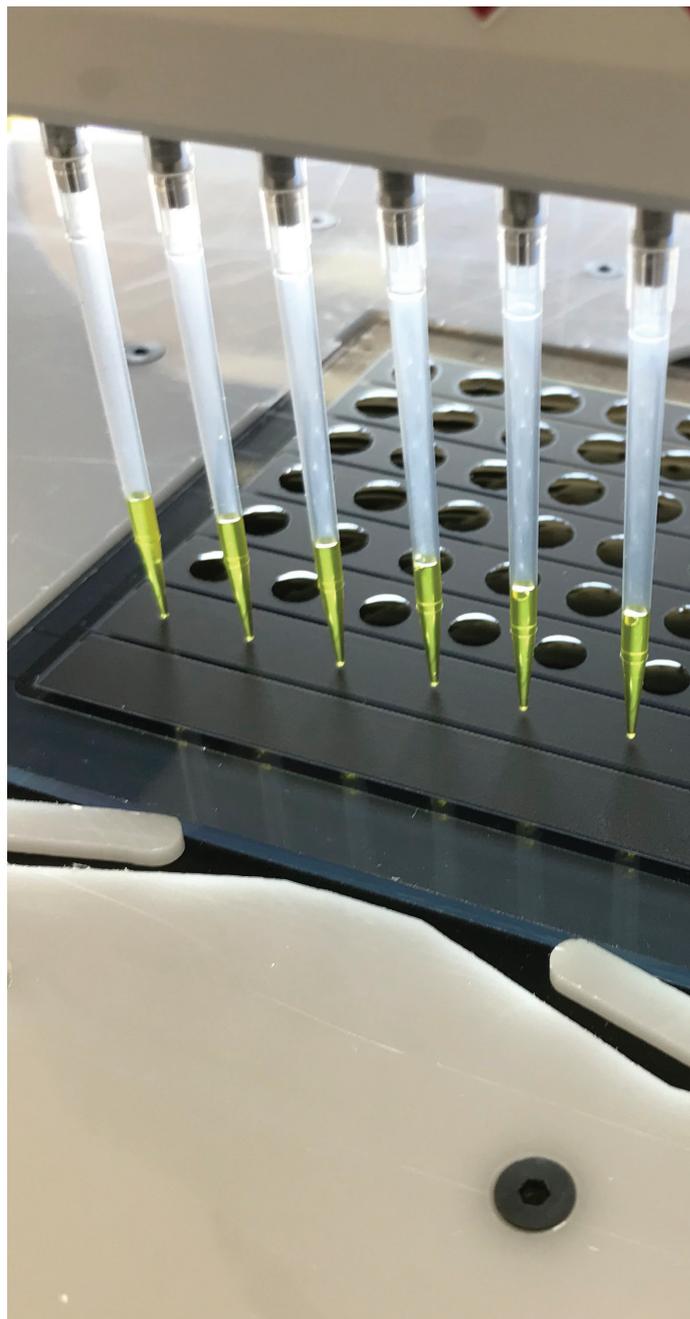


# SOLARZELLEN AUS DER SCHLITZDÜSE

Silizium bildet heute das Rückgrat der Stromproduktion mittels Photovoltaik. Als kostengünstige Alternative ist seit einiger Zeit der Halbleiter Perowskit im Gespräch. Die Forschung an Perowskit-Zellen hat in den letzten Jahren stunde Fortschritte erzielt. Im Wettkampf um die besten Ideen mischt auch die Schweiz mit: Die Materialprüfungs- und Forschungsanstalt Empa arbeitet im Verbund mit dem Industriepartner Solaronix SA (Aubonne/VD) an einer Perowskit-Zelle, die zwar mit begrenztem Wirkungsgrad arbeitet, allerdings das Potenzial für eine günstige Industriefertigung hat.

