

Ανάπτυξη αποδοτικών ΦΒ υλικών και διατάξεων τρίτης γενιάς για την ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας του παραγωγικού τομέα στην πράσινη ενέργεια

ΠΣΚΕ «ΤΑΕΔΡ 0537347»

Παραδοτέο 5.1

Π5.1. Έκθεση αξιολόγησης κύκλου ζωής του έργου



Περιεχόμενα

Έκθεση κύκλου Ζωής (LCA).....2

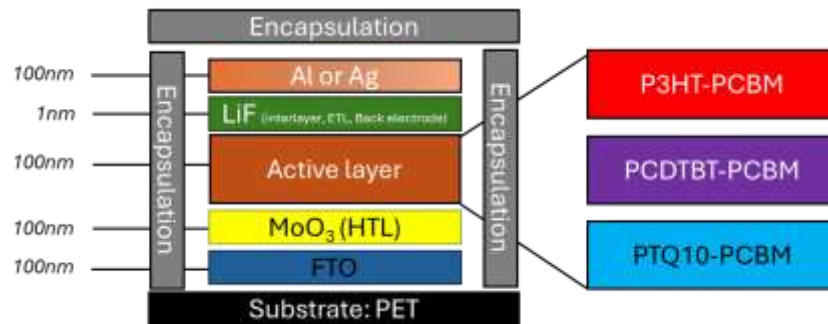
Έκθεση κύκλου Ζωής (LCA)

Το Πανεπιστήμιο Πατρών στα πλαίσια του έργου διενέργησε την αξιολόγηση κύκλου ζωής (life cycle assessment, LCA) φωτοβολταϊκών (ΦΒ) κελιών 3ης γενιάς. Πιο συγκεκριμένα, συγκρίθηκαν δύο τεχνολογίες, οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά (OPVs) και περοβσκιτικά φωτοβολταϊκά κελιά (PSCs). Σκοπός ήταν η εκτίμηση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος από την ανάπτυξη κελιών αντίστοιχων τεχνολογιών. Η μελέτη διεξήχθη σε τρία στάδια:

1. Μελετήθηκε η σύνθεση τριών πολυμερικών δοτών (P3HT, PCDTBT, PTQ10). Η επιλογή του P3HT βασίζεται στο γεγονός ότι είναι ο πιο διαδεδομένος δότης για OPVs, τόσο σε μελέτες LCA, όσο και σε κελιά που βρίσκονται κοντά σε εμπορική εκμετάλλευση με αποδόσεις έως και 4,5%. Το PCDTBT επιλέχθηκε ως ένας πολυμερικός δότης υψηλής απόδοσης, καθώς OPVs με το ζεύγος D-A PCDTBT-PCBM έχουν φτάσει σε αποδόσεις της τάξης του 6%. Τέλος το PTQ10 αντιπροσωπεύει μια νέα γενιά πολυμερικών δοτών, με απλή δομή δότη-δέκτη της πολυμερικής τους αλυσίδας, που αναπτύχθηκαν για χρήση με μη-φουλλερενικούς δέκτες και έχει οδηγήσει σε κελιά υψηλών αποδόσεων (μέχρι και 16.5%). Σε αυτή τη μελέτη η λειτουργική μονάδα ήταν το ένα κιλό καθαρού πολυμερικού δότη. Τα όρια της μελέτης ορίστηκαν από την εξαγωγή των πρώτων υλών μέχρι την παραγωγή και τον καθαρισμό του πολυμερικού δότη (cradle-to-gate).
2. Μελετήθηκαν οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά με ενεργή στιβάδα που αποτελείται από ζεύγος δότη-δέκτη, όπου ως δότες χρησιμοποιήθηκαν οι τρεις πολυμερικοί δότες του πρώτου σταδίου. Σκοπός ήταν η σύγκριση των πολυμερικών δοτών σε επίπεδο φωτοβολταϊκών κελιών. Η λειτουργική μονάδα σε αυτό το στάδιο ήταν το 1 Wp (Watt-peak), και τα όρια της μελέτης ορίστηκαν από την εξαγωγή όλων των πρώτων υλών, μέχρι την κατασκευή του οργανικού κελιού (cradle-to-gate).
3. Συγκρίθηκαν αντιπροσωπευτικά κελιά των δύο σημαντικότερων τεχνολογιών της τρίτης γενιάς φωτοβολταϊκών, οργανικά (OPVs) και περοβσκιτικά (PSCs). Η λειτουργική μονάδα του σταδίου ήταν το 1 m² και τα όρια της μελέτης και πάλι ορίστηκαν από την εξαγωγή όλων των πρώτων υλών, μέχρι την κατασκευή του φωτοβολταϊκού κελιού (cradle-to-gate).

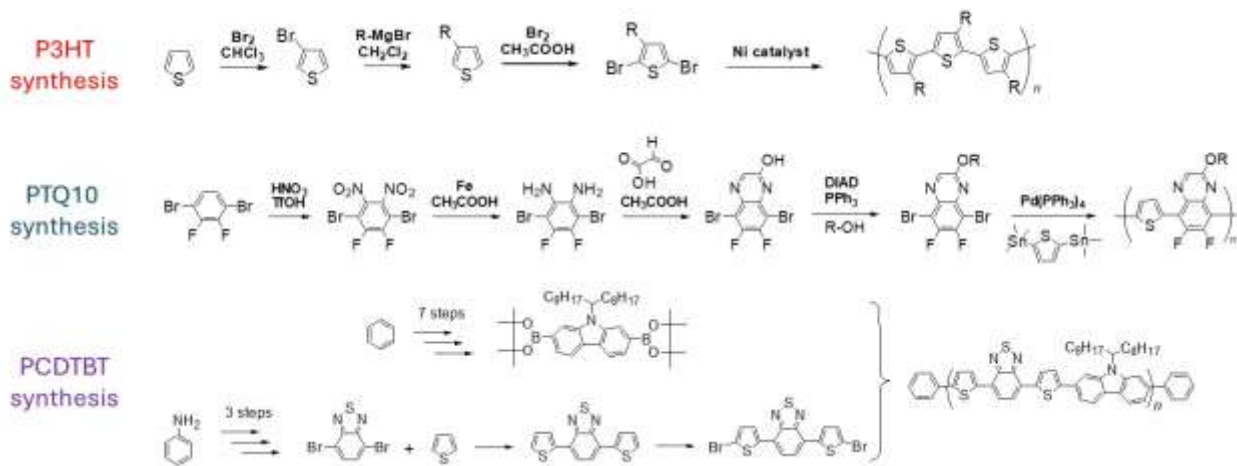
Για την εκτίμηση του περιβαλλοντικού του αποτυπώματος και στα τρία στάδια, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Environmental Footprint 3.1 (EF 3.1) της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Από τη μέθοδο αυτή αναλύονται τα αποτελέσματα για περιβαλλοντικούς δείκτες οι οποίοι είναι οι πιο σχετικοί για την τεχνολογία των φωτοβολταϊκών (climate change, human toxicity, photochemical ozone formation και resource use). Οι δείκτες αυτοί παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τη βιομηχανία φωτοβολταϊκών. Επιπλέον δείκτες που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση είναι το δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη σε βάθος 100 χρόνων (GWP100, global warming potential), ένας δείκτης ευρέως διαδεδομένος στις αναλύσεις LCA, και η συνολική απαιτούμενη ενέργεια του τελικού προϊόντος (CED, cumulative energy demand).

Αρχικά αναπτύχθηκαν μοντέλα OPVs, με βάση τη γενική δομή που παρουσιάζεται στην Εικόνα 1. Σκοπός για τα OPVs ήταν η σύγκριση τριών διαφορετικών πολυμερικών δοτών με υψηλό ερευνητικό ενδιαφέρον. Για το λόγο αυτό οι υπόλοιπες στιβάδες του κελιού είναι σταθερές για τα OPVs που διερευνήθηκαν, όπως και ο δέκτης. Πιο συγκεκριμένα, ως υπόστρωμα για τη μελέτη LCA επιλέχτηκε εύκαμπτο υπόστρωμα τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (polyethylene terephthalate, PET), ώστε οι υπό μελέτη αρχιτεκτονικές να έχουν το πλεονέκτημα της καλής ευκαμψότητας. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας εύκαμπτο υπόστρωμα αποφεύγεται το μεγάλο περιβαλλοντικό αποτύπωμα της παρασκευής γυαλιού. Για την άνοδο και την κάθοδο χρησιμοποιήθηκαν οξειδίο ινδίου-κασσιτέρου ντοπαρισμένο με φθόριο (fluorine-doped indium tin oxide, FTO) και υμένιο μετάλλου (Al ή Ag) αντίστοιχα. Όσον αφορά άνοδο, τα πιο ευρέως διαδεδομένα υλικά είναι το οξειδίο ινδίου-κασσιτέρου (ITO) και το FTO. Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε το FTO καθώς έχουν επιτευχθεί μεγαλύτερες αποδόσεις με τη χρήση του, ενώ η ευκολότερη διαδικασία παραγωγής του το κάνει ελκυστικό για ανακλιμάκωση. Από την άλλη πλευρά, για την κάθοδο χρησιμοποιήθηκαν δύο ευρέως διαδεδομένα μέταλλα, το αλουμίνιο και ο άργυρος, ως αντιπροσωπευτικά υλικά καθόδου που οδηγούν σε υψηλές αποδόσεις. Για την αύξηση της απόδοσης συλλογής φορτίων από τα δύο ηλεκτρόδια, χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον δύο στιβάδες αγωγής οπών και ηλεκτρονίων (HTL και ETL, αντίστοιχα). Αν και στη βιβλιογραφία για τη στιβάδα HTL χρησιμοποιούνται τόσο οργανικά πολυμερικά υλικά (π.χ. PEDOT:PSS), όσο και ανόργανα υλικά (π.χ. MoO₃), στη συγκεκριμένη μελέτη επιλέχθηκε το MoO₃, λόγω των καλύτερων αποδόσεων στις οποίες οδηγεί. Από την πλευρά της καθόδου, αν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν λεπτές στιβάδες φθοριούχου λιθίου (LiF) με σκοπό την πιο αποτελεσματική συλλογή φορτίων στην κάθοδο και τη δημιουργία καλύτερης διεπιφάνειας ανάμεσα στην κάθοδο και την ενεργή στιβάδα, στην παρούσα μελέτη δεν λήφθηκε υπόψιν καθώς το πολύ μικρό πάχος του υμενίου (1 nm), κρίνεται πως θα επηρεάσει ελάχιστα τα αποτελέσματα της μελέτης LCA.



