

Die Plastiksolarzelle

Entwicklung einer flexiblen Einkapselung zur Erhöhung der
Lebenszeit in atmosphärischer Umgebung

M. Scharber et al.

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

16/2007

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Bestellmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter <http://www.nachhaltigwirtschaften.at>

Die Plastiksolarzelle

Entwicklung einer flexiblen Einkapselung zur Erhöhung der
Lebenszeit in atmosphärischer Umgebung

Dr. Markus Scharber
DI Markus Koppe
Patrick Denk
Konarka Austria

Dr. Albert K. Plessing
DI Nicole Depiné
Dr. Harald Muckernhuber
isovolta Group

Graz, November 2006

Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT. Sie wurde 2003 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT soll durch Forschung und Technologieentwicklung die Gesamteffizienz von zukünftigen Energiesystemen deutlich verbessert und eine Basis zur verstärkten Nutzung erneuerbarer Energieträger geschaffen werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und involvierten Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Mehrfache Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist, die Projektergebnisse – sei es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit leicht zugänglich zu machen, was durch die Homepage www.ENERGIESYSTEMEderZukunft.at und die Schriftenreihe gewährleistet wird.

Dipl. Ing. Michael Paula

Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien

Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	2
1 Einleitung.....	3
1.1 Die organische Solarzelle	3
1.2 Organische Halbleiter	3
1.3 Die Plastiksolarzelle	4
1.4 Wirkungsgrad	4
1.5 Kosten	5
1.6 Lebensdauer.....	5
2 Technisch-wissenschaftliche Ziele des Projekts	6
2.1 Übersicht über die Projekt-Aktivitäten.....	8
3 Resultate	8
3.1 Barrierefolien	8
3.2 Der Ca-Test	9
4 Untersuchte Barrierefolien.....	12
4.1 Untersuchung von nichttransparenten Folien	12
4.2 Transparente Frontverkapselung.....	14
5 Untersuchung der Stromableitung und die Möglichkeiten einer anti-reflektierenden Wirkung der Solarzellenverpackung.....	15
6 Lebenszeittests verpackter organischer Solarzellen	15
7 Schlussfolgerungen	16

Zusammenfassung

Die Aufgabenstellung des Projekts war die Entwicklung einer effizienten, flexiblen Verpackung für die Plastiksolarzelle. Im Zuge des Projekts wurde eine Methode zur Evaluierung der Permeationsraten von Wasser und Sauerstoff durch dünne Folien entwickelt sowie verschiedene kommerzielle und für das Projekt entwickelte Folien der Firma Isovolta getestet. Für die nicht-transparente Verpackung konnte gemeinsam mit Isovolta eine brauchbare Verpackung identifiziert werden. Die getesteten transparenten Folien zeigten alle eine zu hohe Permeation von Wasser bzw. Sauerstoff. Im zweiten Teil des Projekts wurden Plastiksolarzellen mit unterschiedlichen Barrierefolien verpackt und unter verschiedenen Bedingungen gealtert. Bei allen Experimenten wurde eine Verpackung mit dünnen Glasplättchen als Referenzsystem verwendet, da die Permeationsraten von H_2O und O_2 durch Glas gleich Null sind und die Verpackung einen idealen Schutz für die Solarzelle darstellt. Die Solarzellen wurden unterschiedlichen Temperaturen (von $-40^{\circ}C$ bis $85^{\circ}C$) und Luftfeuchten (0–90%) ausgesetzt und die Änderung der Effizienz der Solarzellen über die Zeit mitverfolgt. Die Zellen mit Glasverpackung bestanden alle durchgeführten Tests mehr oder weniger unbeschadet. Zellen mit flexibler Verpackung zeigten vor allem bei erhöhten Temperaturen und hoher Luftfeuchtigkeit sehr hohe Effizienzverluste. Die erarbeiteten Ergebnisse lassen folgende sehr unterschiedliche Schlüsse zu:

- a) Die flexiblen transparenten Verpackungsmaterialien sind nicht gut genug, um die Plastiksolarzelle vor den negativen Einflüssen von Wasser und Sauerstoff zu schützen.
- b) Die Plastiksolarzelle ist zu sensitiv gegen Wasser und Sauerstoff und daraus ergeben sich die Probleme mit der flexiblen Verpackung.

Im Laufe des Projekts hat sich innerhalb der Firma Konarka die zweite Meinung durchgesetzt. Neben der fehlenden Funktionalität und kommerziellen Verfügbarkeit spielten die unbekanntenen Kosten der Barrierefolien eine wichtige Rolle für die Entscheidung. Die Kostenprojektionen der Firma Isovolta und auch anderer Hersteller ergaben, selbst bei Herstellung in großen Volumina, Preise größer 20 Euro/m^2 (Richtwert).

Basierend auf den Ergebnissen des Projekts wurde ein firmeninternes Programm zur detaillierten Untersuchung des negativen Einflusses von O_2 und H_2O und die Entwicklung einer stabileren Plastiksolarzelle gestartet. Erste Ergebnisse liegen bereits vor und sind sehr viel versprechend. Durch die Änderung der verwendeten Materialien und einen leicht geänderten Aufbau konnte die Stabilität der Solarzelle wesentlich erhöht werden. Derzeit laufen die ersten Langzeittests. Nach einer Bestätigung der erhöhten Stabilität könnten Folien mit höheren Permeationswerten für die Verpackung der Plastiksolarzelle wieder in Frage kommen. Das im Projekt erworbene Wissen über Barrierefolien und die Verpackung von Plastiksolarzellen wird also auch in Zukunft von höchster Relevanz sein.

Abstract

The aim of the project was the development of a flexible package for the plastic solar cell. During the first part of the project a method for the evaluation of encapsulation materials was developed. The method allows measuring of very low water and oxygen permeation rates. After establishing the permeation rate measurement several packaging foils from ISOVOLTA were investigated that were either commercially available or developed for the project. For the non-transparent encapsulation material an applicable solution could be identified. All tested transparent foils exhibited a too high water and oxygen permeation rate. During the second part of the project plastic solar cells were encapsulated using various packaging materials and tested under accelerated conditions. Plastic solar cells encapsulated by thin glass slides were used as reference system. The permeation rate of oxygen and water through glass is very low and therefore offers an ideal protection for the solar cells. Solar cells were exposed to different temperatures (from -40°C to 85°C) and air humidity (0–90 %) and the change of the solar cell efficiency was recorded versus time. Glass packaged devices passed all tests with little or no degradation. On the other hand devices with a flexible package showed a very strong degradation when stored at higher temperatures and high air humidity. The performed experiments lead to the following rather different conclusions:

- a) The available transparent flexible packaging materials are not sufficient to protect the plastic solar cell from the negative effects of water and oxygen.
- b) The plastic solar cell degrades too fast in the presence of water and oxygen.

During the project the second conclusion has prevailed. As a consequence a detailed investigation of the degradation processes occurring in a plastic solar cell was initiated. A couple of novel concepts have been tested recently for stabilizing the plastic solar cell under ambient conditions. First results have been very promising. This would result in a significant cost reduction compared to the encapsulation materials investigated earlier.

