

## Ανάπτυξη αποδοτικών ΦΒ υλικών και διατάξεων τρίτης γενιάς για την ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας του παραγωγικού τομέα στην πράσινη ενέργεια: 3GPV-4INDUSTRY

### Εμβληματική Δράση στη Διαθεματική Περιοχή: 7.1. Advanced Materials for Energy/Υλικά για φωτοβολταϊκές κυψέλες

ΠΣΚΕ «ΤΑΕΔΡ 0537347»



### Παραδοτέο Π3.3

«Κατασκευή Φ/Β μεγάλης κλίμακας από υβριδικά περοβσκιτικά υλικά μέσω της μεθόδου Sheet-to-Sheet (π.χ. Inkjet Printing /Screen printing/Slot Die)»

## Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή..... **Error! Bookmark not defined.**
2. Μεθοδολογία..... **Error! Bookmark not defined.**
3. Αποτελέσματα ..... **Error! Bookmark not defined.**
4. Συμπεράσματα..... **Error! Bookmark not defined.**

## Εισαγωγή

### 3.3.1 Ανάπτυξη πλήρως εκτυπωμένων εύκαμπτων ηλιακών μονάδων περοβσκίτη σε μεγάλη κλίμακα

Έχοντας αναπτύξει επιτυχώς πλήρως εκτυπωμένες φωτοβολταϊκές διατάξεις περοβσκίτη σε μικρή κλίμακα, το επόμενο βήμα ήταν η ανάπτυξη πλήρως εκτυπωμένων εύκαμπτων ηλιακών μονάδων περοβσκίτη (Perovskite Solar Module - PSM) σε μεγάλη κλίμακα. Στο πλαίσιο αυτό πραγματοποιήθηκε επιτυχώς σε μεγάλη κλίμακα η κατασκευή ηλιακών μονάδων περοβσκίτη σε εύκαμπτο υπόστρωμα PET. Για την εκτύπωση των υμενίων περοβσκίτη χρησιμοποιήθηκε η τεχνική εκτύπωσης slot-die coating, η οποία είναι συμβατή με την εκτύπωση σε μεγάλη κλίμακα Roll-to-Roll (R2R).

### 3.3.2 Παρασκευή διαλυμάτων περοβσκιτών με βάση το οργανοσουλφόνιο σε μεγάλη κλίμακα

Με στόχο την αντικατάσταση των τυπικά χρησιμοποιούμενων οργανικών κατιόντων μεθυλαμμονίου και φορμαμιδίου, προς ενίσχυση της σταθερότητας των ηλιακών κυψελίδων, διερευνήθηκαν ενώσεις με το κατιόν του οργανοσουλφονίου. Ταυτόχρονα, με σκοπό την αντικατάσταση του μολύβδου, προς την πορεία διερεύνησης περοβσκιτών με μειωμένη τοξικότητα, ιδιότητα που έχει ιδιαίτερη σημασία για την παραγωγή διατάξεων μεγάλης κλίμακας, διερευνήθηκε το ανιόν με βάση τον κασσίτερο. Στο πλαίσιο αυτό, παρασκευάστηκαν διαλύματα της νέας ένωσης  $[n\text{-BDMS}]_2\text{SnI}_6$  σε ποσότητες ικανές για να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή ηλιακών μονάδων περοβσκίτη.

### 3.3.3 Κατασκευή Φ/Β κυψελών αντίθετου ηλεκτροδίου άνθρακα σε μεγάλη διάσταση: inkjet printing, slot-die coating και blade coating

Έγινε βελτιστοποίηση των επιστρώσεων των φωτοβολταϊκών υλικών με τις τεχνικές inkjet printing, slot-die coating και blade coating, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή ομοιομορφία και το πάχος των υμενίων. Οι παράμετροι που βελτιστοποιήθηκαν στο inkjet printing ήταν: η θερμοκρασία του μελανιού, η θερμοκρασία της πλάκας εκτύπωσης, η πίεση μνήσκου, η συχνότητα απόθεσης των σταγόνων, η κυματομορφή και η ηλεκτρική τάση των ακροφυσίων. Σχετικά με τη μέθοδο slot-die coating, οι παράμετροι που βελτιστοποιήθηκαν ήταν: η θερμοκρασία της πλάκας εκτύπωσης, το ύψος διακένου, τα χαρακτηριστικά κεφαλής (επιφάνεια σχισμής, ύψος οδηγού), ο ρυθμός έκχυσης και η ταχύτητα μετατόπισης. Σχετικά με τη μέθοδο blade coating, οι παράμετροι που βελτιστοποιήθηκαν ήταν: το ύψος διακένου και η ταχύτητα μετατόπισης της κεφαλής.

### 3.3.4 Κατασκευή Φ/Β κυψελών αντίθετου ηλεκτροδίου άνθρακα σε μεγάλη διάσταση: screen printing

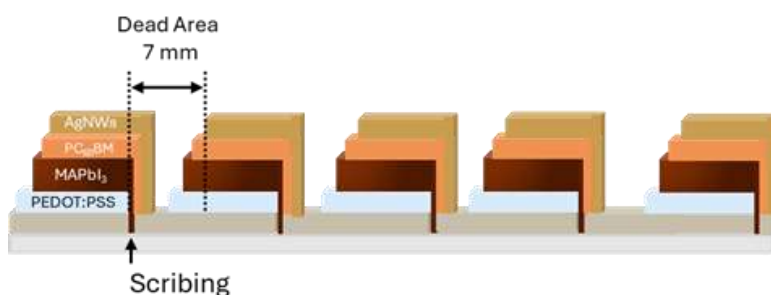
Οι παράμετροι της μεθόδου screen printing που βελτιστοποιήθηκαν αφορούν την ταχύτητα της επίστρωσης, το διάκενο μεταξύ της σπάτουλας επίστρωσης και του υποστρώματος και τον αριθμό των περασμάτων. Οι παράμετροι αυτές έχουν σημαντική επίδραση τόσο στο πάχος όσο και την ποιότητα του παραγόμενου λεπτού υμενίου. Επιπλέον έγινε βελτιστοποίηση των παραμέτρων της εκτύπωσης που αφορούν την εισαγωγή και κρυστάλλωση του πρόδρομου διαλύματος και του υμενίου που προκύπτει από το περοβσκιτικό υλικό, οι οποίες είναι η θερμοκρασία του υποστρώματος κατά την προσρόφηση του διαλύματος και ο χρόνος προσρόφησης του διαλύματος στην κατάλληλη θερμοκρασία.

## Μεθοδολογία

### 3.3.1 Ανάπτυξη πλήρως εκτυπωμένων εύκαμπτων ηλιακών μονάδων περοβσκήτη σε μεγάλη κλίμακα

Η αρχιτεκτονική της μονάδας περοβσκήτη ακολούθησε την ανεστραμμένη δομή p-i-n. Πραγματοποιήθηκε η εκτύπωση του τροποποιημένου στρώματος μεταφοράς οπών HTL m-PEDOT:PSS και στη συνέχεια η εγχάραξη με picosecond (ps) Laser που πραγματοποιήθηκε “on the fly” στη γραμμή R2R. Μετά τη διαδικασία εκτύπωσης, το υπόστρωμα κόβεται σε κατάλληλα τμήματα για να προκύψουν PSM διαφορετικού μήκους.