Εικόνα 1. Δομή των OPVs που αναπτύχθηκαν στη διάρκεια του έργου.

Όσον αφορά την ενεργή στιβάδα, όπως αναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί πολυμερικοί δότες. Το P3HT έχει μελετηθεί εκτενώς σε επίπεδο LCA, και για το λόγο αυτό λειτουργεί ως σημείο αναφοράς. Το PCDTBT έχει μελετηθεί ελάχιστα, ενώ οι αποδόσεις που έχουν επιτευχθεί με αυτό τον πολυμερικό δότη (μέχρι 6%) τον καθιστούν πολύ ελκυστικό για εμπορική εκμετάλλευση στην ενεργή στιβάδα OPVs. Τέλος, δημιουργήθηκε ο κατάλογος κύκλου ζωής (lifecycle inventory, LCI) για το PTQ10, το οποίο δεν έχει μελετηθεί μέχρι στιγμής σε επίπεδο LCA. Στην Εικόνα 2 παρουσιάζονται οι συνθετικές πορείες των τριών πολυμερικών δοτών της μελέτης. Όπως φαίνεται από την εικόνα, ο αριθμός αντιδράσεων καθώς και η πολυπλοκότητα στα τρία πολυμερή είναι κλιμακούμενη από το P3HT στο PTQ10 και τέλος στο PCDTBT. Όσον αφορά το P3HT, οι αντιδράσεις σύνθεσης των μονομερών καθώς και του πολυμερούς απαιτούν ήπιες συνθήκες (οι περισσότερες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου ή κοντά σε θερμοκρασία δωματίου), ενώ αντίθετα για το PTQ10 απαιτούνται πολύπλοκα αντιδραστήρια με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες, γεγονός που αυξάνει το περιβαλλοντικό αντίκτυπο της σύνθεσής του. Η χρήση καταλυτικών αντιδράσεων σύζευξης πυρήνων C-C, τόσο για τα μονομερή όσο και για τα τελικά πολυμερή (για το PTQ10 και το PCDTBT) αυξάνουν το περιβαλλοντικό αντίκτυπο και την ενεργειακή τους απαίτηση, καθώς απαιτείται εκτεταμένος καθαρισμός που μειώνει την τελική απόδοση των αντιδράσεων.



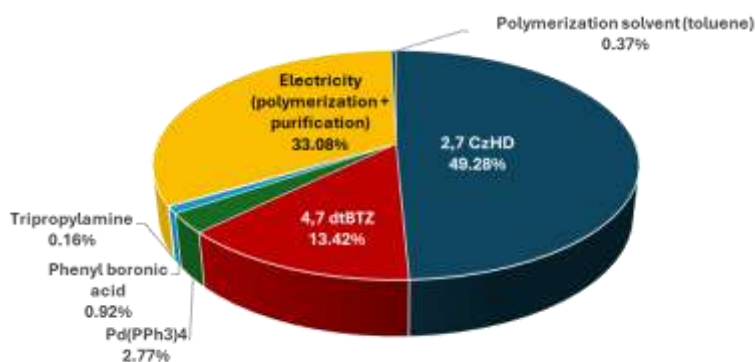
Εικόνα 2. Συνθετικές πορείες για τους τρεις πολυμερικούς δότες.

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 1 όπου δίνονται οι τιμές των δεικτών CED και GWP100, η διαφορά στη συνθετική πολυπλοκότητα των τριών πολυμερικών δοτών αποτυπώνεται τόσο στην CED όσο και στο GWP100. Το P3HT παρουσιάζει μικρότερο αντίκτυπο στα 39.59 MJ για τη CED και στα 1.77 kg CO₂-eq για το GWP100. Αντίθετα τα PTQ10 και PCDTBT παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές (606.03 MJ και 501.60 MJ αντίστοιχα για την CED, και 1.77 kg CO₂-eq και 28.6 kg CO₂-eq αντίστοιχα για το GWP100). Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε αύξηση της τάξης του 1200-1400% σε σχέση με το P3HT, τονίζοντας το ρόλο των ενεργειακά απαιτητικών διαδικασιών κατά τη σύνθεση των δύο πολυμερικών δοτών στο περιβαλλοντικό τους αντίκτυπο. Αν και το PTQ10 απαιτεί μικρότερο αριθμό αντιδράσεων από το PCDTBT, το αντίκτυπό του είναι παρόμοιο, με διαφορές της τάξης του 17% και 19% για την CED και το GWP100, αντίστοιχα. Αυτή η μικρή διαφορά μπορεί να ερμηνευτεί από την πηγή των δεδομένων, από τα οποία εξήχθησαν τα αποτελέσματα. Για το PTQ10 η συλλογή δεδομένων ακολούθησε την τυπική διαδικασία των αναλύσεων LCA, χρησιμοποιώντας δεδομένα από βιβλιογραφικές πηγές και κάνοντας εμπειρικές κλιμακώσεις των στοιχειομετρικών ποσοτήτων των αντιδρώντων. Στην περίπτωση του PCDTBT χρησιμοποιήθηκαν πρωτογενή δεδομένα σύνθεσης του εργαστηρίου Πολυμερών του Τμήματος Χημείας του Παν. Πατρών, τα οποία μειώνουν την αβεβαιότητα των δεδομένων. Ως αποτέλεσμα το περιβαλλοντικό αντίκτυπο του PCDTBT είναι παρόμοιο με αυτό του PTQ10, το οποίο έχει λιγότερα στάδια σύνθεσης.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα CED και GWP100 των τριών πολυμερικών δοτών.

	P3HT	PCDTBT	PTQ10
CED (MJ)	39.59	606.03	501.60
GWP100 (KG CO2)	1.77	28.06	22.63

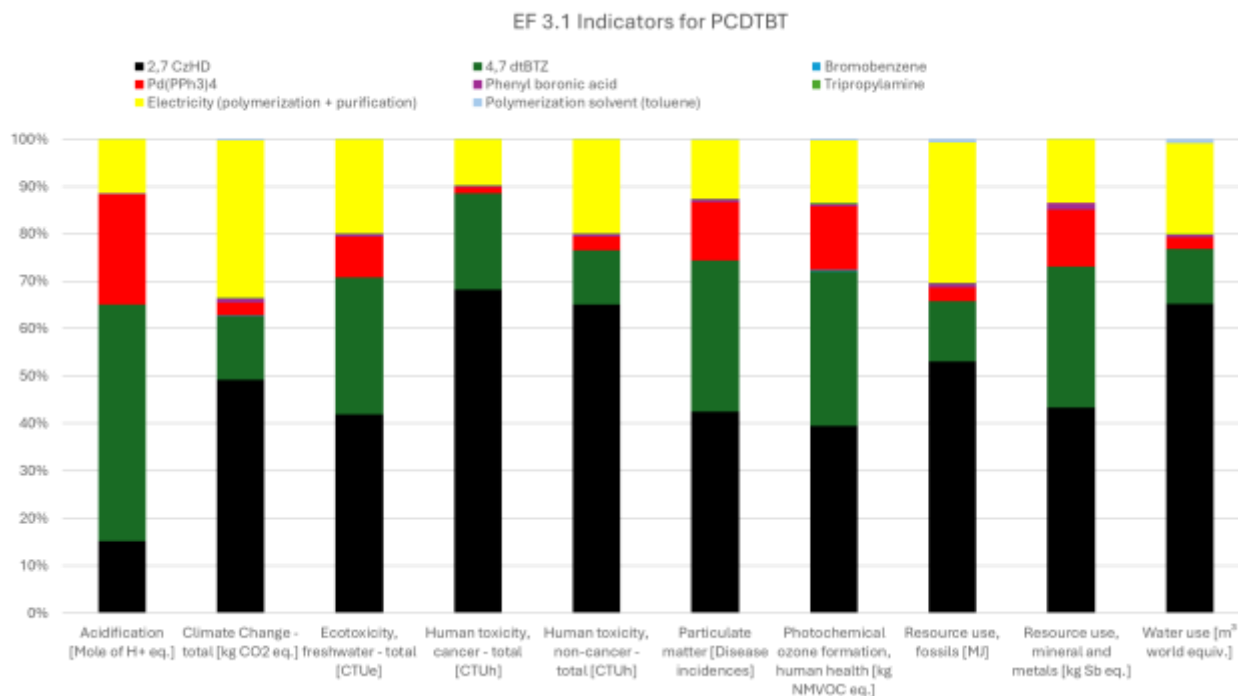
Από την ανάλυση συνεισφοράς για τον δείκτη περιβαλλοντικής αλλαγής για το PCDBT (Εικόνα 3), μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα για το ποια στάδια σύνθεσης ή διεργασίες συνεισφέρουν σε μεγαλύτερο βαθμό στο περιβαλλοντικό αντίκτυπο του δότη. Παρατηρούμε πως το ένα εκ των μονομερών (2,7 CzHD), λόγω των πολλών συνθετικών σταδίων του, είναι ο κύριος παράγοντας συνεισφοράς στα 49,28%, ακολουθούμενο από την ενέργεια που απαιτείται για τη σύνθεση και τον καθαρισμό του πολυμερούς με 33,08% και τη σύνθεση του δεύτερου συμμονομερούς, 4,7 διθειενυλοβενζοθειαδιαζόλης (4,7 dtBTZ) με 13,42%. Αυτά τα αποτελέσματα υπογραμμίζουν το αντίκτυπο των πολύπλοκων συνθετικών διεργασιών που χρησιμοποιούνται στην ανάπτυξη πολυμερικών δοτών υψηλής απόδοσης. Ενώ ο πολυμερισμός Suzuki χρησιμοποιείται εκτενώς για την ανάπτυξη νέων υλικών στα Οργανικά Ηλεκτρονικά, συχνά απαιτεί μεγάλους χρόνους αντίδρασης και εκτενείς διεργασίες καθαρισμού, που οδηγούν στην αύξηση του περιβαλλοντικού αντίκτυπου αυτών των υλικών.



