

Grundlagen forschung



Photovoltaik+

Speichermaterialien



Cover Illustration: Stefanie Hilgarth

VORWORT Seite 03

Perovskite materials for efficient solar cells (PERMASOL) Seite 05

This project investigate hybrid halide perovskites, which are very important for the photovoltaic sector. Therefore the understanding of perovskite solar cells should be improved. The project also research possibilities to avoid the toxicity and the low stability of perovskites.

SolarTrap: Manipulation und Modifikation von Sonnenlicht in organischen Solarzellen Seite 13

Dieses Forschungsprojekt zeigt neue Konzepte der effektiven Lichtmanipulation für organischen Bauelementen, wie z.B. Solarzellen oder Leuchtdioden auf. Dadurch wird nicht nur das Verständnis der Energieumwandlung in Opto-elektronischen Bauelementen gefördert, sondern auch die optischen Verluste reduziert.

High Efficiency Homojunction Organic Photovoltaics (Homo-OPV) Seite 23

Die Untersuchung von komplett neuen Klassen von organischen Halbleitern wurde im Rahmen dieses Projektes durchgeführt. Dabei wurde ein großer Wert auf die Verwendung von natürlichen Materialien gelegt. Es konnte ein Wirkungsgrad von 5 % und neue Erkenntnisse im Bereich der Herstellung erreicht werden.

Untersuchung der Reaktionskinetik von thermochemischen Energiespeichermaterialien Seite 33

Da die Energiespeicherung für unser zukünftiges Energiesystem immer wichtiger wird, widmet sich dieses Projekt mit thermochemischen Energiespeichern. Es wurde eine Datenbank für thermochemische Speicherstoffe geschaffen und Erkenntnisse im Bereich Reaktionskinetik gewonnen, die auch auf andere Systeme anwendbar sind.

Hybride Superkondensatoren durch innovative Materialkonzepte (Hybrid Supercap) Seite 41

Mit diesem Forschungsprojekt konnten erstmals atomare Prozesse beim Laden und Entladen von hybriden Superkondensatoren sichtbar gemacht werden. Durch diese neu gewonnenen Erkenntnisse wird der Einsatz von maßgeschneiderten Werkstoffen gefördert und die Energieeffizienz von Superkondensatoren gesteigert.

SoLiK Li-hochleitende Keramiken für all-solid-state Batterien Seite 47

This project should give a new impulse to understand the complex lithium ion conductivity in lithium-oxide garnets. The results of this projects can help to developing an appropriate technology for lithium all-solid-state batteries. As a consequence lithium batteries with a high energy density are possible.

Alle geförderten Projekte im Überblick Seite 54

Bioenergie

€ 854.500,00 / 2 Projekte

Wasserstoff & Brennstoffzelle

€ 2.752.690,00 / 6 Projekte

Speicher

€ 5.514.020,00 / 9 Projekte

Energieeffiziente Produkte

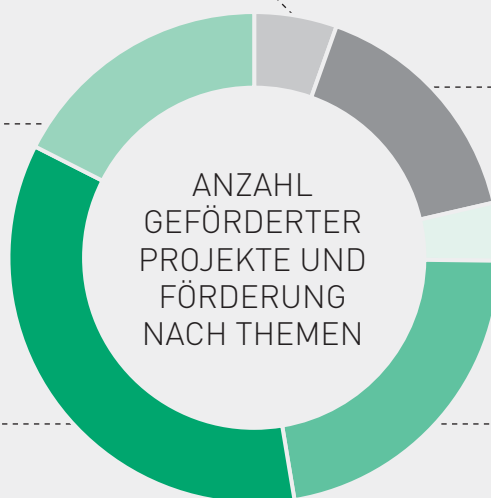
€ 2.506.470,00 / 4 Projekte

Intelligente Netze

€ 596.979,00 / 1 Projekt

Photovoltaik

€ 3.484.000,00 / 6 Projekte



QUELLE:

Klima- und Energiefonds, Stand: Februar 2017



„Aufgrund des hohen Risikos investieren Unternehmen nur sehr selten in Grundlagenforschung. Es ist die Aufgabe des Staates diese Lücke zu schließen. Mit dem Energieforschungsprogramm leistet der Klima- und Energiefonds einen Beitrag bei der risikoreichen Entwicklung völlig neuartiger Technologien.“

THERESIA VOGEL, GESCHÄFTSFÜHRERIN DES KLIMA- UND ENERGIEFONDS

Grundlagen der Energiezukunft erforschen

“Wer heute die Grundlagenforschung vernachlässigt, wird morgen keine neuen Anwendungsentwicklungen erreichen – ganz gleich auf welchem Gebiet“. Hubert Markl (1938 - 2015), Präsident der Max-Planck-Gesellschaft

Kontinuierliche Grundlagenforschung schafft die Wissensbasis, aus der **neue Antworten auf anerkannte oder erwartete zukünftigen technologischen Fragen** gegeben werden. Ziel ist, unkonventionelle Ansätze in die Anwendungsforschung überzuführen, die auf der Basis neuester theoretischer Erkenntnisse – aus der Mathematik, Physik, Chemie oder Biologie – signifikante Sprünge bei der Umwandlung und Speicherung von Energie ermöglichen.

Der Klima- und Energiefonds unterstützt seit 2012 mit dem Themenfeld „Emerging Technologies“ erste Schritte der Entwicklung von Energietechnologien für Märkte von morgen und übermorgen. **Bisher wurde in Summe 28 Projekten mit rund 16 Millionen Euro Förderung auf die Sprünge geholfen.** Im Mittelpunkt stehen grundlagennahe Forschungsarbeiten aus technisch-naturwissenschaftlichen Disziplinen, die auf künftige Anwendungen im Energiebereich ausgerichtet sind. Von besonderem Interesse sind Werkstoff- und Materialforschung für Solarenergienutzung der nächsten Generation sowie effiziente Energiespeicherung.

Eine aufschlussreiche Lektüre wünscht Ihnen

Ihr Klima- und Energiefonds

alles
englisch?

