

Rozprawa doktorska

## **Druk strumieniowy inkjet perowskitowych ogniw słonecznych**

(Inkjet printing of perovskite solar cells)

Barbara Wilk

Wrocław, 2022

### Streszczenie

W niniejszej pracy doktorskiej rozpatrywana jest zasadność użycia techniki druku strumieniowego (inkjet) do produkcji perowskitowych ogniw słonecznych. W ubiegłych latach, ogniwa słoneczne na bazie hybrydowych związków perowskitowych stały się jedną z najbardziej obiecujących technologii fotowoltaicznych. Po 10 latach intensywnych badań tychże związków na poziomie laboratoryjnym, perowskitowe ogniwa słoneczne wstępują aktualnie w fazę komercjalizacji. Na ten moment istnieje wiele potencjalnych metod wytwarzania cienkich warstw perowskitowych, a wybór najbardziej opłacalnej techniki pozostaje nadal pod znakiem zapytania.

Druk strumieniowy jest metodą która pozwala na szybką i taną depozycję roztworu prekursorowego na dowolnym podłożu, przez co stanowi atrakcyjne rozwiązanie technologiczne w procesie produkcji perowskitowych ogniw słonecznych.

W niniejszej pracy, ewaluacja metody druku strumieniowego została przeprowadzona dla kilku różnych kompozycji perowskitowych oraz dla warstwy transportującej elektrony będącej częścią ogniwa. Praca składa się ze wstępu teoretycznego wprowadzającego do zagadnienia perowskitowych ogniw słonecznych i techniki druku strumieniowego oraz części eksperymentalnej, która przedstawiona jest jako zbiór trzech publikacji i jednego wniosku patentowego opracowanych w trakcie trwania doktoratu.

Rozdział pierwszy wyjaśnia teoretyczne podstawy działania ogniwa słonecznego. W tej części zebrane są najważniejsze informacje dotyczące ogólnej budowy ogniwa oraz parametrów opisujących jego funkcjonowanie.

W rozdziale drugim przedstawiono najważniejsze właściwości związków perowskitowych stosowanych do budowy ogniw słonecznych. Rozdział ten wyjaśnia fenomen hybrydowych związków perowskitowych opisując ich właściwości optoelektroniczne oraz wyzwania stojące na drodze do ich komercjalizacji.

Rozdział trzeci to wprowadzenie do techniki druku strumieniowego wyjaśniające zależności pomiędzy właściwościami tuszu, parametrami druku oraz energią powierzchni podłoża. W tej części nakreślone są główne wyzwania optymalizacji procesu druku.

Pierwsza publikacja wchodząca w skład części eksperymentalnej dotyczy komponowania tuszu na bazie perowskitu o zmieszanych kationach oraz jego stabilności (<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.0c09208>). Badania skupiały się na

znalezieniu nietoksycznych rozpuszczalników oraz doborze dodatku koordynującego. Przedstawione wyniki wskazują na potrzebę dokładnej analizy stabilności tuszu stosowanego do druku, szczególnie w przypadku drukowania roztworu perowskitowego w którym oddziaływania pomiędzy poszczególnymi komponentami mogą silnie wpływać na właściwości reologiczne oraz na przebieg procesu krystalizacji. Publikacja przedstawia mechanizm koordynacji dodatku (tiosemikarbazydu) do atomu ołowiu z udziałem kwasu mrówkowego. Zrozumienie mechanizmu koordynacji pozwoliło na otrzymanie stabilnego tuszu perowskitowego. Ogniwa słoneczne na bazie perowskitu o zmieszanych kationach wydrukowanego metodą inkjet uzyskały sprawność konwersji energii na poziomie 11.4% na elastycznym podłożu o powierzchni aktywnej 1cm<sup>2</sup>.

Druga publikacja dotyczy drukowania perowskitu quasi-2D (<https://doi/abs/10.1002/admt.202200606>). W tej pracy analizowano zależność pomiędzy warunkami suszenia, a rozmieszczeniem faz krystalograficznych w warstwie perowskitowej. Poprzez dostosowanie kompozycji tuszu do warunków druku oraz wybór odpowiedniej metody suszenia udało się uzyskać kompaktowe warstwy o prawidłowym ułożeniu faz. Ogniwa słoneczne na bazie drukowanych warstw uzyskały sprawność 14% na szkłe oraz 10% na polimerowym podłożu, ustanawiając rekord dla elastycznych ogniw tego typu.

W kolejnej publikacji druk strumieniowy został zastosowany do nakładania warstwy transportującej elektrony (<https://doi.org/10.1002/adfm.202004357>). Tusz na bazie nowego materiału ([6,6]-phenyl-C61 butyric acid n-hexyl ester; PCBC<sub>6</sub>) został pomyślnie przystosowany do warunków druku, a następnie wydrukowany na powierzchni perowskitu tworząc ogniwo słoneczne. Urządzenia z wydrukowaną warstwą uzyskały sprawność zbliżoną do tych wytworzonych laboratoryjnymi metodami (spin-coating) udowadniając zasadność stosowania druku inkjet do produkcji perowskitowych ogniw słonecznych.

Ostatni rozdział części doświadczałnej to opis zgłoszonego wniosku patentowego dotyczący krystalizacji perowskitu nieorganicznego (Numer zgłoszenia:EP22461539.3, A PEROVSKITE STRUCTURE, A PHOTOVOLTAIC CELL AND A METHOD FOR PREPARATION THEREOF). Zastosowanie innowacyjnej architektury ogniwa z dodatkową warstwą ułatwiającą wzrost perowskitu nieorganicznego (CsPbI<sub>3</sub>) pozwoliło na znaczącą redukcję temperatury wymaganej do krystalizacji foto aktywnej fazy krystalograficznej tego związku. Obniżenie temperatury krystalizacji stanowi duże ułatwienie dla procesu produkcji ogniw na bazie nieorganicznego perowskitu, ponieważ umożliwia wytwarzanie elastycznych ogniw na podłożach polimerowych oraz znacząco obniża koszt procesu.