Εικόνα 3. Συνεισφορά στον δείκτη περιβαλλοντικής αλλαγής για το PCDBT.

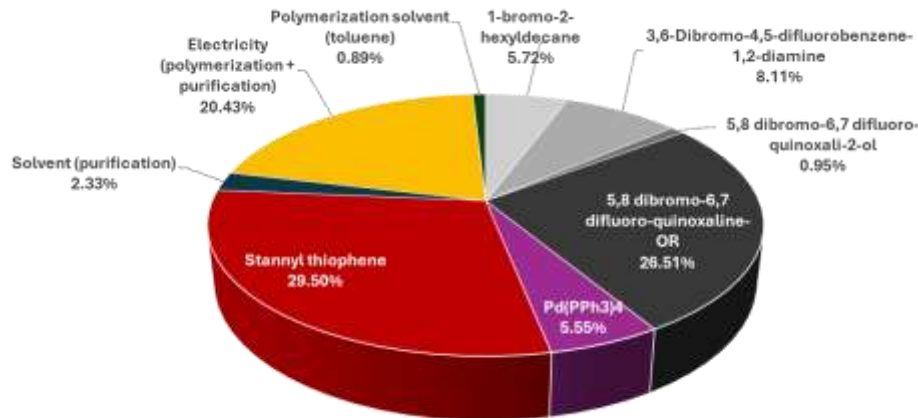
Η τάση που παρατηρήθηκε παραπάνω αποτυπώνεται και στους υπόλοιπους ενδεικτικούς δείκτες της μεθόδου EF 3.1, όπου παρατηρείται πως τα δύο συμμονομερή 2,7 CzHD και 4,7 dtBTZ (Εικόνα 4, μαύρο και πράσινο αντίστοιχα) είναι οι δύο κύριοι παράγοντες περιβαλλοντικού βάρους, ακολουθούμενοι από την απαιτούμενη ενέργεια για τον πολυμερισμό και τον καθαρισμό και τον καταλύτη. Εδώ παρατηρούμε πως τα ποσοστά συμβολής δεν είναι πάντα με την ίδια ιεραρχική σειρά, καθώς για διαφορετικούς δείκτες το κάθε αντιδραστήριο ή μέθοδος έχει διαφορετικό αντίκτυπο, όπως στην περίπτωση της ανθρώπινης τοξικότητας (Human toxicity, cancer & non-cancer) όπου η 2,7 CzHD συμβάλλει περίπου σε ποσοστό 70% στο συνολικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα λόγω των πολλών αντιδράσεων που απαιτεί η σύνθεσή της, καθώς και η χρήση καταλυτικών σταδίων και χλωριωμένων διαλυτών, ενώ στην περίπτωση του δείκτη οξίνισης (δείκτης που σχετίζεται με την όξινη βροχή) η συνεισφορά της 2,7 CzHD είναι περίπου

15%, με την κύρια συνεισφορά να προέρχεται από την 4,7-dtBTZ με περίπου 50%, λόγω των πολλών σταδίων βρωμίωσης και της σύνθεσης της βενζοθειαδιαζόλης, που απαιτεί την εκτεταμένη χρήση νιτρικού οξέος.



Εικόνα 4. Ενδεικτικοί δείκτες της μεθόδου EF3.1 για τον πολυμερικό δότη PCDTBT.

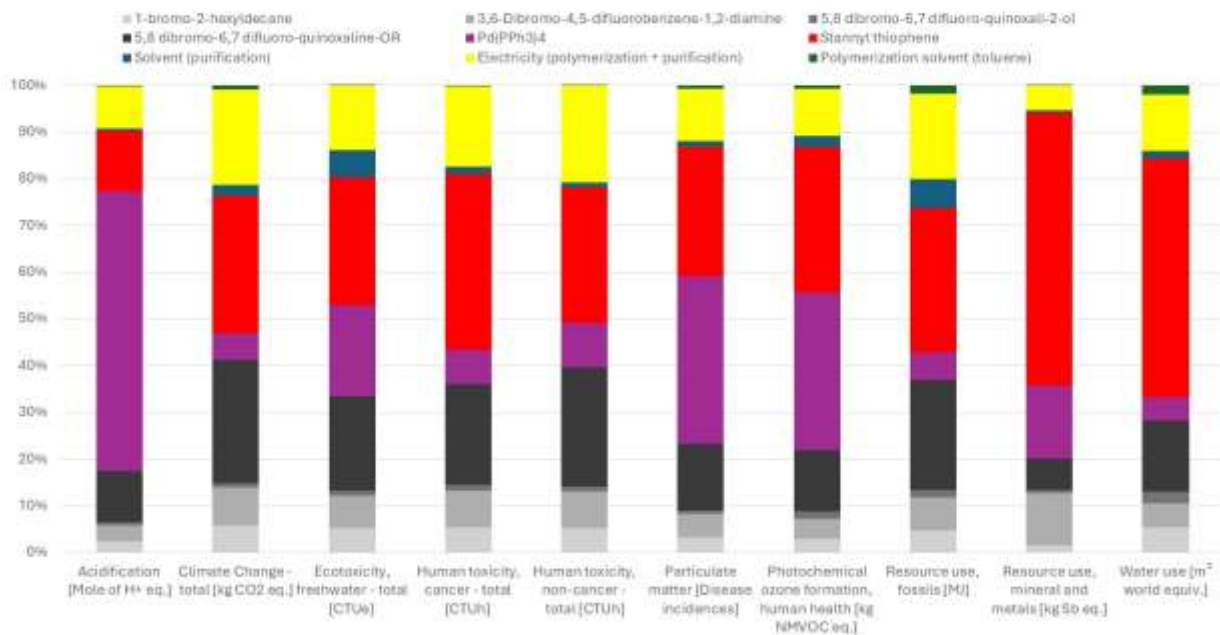
Παρόμοια συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν και για το PTQ10 (Εικόνα 5), για το οποίο τα δύο συμμονομερή, το παράγωγο κινόξαλης (Εικόνα 5, αποχρώσεις του γκρι για όλα τα πρόδρομα μόρια του συμμονομερούς) και το σταννυλ-θειοφαίνιο (Εικόνα 5, κόκκινο) είναι τα κύρια συνεισφέροντα στο περιβαλλοντικό αντίκτυπο του πολυμερικού δότη, σε ποσοστά 41,29% και 29,5% αντίστοιχα. Στην τρίτη θέση είναι η ενέργεια που απαιτείται για τον πολυμερισμό και τον καθαρισμό του PTQ10, τονίζοντας ακόμα μια φορά πόσο σημαντική είναι η επιλογή των αντιδράσεων στο περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Στην περίπτωση του PTQ10 χρησιμοποιείται πολυμερισμός σύζευξης Stille, οποίος αν και οδηγεί σε πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους, απαιτεί τη χρήση οργανοκασσιτερικών αντιδραστηρίων, που είναι τοξικά για το περιβάλλον, καταλύτες, που απαιτούν εκτεταμένους καθαρισμούς (π.χ. στήλη Soxhlet), καθώς και εκτεταμένους χρόνους αντίδρασης. Ενώ σε αυτή την περίπτωση απαιτούνται λιγότερα στάδια σύνθεσης για το τελικό καθαρισμένο πολυμερές, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα στάδια σύνθεσης είναι λιγότερο βελτιστοποιημένα για αποδοτική παραγωγή μεγάλης κλίμακας, με αποτέλεσμα τα υλικά να έχουν μεγαλύτερο αντίκτυπο.



Εικόνα 5. Συνεισφορά στον δείκτη περιβαλλοντικής αλλαγής για το PTQ10.

Για τους υπόλοιπους δείκτες της μεθόδου EF 3.1 (Εικόνα 6) η τάση είναι παρόμοια, με τα δύο συμμονομερή να επικρατούν, ενώ τρίτος αυτή τη φορά είναι ο καταλύτης. Τα ποσοστά συνεισφοράς και πάλι δεν είναι σταθερά, αλλά διατηρούν τη γενικότερη τάση που παρατηρήθηκε και για τον δείκτη κλιματικής αλλαγής. Και σε αυτή την περίπτωση τονίζεται το μεγάλο αντίκτυπο που οφείλεται στη χρήση εξειδικευμένων τεχνικών πολυμερισμού, όπως ο πολυμερισμός απευθείας σύζευξης αρωματικών ατόμων άνθρακα (direct heteroarylation polymerization, DHAP), οι οποίοι κυριαρχούν στις συνθέσεις πλήρως συζυγιακών πολυμερών που σχεδιάζονται για εφαρμογές Οργανικών Ηλεκτρονικών.

EF 3.1 Indicators for PTQ10



Εικόνα 6. Ενδεικτικοί δείκτες της μεθόδου EF3.1 για τον πολυμερικό δότη PTQ10.

Οι τρεις πολυμερικοί δότες του σταδίου 1 στη συνέχεια ενσωματώθηκαν στην ενεργή στιβάδα των OPVs του σταδίου 2. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι το ζεύγος δότη-δέκτη PTQ10-PCBM δεν έχει μελετηθεί στη βιβλιογραφία, καθώς τα δύο υλικά δεν έχουν κατάλληλα ευθυγραμμισμένα ενεργειακά επίπεδα για τον αποδοτικό διαχωρισμό του εξιτονίου και την δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Ως αποτέλεσμα, δεν υπάρχουν βιβλιογραφικά αξιόπιστοι δείκτες απόδοσης, ώστε να χαρακτηριστεί πλήρως το κελί με αυτό το ζεύγος. Ωστόσο, σε αυτό το στάδιο λειτουργεί ως μελέτη περίπτωσης για να τονιστεί η σημασία της σωστής επιλογής των υλικών του ενεργού στρώματος. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η αρχιτεκτονική των τριών κελιών είναι πανομοιότυπη, με εξαίρεση το ενεργό στρώμα, προκειμένου να είναι δυνατή η άμεση σύγκριση των τριών πολυμερικών δοτών και των αλλαγών που επιφέρουν στα μελετούμενα OPVs.

Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων η μελέτη χωρίστηκε σε δύο σενάρια:

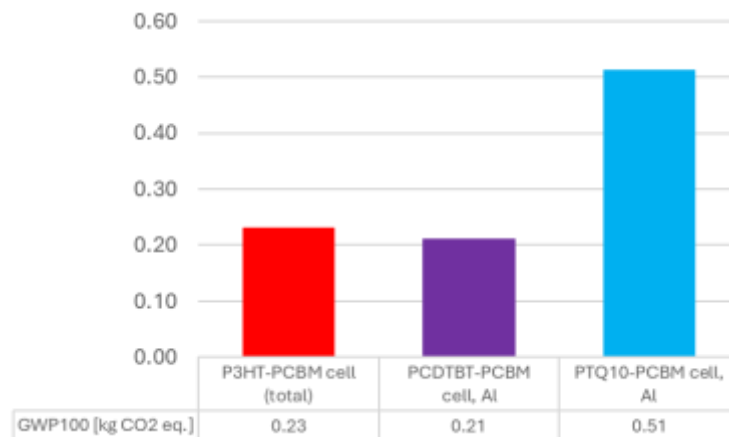
Σενάριο 1. Έγινε σύγκριση του ενεργού στρώματος ενός OPV με την αρχιτεκτονική: Υπόστρωμα (PET)/FTO/MoO₃/Ενεργό στρώμα/LiF/Al. Σε αυτό το σενάριο, το ενεργό στρώμα είναι το μόνο που αλλάζει, επιτρέποντάς μας να συγκρίνουμε άμεσα την επίδραση του πολυμερικού δότη στο συνολικό ΦΒ κελί. Ο δέκτης παραμένει σταθερός, όντας PCBM, ενώ ο δότης είναι P3HT, PCDTBT ή PTQ10. Για τα διάφορα συστήματα που μελετήθηκαν, η PCE του τελικού κελιού OPV εξαρτάται μόνο από τον πολυμερικό δότη (Πίνακας 2). Σε αυτό το σενάριο, η κάθοδος (Al)

εναποτίθεται με τεχνικές εκτύπωσης, ενώ έχουν ληφθεί υπόψη επίσης και η βασική τεχνική εναπόθεσης υμενίων μετάλλων (εξάτμιση υπό κενό, VTE) καθώς και διαφορετικά υλικά ηλεκτροδίων, τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω. Το στρώμα LiF λόγω του μικρού πάχους του (1 nm), απαιτεί ελάχιστη ποσότητα υλικού και άρα κρίνεται πως δεν θα επηρεάσει το περιβαλλοντικό αντίκτυπο των OPV κελιών. Για το λόγο αυτό εξαιρέθηκε από τη μελέτη.

Πίνακας 2. Αποδόσεις και διαστάσεις των κελιών που μοντελοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΣ ΔΟΤΗΣ	PCE ΤΕΛΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ	ΕΜΒΑΔΟΝ ΚΕΛΙΟΥ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ 1 Wp (m ²)
P3HT	4.5%	0.2
PCDTBT	6%	0.165
PTQ10	2.5%	0.4

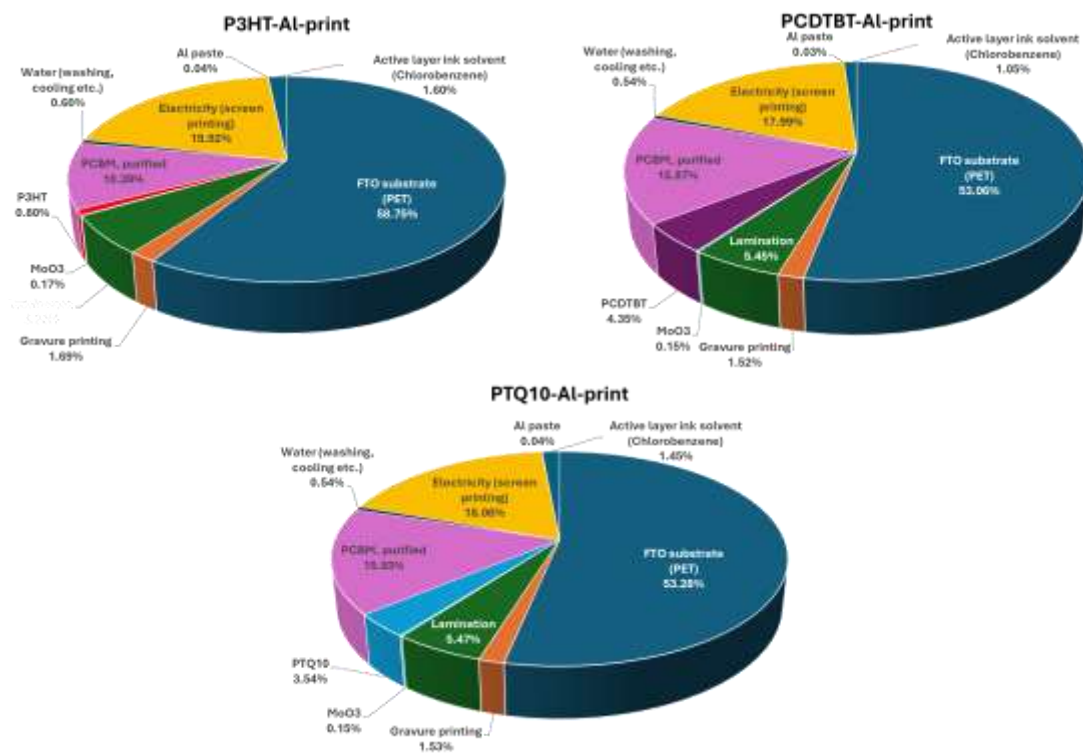
Δεδομένου ότι η απόδοση των τριών κελιών είναι διαφορετική, για να επιτευχθεί σταθερή παραγωγή 1Wp, διαφορετικές επιφάνειες από το κάθε ζεύγος D-A είναι απαραίτητες, κάτι που αποτελεί το σημείο διαφοροποίησης όσον αφορά τον περιβαλλοντικό τους αντίκτυπο (Εικόνα 7). Το GWP100 της κελιού με βάση το P3HT είναι 8,7% υψηλότερο από αυτό του κελιού με βάση το PCDTBT, λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας που απαιτείται για την παραγωγή της ίδιας ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας. Με την ίδια λογική, το μη βελτιστοποιημένο κελί με βάση το PTQ10 έχει 60% υψηλότερο αντίκτυπο, με 0,51 kg CO₂-eq. Ο υψηλότερος αντίκτυπος του κελιού με βάση το PTQ10 οφείλεται τόσο στη χαμηλή απόδοση του ζεύγους δότη-δέκτη όσο και στη μεγαλύτερη συνολική χρήση υλικών για το τελικό κύτταρο.



Εικόνα 7. Δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη (GWP100) για τα τρία OPV κελιά.

Από την ανάλυση συνεισφοράς για το δείκτη GWP100 (Εικόνα 8) προκύπτει πως και στις τρεις περιπτώσεις ο πολυμερικός δότης συμβάλλει μόνο κατά 1% (για το P3HT) έως 4% (για το

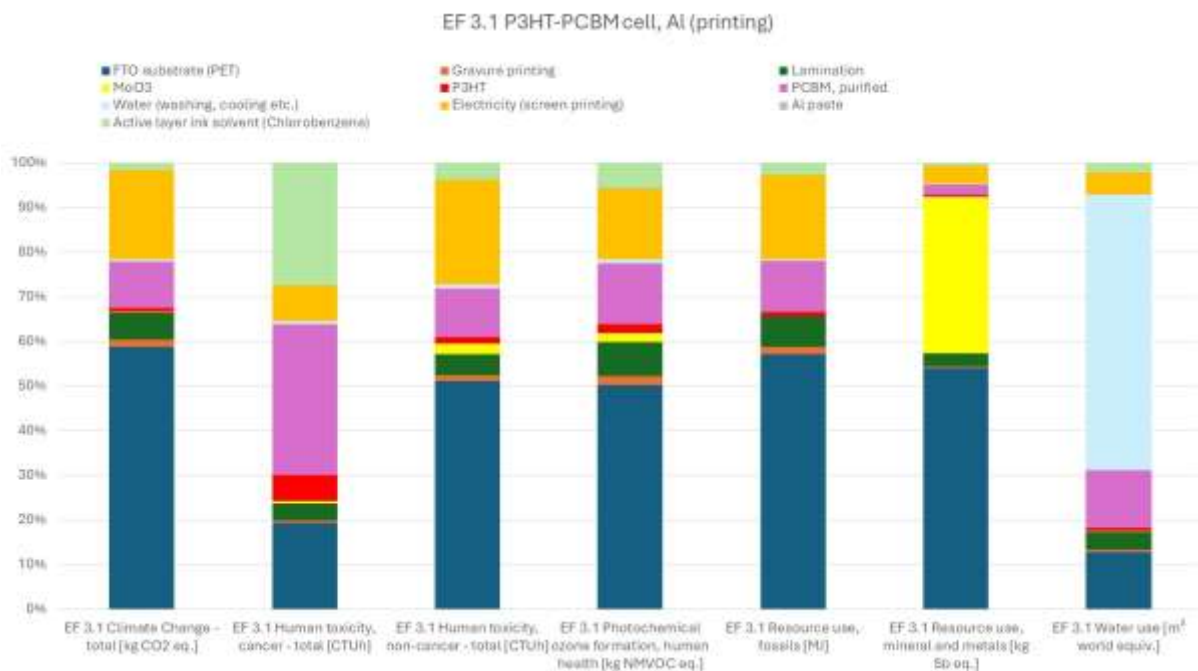
PCDTBT) στο συνολικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο του κελιού OPV. Επομένως, η διαφορά που παρατηρείται στη συνεισφορά του κάθε δότη στο GWP είναι περισσότερο έμμεση, καθώς οι διαφορετικές αποδόσεις της κάθε μιας ενεργής στιβάδας επιφέρει αλλαγές στην ποσότητα υλικών που είναι απαραίτητη για την κατασκευή των OPV κελιών. Αυτή η αλλαγή στις ποσότητες των υλικών επιφέρει και την αλλαγή στο περιβαλλοντικό αντίκτυπο του κελιού. Η μεγαλύτερη συνεισφορά και στις τρεις περιπτώσεις είναι από το διαφανές ηλεκτροδίο, FTO, με περίπου 50-58%, κυρίως λόγω της ενεργοβόρας σύνθεσης του FTO. Στη συνέχεια, με περίπου 18-19%, η ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται για την εναπόθεση του μεταλλικού ηλεκτροδίου είναι σημαντική και η τρίτη μεγαλύτερη συνεισφορά προέρχεται από τον δέκτη.