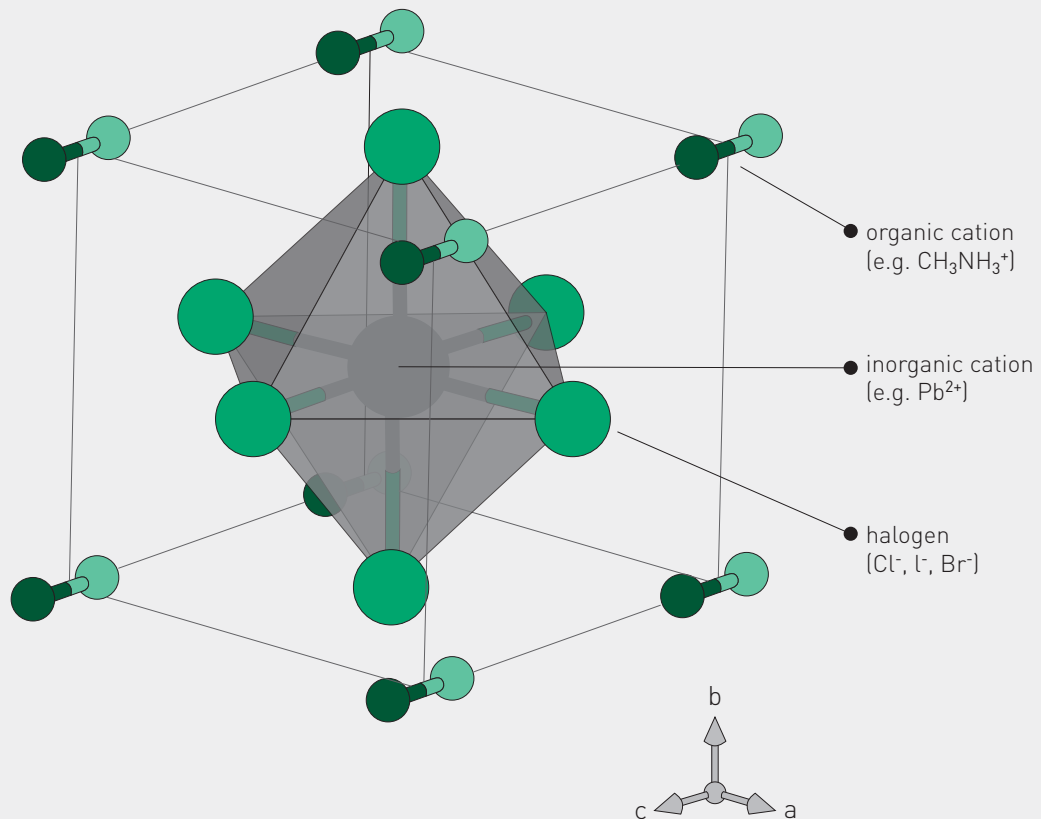


alles
englisch?

Projektleitung: THEODOROS DIMOPOULOS
AIT Austrian Institute of Technology GmbH

The crystal structure of the hybrid halide perovskite

FIGURE 1



PERMASOL

Perovskite materials for efficient solar cells

The multi tera-watt (TW) deployment of photovoltaics (PV) in the future's energy landscape depends on a number of factors, such as the reduction of the module production costs, the availability of materials and the reduction of the environmental impact of materials and processes. Today, crystalline silicon modules represent 90% of the PV market, with the remaining 10% covered by thin film technologies, based on Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) and CdTe absorbers. Thin film PV has still an immense exploitation potential, as it offers possibilities to drastically reduce materials and manufacturing costs, to use lightweight and flexible substrates, to adapt the module design to specific application requirements and to easily integrate modules into the built environment. Apart from the commercial CIGS and CdTe modules, research is focusing on emerging technologies based on inorganic (such as Cu(Zn, Sn)Se₂), organic or hybrid materials, which promise to accelerate the track towards TW deployment.

A new family of so-called "hybrid halide perovskite solar cells" has recently emerged, offering both low production costs and high power conversion efficiency. Perovskites are materials with the crystal structure of calcium titanate (CaTiO₃), having the general composition ABX₃, where the cation A is larger than the cation B and X is an anion. For the hybrid halide perovskite, as shown in Figure 1, the cation A is an organic molecule, such as the methylammonium (CH₃NH₃⁺), while B is a divalent cation – such as Pb²⁺ or Sn²⁺. The anion X is a halide, such as Cl, Br, I.

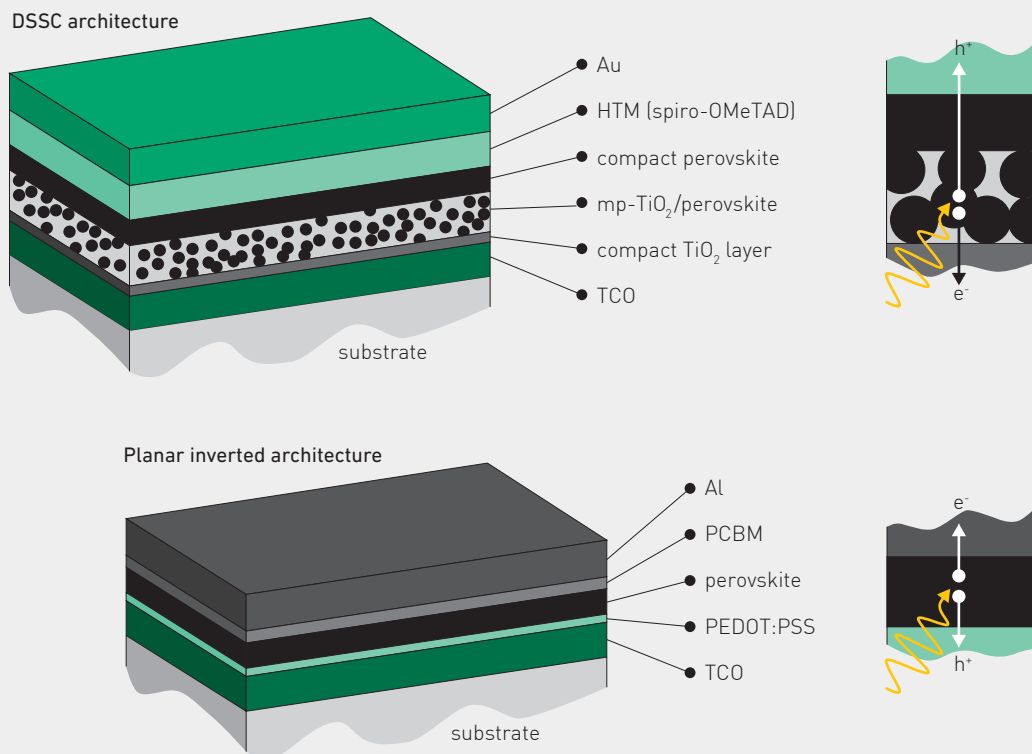
For instance, methylammonium lead iodide, with the formula CH₃NH₃PbI₃, is a semiconducting perovskite absorber with a direct bandgap of ca. 1.5 eV.