Η γεωμετρική δομή των PSMs παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.1**. Για τη δημιουργία των modules σχεδιάστηκε το pattern του Laser με κατάλληλο τρόπο ώστε να σχηματιστούν πέντε υπο-κελιά, με dead area 7 mm. Έπειτα εκτυπώθηκε το υμένιο του περοβσκήτη MAPbI<sub>3</sub> και του PC<sub>60</sub>BM ως υλικό μεταφοράς ηλεκτρονίων και τέλος το υμένιο Νανοϊνών Άργυρου (AgNWs OET-ELD01) ως ηλεκτρόδιο καθόδου. Στην **Εικόνα 3.2** παρουσιάζονται ενδεικτικές εικόνες εκτύπωσης slot-die coating.



**Εικόνα 3.1.** Η αρχιτεκτονική, γεωμετρική δομή του module περοβσκήτη.



**Εικόνα 3.2.** α) Slot-die εκτυπωμένα στρώματα με δομή PET/IMI/PEDOT:PSS/MAPbI<sub>3</sub>, β) Slot-die εκτυπωμένα στρώματα με δομή PET/IMI/PEDOT:PSS/MAPbI<sub>3</sub>/PC<sub>60</sub>BM/AgNWs.

Μετά τη διαδικασία εκτύπωσης, το υπόστρωμα κόβεται σε κατάλληλα τμήματα για να προκύψουν PSMs διαφορετικού μήκους. Οι προκύπτουσες φωτοβολταϊκές μονάδες (**Εικόνα 3.3** Error! Reference source not found.), είχαν ενεργό επιφάνεια 25 cm<sup>2</sup>, 32 cm<sup>2</sup> και 46 cm<sup>2</sup>.



**Εικόνα 3.3.** Φωτοβολταϊκές μονάδες περοβσκίτη διαφορετικών ενεργών επιφανειών.

### 3.3.2 Παρασκευή διαλυμάτων περοβσκιτών με βάση το οργανοσουλφόνιο σε μεγάλη κλίμακα

Παρασκευάστηκε η νέα ένωση  $[\text{n-BDMS}]_2\text{SnI}_6$  σε μεγάλες ποσότητες (περίπου 2 g ανά batch) σε στερεά κατάσταση μέσα σε σωλήνες pyrex υπό κενό στους περίπου 120 °C. Η διαδικασία αυτή μπορεί να προσαρμοστεί σε ακόμα μεγαλύτερες ποσότητες (περίπου 10 g ανά batch) ώστε να καλύψει τις ανάγκες παραγωγής των ενώσεων σε βιομηχανική κλίμακα με χαμηλό κόστος και με το ελάχιστο περιβαλλοντικό αποτύπωμα, καθώς δεν περιλαμβάνει τη χρήση διαλυτών και τοξικών ενώσεων του μολύβδου.

### 3.3.3 Κατασκευή Φ/Β κυψελών αντίθετου ηλεκτροδίου άνθρακα σε μεγάλη διάσταση: inkjet printing, slot-die coating και blade coating

Κατασκευάστηκαν ηλιακές μονάδες της ορθής δομής (n-i-p) αντίθετου ηλεκτροδίου άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας ανόπτησης, οι οποίες αποτελούνται από τα παρακάτω επιμέρους στρώματα μεταφοράς:

α. Συμπαγές υμένιο διοξειδίου του τιτανίου (compact titanium dioxide, c-TiO<sub>2</sub>). Το παρόν υμένιο αναπτύχθηκε από το πρόδρομο υλικό titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) 75% in isopropanol, αραιωμένο σε αιθανόλη για την περίπτωση επίστρωσής του με την τεχνική slot-die coating ή αραιωμένο σε μίγμα διαλυτών τερπινεόλης-ακετονιτριλίου στην περίπτωση επίστρωσής του με την τεχνική inkjet printing.

β. Μεσοπορώδες υμένιο διοξειδίου του τιτανίου (mesoporous titanium dioxide, c-TiO<sub>2</sub>). Το παρόν υμένιο αναπτύχθηκε από σκόνη τύπου P25 Degussa, τροποποιημένη επιφανειακά ώστε να είναι δυνατή η ανάπτυξη σταθερού κολλοειδούς μείγματος, διασπαρμένη σε μίγμα διαλυτών νερού-αιθανόλης-προποξαιθανόλης. Η ανάπτυξη των υμενίων έγινε τόσο με την τεχνική slot-die coating, όσο και με την τεχνική inkjet printing.

γ. Ενεργό υμένιο περοβσκίτη (perovskite active layer). Το παρόν υμένιο αναπτύχθηκε από πρόδρομα περοβσκιτικά διαλύματα για το σχηματισμό της περοβσκιτικής δομής (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> σε διαλύτη γ-βαλερολακτόνη (γ-Valerolactone, GVL). Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν είτε από τα πρόδρομα υλικά ιωδιούχου μεθυλαμμωνίου και ιωδιούχου μολύβδου, είτε από μονο-κρυστάλλους MAPbI<sub>3</sub> που αναπτύχθηκαν με την τεχνική «inverse temperature crystallization». Η ανάπτυξη των υμενίων έγινε τόσο με την τεχνική slot-die coating, όσο και με την τεχνική inkjet printing.

δ. Ηλεκτρόδιο άνθρακα. Το παρόν υμένιο αναπτύχθηκε από παχύρρευστη πάστα που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο βασιζόμενη σε σκόνη γραφίτη διαστάσεων μm και μαύρου άνθρακα διαστάσεων nm, διασπαρμένες σε τερπινεόλη, συνδυασμένα με ισοπροποξείδιο του τιτανίου ως μέσο σύνδεσης (binder). Η επίστρωση της πάστας έγινε με την τεχνική επίστρωσης με λεπίδα (blade coating).

### 3.3.4 Κατασκευή Φ/Β κυψελών αντίθετου ηλεκτροδίου άνθρακα σε μεγάλη διάσταση: screen printing

Κατασκευάστηκαν ηλιακές μονάδες αντίθετου ηλεκτροδίου άνθρακα υψηλής θερμοκρασίας ανόπτησης, οι οποίες αποτελούνται από τα παρακάτω επιμέρους στρώματα μεταφοράς:

α. Υμένιο μεταφοράς ηλεκτρονίων (electron transport layer-ETL), το οποίο επιλέχθηκε να είναι το  $\text{TiO}_2$ . Η βελτιστοποιημένη πάστα που επιστρώθηκε, η οποία προέκυψε από σειρά δοκιμών διαλυτών και συγκεντρώσεων, αποτελείται από την εμπορικά διαθέσιμη πάστα  $\text{TiO}_2$  30-NRD και τον οργανικό διαλύτη τερπινεόλη.