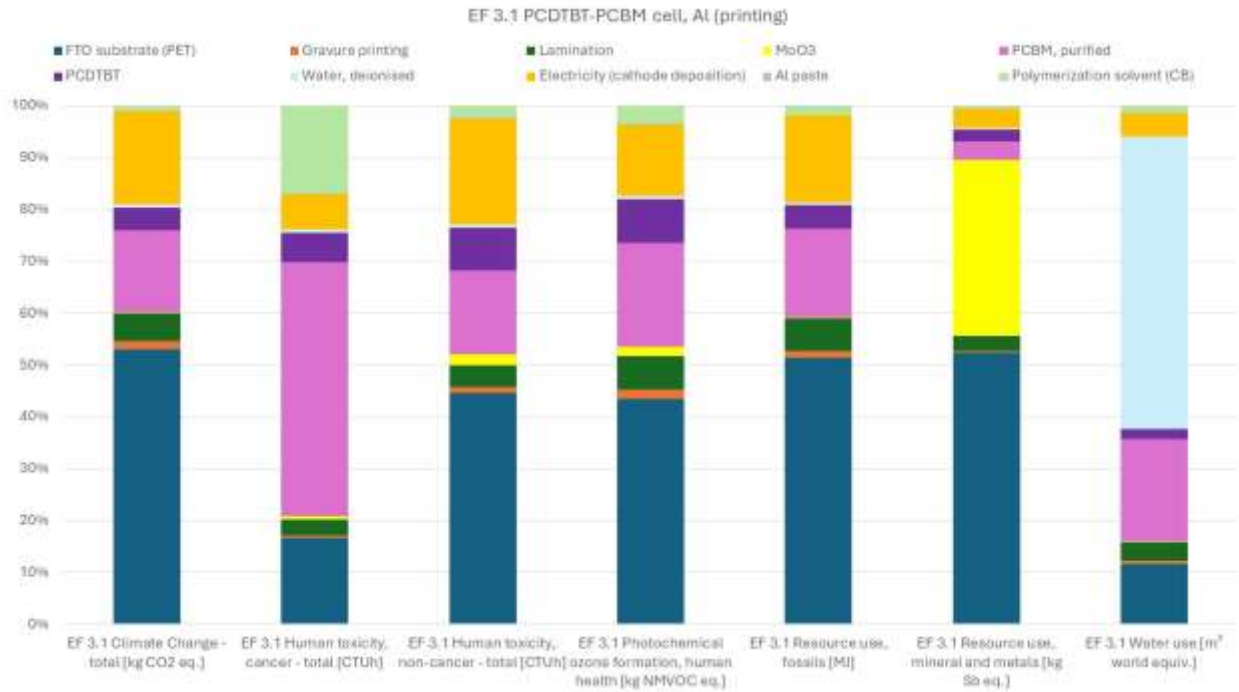
Εικόνα 8. Ανάλυση συνεισφοράς για τον δείκτη GWP100 για τα τρία OPV κελιά της μελέτης.

Η ανάλυση συνεισφοράς για τους υπόλοιπους δείκτες της μεθόδου EF 3.1 (Εικόνα 9) για το κελί με βάση το ζεύγος P3HT-PCBM φανερώνει μια παρόμοια τάση, όπου η συνεισφορά της ανόδου (FTO) κυριαρχεί στο περιβαλλοντικό αντίκτυπο στους περισσότερους δείκτες της μεθόδου EF 3.1. Η ενεργειακή απαίτηση για την εναπόθεση της καθόδου (πορτοκαλί) καθώς και ο δέκτης (ροζ) είναι εξίσου σημαντικά σημεία αύξησης του περιβαλλοντικού αποτυπώματος. Η ίδια εικόνα παρουσιάζεται και στην ανάλυση συνεισφορών για τα κελιά με ενεργές στιβάδες τα ζεύγη

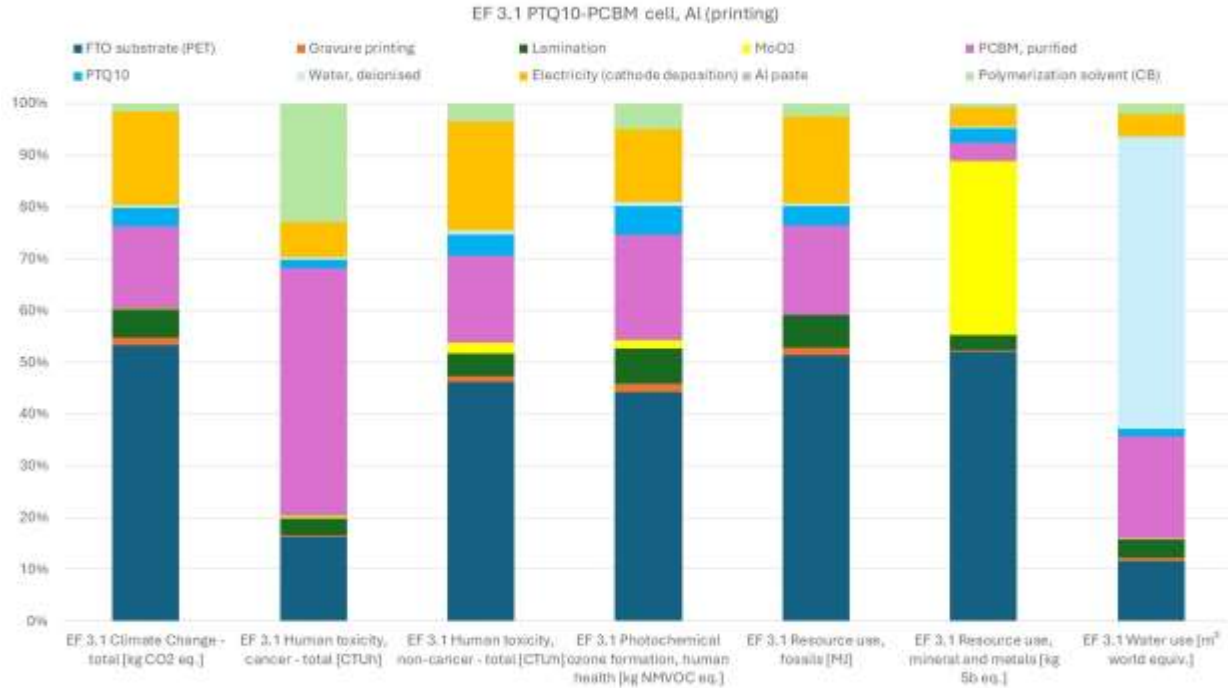
PCDTBT-PCBM (Εικόνα 10) και PTQ10-PCBM (Εικόνα 11). Αν και σε όλες τις περιπτώσεις ο δότης έχει πολύ μικρή συνεισφορά σε όλους τους περιβαλλοντικούς δείκτες της μεθόδου EF 3.1, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το περιβαλλοντικό του αντίκτυπο είναι έμμεσο, καθώς η απόδοση του ΦΒ κελιού, καθορίζει το εμβαδόν, και άρα την ποσότητα υλικών, για το κάθε ζεύγος δότη-δέκτη. Πολύ σημαντική είναι επίσης και η συνεισφορά του δέκτη, PCBM. Όπως φαίνεται από τις Εικόνες Εικόνα 9 Εικόνα 11, ο δέκτης έχει ισχυρό περιβαλλοντικό αντίκτυπο (10%-40%, ανάλογα με τον περιβαλλοντικό δείκτη). Έτσι κρίνεται ως ένα από τα σημαντικότερα σημεία στα οποία είναι απαραίτητο να επικεντρωθούν οι προσπάθειες αντικατάστασης με εναλλακτικούς «πράσινους» δέκτες όπως οι μη-φουλλερενικοί δέκτες.



Εικόνα 9. Ενδεικτικοί δείκτες της μεθόδου EF3.1 για το κελί P3HT-PCBM με κάθοδο Al και μέθοδο εναπόθεσης screen printing.



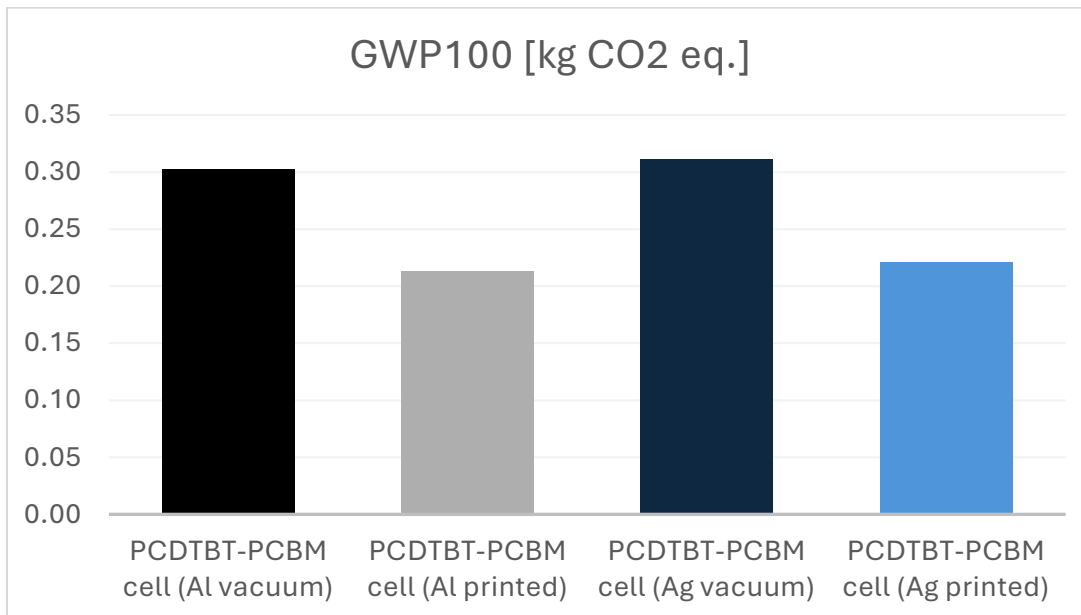
Εικόνα 10. Ενδεικτικοί δείκτες της μεθόδου EF3.1 για το κελί PCDTBT-PCBM με κάθοδο Al και μέθοδο εναπόθεσης screen printing.