Der Siegeszug der Photovoltaik (PV) in den letzten zwei Jahrzehnten beruht hauptsächlich auf dem Halbleiter Silizium. Solarmodule aus Silizium sind im Preis stark gefallen und haben weltweite Verbreitung gefunden. Trotz dieser Erfolgsgeschichte wird heute an weiteren Halbleitern für PV-Anwendungen geforscht. Dazu gehören Solarzellen auf der Basis von Perowskit-Halbleitern. Die ersten Zellen dieser Art baute 2009 ein japanisches Forscherteam um den Elektrochemiker Tsutomu Miyasaka. Die Stromausbeute lag zunächst bei wenigen Prozent, konnte seither aber unter Laborbedingungen auf 24 Prozent gesteigert werden. Damit liegen Perowskit-Zellen beim Wirkungsgrad mit den Silizium-Zellen



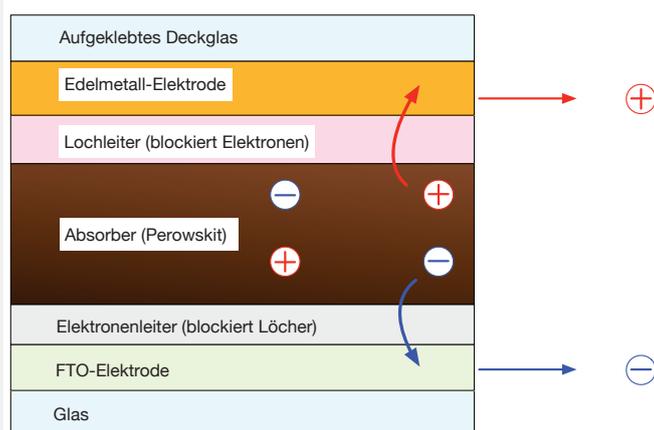
Automatische Pipettieranlage für die Herstellung von Perowskit-Solarzellen bei Solaronix. Foto: Solaronix

## AUFBAU DER PEROWSKIT-SOLARZELLE

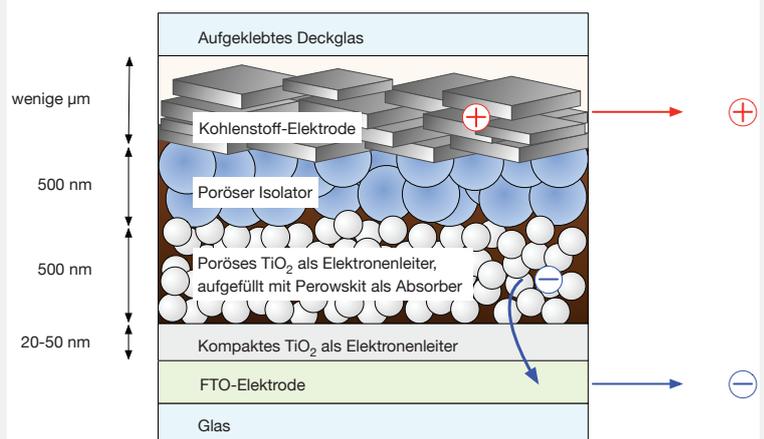
Wenn Sonnenstrahlen auf einen Halbleiter treffen, schlagen sie mit ihrer Energie Elektronen von tiefer zu höher liegenden energetischen Zuständen des Halbleiters. So entstehen frei bewegliche Ladungen, die entweder negativ sind (Elektronen) oder positiv (Stellen, an denen die Elektronen «fehlen», sogenannte «Löcher»). Von Natur aus würden die negativen und positiven Ladungsträger binnen Sekundenbruchteilen wieder auf ihren angestammten Platz innerhalb des Atoms zurückkehren. Damit die Ladungstrennung längere Zeit fortbesteht und sich ein elektrischer Strom bildet, der für die Stromversorgung genutzt werden kann, werden in Solarzellen Elektronenleiter (Materialien, die für Elektronen durchlässig sind, nicht aber für Löcher) und Lochleiter (durchlässig für Löcher, nicht aber für Elektronen) verbaut.