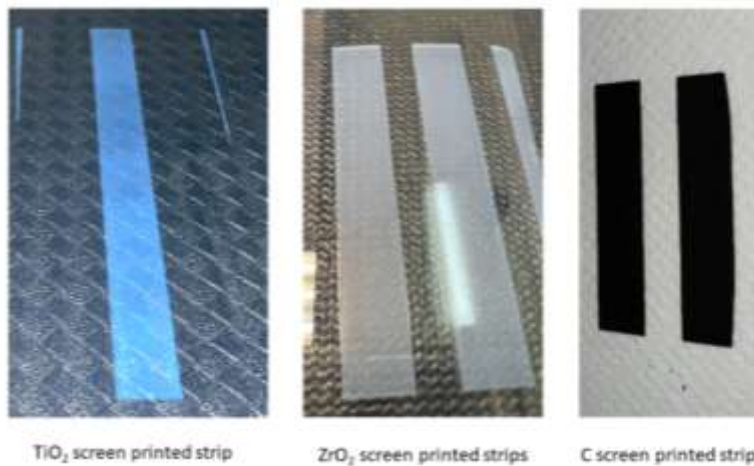
β. Μονωτικό στρώμα (insulating layer-IL), το οποίο επιστρώθηκε από πρόδρομη πάστα  $\text{ZrO}_2$ , η οποία παρασκευάζεται στο εργαστήριο, και αποτελείται από νανοσωματίδια οξειδίων ζirkονίου και τιτανίου, διαλυμένα σε οργανικούς διαλύτες και συνδυασμένα με τα κατάλληλα μέσα σύνδεσης (binders).

γ. Αντίθετο ηλεκτρόδιο, το οποίο επιστρώθηκε από πρόδρομη πάστα C, η οποία παρασκευάζεται στο εργαστήριο, και αποτελείται από γραφίτη και carbon black, διαλυμένα σε οργανικούς διαλύτες και συνδυασμένα με τα κατάλληλα μέσα σύνδεσης (binders).

δ. Ενεργό στρώμα (active layer) του οργανικού-άνοργανου περοβσκίτη  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ , το οποίο προέκυψε από πρόδρομο διάλυμα formamidinium iodide,  $\text{PbI}_2$  και  $\text{CsI}$ , διαλυμένα σε  $\text{DMF:DMSO}$  (4:1 v/v). Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε μέσω φυσικής προσρόφησης (infiltration), ενώ ακολούθησε θερμική κατεργασία για την επίτευξη της κρυστάλλωσης.

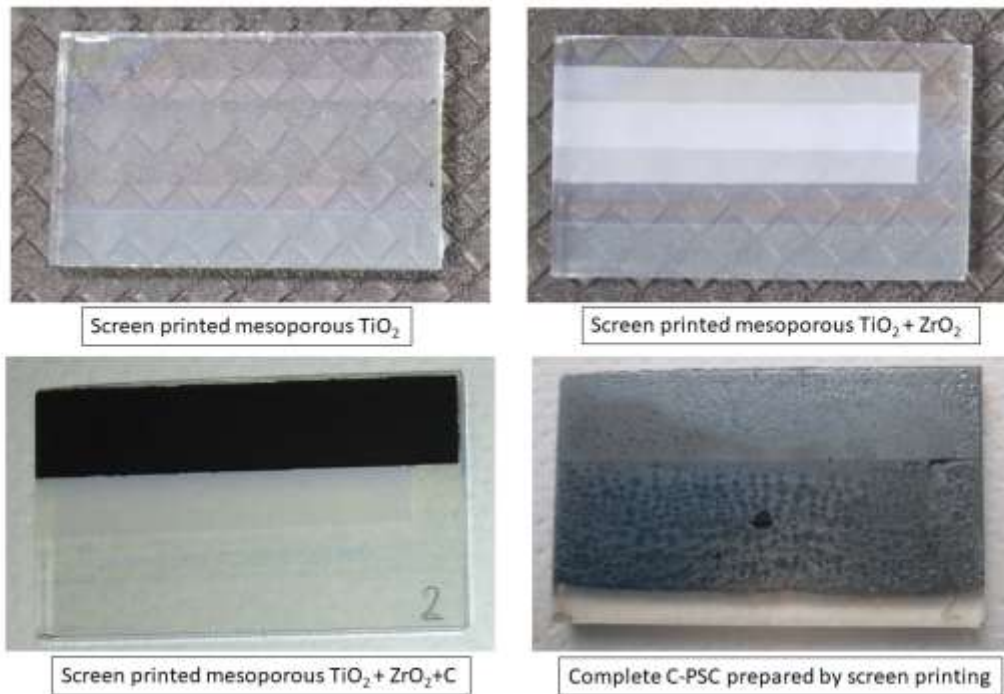
Η ακριβής σύσταση των πρόδρομων παστών και διαλυμάτων έχει προσδιοριστεί και βελτιστοποιηθεί στα πλαίσια του Π2.1.

Τα βέλτιστα υμένια που προέκυψαν μετά και την ρύθμιση των παραμέτρων που αναφέρθηκαν παρουσιάζονται στην **Εικόνα 3.4**. Οι συνθήκες αυτές στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για την επιπλέον αναβάθμιση των ηλιακών κυψελίδων και την κατασκευή διατάξεων με ενεργό περιοχή  $>7 \text{ cm}^2$ .

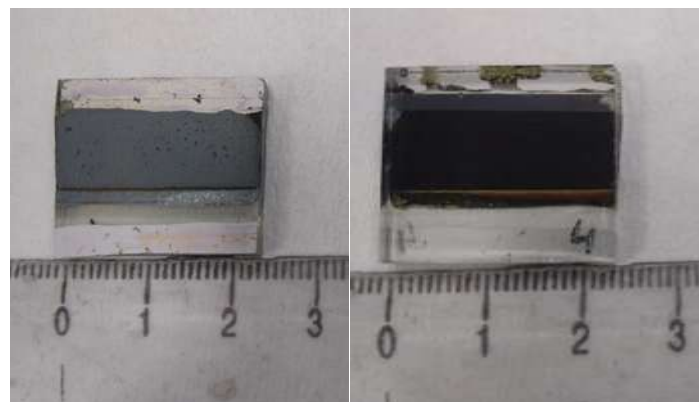


**Εικόνα 3.4.** Τα επιμέρους υμένια που προέκυψαν μετά από βελτιστοποίηση των παστών και των παραμέτρων εκτύπωσης, πριν την ανόπτησή τους.

Μετά από τη βελτιστοποίηση της σύστασης των παστών και των παραμέτρων εκτύπωσης με τη μέθοδο screen printing ακολούθησε η κατασκευή ολοκληρωμένης ηλιακής κυψελίδας με την διαμόρφωση FTO/compact TiO<sub>2</sub>/mesoporous TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/perovskite/Carbon, όπου ο περοβσκίτης ήταν ο άνευ μεθυλαμμωνίου Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub> (FA=formamidinium CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), ο οποίος εισήχθη στην κυψελίδα δια μέσου των 3 μεσοπορωδών στρωμάτων TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/ C με την μέθοδο του εμποτισμού (infiltration). Το συμπαγές υμένιο TiO<sub>2</sub> εναποτέθηκε με την μέθοδο της περιστροφικής εναπόθεσης. Η διάσταση της κυψελίδας που κατασκευάστηκε ήταν 5 cm<sup>2</sup>, με ενεργό περιοχή 1.1 cm<sup>2</sup>. Στις Εικόνες **3.5**, **3.6** παρουσιάζονται τα μεμονωμένα μέρη που απαρτίζουν την κυψελίδα καθώς και την ολοκληρωμένη κυψελίδα.