The stability of the perovskite crystal structure can be represented by a tolerance factor t (the ratio of the distance A-X to the distance B-X in a solid-state sphere model), given by $t = (R_A + R_X) / \sqrt{2(R_B + R_X)}$ and an octahedral factor $\mu = R_B / R_X$, where R_A , R_B and R_X correspond to the ionic radii of A, B and X. For stable perovskite structures, it should hold: $0.81 < t < 1.11$ and $0.44 < \mu < 0.90$ (Li et al., 2008). These simple geometric rules can help us search for new materials that could form stable perovskite structures. It should be noted that, apart from the 3D perovskite crystal structure, there exist 2D perovskites, for which the organic cations in the material act as spacing layers between the conducting inorganic sheets.

The cheapest approach to deposit the hybrid perovskite is from precursor solutions, using techniques like spin-coating, spraying, doctor-blading etc. In 2009, Kojima et al. were the first to report a CH₃NH₃PbI₃ absorber solar cell with the dye-sensitized (DSSC) architecture, with efficiencies up to 3.8% (Kojima et al., 2009). In a DSSC type of cell (Figure 2), the perovskite solution infiltrates a mesoporous TiO₂ (mp-TiO₂) layer, where the absorber crystallizes. The mp-TiO₂ is deposited on a TCO-coated substrate (TCO: transparent conductive oxide) and acts as an electron transport medium (ETM). Optionally, a compact TiO₂ layer may be used between the mesoporous layer and the TCO. A hole transport

The two most frequently used perovskite solar cell architectures:
the nanostructured DSSC type and the planar inverted architecture

FIGURE 2



medium (HTM), such as the widely used spiro-OMeTAD, is deposited after the absorber, followed by a high work function metal electrode (e.g. Au). The light enters the cell from the substrate side. The electron-hole pairs are photo-generated in the perovskite, the holes being injected into the HTM valence band and the electrons into the TiO₂ conduction band (Figure 2). Variations and optimizations of the aforementioned architecture in the last years (concerning the used ETM, HTM and perovskite deposition recipes) have led to a current efficiency of > 20% (Saliba et al., 2016).

Another popular perovskite solar cell architecture has been adopted from the field of organic PV. In this type of planar, inverted cell, the HTM in the form of a PEDOT:PSS film is deposited on the TCO-coated substrate (with indium tin oxide (ITO) mainly used as TCO). On top of this, the perovskite thin film is formed, followed by the deposition of a fullerene derivative, like PC₆₀BM, and a top, low work function metallic electrode (e.g. Al). In such a cell, the holes are collected at the ITO and the electrons at the top metallic electrode (Figure 2).

Although perovskite solar cells have shown the steepest increase in energy conversion efficiency in the PV history and are rushing from record to record, there are numerous technological problems that hinder their rapid commercialization, and important fundamental questions that need to be answered. PERMASOL addresses several of such technological and fundamental issues, which are specifically listed below.

1. Toxicity of the lead-based perovskites

Among the currently investigated perovskite absorbers, only the ones based on Pb offer both high PV performance and chemical stability, whereas Pb is also adequately abundant. Unfortunately, Pb is a toxic heavy metal and its use is restricted among others by the European RoHS Directive (RoHS: Restriction of the use of certain hazardous substances). Therefore, replacing Pb has top priority for future large scale deployment of perovskite solar cells.

However, the replacement of Pb is not simple. The most researched cation for this purpose until now is Sn²⁺, which has given rise to solar cells with maximum efficiency of 6% (Hao et al., 2014), (Noel et al., 2014). The reduced bandgap of Sn-perovskites relative to Pb-based ones allows the use of long-wavelength light more efficiently. On the other hand, the Sn²⁺ state is unstable and easily oxidized to Sn⁴⁺, leading to the degradation of the perovskite structure. Sn perovskites are therefore markedly unstable. As a result, while encapsulated Pb perovskite cells retain 80% of their power after 500 hours of operation (Burschka et al., 2013), similarly encapsulated Sn perovskites presented the same drop after only 12 hours (Hao et al., 2014).

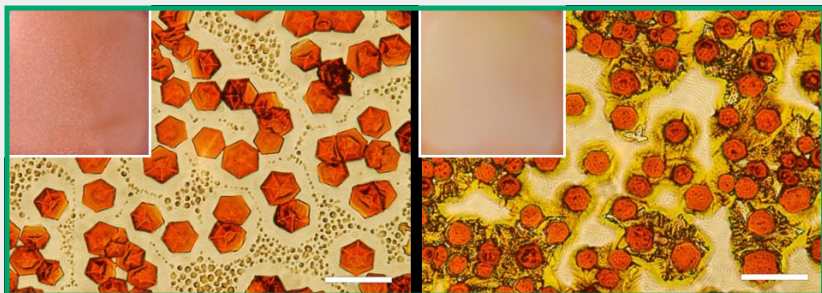
One of the main challenges of the project is therefore to identify Pb-free perovskites, which are abundant, non-toxic and chemically stable, and also possess appropriate semiconductor properties such as a suitable bandgap, large charge carrier diffusion length and high

