätigkeit wurde von Laboranten und promovierten Chemikern durchgeführt. Es wurden keine Geräte für das Presto Projekt angeschafft.

Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeit

Für Heraeus war die Entwicklung neuer Dispersionen für Lochtransportschichten in Perowskit-Solarzellen mit einem unternehmerischen Risiko verbunden. Die Entwicklung war in vielerlei Hinsicht herausfordernd. Zum einen musste eine neuartige PEDOT Dispersion entwickelt werden. Dann musste gezeigt werden, dass diese Dispersionen Vorteile gegenüber bestehenden Systemen zeigen. Dabei sind ist die Lochtransportschicht nur eine von vielen in der Perowskite-Tandem-Zelle und ein Erfolg der Gesamttechnologie ist in keiner Weise sichergestellt.
Mit einer großen Offenheit für verschiedenen Lösungsansätze, großem Fleiß und einer sehr guten Zusammenarbeit ist es gelungen eine große Zahl von Ansätzen abzuprüfen und letztlich zu jedem der gesetzten Meilensteine eine Lösung zu präsentieren.

Fortschreibung des Verwertungsplans

Heraeus hat den Meilenstein 4 nicht erreicht. Eine Kommerzialisierung von PEDOT-Dispersionen in Perowskit-Tandemzellen ist nicht in den nächsten drei Jahren zu erwarten. Auf der anderen Seite bleiben die Erwartung für den Einsatz in Anwendungen, die über die Perowskit-Tandemzelle hinausgehen unverändert gut. Erste Produktverkäufe zeichnen sich für 2024 ab. Entsprechend hat Heraeus in eine Produktionsanlage für Lösungsmittelbasiertes PEDOT am Standort Leverkusen investiert, die Ende 2023 betriebsbereit sein wird. Somit ändert sich der Verwertungsplan für Heraeus in folgender Weise. Änderungen gegenüber dem Verwertungsplan bei Antragsstellung sind gelb markiert.

Einsatzgebiet	Status	Zeitpunkt
Einsatz von PEDOT Dispersionen in Perowskit-Tandem Solarzellen (gemäß Projektantrag)	Bemusterungen	ab 2025
	Erste Produktverkäufe	Ggf ab 2027
	Volumenverkäufe	Ggf ab 2029
Einsatz von neuen Dispersionen in Anwendungen die über Perowskit-Tandem Solarzelle hinausgehen (z.B. reine Perowskit-Zellen oder antistatische Speziallacke)	Bemusterung	ab 2023
	Erste Produktverkäufe	ab 2024
	Volumenverkäufe	ab 2026

Tabelle 19: Verwertungsplan

Während der Durchführung bekannt gewordener Fortschritt

Im März 2023 wurde festgestellt, dass alternative Lochtransportmaterialien in Tandem-Perowskit-Solarzellen besser geeignet sind als PEDOT. Daher wurden die Entwicklung von PEDOT-Dispersionen für das Presto Projekt eingestellt.

Veröffentlichungen während des Vorhabens

Während des Vorhabens gab es keine Publikationen seitens Heraeus.