**Εικόνα 3.5.** Τα επιμέρους τμήματα και η τελική μορφή της ηλιακής κυψελίδας που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο screen printing.



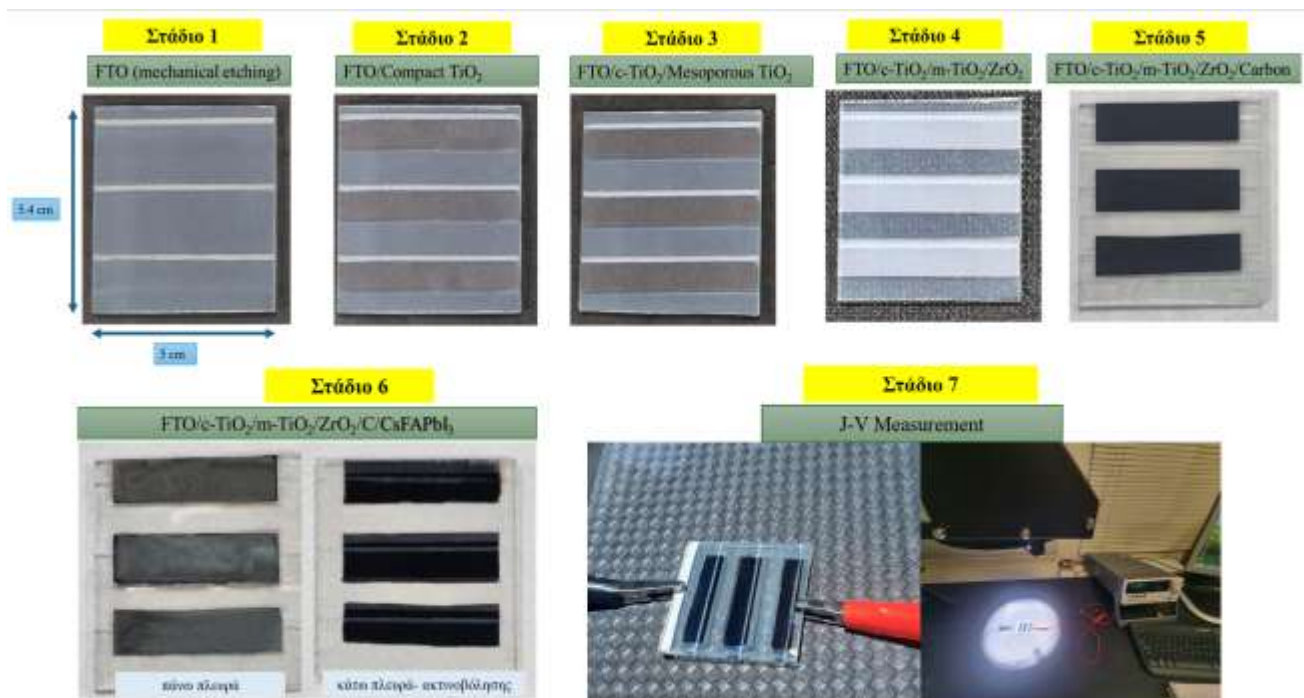
**Εικόνα 3.6.** Οι ηλιακές κυψελίδες που κατασκευάστηκαν με την μέθοδο screen printing.

Οι παράμετροι που τέθηκαν για την εναπόθεση των υμενίων με την μέθοδο του screen printing προέκυψαν από βελτιστοποιήσεις και είναι:

Υλικό	Πίεση(bar)	Διάκενο(mm)	Ταχύτητα(mm/s)	Αριθμός επιστρώσεων
TiO <sub>2</sub>	6	0	200	1
ZrO <sub>2</sub>	6	0	50	1
C	6	2	100	2

Ακολούθησε επιπλέον αναβάθμιση των κυψελίδων με την μέθοδο screen printing.

Η **διάσταση** της κυψελίδας που κατασκευάστηκε ήταν 27 cm<sup>2</sup>, με ενεργό περιοχή 7.2 cm<sup>2</sup>. Τα στάδια κατασκευής των κυψελίδων παρουσιάζονται αναλυτικά στην **Εικόνα 3.7**.

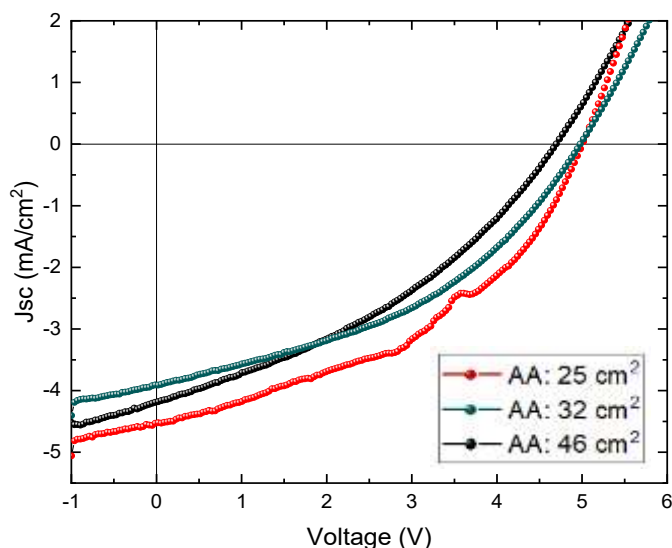


**Εικόνα 3.7.** Η αναλυτική πορεία κατασκευής ηλιακών κυψελίδων μεγάλης διάστασης με την μέθοδο screen printing.

## Αποτελέσματα

### 3.3.1 Ανάπτυξη πλήρως εκτυπωμένων εύκαμπτων ηλιακών μονάδων περοβσκίτη σε μεγάλη κλίμακα

Για την εξαγωγή των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των χρησιμοποιήθηκε ένας solar simulator της Newport (91191). Ενδεικτικές χαρακτηριστικές καμπύλες  $J_{sc} - V$  των module με ενεργές επιφάνειες 25 cm<sup>2</sup>, 32 cm<sup>2</sup> και 46 cm<sup>2</sup> παρουσιάζονται στην **Εικόνα 3.8**, και στον **Πίνακα 3.1** καταγράφονται τα υπολογισμένα αριθμητικά αποτελέσματα.