„PERMASOL is an initiative to improve the current understanding and technological state-of-the-art of perovskite solar cells, which are on the way to revolutionize the PV industry with their low fabrication cost and high efficiency. The project introduces innovations addressing the toxicity and low stability of perovskites, which impede their commercialization. In parallel, it proposes new cell components and architectures, compatible with flexible PV. Finally, with advanced electronic band-structure calculations and spectroscopic techniques, it aspires to unveil the properties of Pb-free perovskites and their devices.” PROJEKTLEITER THEODOROS DIMOPOULOS



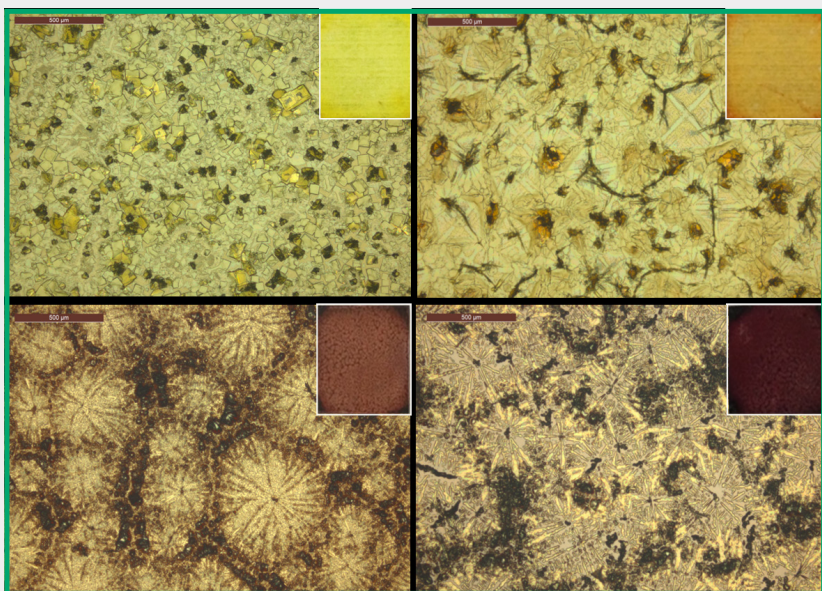
Microscopy images of iodide (left) and mixed iodide-chloride (right) perovskite crystals incorporating the Bi^{2+} cation (scale bar: $30\ \mu\text{m}$) together with photos of the samples

FIGURE 3



Microscopy images and photos of 2D perovskite films based on the Cu^{2+} cation and different halogens

FIGURE 4



absorption coefficient. The materials which were considered for investigation from the initial stage of the project were the ones satisfying the geometrical criteria for perovskite structure stability, as well as the criteria of abundance and non-toxicity. Among the considered inorganic elements are Sr, Ca, Ge, Bi, and Cu.

The electronic properties of the Pb-free perovskites were calculated from first principles using density functional theory (DFT) methods, with the local density and the general gradient approximation (LDA and GGA). Up to this moment, 36 materials were simulated, varying the inorganic cation, the halogen and the organic cation. The calculated bandgaps span a wide range from over 7 eV to below 1 eV. Certain Pb-free perovskites are therefore falling into the interesting region of 1 - 2.5 eV for use as solar absorbers.

Based on the feedback from first-principles simulations, selected materials were experimentally synthesized from perovskite precursor solutions. The solutions were deposited on different substrates (glass coated with different TCOs and nanostructures) using mainly the spin-coating technique. Microscopy images of certain deposited perovskites are presented in Figures 3 and 4. The processing of the absorber materials is generally done in the glove box with Ar or N₂ atmosphere. The samples are encapsulated inside the glove box and put out to ambient atmosphere for further optical and structural characterization. Certain perovskites were stable enough to be characterized in ambient conditions without any encapsulation whatsoever. These materials had a 2D structure instead of a 3D one, which renders them less prone to the influence of humidity.

The most promising of the characterized Pb-free absorbers were implemented in solar cells either of the DSSC or of the planar inverted architecture. The first results show maximum open circuit voltage values of ~600 mV, short circuit current density up to 1 mA/cm² and efficiencies up to 0.20%. At the same time, Sn perovskite-based cells yielded efficiencies of ~1.5%.

2. Stability of the crystal structure and phase transitions

Perovskites are compounds in which phase transitions occur very frequently: cubic, tetragonal, orthorhombic, trigonal or monoclinic polymorphs are accessible. The phase transitions are reversible and can often occur near the room temperature but also under the influence of pressure or an electric field. CH₃NH₃PbI₃ shows, for example, a transition from a tetragonal to a cubic phase at 55 °C (Poglitsch and Weber, 1987), (Baikie et al., 2013). Consequently, such phase transitions could occur very frequently in a photovoltaic module. Through the phase transformation the crystal is distorted by splitting into different domains with a structural coherence of only a few elementary cells. These phase transitions alter the electronic band structure, causing changes in the PV properties. PERMASOL will investigate the structural properties of the new perovskites also as a function of the temperature in order to probe the presence of phase transitions.

3. Mechanisms of charge carrier generation and transport

For the fundamental understanding of these materials, questions concerning the nature of the photogenerated charge carriers, their separation and charge transport in the perovskite crystal, but also at the interfaces with the ETM and HTM layers, are of essential importance. In perovskites, light absorption leads to the formation of electron-hole pairs, which can be separated and behave as free charge carriers or they can take the form of bound excitons, depending on the material and the experimental conditions, such as the temperature (Hsiao et al., 2015).

For what concerns the charge transport, carriers diffuse or drift in the absorber layer at length scales of less than 100 nm to more than 1 μm, depending on the composition and structure of the perovskite. For instance, it was experimentally shown that mixed halide perovskites (I-, Cl-) have larger charge transport lengths than pure iodide perovskites (Stranks et al., 2013).