1 Einleitung

1.1 Die organische Solarzelle

Nicht nur durch die Diskussionen zum Thema erneuerbare Energien ist die organische Photovoltaik in den letzten Jahren immer mehr in den Blickpunkt der internationalen Forschungen gerückt. Neben der Neuheit des Konzepts versprechen organische Solarzellen interessante Eigenschaften, die von herkömmlichen Solarzellen nicht bereitgestellt werden können. Die Vorteile von organischen Halbleitern sind:

- Sie sind flexibel und semitransparent.
- Sie können durch einen kontinuierlichen Beschichtungsprozess hergestellt werden.
- Großflächige Beschichtung ist möglich.
- Einfache Integration in verschiedene Anwendungen
- Substanzielle ökologische und ökonomische Vorteile

Die ersten wissenschaftlichen Arbeiten zielten auf die Verbesserung des Wirkungsgrades ab. Es konnte gezeigt werden, dass Wirkungsgrade zwischen 5 und 10 % realistisch sind. Das macht die organische Photovoltaik zu fast allen bekannten Solarzellentechnologien konkurrenzfähig.

Die klassische Photovoltaik hat im Vergleich zu anderen erneuerbaren Energietechnologien eine unvorteilhafte Kostenstruktur. Der kostenintensivste Faktor bei der Herstellung sind teure Halbleitertechnologien. Photovoltaikmodule, die basierend auf dünnen Kunststoffträgern durch Aufdruck und Beschichtung vom Band gefertigt und dann übereinander geschichtet werden können, sind daher vom Kostenstandpunkt aus gesehen sehr attraktiv. Um diese Anforderungen zu erfüllen, müssten Anlagen für die Beschichtung von großen Mengen mit kostengünstigem Ausgangsmaterial errichtet werden. Mit dispergierbaren organischen und anorganischen Halbleitern kann dies erreicht werden.

Am Energiemarkt wird der Wettbewerb jeder Solartechnologie durch die Faktoren Wirkungsgrad, Lebensdauer und Kosten je Watt/peak bestimmt. Kann ein Produkt nur zwei Punkte erfüllen, z.B. wettbewerbsfähige Kosten und einen guten Wirkungsgrad, wird es nur bei Nischenanwendungen zum Einsatz kommen, so lange nicht der dritte Punkt, in diesem Fall die Lebensdauer, verbessert wird.

1.2 Organische Halbleiter

Die meisten organischen Halbleiter sind eigenleitende Halbleiter. Photovoltaikzellen, die aus einzelnen organischen Halbleitern hergestellt werden, erreichen nur minimale Wirkungsgrade. 1995 konnte von mehreren Forschungsgruppen unabhängig von einander gezeigt werden, dass der Wirkungsgrad durch die Vermischung von zwei Materialien mit je einer Präferenz für positive und negative Ladung verbessert werden kann. Bei der Vermischung von Materialien auf Nanometerebene sind die Schnittstellen in der ganzen Zelle verteilt. Dieses Konzept wurde unter dem Namen „Bulk Heterojunction Composites“ (Zusammensetzung mit Mehrfachschnittstellen) bekannt.

1.3 Die Plastiksolarzelle

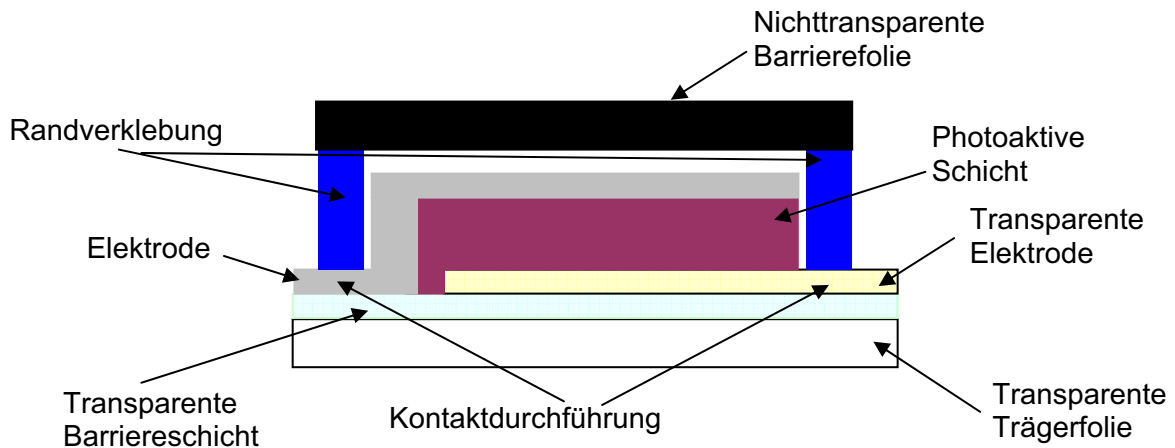


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Plastiksolarzelle

Im Bild oben sind die wesentlichen Bestandteile einer Plastiksolarzelle dargestellt. Die photoaktive Schicht wird mit Hilfe zweier Elektroden kontaktiert. Eine dieser Elektroden muss transparent sein. Die Solarzelle wird von verschiedenen Barrierschichten umgeben, wobei die transparente Barrierschicht eine besondere Herausforderung darstellt. Weiters werden auch an die Randverklebung hohe Ansprüche gestellt. Das Material sollte eine mechanisch stabile Verbindung der Folien sicherstellen, die Flexibilität der Solarzellen nicht einschränken und vor Wasser und Sauerstoff schützen. Für die nichttransparente Barrierefolie kommt oft eine dünne, gewalzte Metallfolie zum Einsatz. Alle verwendeten Komponenten müssen eine hohe Stabilität unter solarer Beleuchtung und bei hohen/niedrigen Temperaturen aufweisen.

1.4 Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad ist der entscheidende Parameter für Solarzellen. Bei einem niedrigen Wirkungsgrad ist eine größere aktive Fläche nötig, um die gleiche Energie zu erzeugen. Ein minimaler Zellenwirkungsgrad von 10 % und ein Modulwirkungsgrad von 5 % sind notwendig, um am Markt wahrgenommen zu werden. Abbildung 2 zeigt einen typischen Verlauf der Stromstärke gegen die Spannung einer auf Polymeren basierenden Zelle mit ca. 5 % Wirkungsgrad, was deutlich unter dem Wirkungsgrad von anorganischen Photovoltaikzellen, aber auch unter dem Wirkungsgrad von auf flüssigen Elektrolyten basierenden TiO_2 Zellen liegt. Es stellt sich die Frage, ob auf Polymeren basierende Zellen das Potenzial haben, einen höheren Wirkungsgrad zu erreichen, oder ob es sich um eine grundsätzliche Limitierung handelt.