Εικόνα 11. Ενδεικτικοί δείκτες της μεθόδου EF3.1 για το κελί PTQ10-PCBM με κάθοδο Al και μέθοδο εναπόθεσης screen printing.

Στο δεύτερο σενάριο της μελέτης έγινε ανάλυση ευαισθησίας του OPV κελιού με βάση τον πολυμερικό δότη PCDTBT. Σκοπός της ανάλυσης ευαισθησίας ήταν να εκτιμηθεί η έκταση στην οποία επηρεάζονται τα τελικά αποτελέσματα της μελέτης LCA από αλλαγές στα δεδομένα εισόδου, όπως η επιλογή υλικών για τις επιμέρους στιβάδες, η επιλογή διαφορετικών τεχνολογιών εναπόθεσης των υμενίων, καθώς και από αλλαγές στις υποθέσεις που έγιναν κατά την δημιουργία των μοντέλων. Δεδομένου ότι το κελί με βάση το ζεύγος PCDTBT-PCBM έχει την υψηλότερη απόδοση, χρησιμοποιήθηκε ως βάση για τη σύγκριση διαφορετικών μετάλλων ως κάθοδοι, καθώς και διαφορετικών μεθόδων εναπόθεσης της καθόδου. Το πάχος του υμενίου της καθόδου διατηρήθηκε σταθερό για όλα τα μοντέλα, αλλάζοντας μόνο το υλικό της καθόδου (χρησιμοποιήθηκαν το Al και ο Ag). Η επιλογή των δύο μετάλλων έγινε καθώς αυτά αντιπροσωπεύουν τα δύο ευρέως χρησιμοποιούμενα μεταλλικά ηλεκτρόδια για εφαρμογές OPV. Για την εναπόθεση του μεταλλικού ηλεκτροδίου μελετήθηκαν επιπλέον δύο τεχνικές εναπόθεσης. Η εναπόθεση υπό κενό αποτέλεσε τη βάση, λόγω της ευρείας χρήσης της σε εργαστηριακή κλίμακα μιας και παράγει υμένια με εξαιρετικό έλεγχο πάχους και καθαρότητας. Προκειμένου να αξιολογηθεί πώς μια τεχνική επεξεργασίας διαλύματος μπορεί να υιοθετηθεί για μαζική παραγωγή, επιλέχθηκε η τεχνική screen printing για το ηλεκτρόδιο αλουμινίου, και η τεχνική gravure printing για το ηλεκτρόδιο αργύρου.

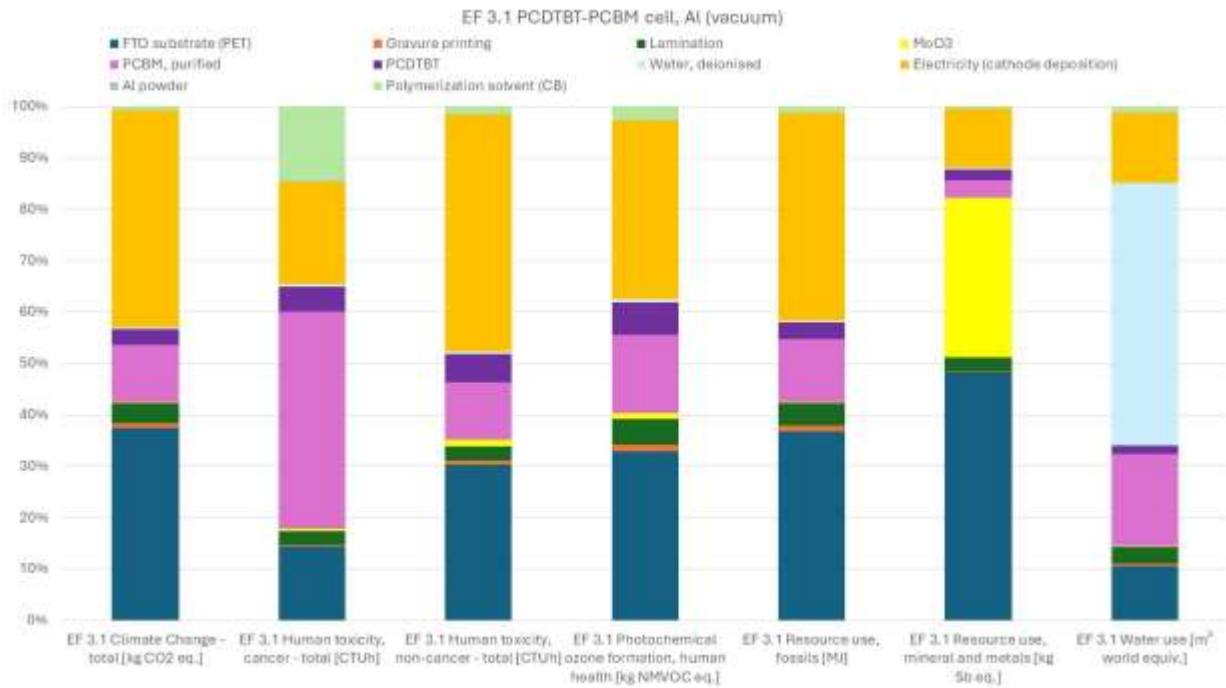
Τα αποτελέσματα του δυναμικού κλιματικής αλλαγής (GWP100) παρουσιάζονται στην Εικόνα 12. Η εναπόθεση υπό κενό είναι, όπως αναμενόταν, ο παράγοντας με την πιο σημαντική συνεισφορά στην εκπομπή CO₂, ενώ υπάρχει σαφής μείωση στην εκπομπή CO₂ όταν αντικαθίσταται από τεχνικές εκτύπωσης. Συγκεκριμένα, ο αντίκτυπος μειώνεται από 0,302 kg CO₂-eq/Wp για ένα ηλεκτρόδιο Al εναποτιθέμενο υπό κενό σε 0,213 kg CO₂-eq/Wp για το ηλεκτρόδιο Al τυπωμένο με screen printing, μια μείωση περίπου 29%. Η ίδια τάση παρατηρείται και για το ηλεκτρόδιο αργύρου, όπου η εκπομπή CO₂ μειώνεται από 0,312 kg CO₂-eq/Wp σε 0,221 kg CO₂-eq/Wp. Ένα ενδιαφέρον συμπέρασμα είναι πως η αντικατάσταση του αλουμινίου από άργυρο, δεν επιφέρει μεγάλη αλλαγή στο GWP100, καθώς για την ίδια τεχνολογία εναπόθεσης, η αλλαγή από Al σε Ag αντιπροσωπεύει μείωση περίπου 3%. Αυτή η μικρή διαφορά οφείλεται κυρίως στην υψηλότερη ενσωματωμένη ενέργεια για την εξόρυξη και τον εξευγενισμό του αργύρου σε σχέση με το αλουμίνιο. Ωστόσο, η διαφορά παραμένει μικρή λόγω της μικρής ποσότητας μετάλλου που απαιτείται για το υμένιο του ηλεκτροδίου. Ως γενικό συμπέρασμα, αναμένεται μεγάλη πτώση στον δείκτη GWP100, αν στην κατασκευή ΦΒ κελιών υιοθετηθούν τεχνικές διαλυμάτων, όπως οι τεχνικές εκτύπωσης screen printing και gravure printing, καθώς τέτοιες τεχνικές εκτύπωσης έχουν χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις.



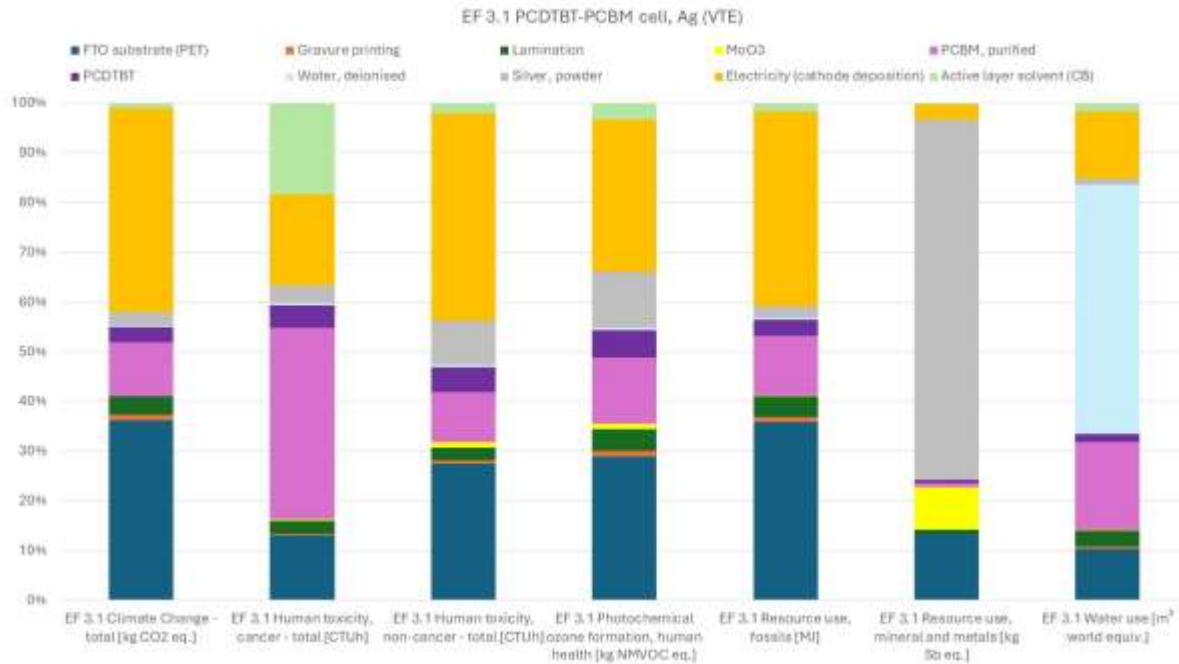
Εικόνα 12. GWP100 για το ΦΒ κελί με το ζεύγος PCDTBT-PCBM, χρησιμοποιώντας διαφορετικά υλικά καθόδου (Al και Ag) και εναλλακτικές τεχνολογίες εναπόθεσης.

Συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους εναπόθεσης στους διάφορους περιβαλλοντικούς δείκτες της μεθόδου EF 3.1, είναι εμφανές πως η μέθοδος VTE, ως ενεργειακά απαιτητική αλλάζει σε μεγάλο

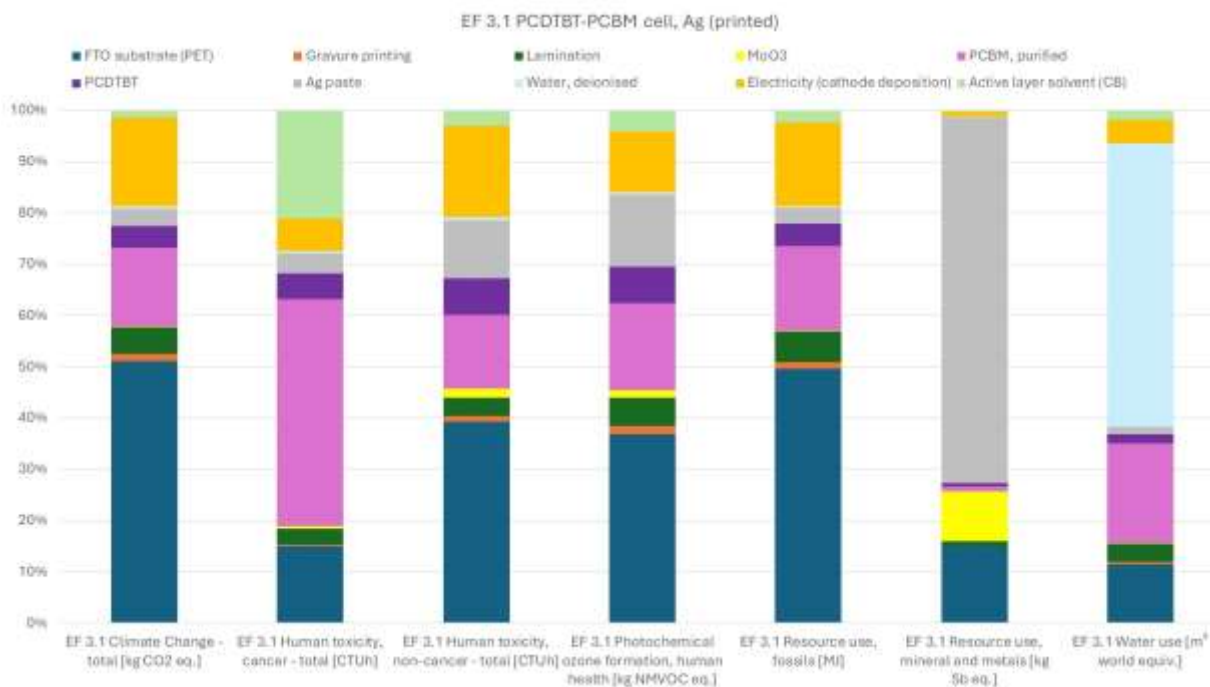
ποσοστό το ενεργειακό προφίλ του ΦΒ κελιού (Εικόνα 13). Στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών δεικτών η ενέργεια εναπόθεσης της καθόδου έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά για την μέθοδο VTE, σε σχέση με την τεχνική screen printing (Εικόνα 10). Αντίθετα, η επιλογή μετάλλου δεν φαίνεται να επηρεάζει τα αποτελέσματα της μεθόδου EF 3.1 καθώς όπως φαίνεται η ανάλυση συνεισφορών παρουσιάζει παρόμοια εικόνα για το αλουμίνιο και τον άργυρο τόσο για την μέθοδο VTE (Εικόνα 13 και Εικόνα 14 αντίστοιχα), όσο και για τις τεχνικές εκτύπωσης (Εικόνα 10 και Εικόνα 15 αντίστοιχα).



Εικόνα 13. Ενδεικτικοί δείκτες της μεθόδου EF3.1 για το κελί PCDTBT-PCBM με κάθοδο Al και μέθοδο εναπόθεσης VTE.

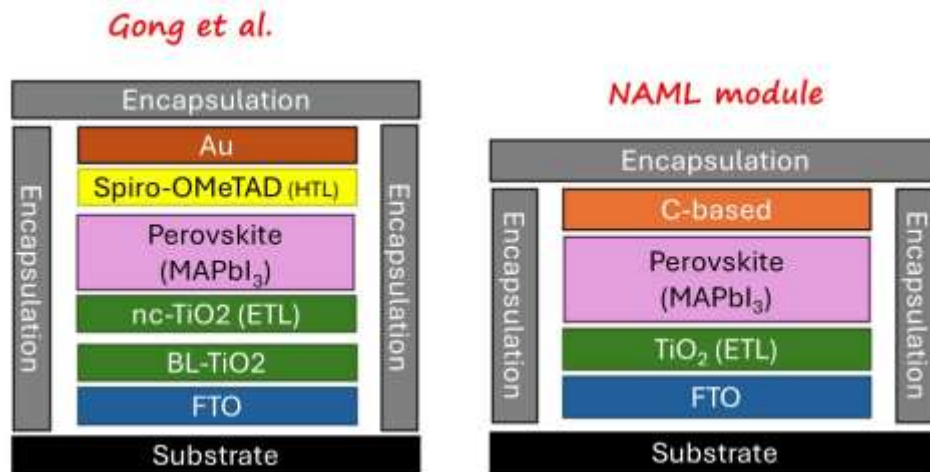


Εικόνα 14. Ενδεικτικοί δείκτες της μεθόδου EF3.1 για το κελί PCDTBT-PCBM με κάθοδο Ag και μέθοδο εναπόθεσης VTE.



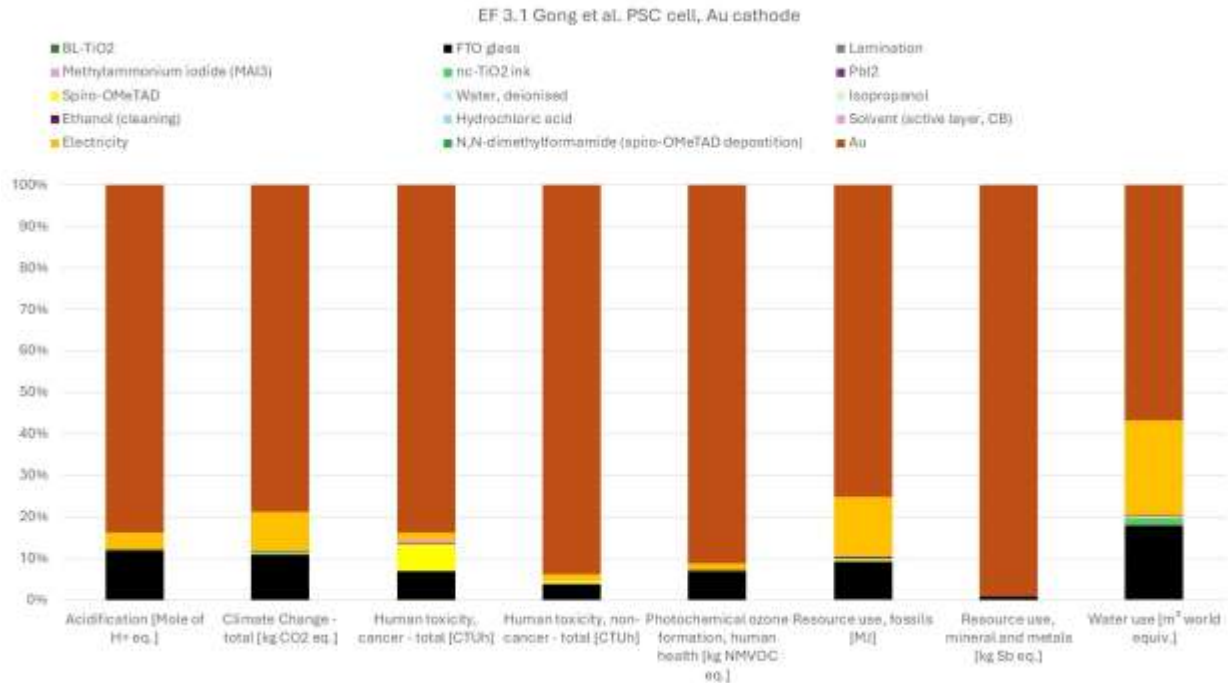
Εικόνα 15. Ενδεικτικοί δείκτες της μεθόδου EF3.1 για το κελί PCDTBT-PCBM με κάθοδο Ag και μέθοδο εναπόθεσης gravure printing.

Στο τρίτο στάδιο της μελέτης αναπτύχθηκαν μοντέλα περοβσκιτικών κελιών (PSC cells), με σκοπό τη σύγκρισή τους με τα μοντέλα των οργανικών κελιών που αναπτύχθηκαν παραπάνω. Για την ανάπτυξη των μοντέλων δημιουργήθηκαν πλήρεις κατάλογοι των υλικών που τα αποτελούν (LCIs), βασιζόμενοι σε πρωτογενή δεδομένα του εργαστηρίου του κ. Σταθάτου Nanotechnology and Advanced Materials Laboratory (N&AML) του συνεργαζόμενου φορέα Πανεπιστημίου Πελοποννήσου. Αναπτύχθηκαν δύο μοντέλα PSC κελιών, με την αρχιτεκτονική που παρουσιάζεται στην Εικόνα 16. Η αρχιτεκτονική διατηρήθηκε στο μεγαλύτερο μέρος της ίδια ώστε να είναι πιο αξιόπιστη η σύγκριση ανάμεσα στα δύο κελιά.