Bei einer «klassischen» Perowskit-Solarzelle ist der Absorber der Sonnenstrahlung (Perowskit) zwischen dem Elektronenleiter und dem Lochleiter platziert (vgl. Illustration links). Diese beiden Schichten sorgen dafür, dass die Elektronen zur unteren Elektrode wandern, die Löcher zur oberen Elektrode. Als Lochleiter kommen organische Stoffe (Triphenyldiamin-Derivate) oder nicht-organische Stoffe (Molybdänoxid, Nickeloxid) zum Einsatz, als Elektronenleiter Titandioxid oder Fullerene (eine bestimmte Art von Kohlenstoffmolekülen).

### Aufbau einer 'klassischen' Perowskit-Solarzelle



### Perowskit-Zelle mit Kohlenstoffarchitektur



Das zweite Schema (vgl. Illustration rechts) veranschaulicht den Aufbau der Perowskit-Solarzelle mit Kohlenstoffarchitektur, an der Empa und Solaronix gemeinsam forschen: Auch hier ist der Elektronenleiter zu erkennen (hier bestehend aus zwei Schichten Titandioxid, einmal kompakt und einmal porös). Der Lochleiter hingegen fehlt. Die Löcher werden stattdessen von einer porösen, elektrisch leitenden Kohlenstoffschicht (aus Graphit oder Russ/Carbon black) zum positiven Pol geleitet. Zu beachten: Der Absorber (bestehend aus dem Perowskit Methylammonium Bleitriiodid/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) bildet nicht eine abgeschlossene Schicht, sondern er durchdringt die Solarzelle hinunter bis und mit dem porösen Elektronenleiter («wie Kaffee, den man auf Zucker träufelt»). Die Isolatorschicht (aus Zirkonoxid oder Aluminiumoxid) ist nötig, damit die Löcher im Kohlenstoff nicht mit den Elektronen im Titandioxid rekombinieren können.

Die Solarzelle ruht auf einer Glasscheibe, die mit Fluor-dotiertem Zinnoxid (FTO) beschichtet ist, das elektrisch leitend ist und den negativen Pol der Solarzelle bildet. Oben wird die Solarzelle ebenfalls von einer schützenden, versiegelten Glasschicht abgeschlossen. BV

gleichauf. Kein Wunder, elektrisieren photoaktive Perowskit-Halbleiter die Anhänger der Photovoltaik. Sie hoffen, mit diesen Werkstoffen Solarzellen dereinst einfacher und damit auch wesentlich kostengünstiger herstellen zu können.

In den neuartigen Zellen dient ein Halbleiter mit Perowskit-Struktur als photoaktive Schicht, welche die Energie der Sonnenstrahlen in elektrischen Strom umwandelt. Perowskit ist in seiner Grundform ein Mineral aus Kalzium, Titan und Sauerstoff ( $\text{CaTiO}_3$ ), kommt aber in verschiedenen Abwandlungen vor, die ebenfalls über die für Perowskite charakteristische Kristallstruktur  $\text{ABX}_3$  (Verbindung aus den Kationen A und B mit dem Anion X) verfügen. Für den Bau von Solarzellen stehen Metall-Halid-Perowskite im Vordergrund, darunter insbesondere die organisch-anorganische Verbindung Methylammonium Bleitriiodid. Perowskit-Solarzellen sind Dünnschichtzellen, das heisst, die photoaktive Schicht ist nur wenige Mikrometer dick – im Gegensatz zu der rund 180 Mikrometer starken Silizium-Schicht in gängigen Siliziumzellen. Perowskit-Solarzellen bestehen aus verschiedenen Materialschichten, die auf einer speziell vorbereiteten Glasscheibe aufgebracht werden. Dank dieser Schichten können die positiven und negativen Ladungen, die die Sonnenstrahlen aus dem Halbleiter herausschlagen, getrennt und als Strom für die Energieversorgung genutzt werden.