Um die maximal möglich erreichbare Effizienz von organischen Solarzellen abzuschätzen, ist es wichtig, die Verlustmechanismen zu kennen. Die dazu aussagekräftigen Messgrößen sind die externe Quanteneffizienz (EQE), die aus dem Verhältnis der einfallenden Photonen zu den generierten Ladungsträgern bestimmt wird, und die interne Quanteneffizienz (IQE), die aus dem Verhältnis der absorbierten Photonen zu den generierten Ladungsträgern gebildet wird. Für organische Solarzellen konnten EQE Wirkungsgrade von über 75 % über einen großen Bereich des Spektrums erreicht werden, bei gleichzeitigen IQE Wirkungsgraden von nahe bei 100 %. Das zeigt, dass die im Vergleich zu anorganischen Halbleitern niedrigere Beweglichkeit von organischen Halbleitern kein limitierender Faktor ist und organische Solar-

zellen das gleiche Potential wie anorganische Solarzellen haben. Eine neue Studie über die Verluste bei polymerischen Zellen zeigte auf, dass die Verluste in erster Linie auf Absorptionsverlusten in den Elektroden, nicht perfekten Dioden und auf Materialunreinheiten zurückzuführen sind. Wenn diese Beschränkungen überwunden werden können, sind kurzfristig Wirkungsgrade von 7 % und mittelfristig über 10 % erreichbar.

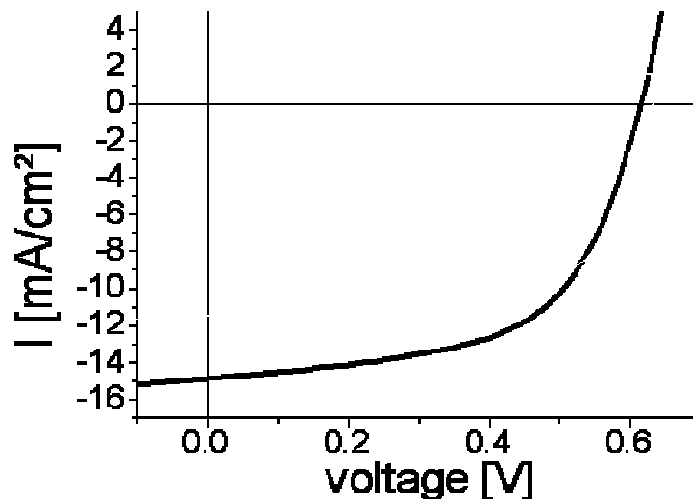


Abbildung 2: Stromstärke gegen die Spannung einer auf Polymeren basierenden Zelle mit Mehrfach-schnittstellen

1.5 Kosten

Seit die vielversprechenden Entwicklungen im Bereich der polymerischen, opto-elektronischen Materialien in den letzten Jahren zu ersten kommerziellen Umsetzungen geführt haben (organische LED- und Polymer-LED-Bildschirme), wurde die Diskussion um geeignete Herstellungstechnologien zusehends wichtiger. Bis jetzt werden in erster Linie Produktionsweisen aus der Mikroelektronik für die Herstellung von polymerischen, optoelektronischen Materialien angepasst. Der Vorteil dieser neuen Materialien wird aber erst dann voll zur Geltung kommen, wenn neue, günstigere Herstellungsverfahren entwickelt werden. Da die Polymere in dispergierter Form verarbeitet werden können, sind Drucktechniken eine bessere und günstigere Variante. Der Druckprozess kann mit dem Bedrucken von Papier oder Folien verglichen werden.

Eine typische Silizium-Wafer-Produktion mit einem 30 cm-Waferprozess erzeugt jährlich 88.000 m^2 . Eine Druckmaschine wie eine Offset-Maschine kann dieselbe Menge je nach Technologie in wenigen Stunden produzieren.

1.6 Lebensdauer

Nach dem Wirkungsgrad ist die Lebensdauer der zweitwichtigste Parameter. Aufgrund der hohen Kosten von anorganischen Photovoltaikzellen liegt ihre Amortisationszeit bei ca. 20 Jahren (ohne Förderungen). Für Niedrigpreiszellen werden Lebensdauern von 3 bis 5 Jahren angesetzt. Dies stellt eine typische Lebensdauer von elektronischen Geräten dar, die durch Photovoltaikzellen betrieben werden könnten.

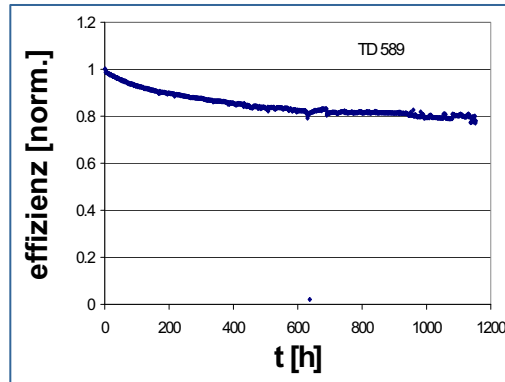


Abbildung 3: Messung des Wirkungsgrades einer polymerbasierenden Solarzelle über die Lebensdauer

Abbildung 3 zeigt eine temperaturbeschleunigte Lebensdaueranalyse einer polymerbasierenden Solarzelle, getestet unter Bedingungen analog zu den IEEE Normen für Silizium-Solarzellen (1 Sonne, 85°C). Diese Systeme erreichen die geforderte Lebensdauer von 1000 Stunden bei einer Degradation von weniger als 20 %. Beschleunigte Lebensdaueranalysen mit Temperaturen bis 85°C werden deshalb durchgeführt, um eine Lebensdauer innerhalb einer vernünftigen Testzeit zu erhalten. Die Abbildung zeigt eine Abnahme des relativen Wirkungsgrades um 20 % innerhalb der ersten 1000 Stunden. Der genaue Beschleunigungsfaktor der getesteten Materialkombination ist nicht bekannt, typische Faktoren liegen zwischen 15 und 40 bei den vorliegenden Temperaturen. Weitere IEEE Tests wie den „damp heat“ Test (1000 h bei 65°C, 90 rh) oder den „high temperature storage“ test (1000 h, 85°C) passieren die organischen Solarzellen bereits ohne sichtbare Degradation. Diese Ergebnisse sind vielversprechend. Es muss jedoch bemerkt werden, dass das Erreichen von 1000 Stunden Lebenszeit unter beschleunigten Bedingungen nur mit hermetisch verpackten Polymersolarzellen möglich ist. Die Solarzelle muss vor allem gegen die negativen Einflüsse von Wasser und Sauerstoff geschützt werden. Als bestes Verpackungsmaterial hat sich Glas herausgestellt, welches weder flexibel noch besonders leicht ist. Für die Kommerzialisierung der Plastiksolarzelle besteht daher ein Bedarf an flexiblen Verpackungsfolien mit glasähnlichen Barriereigenschaften. Das hier beschriebene Projekt befasste sich mit der Herstellung dieser Folien und wurde in einer Kooperation zwischen der Firma Konarka und der Firma Isovolta durchgeführt.