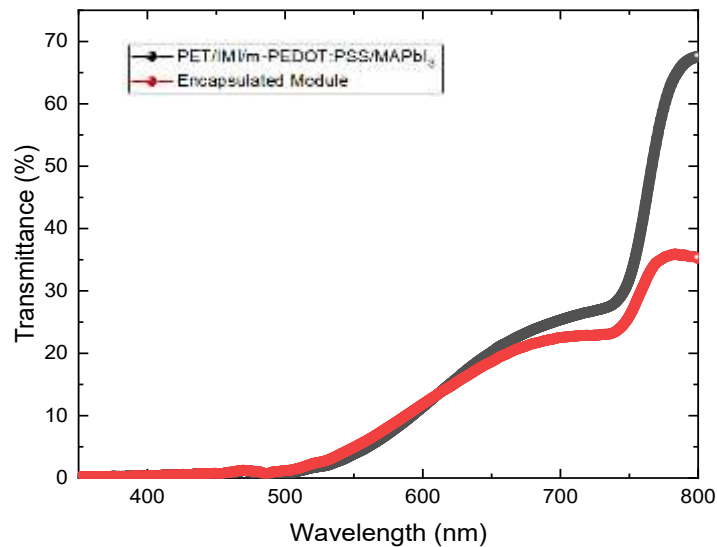


**Εικόνα 3.8** Χαρακτηριστικές  $J_{sc}$ - $V$  για διαφορετικά modules με διαφορετική ενεργό επιφάνεια.

**Πίνακας 3.1.** Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά βελτιστοποιημένων module περοβσκίτη με δομή PET/IMI/m-PEDOT:PSS/MAPbI<sub>3</sub>/PC<sub>60</sub>BM / AgNWs OET-ELD01

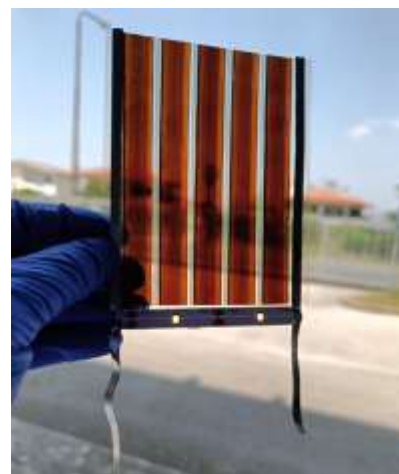
Ηλεκτρικά Χαρακτηριστικά	AA: 25 cm <sup>2</sup>	AA: 32 cm <sup>2</sup>	AA: 46 cm <sup>2</sup>
J (mA/cm <sup>2</sup> )	4.52	3.91	4.18
V <sub>oc</sub> (V)	5	4.95	4.66
FF	43	41	37
R <sub>ser</sub> (Ω)	70	79	59
R <sub>shunt</sub> (Ω)	568	486	250
PCE (%)	4.27	3.57	3.21

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φάσματος οπτικής απορρόφησης και διαπερατότητας UV-Vis των πλήρως εκτυπωμένων modules περοβσκίτη **Εικόνα 3.9**. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπερατότητας που πραγματοποιήθηκαν σε PSMs αποκαλύπτουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις οπτικές τους ιδιότητες και τη δυνατότητα απορρόφησης φωτός. Επιπλέον, τα δεδομένα διαπερατότητας βοηθούν στην αξιολόγηση της καταλληλότητας των μονάδων για συγκεκριμένες εφαρμογές όπου τα χαρακτηριστικά διαπερατότητας του φωτός είναι υψίστης σημασίας, όπως η ενσωμάτωσή τους σε προσόψεις κτιρίων και παράθυρα.



**Εικόνα 3.9.** Συγκριτικό φάσμα διαπερατότητας πλήρως εκτυπωμένης φωτοβολταϊκής δομής PET/IMI/m-PEDOT:PSS/MAPbI<sub>3</sub> και ενθυλακωμένης μονάδας περοβσκίτη.

Επίδειξη λειτουργικότητας των εκτυπωμένων modules περοβσκίτη πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του συνεδρίου NANOTECHNOLOGY 2025 που πραγματοποιήθηκε στο ξενοδοχείο Porto Palace στις 05-12/7/2025 στην Θεσσαλονίκη (**Εικόνα 3.10**). Για τον σκοπό αυτό, PSM συνδέθηκε απευθείας σε μία ταινία LED χαμηλής κατανάλωσης. Η μονάδα κατάφερε να τροφοδοτήσει επιτυχώς την ταινία LED υπό φωτισμό ηλιακής ακτινοβολίας, επιβεβαιώνοντας ότι η παραγόμενη ισχύς είναι επαρκής. Το πείραμα αυτό λειτουργεί ως ένδειξη της πρακτικής αξιοποίησης των πλήρως εκτυπωμένων εύκαμπτων μονάδων περοβσκίτη, αναδεικνύοντας τις δυνατότητές τους για μελλοντικές εφαρμογές σε φορητά, εύκαμπτα ή χαμηλής ισχύος συστήματα.



**Εικόνα 3.10.** Λειτουργική επίδειξη πλήρως εκτυπωμένης μονάδας PSM στο συνέδριο NANOTECHNOLOGY 2025, Porto Palace Hotel, Θεσσαλονίκη, 05-12/7/2025.

### 3.3.2 Παρασκευή διαλυμάτων περοβσκιτών με βάση το οργανοσουλφόνιο σε μεγάλη κλίμακα

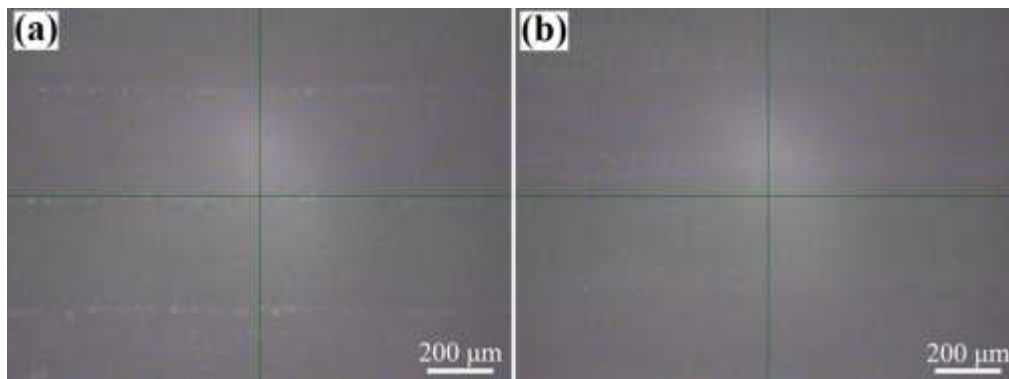
Η ένωση  $[n\text{-BDMS}]_2\text{SnI}_6$  παρασκευάστηκε με υψηλή καθαρότητα, όπως επιβεβαιώθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ σε σκόνη και φασματοσκοπία Raman. Η διαλυτότητα της ένωσης σε θερμοκρασία δωματίου είναι μέτρια (περίπου 0.5 g / mL διαλύτη) σε διαλύτες όπως η αιθανόλη και το ακετονιτρίλιο και υψηλή (περίπου 1 g / mL διαλύτη) σε διμεθυλοφορμαμίδιο και διμεθυλοσουλφοξείδιο.