### Kohlenstoff gibt der Perowskit-Zelle Halt

Trotz faszinierender Fortschritte in den letzten Jahren kämpft die Perowskit-Zelle mit ihrer Instabilität: Aufgrund des Aufbaus bzw. der verwendeten Materialien reagiert sie empfindlich auf Feuchtigkeit, Sauerstoff, Hitze, UV-Licht und mechanische Belastungen. Empfindliche Leistungseinbussen (Degradation) schon nach kurzer Zeit sind die Folge. Dieses Handicap hat Forscher inspiriert, die Perowskit-Zelle aus einer verbesserten Materialkombination zu bauen, die einen langlebigen Betrieb ermöglichen soll. Dies gelang Prof. Michael Grätzel (Ecole polytechnique fédérale de Lausanne/EPFL) und Prof. Hongwei Han (Huazhong University of Science and Technology, China) im Jahr 2014 mit einer Zelle unter Einbezug von Kohlenstoff. Diese Solarzelle gilt als vielversprechender Anwärter für eine beständige und günstig zu produzierende Solarzelle (vgl. Textbox S. 2).

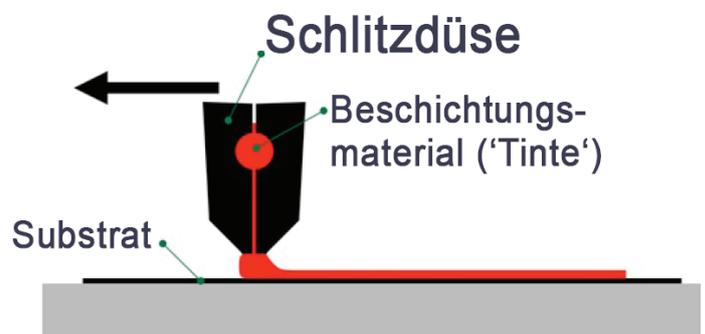
Die Idee einer Perowskit-Solarzelle mit Kohlenstoffarchitektur wird unterdessen auch in der Schweiz weiterverfolgt. Seit Jahren erforscht die Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt Empa (Dübendorf) mögliche Herstellungs-

verfahren. In einem Pilot- und Demonstrationsprojekt, das vom Bundesamt für Energie (BFE) unterstützt wurde, spannten Empa-Forscher nun mit der Firma Solaronix SA in Aubonne (VD) zusammen. Von 2016 bis 2018 stellten sie eine funktionsfähige Perowskit-Laborzelle von 10 x 10 cm Fläche her. Die eigentliche Innovation besteht nicht im gewählten Aufbau der Zelle, sondern im Herstellungsverfahren. Dieses wurde an der Empa entwickelt. Solaronix stellte die sehr speziellen Materialien bereit.

### Herstellung mit Schlitzdüsenverfahren

Mit dem neuen Herstellungsverfahren werden die einzelnen Schichten nicht wie bis anhin mit Siebdruck, sondern mit dem aus anderen industriellen Anwendungen gut erprobten Schlitzdüsenverfahren aufgetragen. Beim Siebdruck wird eine Matrize verwendet, so dass das Material nur auf die gewünschten Stellen gelangt. Beim Schlitzdüsenverfahren hingegen wird das Material auf der ganzen Fläche aufgebracht und dann an den Stellen, wo es nicht gebraucht wird, mit Lasertechnologie entfernt. Was auf den ersten Blick umständlich wirkt, hat wichtige Vorteile, wie Empa-Projektleiter Prof. Frank Nüesch sagt: «Mit dem neuen Verfahren können wir schneller beschichten, und wir können die Stärke der einzelnen Schichten flexibler festlegen. Das sind zwei entscheidende Vorteile für eine industrielle Fertigung unserer Perowskit-Zellen.» Mit dem Verfahren lassen sich in nur einer Minute meterlange Bahnen einer Materialschicht aufbringen.