2 Technisch-wissenschaftliche Ziele des Projekts

Generelles technisch-wissenschaftliches Ziel der Forschungsaktivitäten, die im Zuge dieses Projekts angestrengt werden sollen, ist die Entwicklung einer flexiblen Einkapselung für Plastiksolarzellen, um deren Langzeitstabilität zu verbessern und die Entwicklung der dazugehörigen Technologie des Einkapselungsprozesses großtechnisch umsetzen zu können. Unter Langzeitstabilität wird dabei eine maximale Degradation von 20 % der Ausgangseffizienz über 1000 h verstanden.

Die Grundvoraussetzung zur Erreichung dieser Stabilitätswerte ist eine geeignete Verpackung der Zelle. Die Einkapselung dient zum Schutz der Zelle vor schädigenden Einflüssen von außen. Sie muss abhängig von den spezifischen Anforderungen der jeweiligen Zelltechnologie folgende Aufgaben erfüllen:

- Schutz vor schädigenden Umwelteinflüssen wie z.B. Feuchtigkeit, Sauerstoff
- Mechanische Festigkeit
- Thermische Stabilität
- Elektrische Isolation
- Stabilität, besonders gegen UV-Licht
- Transparenz für sichtbares Licht
- Flexibilität

Da die Solarzellen auf Polymerbasis eine gänzlich neue Technologie darstellen und mit herkömmlichen anorganischen Solarzellen bezüglich ihrer Empfindlichkeit und Anforderungen an eine Einkapselung nicht verglichen werden können, müssen die Einkapselungsmaterialien entsprechend den Anforderungen dieser neuen Technologie erforscht und entwickelt werden. Aus Erfahrungen mit ähnlichen Technologien, z.B. organischen LEDs, ist bekannt, dass die Barriere der Einkapselungsmaterialien gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff wesentlich größer sein muss als im Vergleich zu konventionellen Silizium-solarzellen. Es sind die dafür notwendigen Werte aber nicht genau bekannt.

Die Einkapselung wird aus verschiedenen flexiblen organischen und anorganischen Schichten, die in diesem Fall ausschließlich als Barrierschichten verwendet werden, aufgebaut sein. Dabei können transparente und nicht transparente Materialien ihre Anwendung finden. In diesem Zusammenhang sollen vom Projektpartner, der weltweit Einkapselungsmaterialien zur Herstellung von anorganischen Solarmodulen vermarktet, neuartige Barriere-materialien für Plastiksolarzellen hergestellt werden.

Im oben angeführten Auszug aus dem Projektantrag (Projektnr. 807803) werden die wesentlichen Ziele des Projekts beschrieben. Im Laufe der Arbeiten ergaben sich weitere Punkte, die für eine erfolgreiche Entwicklung eines Plastiksolarzellenprodukts sehr wichtig sind.

Preis der Solarzellenverkapselung und der Barrierefolie

Neben der Funktionalität der Verpackung spielt der Preis der Barrierefolie pro Quadratmeter eine entscheidende Rolle. Für ein erfolgreiches Solarzellen-Produkt sollten die Kosten der Verpackung deutlich unter 25 Euro/m² liegen. Dieser Preis inkludiert das Material für die Verklebung und auch die Prozesskosten.

Die möglichen geringen Kosten der Plastiksolarzellen sind ein Hauptargument für die Entwicklung dieser neuen Technologie, und eine sehr teure Verpackung der Solarzelle wäre kontraproduktiv.

Testbedingungen

Für herkömmliche Silizium-solarzellen wurde über die Jahre ein detailliertes Testprotokoll für eine Abschätzung der Lebenszeit entwickelt (IEC 61215). Für organische Solarzellen (inklusive Plastiksolarzelle) gibt es noch kein standardisiertes Testprotokoll und die Firma Konarka hat basierend auf Produkthanforderungen und internen Arbeiten eigene Tests definiert. Die im Projektantrag angeführten 1000 h Lebenszeit bei 55 °C sind auf Grund der geringen Relevanz für das Produkt durch härtere Tests ersetzt worden. Die neuen Richtlinien erfordern u. a. eine Lebenszeit von 1000 h bei 85°C und bei 65°C/90 % Luftfeuchte. Die

Verpackung der Solarzelle muss die photoaktiven Schichten unter diesen Bedingungen effektiv vor Wasser und Sauerstoff schützen, um eine Lebenszeit von einigen Jahren zu garantieren. In diesem Zusammenhang ist der Begriff des Beschleunigungsfaktors sehr wichtig. Dieser gibt an, wie viel schneller eine Solarzelle im Vergleich zu Raumtemperatur altert, wenn man sie bei 85°C bzw. 65°C/90 % Luftfeuchte lagert. Durch die beschleunigte Alterung können Lebenszeittests wesentlich effizienter durchgeführt werden.

2.1 Übersicht über die Projekt-Aktivitäten

- Entwicklung einer Methode zur Charakterisierung von Barrierefolien
- Entwicklung einer Rückseitenverkapselung (nicht transparent)
- Entwicklung einer Frontseitenverkapselung (transparent)
- Untersuchung verschiedener Kleber und Stromdurchführungen durch die Verklebung
- Optische Charakterisierung der transparenten Frontseitenverkapselung
- Langzeitdegradationsstudien an verpackten Plastiksolarzellen

3 Resultate

3.1 Barrierefolien

Im Rahmen dieses Projekts wurden von der Firma Isovolta neue transparente Barrierefolien entwickelt. Das Grundprinzip der neuartigen Barrierefolien kann man wie folgt zusammenfassen (Abbildung 4): Polymerfolien wie PET oder ETFE wurden abwechselnd mit anorganischen Oxiden und/oder anorganisch-organischen Netzwerken beschichtet. Die Mehrfachbeschichtung führt zu einer Verringerung der Defekte, die durch die gesamte Barrierschicht gehen, und man verlängert dadurch die Diffusionslänge der Wasser- und Sauerstoffmoleküle um Größenordnungen. Um die Eigenschaften der Folien noch weiter zu verbessern, wurden mehrere dieser Barrierefolien zu einem Verbund zusammenlaminiert.

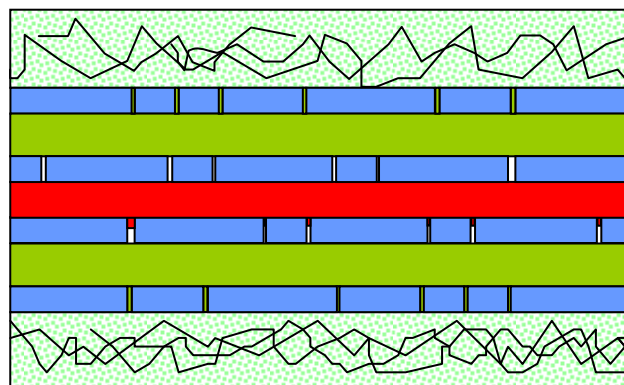


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Aufbaus eines PET Mehrfachverbundes: blau – anorganische Schicht, grün – organische Schicht, rot – Kleber

Weiters wurden im Rahmen des Projekts nicht transparente Verpackungsfolien durch Isovolta zur Verfügung gestellt und weiterentwickelt.