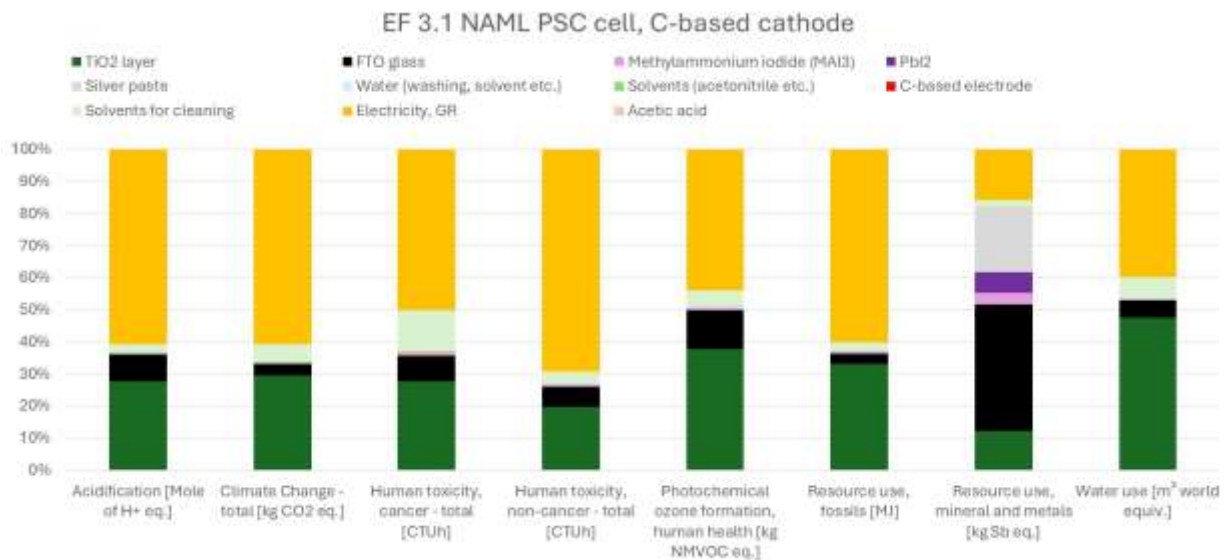


Εικόνα 16. Οι αρχιτεκτονικές των κελιών PSC που μελετήθηκαν.

Από την ανάλυση συνεισφορών για το βιβλιογραφικό κελί (Εικόνα 17) και το κελί του εργαστηρίου N&AML της κοινοπραξίας (NAML cell, Εικόνα 18), είναι φανερό πως το ηλεκτρόδιο καθόδου είναι ο παράγοντας με τη μεγαλύτερη συνεισφορά σε όλους τους περιβαλλοντικούς δείκτες. Είναι αξιοσημείωτο πως με αλλαγή σε ηλεκτρόδιο με βάση τον άνθρακα, η συνεισφορά μειώνεται στο 1% περίπου για όλους τους περιβαλλοντικούς δείκτες.



Εικόνα 17. Περιβαλλοντικοί δείκτες της μεθόδου EF3.1 για το βιβλιογραφικό PSC κελί με κάθοδο Au.



Εικόνα 18. Περιβαλλοντικοί δείκτες της μεθόδου EF3.1 για το NAML PSC κελί με κάθοδο άνθρακα.

Όπως φαίνεται από τον συγκεντρωτικό πίνακα παρακάτω, αναμένεται μια μείωση της τάξης του 30% στα μεγέθη CED και GWP100, με την υιοθέτηση τεχνικών εκτύπωσης, ενώ περεταίρω μείωση μπορεί να επιτευχθεί με βελτιστοποίηση της ενεργής στιβάδας. Όσον αφορά το δότη, αν και όπως φάνηκε στα αποτελέσματα των οργανικών ΦΒ κελιών, έχει πολύ μικρή συνεισφορά στο συνολικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο του αντίστοιχου οργανικού κελιού (Εικόνες 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15). Φαίνεται πως η συνεισφορά του είναι έμμεσης φύσης, καθώς αν και έχει μια συνεισφορά της τάξης του 1-5%, ο δότης καθορίζει την απόδοση του τελικού ΦΒ κελιού, δεδομένου ότι ο δέκτης είναι σταθερός (PCBM). Με την αύξηση της απόδοσης επιφέρεται ταυτόχρονα και μείωση της ενεργής επιφάνειας που είναι απαραίτητη για παραγωγή ρεύματος. Ως αποτέλεσμα, υπάρχει μειωμένη ανάγκη τόσο για τα υλικά των υπόλοιπων στιβάδων, όσο και για ενέργεια για την κατασκευή των ΦΒ κελιών. Έτσι, αν και τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί από την ερευνητική κοινότητα δότες που (i) αυξάνουν τη συνθετική πολυπλοκότητα και τη χρήση πρώτων υλών, (ii) απαιτούν αντιδραστήρια, καταλύτες και αντιδράσεις με αυξημένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα, το επιβαρυνόμενο περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα μπορεί να αντισταθμιστεί σε κάποιο βαθμό από το μικρότερο εμβαδόν συσκευών στις οποίες μπορούν να οδηγήσουν. Μελλοντικές κατευθύνσεις για επιπλέον μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος οργανικών κελιών θα πρέπει να κατευθυνθούν στη βελτίωση της απόδοσης του φωτοβολταϊκού φαινομένου, υιοθετώντας δότες και δέκτες υψηλής απόδοσης όπως το PCDTBT, το PM6 και άλλοι παρόμοιοι δότες, ενώ στην πλευρά των δεκτών, οι μη-φουλλερενικοί δέκτες μπορούν να μειώσουν αισθητά τις ενεργειακές απαιτήσεις που συνοδεύουν τα φουλλερενικά παράγωγα. Τέλος, η στροφή σε λιγότερο ενεργοβόρα υλικά τόσο για την κάθοδο όσο και την άνοδο είναι ζωτικής σημασίας για «πράσινα» κελιά. Οι μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις των εύκαμπτων υποστρωμάτων σε σύγκριση με τα γυάλινα υποστρώματα, μπορούν να μειώσουν αισθητά το αντίκτυπο των οργανικών κελιών, οδηγώντας παράλληλα σε εύκαμπτες συσκευές με πλήθος εφαρμογών. Όσον αφορά τα περοβσκιτικά κελιά, και σε αυτή τη περίπτωση η κάθοδος έχει καθοριστικό ρόλο στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Όπως φάνηκε από το NAML PSC, η αντικατάσταση του Au από υλικά βασισμένα στον άνθρακα μπορεί να επιφέρει τεράστια μείωση μέχρι και 97% στο συνολικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα των περοβσκιτικών κελιών, λόγω των εξαιρετικά ενεργοβόρων διαδικασιών εξόρυξης και εξευγενισμού πολύτιμων μετάλλων όπως ο Au. Πολύ σημαντική είναι από αυτή την άποψη η μελέτη νέων αγωγίμων υλικών με σκοπό την αντικατάσταση των μετάλλων στην κάθοδο. Και σε αυτή την περίπτωση, οι ενεργειακές απαιτήσεις κυριαρχούν το περιβαλλοντικό αποτύπωμα στην κατασκευή περοβσκιτικών ΦΒ κελιών. Ως αποτέλεσμα είναι απαραίτητη η υιοθέτηση λιγότερο ενεργειακά απαιτητικών μεθόδων εναπόθεσης υμενίων.

Πίνακας 3. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενσωματωμένης ενέργειας (CED) και δυναμικού υπερθέρμανσης (GWP100) για όλα τα ΦΒ κελιά που μελετήθηκαν στην Ενότητα Εργασίας.

	CED [MJ]	GWP 100 [kg CO ₂ eq.]	Cell Area [m ²]
NAML PSC	20.473	0.894	1
Gong PSC	575.472	32.610	1
P3HT-OPV, Al printed	4.784	0.233	0.2
P3HT-OPV, Al VTE	6.962	0.341	0.2
P3HT-OPV, Ag printed	4.944	0.242	0.2
P3HT-OPV, Ag VTE	7.142	0.352	0.2
PCDTBT-OPV, Al printed	4.391	0.213	0.164
PCDTBT-OPV, Al VTE	6.188	0.302	0.164
PCDTBT-OPV, Ag printed	4.551	0.221	0.164
PCDTBT-OPV, Ag VTE	6.364	0.312	0.164
PTQ10-OPV, Al printed	10.631	0.514	0.4
PTQ10-OPV, Al VTE	14.986	0.730	0.4
PTQ10-OPV, Ag printed	10.699	0.519	0.4
PTQ10-OPV, Ag VTE	15.345	0.751	0.4

Αξίζει να σημειωθεί πως, λόγω των ορίων της μελέτης (cradle-to-gate), το περιβαλλοντικό αντίκτυπο που απεικονίζεται στα αποτελέσματα αφορά την παραγωγή των OPV και PSC κελιών, και όχι το στάδιο χρήσης τους και το τέλος της ζωής του προϊόντος. Για το λόγο αυτό, δεν απεικονίζεται το πραγματικό αντίκτυπο των περισσότερων υλικών των κελιών, όπως του περοβσκήτη, ο οποίος λόγω του μόλυβδου αναμένεται να παρουσιάσει μεγάλη τοξικότητα σε υδατικά περιβάλλοντα κατά την απόρριψη τέτοιων κελιών. Όμως όλες οι μελέτες που διεξήχθησαν στην παρούσα Ενότητα Εργασίας, βασίστηκαν σε καλά καθιερωμένα πρωτόκολλα. Τα ΦΒ κελιά τρίτης γενιάς, στα οποία ανήκουν τα OPVs και τα PSCs, δεν έχουν φτάσει ακόμα σε στάδιο εμπορικής εκμετάλλευσης που να απαιτεί καθιέρωση πρωτοκόλλων απόρριψης ή ανακύκλωσης, έτσι η μελέτη τέτοιων θα πρόσθετε επιπλέον επίπεδο αβεβαιότητας, σχετικά με αυτές τις διαδικασίες.