Die Herausforderung bestand für die Empa darin, die insgesamt fünf extrem feinen Schichten gleichmässig aufzutragen. Dafür mussten verschiedene Einstellungen der Beschichtungseinheit (wie Geschwindigkeit der Schlitzdüse, Durchflussgeschwindigkeit, Abstand Schlitzdüse-Substrat) optimiert wer-



Mit einer Schlitzdüse werden die einzelnen Materialschichten der Perowskit-Solarzelle auf einen Träger aus Glas aufgetragen. Illustration: Schlussbericht PeroPrint



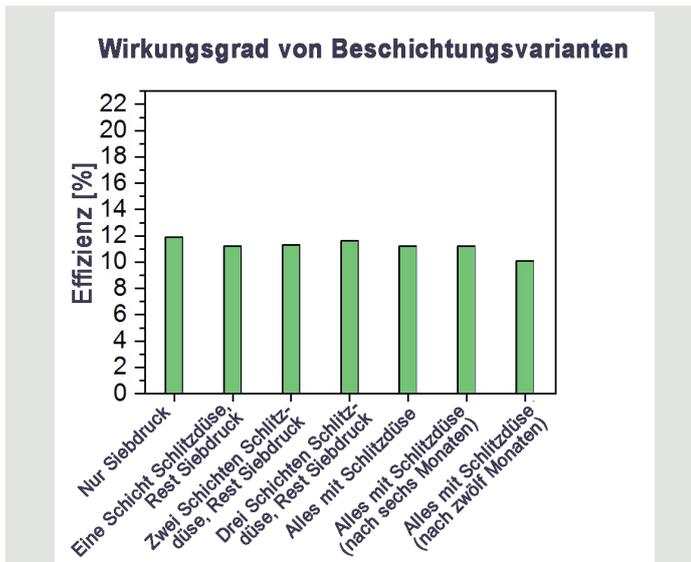
Die Beschichtungsplattform C600, mit der an der Empa Perowskit-Zellen im Schlitzdüsen-Verfahren hergestellt werden. Foto: Empa



Dr. Toby Meyer im chemischen Labor seiner Firma Solaronix SA in Aubonne (VD). Foto: B. Vogel

den, es mussten aber auch die aufgetragenen Materialien für den Beschichtungsprozess angepasst werden. Die Empa stellte eigens einen Druckexperten aus Indien ein und führte zahlreiche Beschichtungsversuche durch. Bei den Versuchen wurde jeweils eine der fünf Schichten mit dem neuen, die anderen Schichten aber mit dem alten Siebdruckverfahren aufgebracht. «Am Ende konnten wir mit dem neuen Be-

schichtungsverfahren eine 10 x 10 cm grosse Perowskit-Zelle herstellen, die – auf einer kleineren Probestfläche – mit rund 12% die gleiche Effizienz hat wie die Zelle, die wir früher mit Siebdruck hergestellt hatten», sagt Frank Nüesch. «Das neue Verfahren erlaubt uns, sieben Mal schneller zu «drucken» als mit Siebdruck, und wir können das nötige Trocknen und Ausheizen der Schichten in einem einzigen Prozessschritt («co-firing») durchführen.» Man könnte zur Herstellung der Solarzellen – bei Verwendung eines flexiblen Substrats – sogar ein Rolle-zu-Rolle-Beschichtungsverfahren nutzen.



Die Empa führte zahlreiche Beschichtungsversuche durch, bei denen ein Teil der Materialschichten der Perowskit-Zelle mit dem neuen Schlitzdüsen-Verfahren aufgetragen wurden, die übrigen Schichten mit dem herkömmlichen Siebdruckverfahren. Die Grafik zeigt den Wirkungsgrad, der mit verschiedenen Beschichtungsvarianten erzielt wurde. Grafik: Schlussbericht PeroPrint/bearbeitet B. Vogel