Alle Barrierefolien wurden in einem eigens entwickelten Test von der Firma Konarka auf die Permeation von Wasser und Sauerstoff untersucht.

3.2 Der Ca-Test

Um die Güte der Barrierefolie testen zu können, wurde der so genannte Ca-Test entwickelt. Das Standardverfahren zur Bestimmung der Permeationsraten von Wasser und Sauerstoff, der MOCON Test, konnte auf Grund der geringen Sensitivität nicht verwendet werden. Die kleinsten messbaren Permeationsraten liegen beim MOCON Test bei ca. $5 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}_2/\text{d}$. Für die Plastiksolarzelle sind wesentlich kleinere Permeationsraten erforderlich – daher war ein neuer Test für die Durchführung des Projekts notwendig.

Der entwickelte Test beruht auf einem Konzept, das erstmals von der Firma Philips publiziert wurde. Dabei wird eine dünne Kalziumschicht als Sensor für Wasser und Sauerstoff verwendet. Durch die chemische Reaktion zwischen Ca und H_2O bzw. O_2 ändern sich die optischen und elektrischen Eigenschaften des dünnen Films. Diese Änderungen werden detektiert und auf die umgesetzte Wasser- bzw. Sauerstoffmenge umgerechnet. Ursprünglich wurden bei Philips optische Methoden zur Aufzeichnung der Kalziumschicht-Änderungen angewendet. Der im Projekt entwickelte Test basiert auf einer elektrischen Messung, die wesentlich einfacher und mit der gleichen Präzision durchgeführt werden kann.

Im Laufe des Projekts wurden der Testaufbau und die Herstellung der Proben einige Male geändert/verbessert. Besonders die Verarbeitung spezieller Kleber und die Verwendung sehr dünner Folien erforderte eine Modifikation der Probenpräparation. Daher wird im nächsten Abschnitt ein typischer Probenaufbau beschrieben.

Aufbau des Ca-Tests

Die Proben, die für den Ca-Test verwendet werden, sind typischerweise wie folgt aufgebaut (Abbildung 5).

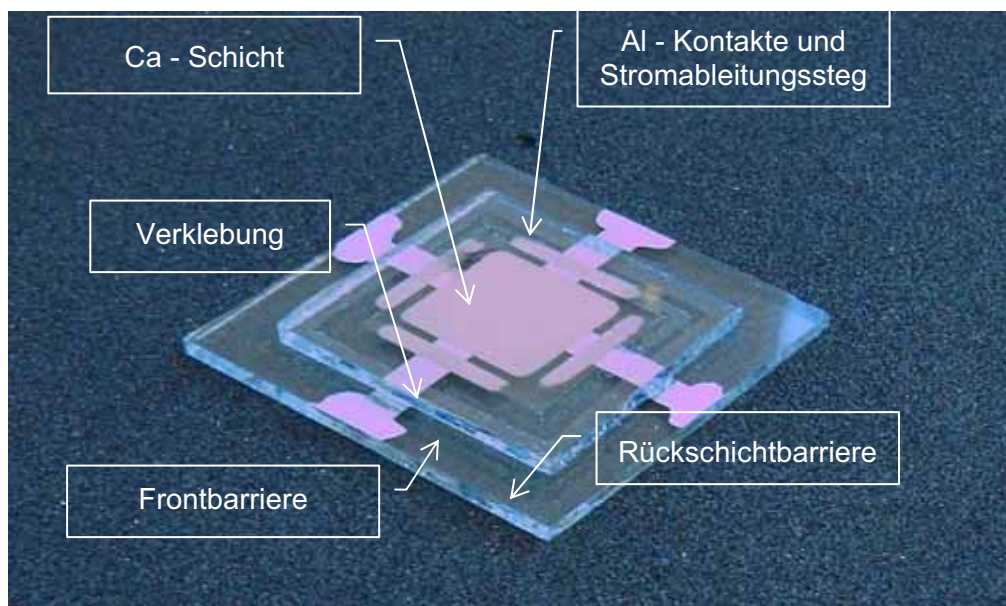


Abbildung 5: Ca-Test Prüfling („Glas/Glas“ Versiegelung)

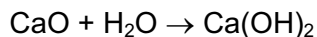
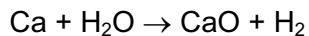
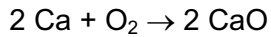
Als Erstes werden die Aluminium- oder Silberkontakte bzw. Stromableitungsstege auf die Frontbarriere aufgedampft. Anschließend wird zusätzlich eine quadratische Kalziumschicht

Resultate

mit genau definierter Schichtdicke mittig auf die Frontbarriere aufgedampft. Als letzter Schritt wird die Ca-Schicht in einer Inertatmosphäre durch das Verkleben der Rückseiten- mit der Frontbarriere verkapselt.

Degradationsmechanismus

Die aufgedampfte metallische Kalziumschicht weist eine spezifische Leitfähigkeit auf, welche sich im Laufe der Zeit durch Wasser- und Sauerstoffeinflüsse verändert, da Kalzium als sehr unedles Metall sofort mit diesen Molekülen quantitativ reagiert und in nicht-leitfähige Verbindungen übergeht.



Unter der Annahme, dass die Kalziumfläche schichtweise in die nichtleitfähige oxidische bzw. hydroxydische Form übergeht, kann die abnehmende Leitfähigkeit in einen direkt proportionalen Zusammenhang mit der abnehmenden Kalziumschichtdicke gebracht werden. Die abnehmende Leitfähigkeit steht daher in direkter Abhängigkeit mit den durch die Versiegelung eindringenden Sauerstoff- bzw. Wassermolekülen. Die Leitfähigkeit selbst wird über eine Vierpunktmessung bestimmt. Dabei werden zwei gegenüberliegende Kontakte an eine Stromquelle angeschlossen und an den übrigen beiden Kontakten wird die korrespondierende Spannung abgegriffen. Unter Berücksichtigung der Geometrie kann der Leitwert bzw. die spezifische Leitfähigkeit bestimmt werden.

Permeationsrate

$$P = -n \frac{M(\text{reagenz})}{M(\text{Ca})} \delta \rho \frac{d(R^{-1})}{dt} \quad \text{Gleichung 1}$$

P Permeationsrate ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)

M Molmasse (g mol^{-1})

$\frac{d(R^{-1})}{dt}$ Steigung Leitfähigkeitskurve

ρ Kalziumdichte (1550 kg m^{-3})

δ Spezifischer Widerstand der aufgedampften Kalziumschicht ($3.4 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$)

n Stöchiometrischer Faktor

Abbildung 6 zeigt eine Standarddegradationskurve (R^{-1} vs. Degradationszeit), die sich prinzipiell in zwei lineare Bereiche unterteilen lässt. Bereich (1) beschreibt den Ansaugprozess („soaking process“) von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff. Dabei nimmt die Folie immer mehr Wasser und Sauerstoff auf, ohne die Gase in den verkapselten Bereich wieder abzugeben. Danach (Bereich (2)) dringen Wasser und Sauerstoff in das verkapselte Volumen vor und die Korrosion der Ca-Schicht startet. Die beginnende Degradation zeigt sich im nichtlinearen Übergang in den zweiten linearen Bereich. Die Steigung der reziproken Leitfähigkeitskurve im Bereich (2) (Variable in Gleichung 1) beschreibt, wie schnell die

Moleküle die Barriere überwinden können, und somit direkt die Permeationsrate dieser Moleküle. Je steiler die Kurve in diesem Bereich ist, desto schneller schreitet die Degradation voran.