### 3.3.3 Κατασκευή Φ/Β κυψελών αντίθετου ηλεκτροδίου άνθρακα σε μεγάλη διάσταση: inkjet printing, slot-die coating και blade coating

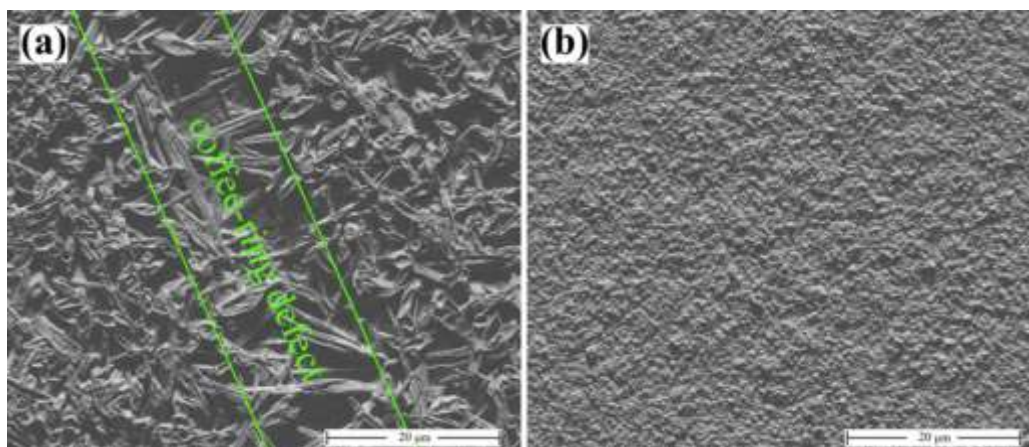
Επετεύχθη η ανάπτυξη μιας υψηλής ποιότητας περοβσκιτικών υμενίων, χωρίς τις συνήθεις ατέλειες που εμφανίζονται συχνά κατά την εκτύπωση μελάνης (π.χ. coffee-ring defects). Ενδεικτικά, η **Εικόνα 3.11** παρουσιάζει φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο του εκτυπωτή ενός περοβσκιτικού υμενίου που αναπτύχθηκε με μελάνι βασιζόμενο στο διαλύτη GVL συγκέντρωσης 0.8 M, καθώς και υμενίου που αναπτύχθηκε με το μελάνι αναφοράς βασιζόμενο στο διαλύτη DMF συγκέντρωσης 1.8 M, για λόγους σύγκρισης της μορφολογίας τους.

Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης των αντίστοιχων υμενίων, όπου διακρίνονται καλύτερα οι διαφορές στην μορφολογία τους, παρουσιάζονται στην **Εικόνα 3.12**. Όπως παρατηρείται στις εικόνες FE-SEM, η χρήση ενός συμβατικού μελανιού με βάση το διαλύτη DMF και συγκέντρωσης 1.8 M (βελτιστοποιημένη συγκέντρωση για την εν λόγω εφαρμογή) παράγει ανομοιόμορφες δομές περοβσκήτη σχήματος ράβδων, με αποτέλεσμα την ελλιπή κάλυψη της επιφάνειας του στρώματος μεταφοράς οπών. Επιπλέον, με μια πιο προσεκτική ματιά στην εικόνα παρουσιάζεται μια περιοχή με χαμηλότερη πυκνότητα περοβσκιτικών δομών, η οποία φάνηκε να είναι περιοδική κατά τη σάρωση της επιφάνειας του υμενίου. Από την άλλη πλευρά, η χρήση του μελανιού βασιζόμενο στο διαλύτη GVL

συγκέντρωσης 0.8 M παρουσιάζει ένα ομοιόμορφο και συμπαγές υμένιο περοβσκίτη. Σε αυτή την περίπτωση, το υμένιο αποτελείται από σχετικά μεγάλους κόκκους περοβσκιτικών δομών, χωρίς την παρουσία οπών στη δομή τους, καθώς και ελαττωμάτων του μοτίβου γραμμής που εμφανίστηκαν στην περίπτωση του μελανιού που βασίζεται στο DMF.

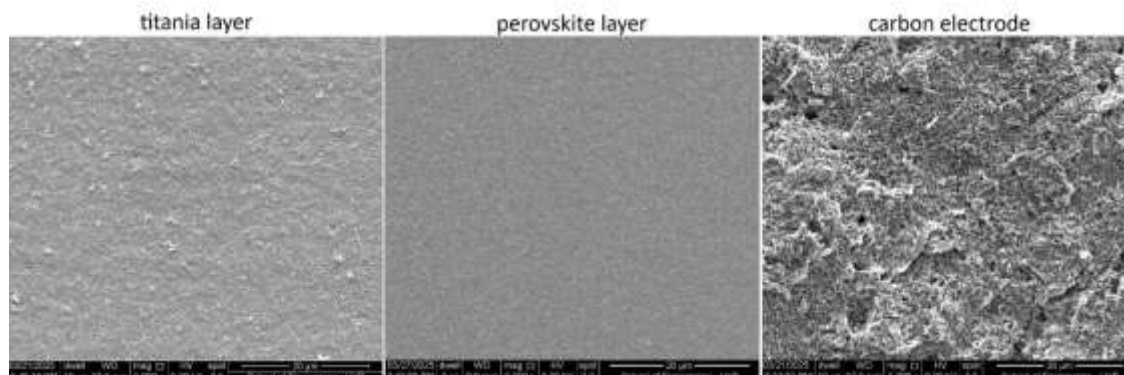


**Εικόνα 3.11.** Ενδεικτικές φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο της κάτοψης του υμενίου περοβσκίτη που κατασκευάστηκε πάνω σε στρώμα μεσοπορώδους τιτάνιας χρησιμοποιώντας (α) ένα περοβσκιτικό πρόδρομο μελάνι με βάση το διαλύτη DMF συγκέντρωσης 1.8 M και (β) ένα πρόδρομο περοβσκιτικό μελάνι με βάση το διαλύτη GVL συγκέντρωσης 0.8 M.



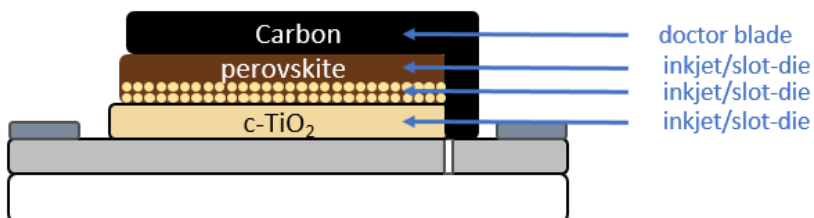
**Εικόνα 3.12.** Ενδεικτικές φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της κάτοψης του υμενίου περοβσκίτη που κατασκευάστηκε πάνω σε στρώμα μεσοπορώδους τιτάνιας χρησιμοποιώντας (α) ένα περοβσκιτικό πρόδρομο μελάνι με βάση το διαλύτη DMF συγκέντρωσης 1.8 M και (β) ένα πρόδρομο περοβσκιτικό μελάνι με βάση το διαλύτη GVL συγκέντρωσης 0.8 M.

Στην **Εικόνα 3.13** παρουσιάζονται εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscope, SEM) για τα βελτιστοποιημένα στρώματα των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν. Σε όλες τις περιπτώσεις, η μορφολογία των υμενίων φάνηκε βελτιωμένη, χωρίς την παρουσία πολλών ατελειών.