References

- Baikie, T. et al., 2013. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications. *J. Mater. Chem. A* 1, 5628.
- Burschka, J. et al., 2013. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* 499, 316–319.
- Hao, F. et al., 2014. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nat. Photonics* 8, 489–494.
- Hsiao, Y.-C. et al., 2015. Fundamental physics behind high-efficiency organo-metal halide perovskite solar cells. *J Mater Chem A* 3, 15372–15385.
- Kojima, A. et al., 2009. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050–6051.
- Lee, M.M. et al., 2012. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* 338, 643–647.
- Li, C. et al., 2008. Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites. *Acta Crystallogr. B* 64, 702–707.
- Marchioro, A. et al., 2014. Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells. *Nat. Photonics* 8, 250–255.
- Noel, N.K. et al., 2014. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.* 7, 3061.
- Poglitsch, A. and Weber, D., 1987. Dynamic disorder in methylammonium-trihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 87, 6373.
- Saliba, M. et al., 2016. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Env. Sci* 9, 1989–1997.
- Stranks, S.D. et al., 2013. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* 342, 341–344.

The reasons for this are not clear. The influence of the inorganic cation substitution on the diffusion length is by far less explored.

The injection of electrons into the ETM and of holes into the HTM are crucial processes. The role of the electron injection into metal oxides and the subsequent charge transport within the metal oxide are discussed in detail in the literature. Interestingly, high efficiency values are achieved irrespective of whether electron injection is energetically possible, such as in the case of mp-TiO₂ or hindered, like in the case where Al₂O₃ is used (Lee et al., 2012). A recently published work has shown that it is advantageous to use both TiO₂ (for electron injection) and an HTM layer in the solar cell, since both have a synergetic effect for reducing charge carrier recombination (Marchioro et al., 2014). One of the challenges in PERMASOL is to investigate the effect of different electron and hole transport media on the charge carrier injection from the Pb-free perovskites. To this end, advanced, time-resolved

spectroscopic techniques, such as transient absorption spectroscopy and transient photoluminescence, will be implemented.

4. Incompatibility of manufacturing processes with flexible PV

One of the biggest challenges of current PV research is the realization of continuous, role-to-roll fabrication processes at reduced temperatures, which enable the use of flexible substrates like PET or PEN. The production of the hybrid perovskites themselves is possible at temperatures between 100 and 150°C, but sintering temperatures of up to 500°C are required for the deposition of the compact or mesoporous TiO₂ or Al₂O₃ layers. Another challenge is, therefore, to develop low-temperature routes to produce suitable 3D metal oxide structures to meet the requirements of efficient perovskite solar cells on flexible substrates. To this respect, PERMASOL proposes the use of ZnO nanorods as metal oxide nanostructures, processed by chemical bath deposition at temperatures below 100°C.

THREE GOOD REASONS FOR THE PROJECT

- It investigates hybrid halide perovskites, which is a subject of major importance for the PV sector
- It addresses both technological and fundamental issues of perovskite research, aiming to the profound understanding of this class of materials
- It fosters the collaboration between three major Austrian research institutions with complementary activities in the science and technology of materials

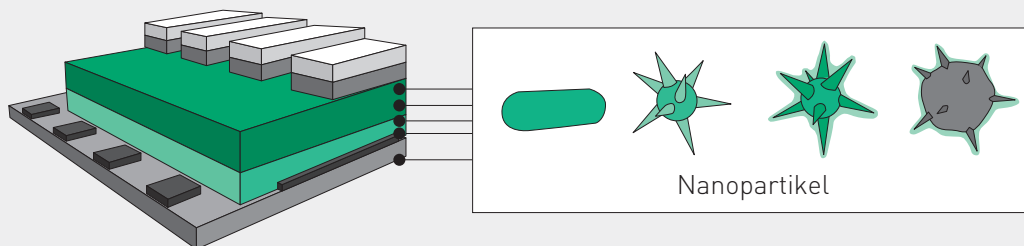
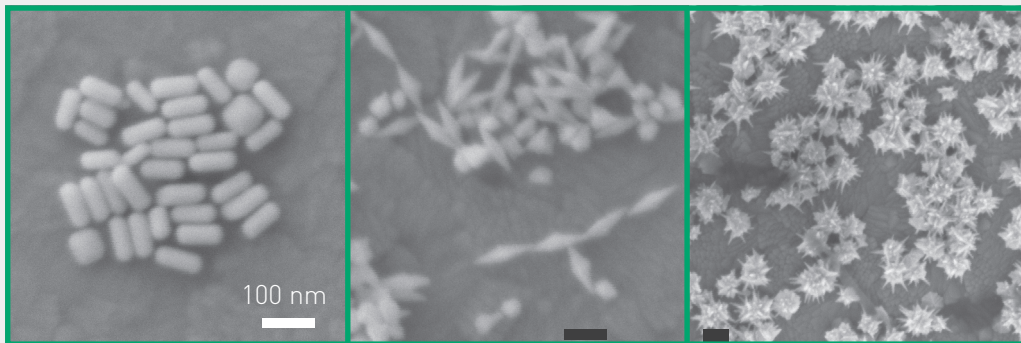




Projektleitung: CALIN HRELESCU
Johannes Kepler Universität Linz

Plasmonische Nanostrukturen (Stäbchen, Bipyramiden, Sterne) und mögliche Einbaumöglichkeiten von Edelmetall-Nanopartikeln in die aktiven oder passiven Schichten eines opto-elektronischen Bauelements