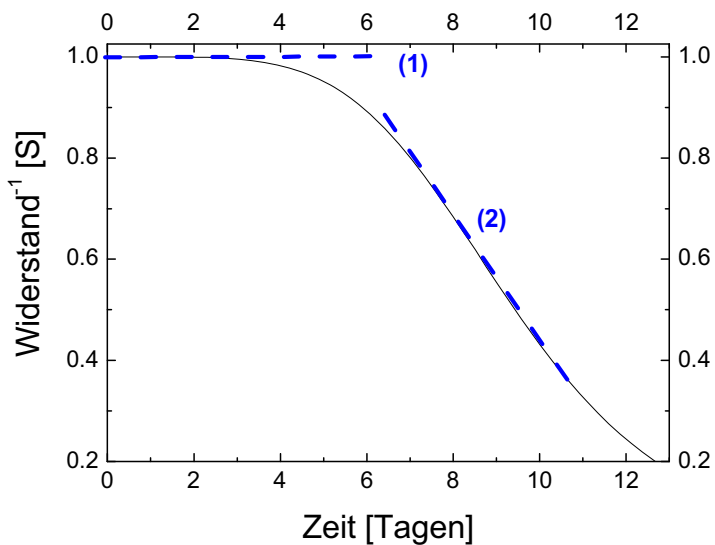


Abbildung 6: Standard Degradationskurve. Bereich (1) Ansaugen der Verkapselung mit Wasser und Sauerstoff. Bereich (2) Degradation der Ca-Schicht

Sensitivität des Ca-Tests

Wie vorher erwähnt, können mit kommerziellen Prüfgeräten (MOCON-Test) Permeationsraten von minimal $5 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{d}$ nachgewiesen werden. Erste Tests mit dem entwickelten Ca-Test an der bestmöglichen Verpackung (mit beidseitiger Glasbarriere und UV-gehärtetem Epoxidkleber) ergaben eine Nachweisgrenze von kleiner $5 \cdot 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{d}$. Der Graph unten zeigt eine Messung an einer solchen ‚besten‘ Verpackung (Abbildung 7).

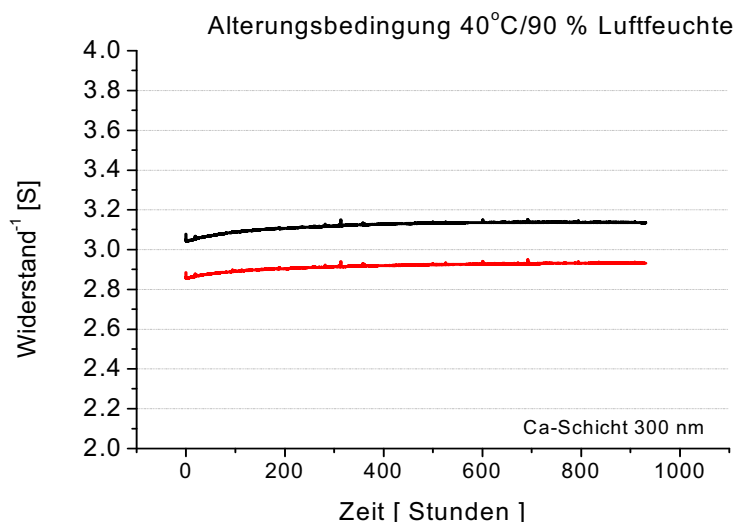


Abbildung 7: Verlauf des Widerstands im Ca-Test (2 identische Proben). Verpackung der Probe: Glas-UV-Kleber-Glas; Alterungsbedingung 40°C/ 90% Luftfeuchte

In einigen Fällen beobachtet man eine Verringerung des elektrischen Widerstandes am Anfang der Messung (siehe Abbildung 7). Die Ursache für dieses Verhalten konnte bis jetzt

nicht geklärt werden. Scheinbar ändert sich die Morphologie der dünnen aufgedampften Ca-Schicht, was zu einer höheren Leitfähigkeit des Metallfilms führt.

Beschleunigungsfaktoren und relevante Messbedingungen für Plastiksolarzellen

Wie Abbildung 7 zeigt, sind die Änderungen der Leitfähigkeit der Ca-Schicht bei sehr guten Verpackungen sehr klein, und eine genaue Bestimmung der Permeationsraten würde sehr lange dauern. Zusätzlich ist auch nicht ausgeschlossen, dass die Verpackung einen sehr langsamen „Soaking Effekt“ zeigt und die „richtige“ Permeationsrate erst wesentlich später zu beobachten ist. Daher wäre es sehr von Vorteil, die Alterung der Proben unter beschleunigten Bedingungen zu untersuchen. Dadurch könnte sich die Messzeit der einzelnen Proben entscheidend verkürzen. Die beschleunigten Testbedingungen wurden in Anlehnung an die vorher beschriebenen Testbedingungen für Solarzellen mit 85°C und 65°C/90 % Luftfeuchte festgelegt. Um eine Umrechnung von Permeationsraten, bestimmt unter beschleunigten Bedingungen z.B. 65°C/50 % Luftfeuchte, durchführen zu können, muss man nur noch die so genannten Beschleunigungsfaktoren der verschiedenen Größen bestimmen. Dazu werden viele identische Proben bei verschiedenen Temperaturen und Luftfeuchten vermessen und die Beschleunigungsfaktoren durch einfache Division der gemessenen Werte errechnet. Für verschiedene Verpackungsmaterialien würde man unterschiedliche Beschleunigungsfaktoren erwarten. Unsere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass sich verschiedene Verpackungsfolien sehr ähnlich verhalten. Im Vergleich zu Standardbedingungen (25°C/40 % Luftfeuchte) altern Proben, die bei 40°C/90 % Luftfeuchte bzw. 65°C/90 % Luftfeuchte gelagert werden, ca. 5-mal bzw. ca. 50-mal schneller.

Mit dem gleichen Test wurden verschiedene Kleber wie z.B. Epoxydharze oder Polyurethan-Kleber auf ihre Tauglichkeit zum Verkleben der Barrierefolien evaluiert.