### Spezialstoffe aus einem Westschweizer Chemielabor

Die Solaronix SA (Aubonne/VD) hat die Empa als Industriepartner unterstützt. Die Firma war 1993 gegründet worden und verkauft seit 15 Jahren weltweit Chemikalien für die Forschung an Farbstoffsolarzellen, die von Prof. Michael Grätzel an der EPFL erfunden worden waren. Heute liegt der Fokus auf der Bereitstellung effizienter Herstellungsverfahren für Perowskit-Solarzellen. Solaronix betreibt eine selbst konzipierte, halb-automatische Versuchslinie zur Herstellung von 10x10 cm grossen Perowskit-Zell-Mustern mittels Siebdruck. «Wer eine neue Solarzelle wie die Perowskit-Zelle entwickeln will, braucht ein sehr spezialisiertes Wissen über die Chemikalien, die in der Photovoltaik benötigt werden», sagt Solaronix-CEO Dr. Toby Meyer, der sich seinerzeit an der EPFL zum Chemieverfahrensingenieur ausbilden liess und Mitte der 1990er Jahre bei Prof. Grätzel seine Doktorarbeit schrieb.



An der Empa in Dübendorf stellen Wissenschaftler mit dieser Anlage im Schlitzdüsen-Verfahren Perowskit-Solarzellen in der Grösse von 10 x 10 cm her. Im Zuge des aktuell laufenden Forschungsprojekts UPero soll das Herstellungsverfahren auf eine Zellgrösse von 30 x 30 cm hochskaliert werden. Foto: Empa

Im Rahmen des aktuellen Projekts hat das Solaronix-Labor die photochemischen Chemikalien hergestellt, die dann an der Empa zum Drucken der Perowskit-Zellen eingesetzt wurden.

Die Zusammenarbeit zwischen den Westschweizer Chemikern und der Empa in Dübendorf wird von 2019 bis 2022 im Nachfolgeprojekt «UPero» fortgesetzt. Das Hauptziel besteht darin, die Herstellungstechnologie für die Beschichtung von 30 x 30 cm grossen Flächen hochzuskalieren. Damit lassen sich Module mit einer Fläche von einem Quadratmeter anfertigen, womit die Voraussetzung für eine industrielle Produktion geschaffen wäre. Gelingt die Produktion der Zellen in der gewünschten Qualität, sind verschiedene Qualitätstests vorgesehen (Langzeitstabilität, Temperaturbeständigkeit, Widerstandfähigkeit gegen UV-Strahlung und Feuchtigkeit). Darüber hinaus wollen die Forscher klären, wie sich die gedruckten Flächen in kleinere Module unterteilen lassen, die dann für den kommerziellen Betrieb in Serie geschaltet werden.

### Fernziel Tandem-Zelle

Die Faszination von Perowskit-Solarzellen reicht über das aktuelle Forschungsprojekt hinaus. Heute gilt es als besonders aussichtsreich, Perowskit-Zellen gemeinsam mit Silizium-Zellen zu Tandem-Zellen zu verbauen. Da Perowskit-Zellen vor allem die grünen und blauen Anteile des Lichts nutzen, Silizium-Zellen aber die roten und infraroten Anteile, könnten Tandem-Zellen zu Solarzellen mit besonders hohem Wirkungsgrad führen. Unter Laborbedingungen wurden bisher 28% erreicht, Wissenschaftler halten sogar Wirkungsgrade von 32,5% für erreichbar. «Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad und tiefen Herstellungskosten würden der Photovoltaik einen neuen Schub verleihen», sagt Toby Meyer.

An der Vision solcher Tandem-Solarzellen arbeiten Forscher des *Institut de microtechnique* der EPFL am Standort Neuenburg bzw. des *Centre Suisse d'Électronique et de Microtechnique SA* (CSEM) in Neuenburg, aber auch ausländische Firmen wie beispielsweise Oxford PV, Wonder Solar oder GCL. Um Tandemzellen geht es auch an der Empa in der Abteilung von Prof. Ayodhya Tiwari. Hier werden hocheffiziente Tandemzellen mit Perowskit/CIGS-Dünnschichttechnologie erforscht.