ABBILDUNG 1



SolarTrap

Manipulation und Modifikation von Sonnenlicht in organischen Solarzellen

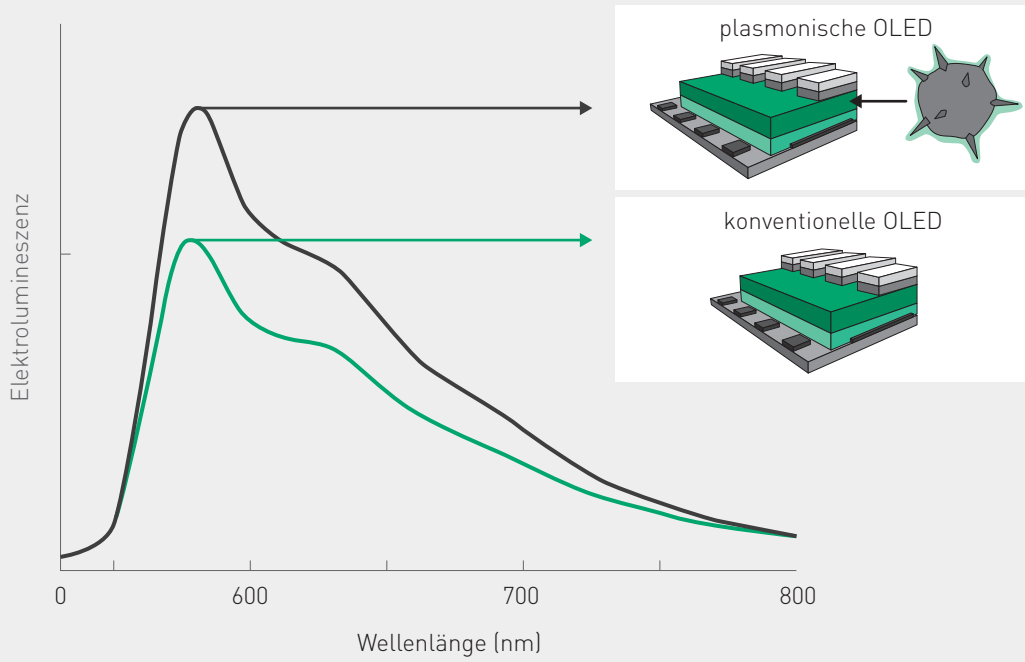
In den letzten Jahrzehnten haben organische Halbleiter großes Interesse in der akademischen wie auch der industriellen Forschung hervorgerufen. Besonders die einfache und kostengünstige Herstellung von leistungsfähigen Solarzellen, Leuchtdioden und Fotodetektoren erscheint mit organischen Halbleitern möglich. Organische Halbleiter lassen sich großflächig applizieren und dünne Filme sind mechanisch sehr flexibel. Derzeit steht bei der Entwicklung von organischen Leuchtdioden und Solarzellen die Verbesserung des Wirkungsgrads, die Verlängerung der Lebenszeit der Bauteile und eine Reduktion der Material- und Produktionskosten im Mittelpunkt der Bemühungen. Für eine großflächige Kommerzialisierung sind Fortschritte in allen diesen Bereichen notwendig. Die Effizienz von organischen Solarzellen und Leuchtdioden wird unter anderem durch die sogenannte interne Quanteneffizienz und durch optische Verluste bestimmt. Um optische Verluste zu minimieren, wurden verschiedene Nanostrukturen vorgeschlagen, die zu einer besseren Ein- oder Auskopplung des Lichts in die organische Solarzellen bzw. Leuchtdioden führen könnten. Jedoch, beschränken sich die meisten Studien zum Photonen-Management mittels Nanostrukturen auf die mehrfache Streuung und die lokale Feldverstärkung durch plasmonische Nanopartikel mit einfacher Form, während zusätzlichen Möglichkeiten völlig außer Acht gelassen werden. Weiters, begnügen sich die meisten Studien mit der einfachen optischen und elektrischen Charakterisierung der opto-elektronischen

Bauteile, sodass die geringe Anzahl an detaillierten experimentellen Studien kombiniert mit numerischen Berechnungen unzureichende Einblicke in die Wirkungsweise der Nanostrukturen erlauben. Demzufolge ist die Lichtmanipulation in organischen Filmen mit Hilfe von plasmonischen Strukturen oder Metamaterialien eine große Herausforderung und nicht komplett verstanden trotz der Fortschritte im Bereich Lichtmanagement mit Nanostrukturen.

Im Projekt SolarTrap, fokussieren wir unsere Forschungsarbeit auf neuartige Lichtmanipulationsstrategien in organischen opto-elektronischen Bauelementen, wie Breitband-Lichtmanipulation mit plasmonischen, siliziumdioxid-beschichteten Gold-Nanosternen, spektrales Engineering durch oberflächenverstärkte Lumineszenz sowie Lichtmodifikation durch Metamaterialien. Die im Projekt eingesetzten Lichtmanipulation-Strategien durch sternförmige plasmonische Nanopartikel und Metamaterialien im sichtbaren Spektralbereich sowie Lichtmodifikation durch oberflächenverstärkte Lumineszenz-Engineering gehören zu den innovativsten Methoden der optischen Nanotechnologie. Im Projektkonsortium sind alle Kompetenzen vorhanden, um die Herausforderungen eines nanostrukturiertem organischen opto-elektronischen Bauelements zu meistern. Das Konsortium besteht aus der außeruniversitären Forschungseinrichtung PROFACTOR GmbH und den beiden Instituten der Johannes Kepler Universität, das Institut für Angewandte Physik und das Linzer Institut für organische

Signifikante Elektro-Lumineszenz-Verstärkung in plasmonischen organischen Bauelementen

ABBILDUNG 2



„SolarTrap wird neue Konzepte für die Lichtmanipulation in organischen Bauelementen liefern. Experimentelle und theoretische Studien werden eine realistische optische Modellierung und die Bestimmung der Grenzen der Effizienzsteigerung durch Nanostrukturen erlauben.“

PROJEKTLEITER CALIN HRELESCU



Solarzellen (LIOS)/Institut für physikalische Chemie. Die Zusammensetzung des SolarTrap-Konsortiums berücksichtigt die Komplementarität der Expertisen einzelner Konsortialmitglieder, um alle projekt-relevanten Forschungsgebiete abzudecken, nämlich Nanostrukturierung, Nanooptik sowie organische opto-elektronischen Bauelemente.

Im hier vorgestellten Forschungsprojekt, setzten sich die beteiligten Institutionen mehrere übergeordnete Ziele:

- Verschmelzung der Forschungsgebiete Plasmonik/Nanooptik mit Solarzellenforschung.
- Erweiterung existierender Konzepte für eine effektive Lichtmanipulation in organischen opto-elektronischen Bauelementen (Solarzellen, Leuchtdioden, Fotodetektoren,...) durch Nanostrukturen.
- Minimierung der signifikanten optischen Verluste in organischen Bauelementen.
- Erforschung der Grenzen der Manipulation und Modifikation des Lichts in organischen opto-elektronischen Bauelementen.
- Untersuchung der Realisierbarkeit organischen Bauelementen mit Metamaterialeigenschaften.