4 Untersuchte Barrierefolien

4.1 Untersuchung von nichttransparenten Folien

Dünne Metallfolien ohne Trägerfolien wurden als Verpackungsmaterial getestet. Diese Folien könnten zusätzlich auch als Ableitungsbahnen für den von der Solarzelle produzierten Strom verwendet werden und somit auch eine wichtige Rolle in der Zellverschaltung spielen. Es kamen Folien von verschiedenen Herstellern und mit verschiedenen Dicken zum Einsatz. Nach einer Optimierung der Probenherstellung konnten die Metallfolien im Ca-Test erfolgreich charakterisiert werden. In Abbildung 8 sind 3 Messkurven, aufgenommen bei 65°C/90% Luftfeuchte, dargestellt. Die Permeationsraten wurden aus der Messkurve ermittelt und sind im Inset gezeigt. Die Proben bestehen aus einem Glassubstrat mit aufgedampfter Ca-Schicht, das mit unterschiedlichen Klebern und der Metallfolie verpackt wurde.

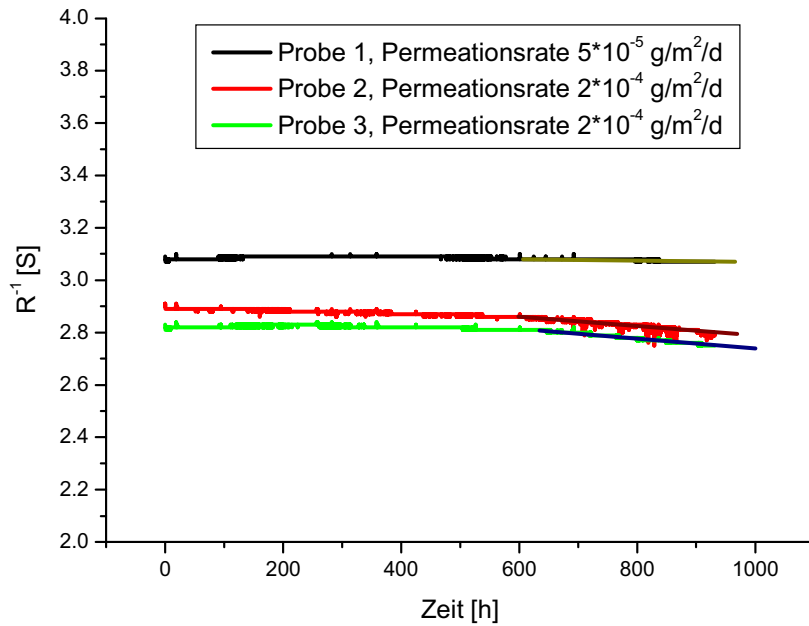


Abbildung 8: Verlauf die Widerstands im Ca-Test; Verpackung der Probe: Glas-UV-Kleber-Metallfolie; Alterungsbedingung 40°C /90 % Luftfeuchte.

Die beobachteten Permeationsraten liegen im Bereich von 10^{-4} g/m²/d nach 900 Stunden Dauertest. Diese Resultate kommen den geforderten Werten für eine Plastiksolarzellenverpackung schon sehr nahe und die gewählte Folie scheint als Verpackungsmaterial geeignet.

Die Metallfolie kann zusätzlich mit Polymerfolien zu einem Laminat verklebt werden. Solch ein Folienverbund eignet sich für Module, bei denen keine Ableitung des Stroms über Rückseitenkontakte erfolgt, bei denen aber eine hervorragende Witterungsbeständigkeit gefragt ist. Der untersuchte Folienverbund von Isovolta ist wie folgt aufgebaut:

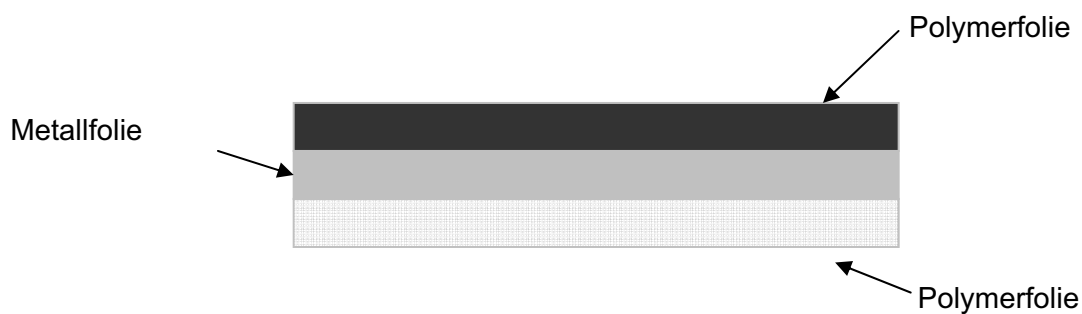


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Rückseitenverkapselung

Die beiden Polymerfolien bilden dabei eine zusätzliche mechanische Stabilisierung für die Metallfolie und erlauben ein einfaches Verkleben mit der Solarzelle.

4.2 Transparente Frontverkapselung

Basierend auf einem von der Firma Isovoltta entwickelten Konzept (siehe Kapitel 3) wurden neue, transparente Folien mit erwarteten verbesserten Permeabilitätsraten hergestellt. Die gemessenen Permeationsraten (bei Raumtemperatur und ~40 % Luftfeuchte) sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Permeationsraten der verschiedenen Isovoltta-Folien

Verbund	Permeationsrate [g/m ² /d]
PET	>1
1-fach	>0.1
2-fach	<0.1
Mehrfach 1	0.01
Mehrfach 2	<0.01

Die gemessenen Kurven im Ca-Test sind in der Abbildung 10 gezeigt.

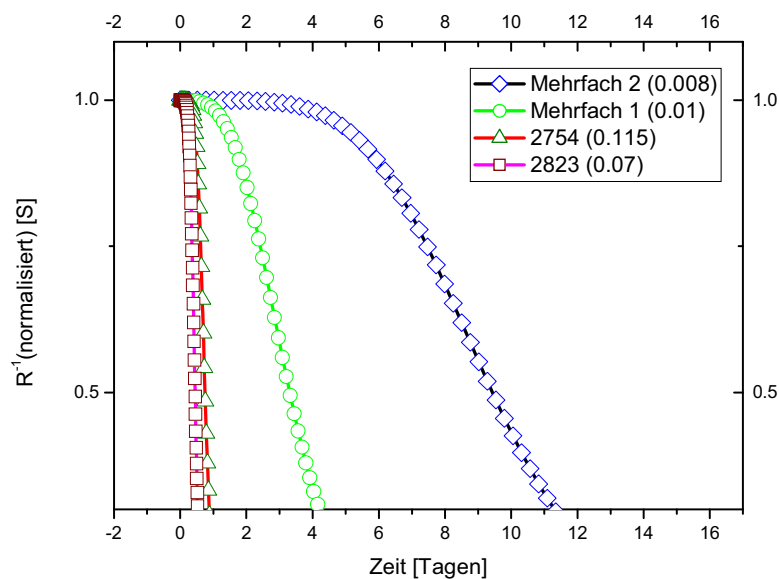


Abbildung 10: Verlauf des Widerstands im Ca-Test für verschiedene Folien von Isovoltta

Im Vergleich zu den kommerziellen Produkten von Isovoltta zeigen die Mehrfachverbunde eine Verbesserung der Permeationsraten. Eine größere Anzahl von Schichten verringert die Durchlässigkeit für Wasser und Sauerstoff. Die erreichten Werte sind allerdings für eine effiziente Verpackung der Plastiksolarzelle nicht ausreichend. Im Laufe des Projekts wurden mehrere Mehrschichtverbunde hergestellt und mit dem Ca-Test untersucht. Die vorher genannten Werte repräsentieren typische Permeationsraten für die untersuchten Folien.