**Εικόνα 3.13.** Εικόνες SEM για τα υμένα  $m\text{-TiO}_2$ , περοβσκήτη και άνθρακα, με μεθόδους εκτύπωσης.

Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν φωτοβολταϊκές συσκευές διαφόρων διαστάσεων, σύμφωνα με τη δομή που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.14**. Οι διαστάσεις των φωτοβολταϊκών αφορούσαν σε  $5 \times 5$ ,  $10 \times 10$  και  $20 \times 20$   $\text{cm}^2$ . Φωτογραφίες των διατάξεων παρουσιάζονται στην **Εικόνα 3.15**, ενώ τα κύρια ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.2**. Όπως φαίνεται, με τη χρήση της τεχνικής inkjet printing, κατασκευάστηκαν ηλιακά στοιχεία των οποίων οι αποδόσεις ξεπέρασαν το 15%. Με τη χρήση της τεχνικής slot-die coating, τα ηλιακά στοιχεία παρουσίασαν ελαφρώς χαμηλότερες αποδόσεις, της τάξεως του 13%, με το ενεργό περοβσκητικό υμένιο κυρίως να χρήζει περαιτέρω έρευνας για τη βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών του.



**Εικόνα 3.14.** Δομή εκτυπώσιμων περοβσκητικών ηλιακών στοιχείων που ενσωματώνουν το ηλεκτρόδιο άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας.



**Εικόνα 3.15.** Εικόνες από περοβσκιτικές ηλιακές μονάδες διαφορετικών διαστάσεων, 5x5 cm<sup>2</sup>, 10x10 cm<sup>2</sup> και 20x20 cm<sup>2</sup>, που ενσωματώνουν το ηλεκτρόδιο άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας.

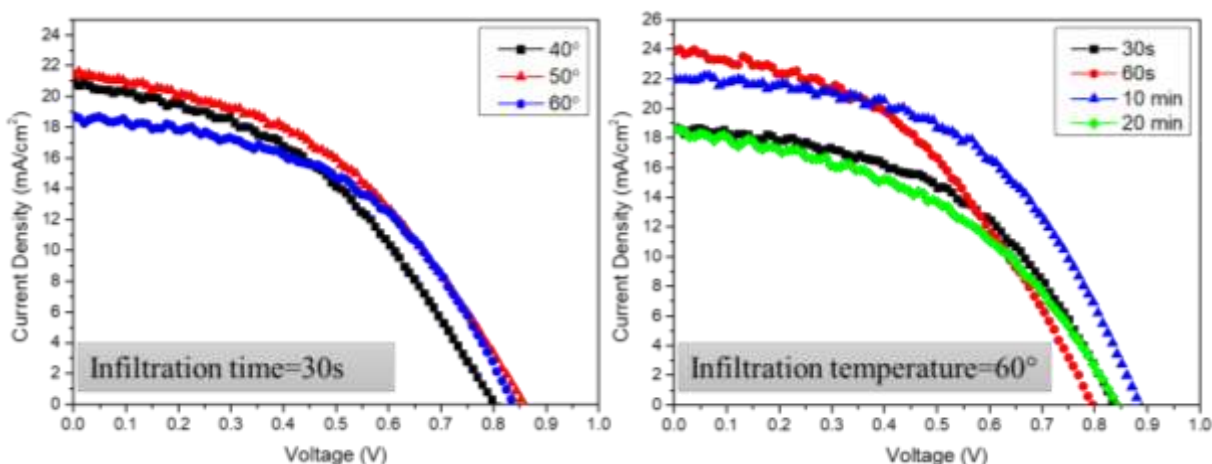
**Πίνακας 3.2.** Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των περοβσκιτικών ηλιακών μονάδων, που ενσωματώνουν το ηλεκτρόδιο άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας.

Μέγεθος ηλιακής μονάδας (cm <sup>2</sup> )	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$ (-)	$PCE$ (%)
25	22.8	985	0.62	13.92
100	22.5	970	0.60	13.10
400	22.2	965	0.58	12.42

Για κάθε χαρακτηριστικό λήφθηκαν από τον χαρακτηρισμό τριών πανομοιότυπων συσκευών

### 3.3.4 Κατασκευή Φ/Β κυψελών αντίθετου ηλεκτροδίου άνθρακα σε μεγάλη διάσταση: screen printing

Οι βελτιστοποιημένες παράμετροι της εκτύπωσης (ταχύτητα της επίστρωσης, διάκενο μεταξύ της σπάτουλας επίστρωσης και του υποστρώματος, αριθμός περασμάτων) χρησιμοποιήθηκαν για να κατασκευαστούν κυψελίδες ενεργού περιοχής 1 cm<sup>2</sup> και να γίνει διερεύνηση του χρόνου προσρόφησης του διαλύματος περοβσκιτή και της θερμοκρασίας υποστρώματος κατά την προσρόφηση (**Εικόνα 3.16** και **Πίνακας 3.3**).

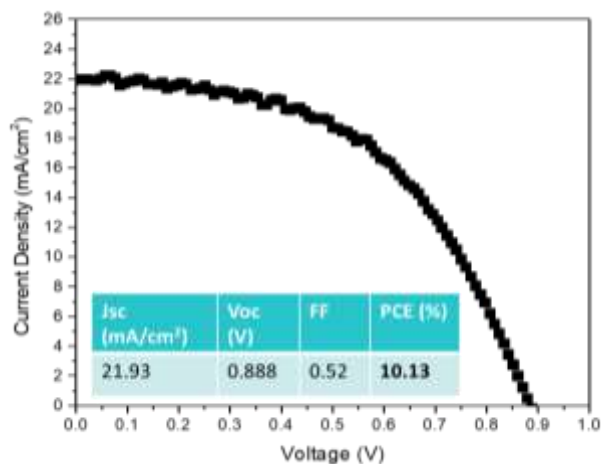


**Εικόνα 3.16.** Χαρακτηριστικά διαγράμματα φωτοτάσης-πυκνότητας φωτορεύματος που ελήφθησαν κατά την διερεύνηση (αριστερά) της θερμοκρασίας υποστρώματος κατά την εισαγωγή του διαλύματος περοβσκίτη στην ηλιακή κυψελίδα (infiltration) σε ορισμένο χρόνο προσρόφησης και (δεξιά) του χρόνου προσρόφησης του διαλύματος περοβσκίτη, σε ορισμένη θερμοκρασία υποστρώματος. Οι μετρήσεις αφορούν κυψελίδες που κατασκευάστηκαν με την μέθοδο screen-printing ,ενεργού περιοχής 1 cm<sup>2</sup>.