Eine Differenzierung der verschiedenen lichterzeugende Prozesse sowie die Konversion von Licht in nanostrukturierten organische Bauelemente bedarf einer Kombination fortgeschrittenen experimentellen Methoden der Plasmonik und Nanooptik mit fortgeschrittenen Methoden der organischen Solarzellenforschung.

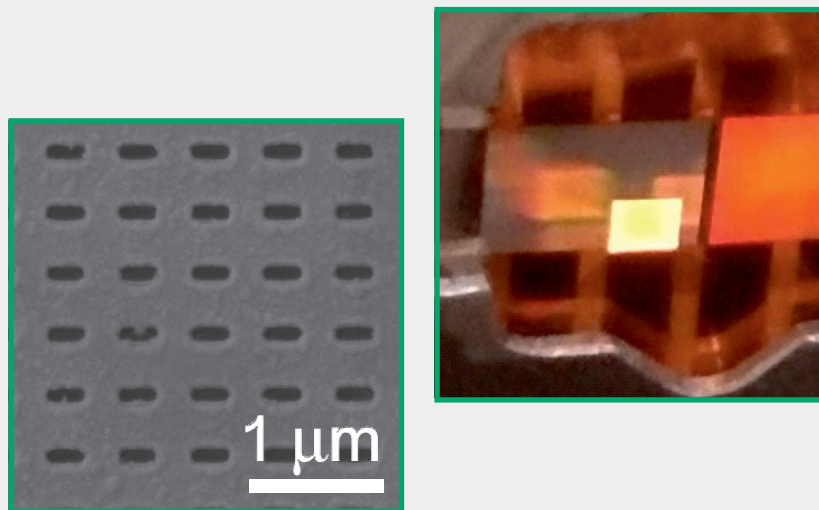
Der Fokus des Projekts besteht in der Korrelation der verschiedenen Licht-management-Methoden für verschiedene nanostrukturierte Bauelemente mit der Effizienz der Lichtein- oder -auskopplung und der Energieumwandlung.

Optimierte Manipulation und Modifikation spektral breitbandigen Lichtes mit plasmonischen Architekturen

Für die erfolgreiche Herstellung der nanostrukturierten organischen Bauelemente müssen zwei grundlegende Bedingungen erfüllt werden: Die verwendeten Nanostrukturen müssen einerseits optisch mit den organischen Materialien übereinstimmen, andererseits ist eine chemische Kompatibilität zwischen den verwendeten Komponenten notwendig. Die gleichen Nanopartikeln in unterschiedlichen organischen Bauelemente zu inkorporieren um die organischen Bauelemente miteinander zu vergleichen stellt zum Beispiel eine große Herausforderung dar, da die aktiven Materialien und die verwendeten Komponenten in ihrer chemischen Zusammensetzung sich stark unterscheiden. In SolarTrap wurden bestehende Syntheseprotokolle erweitert und optimiert und neue Synthesemethoden entwickelt, so dass diese Herausforderung gemeistert wurde. Die Synthesen in wässriger Lösung erlauben die kontrollierte Herstellung verschiedener Nanopartikel-Formen. Unterstützt durch numerische Simulationen, erlaubt die kontrollierte Synthese eine gezielte Anpassung der optischen Eigenschaften der

Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme einer typischen Elektrode mit Fischnetz-Architektur (links) und Photographie einer funktionierenden organischen Leuchtdiode mit Fischnetz-Architektur (rechts)

ABBILDUNG 3



Nanostrukturen. Die hergestellten hybriden plasmonischen Nanostrukturen (Stäbchen, Bipyramiden, Sterne) besitzen nicht nur die gewünschten optischen Eigenschaften, sondern sind gleichzeitig chemisch kompatibel mit verschiedenen aktiven Medien (Abbildung 1).

Als vielversprechende Nanostrukturen sind dabei die Nanosterne zu nennen. Die optischen (plasmonischen) Eigenschaften der Nanosterne können an die optischen Eigenschaften verschiedener organischer Materialien angepasst werden, indem die Oberflächen von Gold-Nanosternen mit zusätzlichen Silberschichten überzogen werden. Für die Integration in die verschiedenen Schichten der organischen Bauelemente wurden die Nanosterne mit einer dünnen glasähnlichen Schicht überzogen. Diese Schicht erlaubt einerseits den Transfer der Nanosterne von wässriger Lösung in organische Lösungsmittel. Außerdem soll sie möglichen Kurzschlüssen in dem organischen Bauelement vorbeugen und zusätzlich die strukturelle Stabilität der Nanostrukturen erhöhen.

Im Laufe des Projekts hat sich gezeigt dass die Inkorporation verschiedener Nanostrukturen einen großen Einfluss auf die Ladungsträgerdynamik hat. Sternförmige Nanopartikel verbessern die Ladungsträgerinjektion in organischen Leuchtdioden, während sphärische Nanopartikel kaum ein Einfluss auf die Spannungs-Strom Charakteristika organischer Bauelemente haben. Diese Beobachtung eröffnet neue Möglichkeiten, hinsichtlich des Designs und Optimierung organischer Bauelemente. So wurde für unterschiedliche organische Fotopolymere wurde unter Zugabe der Nanosterne eine reproduzierbare signifikante Elektro-Lumineszenz-Verstärkung und eine Effizienzerhöhung der organischen Bauelementen um 50% festgestellt, erzielt durch die spektrale Übereinstimmung der optischen Eigenschaften der Nanostrukturen mit denen der organischen Materialien (vgl. Abbildung 2). Die Untersuchungen an nanostrukturierten organischen Bauelementen erlaubten die Korrelation des Wirkungsgrades einer organischen

Leuchtdiode mit der Erhöhung der Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination und mit der verbesserten Lichtauskopplung aus dem organischen Bauelemente. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in *Advanced Optical Materials* 2016, 4, 772–781 publiziert.

Des Weiteren wurden die im SolarTrap entwickelten hybriden Nanosterne zur Herstellung von optisch gepumpten organischen Zufallslaser (kohärenten Random-Laser), was die ultimative Verstärkung der Emission organischer Fotopolymere gleich zusetzen ist. Diese Studien wurden in *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 23707–23715 veröffentlicht.