5 Untersuchung der Stromableitung und die Möglichkeiten einer anti-reflektierenden Wirkung der Solarzellenverpackung

Im Rahmen des Projekts wurden auch verschiedene Konzepte für die Führung der elektrischen Kontakte durch die Verpackung der Solarzelle diskutiert. Die unten beschriebene Ausführung der Kontaktdurchführung hat sich als die einfachste und beste Variante durchgesetzt.

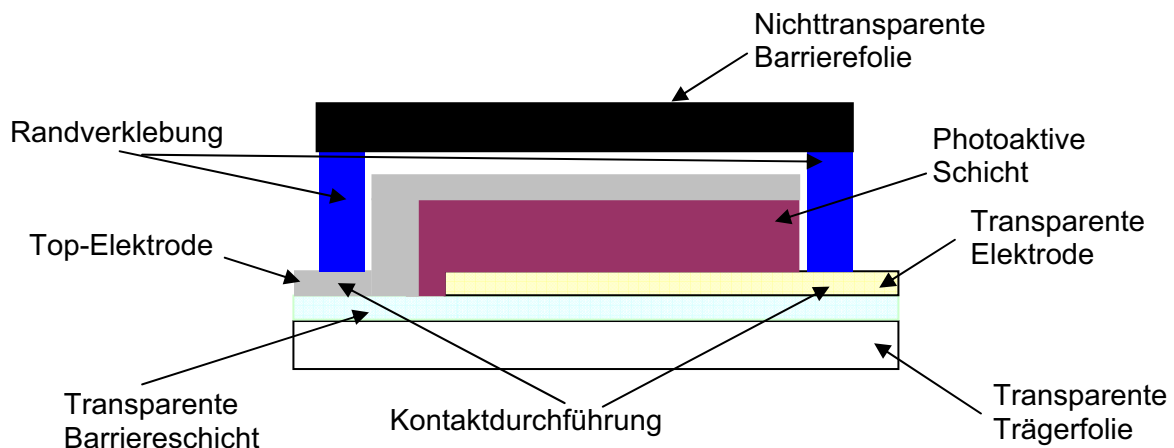


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer Plastiksolarzelle

Die elektrisch leitenden Kontakte werden direkt auf die Barrierschicht aufgebracht. Die transparente Elektrode (z.B. Indium-Zinn-Oxid) wird dabei oft gesputtert. Die Top-Elektrode (z.B. Aluminium) wird aufgedampft. Beide Schichten sind sehr dünn, und die verwendeten Materialien zeigen kleine Permeationsraten für Wasser und Sauerstoff.

Mit einem einfachen optischen Modell (Transfermatrix-Formalismus) wurden die optischen Eigenschaften der Barrierschichten untersucht. Aufgrund der großen Variationen in den Schichtdicken und der ähnlichen Brechungsindizes konnten keine verbesserten optischen Eigenschaften berechnet werden.

6 Lebenszeittests verpackter organischer Solarzellen

In Laufe des Projekts wurden folgende Lebenszeittests durchgeführt:

- Lagerung bei erhöhten Temperaturen (85°C)
- Lagerung bei erhöhter Temperatur und Luftfeuchte (65°C/90 % Luftfeuchte)
- Biegetest (flexible Solarzellen)
- Thermo-cycling Test (-40°C → 70°C → -40°C innerhalb sechs Stunden)

Als Referenz wurde eine hermetisch verpackte Solarzelle (Glasverpackung) verwendet. Diese Solarzellen bestehen die Tests (ausgenommen Biegetest) ohne größere Alterung!

Bei den durchgeführten Lebenszeituntersuchungen hat sich gezeigt, dass bis auf die Metallfolie keine weitere projektrelevante Folie einen guten Schutz für die Solarzelle bietet. Besonders unter beschleunigten Bedingungen (65°C/90 % Luftfeuchte) beträgt die Lebens-

zeit der Solarzellen nur wenige Stunden. Den Biegetest (10.000-mal Biegen um ein Objekt mit 5 cm Durchmesser) und auch den Thermo-cycling Test haben die flexiblen Solarzellen bestanden.

7 Schlussfolgerungen

Die im Projekt erarbeiteten Resultate ergeben einen sehr guten Überblick über die vorhandenen Möglichkeiten einer flexiblen Verpackung für Plastiksolarzellen. Es konnte eine produktrelevante flexible nicht-transparente Verpackung, aber keine transparente Barrierefolie erfolgreich getestet werden. Im Bereich der transparenten Barrierefolien laufen bei der Firma Isovolta aber umfangreiche Aktivitäten, um die anvisierten Ziele zu erreichen.

Aus dem Projekt kann man zwei sehr unterschiedliche Schlussfolgerungen ziehen:

- 1) Die flexiblen transparenten Verpackungsmaterialien sind derzeit nicht gut genug, um die Plastiksolarzelle vor den negativen Einflüssen von Wasser und Sauerstoff zu schützen.
- 2) Die Plastiksolarzelle ist zu sensitiv gegen Wasser und Sauerstoff, und daraus ergeben sich die Probleme mit der flexiblen Verpackung.

Im Laufe des Projekts hat sich innerhalb der Firma Konarka die zweite Meinung durchgesetzt. Neben der fehlenden Funktionalität und kommerziellen Verfügbarkeit spielten die unbekanntenen Kosten der Barrierefolien eine wichtige Rolle für die Entscheidung. Die Kostenprojektionen der Firma Isovolta und auch anderer Hersteller ergaben, selbst bei Herstellung in großen Volumina, Preise größer 20 Euro/m² (Richtwert).

Basierend auf den Ergebnissen des ESZ-Projekts wurde ein firmeninternes Programm zur detaillierten Untersuchung des negativen Einflusses von O₂ und H₂O und die Entwicklung einer stabileren Plastiksolarzelle gestartet. Erste Ergebnisse liegen bereits vor und sind sehr viel versprechend. Durch die Änderung der verwendeten Materialien und einen leicht geänderten Aufbau konnte die Stabilität der Solarzelle wesentlich erhöht werden. Derzeit laufen die ersten Langzeittests. Nach einer Bestätigung der erhöhten Stabilität könnten Folien mit höheren Permeationswerten für die Verpackung der Plastiksolarzelle wieder in Frage kommen. Das im Projekt erworbene Wissen über Barrierefolien und die Verpackung von Plastiksolarzellen wird also auch in Zukunft von höchster Relevanz sein.