## DER PROBLEMSTOFF BLEI

Ein möglicher Stolperstein für die künftige Anwendung von Perowskit zur Herstellung von Solarzellen ist das Blei, das in dem Perowskit-Typ, der heute für Solaranwendungen im Vordergrund steht, enthalten ist. Die aus dem Absorbermaterial Methylammonium Bleitriiodid ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) gefertigten Zellen bestehen zu einem Drittel aus potenziell gesundheitsschädigendem Bleisalz (Bleiiodid/ $\text{PbI}_2$ ), rund 0.5 Gramm pro Quadratmeter Modulfläche. Dazu schreiben die Wissenschaftler im Schlussbericht zum BFE-Projekt «PeroPrint»: «Der eine mögliche Ansatz besteht darin, das Blei in Perowskit-Solarzellen durch ein anderes Atom mit hoher photovoltaischer Effizienz zu ersetzen. Unter den verschiedenen Alternativen sind eine Anzahl von Substituten (z.B. Zinn), die aber noch vertieft untersucht werden müssen. Der andere Ansatz besteht darin, mit den heute verfügbaren, sehr effizienten Absorbern aus organischen Blei-Halid-Salzen (OMHP) zu leben und für sie eine robuste Verkapselung vorzusehen, welche das Eindringen von Wasser unterbindet und eine Blei-Leckage selbst beim Bruch eines Moduls vermeidet.» BV

Perowskit-Halbleiter eröffnen für die Photovoltaik also verschiedene neue Wege. Frank Nüesch, der an der Empa im Nachbarlabor von Ayodhya Tiwari arbeitet, ist überzeugt, mit seinem Team einen wichtigen Input zur neuen Solartechnologie beisteuern zu können: «Wir können mit unserem relativ kleinen Labor zwar nicht auf allen Fronten mithalten, aber wir können einen Beitrag zum Herstellungsprozess von langlebigen Perowskit-Zellen leisten.» Solarmodule auf Perowskit-Basis empfehlen sich unter anderem für Anwendungen der gebäudeintegrierten Photovoltaik, weil individuelle Formen leichter hergestellt werden können als bei Silizium-Wafern. Denkbar sind beispielsweise auch glasbasierte Solarziegel.

- Den **Schlussbericht** zum Projekt «Large Area Perovskite Solar Cells» (PeroPrint) finden Sie unter:  
<https://bit.ly/2GWdvw>
- **Auskünfte** zu dem Projekt erteilen Dr. Men Wirz (men.wirz[at]bfe.admin.ch), Leiter des Pilot-, Demonstrations- und Leuchtturmprogramms des BFE, und Dr. Stefan Oberholzer (stefan.oberholzer[at]bfe.admin.ch), Leiter des BFE-Forschungsprogramms Photovoltaik.
- Weitere **Fachbeiträge** über Forschungs-, Pilot-, Demonstrations- und Leuchtturmprojekte im Bereich Photovoltaik finden Sie unter [www.bfe.admin.ch/ec-pv](http://www.bfe.admin.ch/ec-pv).

## PILOT-, DEMONSTRATIONS- UND LEUCHTTURMPROJEKTE DES BFE

Die Entwicklung eines neuen Produktionsverfahrens für die Perowskit-Solarzelle im Projekt «PeroPrint» gehört zu den Pilot- und Demonstrationsprojekten, mit denen das Bundesamt für Energie (BFE) die Entwicklung von sparsamen und rationellen Energietechnologien fördert und die Nutzung erneuerbarer Energien vorantreibt. Das BFE fördert Pilot-, Demonstrations- und Leuchtturmprojekte mit 40% der nicht amortisierbaren, anrechenbaren Kosten. Gesuche können jederzeit eingereicht werden.

- [www.bfe.admin.ch/pilotdemonstration](http://www.bfe.admin.ch/pilotdemonstration),  
[www.bfe.admin.ch/leuchtturmprogramm](http://www.bfe.admin.ch/leuchtturmprogramm)