**Πίνακας 3.3.** Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των περοβσκιτικών ηλιακών κυψελών, που κατασκευάστηκαν με την μέθοδο screen-printing ,ενεργού περιοχής 1 cm<sup>2</sup>

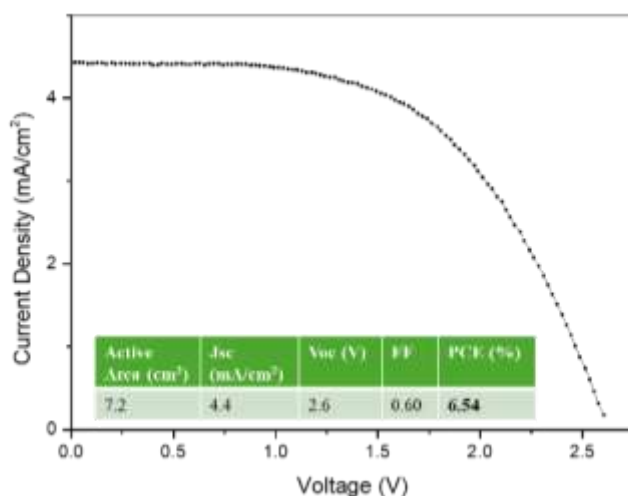
degrees	time	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	PCE (%)
40	30s	20.86	0.807	0.43	7.2
50	30s	21.35	0.861	0.44	8.08
60	30s	18.72	0.834	0.49	7.65
60	60s	23.89	0.796	0.44	8.37
<b>60</b>	<b>10 min</b>	<b>21.93</b>	<b>0.888</b>	<b>0.52</b>	<b>10.13</b>
60	20 min	18.62	0.843	0.44	6.95

Η κατασκευή των κυψελίδων πραγματοποιήθηκε εξ' ολοκλήρου σε συνθήκες περιβάλλοντος. Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στο ένθετο της **Εικόνας 3.17**, όπου απεικονίζεται το χαρακτηριστικό διάγραμμα φωτοτάσης-πυκνότητας φωτορεύματος που προέκυψε από τις μετρήσεις βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης στην ηλιακή κυψελίδα με τις βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης του διαλύματος εροβσκίτη, όπως προέκυψε από την διαδικασία της βελτιστοποίησης.



**Εικόνα 3.17.** Χαρακτηριστικά διαγράμματα φωτοτάσης-πυκνότητας φωτορεύματος για την βελτιστοποιημένη ηλιακή κυψελίδα που κατασκευάστηκε με την μέθοδο screen-printing ,διάστασης 1 cm<sup>2</sup>.

Οι ίδιες συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της ηλιακής κυψελίδας σε μεγαλύτερη διάσταση. Η διάσταση της κυψελίδας που κατασκευάστηκε ήταν 27 cm<sup>2</sup>, με ενεργό περιοχή 7.2 cm<sup>2</sup> και το χαρακτηριστικό διάγραμμα φωτοτάσης-πυκνότητας φωτορεύματος παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.18**. Η βελτιστοποίηση των συνθηκών εναπόθεσης και ανάπτυξης του περοβσκίτη οδήγησαν σε απόδοση μετατροπής ενέργειας της τάξης του 6.54%.



**Εικόνα 3.18.** Χαρακτηριστικό διάγραμμα φωτοτάσης-πυκνότητας φωτορεύματος για την ηλιακή κυψελίδα που κατασκευάστηκε με την μέθοδο screen printing, διάστασης 27 cm<sup>2</sup>.

## Συμπεράσματα

### 3.3.1 Ανάπτυξη πλήρως εκτυπωμένων εύκαμπτων ηλιακών μονάδων περοβσκίτη σε μεγάλη κλίμακα

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται πως μειώνοντας την ενεργό επιφάνεια επιτυγχάνονται καλύτερα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά, όπως ήταν αναμενόμενο. Η μείωση του PCE στη περίπτωση των PSM μπορεί να οφείλεται σε ηλεκτρικές απώλειες, γεωμετρικές απώλειες, οπτικές απώλειες και πρόσθετες απώλειες, που συνοδεύουν την αύξηση της ενεργούς επιφάνειας. Ο λόγος γι' αυτό είναι πολύπλοκος και σχετίζεται με γεωμετρικές απώλειες, ηλεκτρικές απώλειες και άλλες επιπρόσθετες απώλειες.

Από τις μετρήσεις φάσματος οπτικής απορρόφησης και διαπερατότητας UV-Vis των πλήρως εκτυπωμένων modules περοβσκίτη προέκυψε ότι η μέγιστη διαπερατότητα της πλήρως εκτυπωμένης και ενθυλακωμένης (encapsulated) φωτοβολταϊκής μονάδας περοβσκίτη είναι 23% στα 700 nm.

Η εκτύπωση των επιμέρους στρωμάτων που αποτελούν τη δομή των φωτοβολταϊκών διατάξεων ήταν επιτυχής με αποτέλεσμα τα PSMs να είναι λειτουργικά. Η απόδοση που επιτεύχθηκε σε μια σημαντική ενεργό επιφάνεια, αναδεικνύει τις δυνατότητες της μονάδας περοβσκίτη για εφαρμογές σε συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η επιτυχής επίδειξη της λειτουργικότητας των μονάδων μέσω άμεσης τροφοδότησης μιας ταινίας LED χαμηλής κατανάλωσης, υπό φυσικό φωτισμό, επιβεβαίωσε την πρακτική βιωσιμότητα και τη δυνατότητα εφαρμογής των πλήρως εκτυπωμένων εύκαμπτων PSMs σε πραγματικές συνθήκες.

### 3.3.2 Παρασκευή διαλυμάτων περοβσκιτών με βάση το οργανοσουλφόνιο σε μεγάλη κλίμακα

Τα αποτελέσματα της εναπόθεσης του  $[n\text{-BDMS}]_2\text{SnI}_6$  σε διατάξεις βιομηχανικής κλίμακας έδειξαν το διμεθυλοφρμαμίδιο είναι ο καλύτερος διαλύτης με μέγιστη διαλυτότητα στα  $1.4 \text{ mol L}^{-1}$ , σε θερμοκρασία δωματίου.

### 3.3.3 Κατασκευή Φ/Β κυψελών αντίθετου ηλεκτροδίου άνθρακα σε μεγάλη διάσταση: inkjet printing, slot-die coating και blade coating

Κατασκευάστηκαν πλήρως εκτυπώσιμες περοβσκιτικές ηλιακές μονάδες με το ηλεκτρόδιο άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας. Σε διαστάσεις μονάδων 25, 100 και  $400 \text{ cm}^2$ , οι αποδόσεις που επετεύχθησαν ήταν 13.92%, 13.10% και 12.42%, αντίστοιχα. Τα προαναφερόμενα αποτελέσματα εκπληρώνουν τους στόχους του προγράμματος που ήταν η επίτευξη περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών διαστάσεων  $>150 \text{ cm}^2$  με απόδοση  $>12\%$ .

### 3.3.4 Κατασκευή Φ/Β κυψελών αντίθετου ηλεκτροδίου άνθρακα σε μεγάλη διάσταση: screen printing

Αναπτύχθηκαν εκτυπώσιμα περοβσκιτικά ηλιακά στοιχεία, εξ' ολοκλήρου σε μη-ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος, με την μέθοδο της μεταξοτυπίας (screen printing) σε μεγάλη διάσταση (φυσική διάσταση



5 cm<sup>2</sup>, με ενεργό περιοχή 1.1 cm<sup>2</sup>) με το ηλεκτρόδιο άνθρακα υψηλής θερμοκρασίας ανόπτησης, όπου μετά από βελτιστοποίηση των παραμέτρων εκτύπωσης αλλά και κρυστάλλωσης του περοβσκίτη, επιτεύχθηκαν αποδόσεις που ξεπέρασαν το 10%, ενώ επιπλέον αναβάθμιση της διάστασης (φυσική διάσταση 27 cm<sup>2</sup> και ενεργός περιοχή 7.2 cm<sup>2</sup>) κατάφερε αποδόσεις της τάξης του 6.54%.