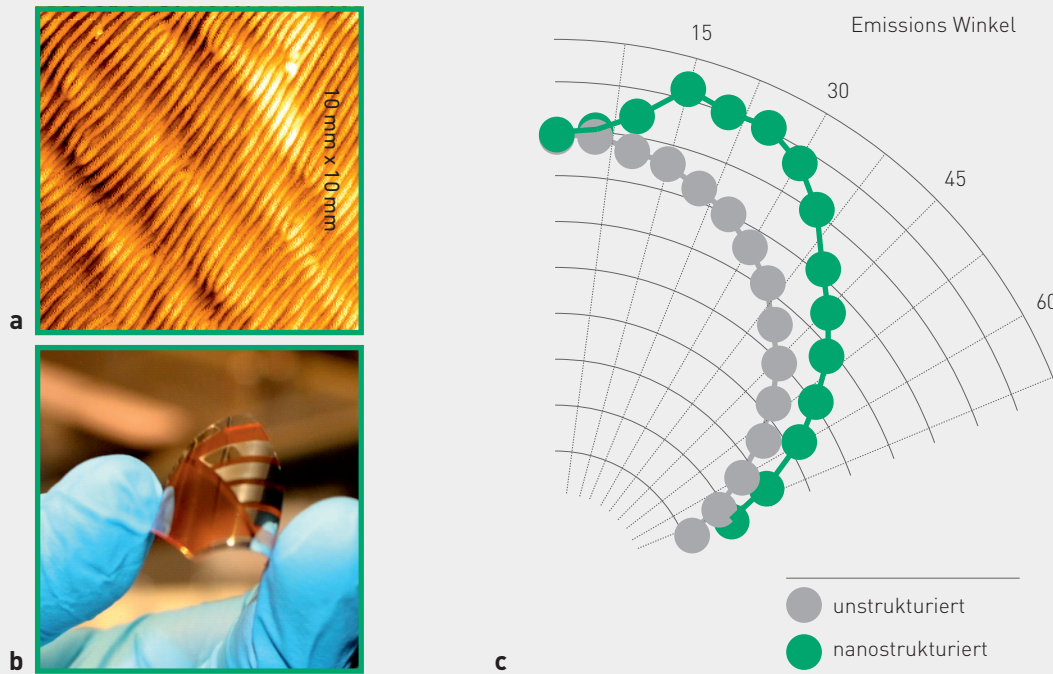
Die kombinierten Studien, welche zu einer besseren Korrelation zwischen dem Wirkungsgrad der Bauelementen und der Manipulation und Modifikation von Licht durch Mehrfachstreuung, lokale Änderungen der optischen Zustandsdichte und oberflächenverstärkten Lumineszenz führen, erlauben nicht nur die kritische Analyse der innovativen Möglichkeiten zur Wirkungsgraderhöhung der Bauelemente sondern liefern wesentliche Beiträge zum Verständnis der Physik komplex geformter Nanopartikel.

Die Absorption von Licht durch Nanostrukturen ist auch ein optischer Verlust-Mechanismus und beeinträchtigt üblicherweise die Funktionsweise der organischen Bauelemente. In Laufe des Projekts konnte jedoch gezeigt werden, dass durch die Wahl der geeigneten Nanostrukturen und Bauelement-Architektur, die Lichtabsorption durch Nanostrukturen indirekt für die Effizienzsteigerung der organischen Bauelemente genutzt werden kann.

Ferner wurden die in SolarTrap hergestellten Nanobipyramiden zur Untersuchung der grundlegenden optischen Eigenschaften von sogenannten Nanoresonatoren, bestehend aus Bipyramiden-Paaren, eingesetzt. In dieser Arbeit wurden der Abstand und die Orientierung der Nanopartikel im Nanoresonator mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops mechanisch eingestellt. In der Veröffentlichung *Nano Lett.*, 2016, 16, 7203–7209 konnte gezeigt werden dass die Intensität

Direktionales und spektrales Lumineszenz-Engineering in flexiblen organischen Bauelementen durch Nano-Strukturierung der Plastiksubstrate

ABBILDUNG 4



der intrinsischen Lumineszenz von Gold Nanopartikel antikorreliert ist mit der lokalen Feldverstärkung zwischen den zueinander gerichteten Spitzen der beiden Bipyramiden. Neben den fundamentalen Grundlagen zur Physik komplex geformter Nanopartikel, lieferten diese Arbeiten auch ein numerisches Model zur Beschreibung der intrinsischen Lumineszenz von Nanopartikeln sowie eine neue Möglichkeiten der Manipulation auf der Nanometer-Skala. Letzteres umfasst die präzise Herstellung nanoskaliger Resonatoren sowie die Kontrolle über auftretenden Feldverstärkungen zwischen den Nanopartikeln durch mechanische Manipulation, beides entscheidenden Faktoren für oberflächenverstärkte Lumineszenz.

Organische Bauelemente mit Metamaterialeigenschaften

Eine Fischnetz-Struktur als organisches Bauelement mit Metamaterialeigenschaften, bietet eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber herkömmlichen nanostrukturierten Solarzellen. Die großflächig angewandte Nanoimprint-Lithographie erlaubt die Herstellung von genau definierten Strukturen innerhalb der Solarzelle und führt zu einer wesentlichen Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Nanoarchitekturen. Des Weiteren zeichnen sich Fischnetz-Strukturen durch ihre besonderen optischen Eigenschaften aus. Die optischen Eigenschaften verschiedener Fischnetz-Architekturen wurden experimentell charakterisiert und numerisch modelliert. Teilergebnisse dieser Arbeiten, insbesondere die numerische Modellierung der Architekturen mit Metamaterial-Eigenschaften wurden in Optics Express 2015, 23, 19034 publiziert. Im weiteren Projektzeitraum

werden die bestehenden numerischen Modelle erweitert, um die Grenzen der Lichtmanipulation in Bauelemente mit Fischnetz- Architektur zu analysieren. Eine der vielversprechendsten Fischnetz-Architektur wurde verwendet um funktionsfähige organische Bauelemente, z.B. Leuchtdioden und Solarzellen, herzustellen (vgl. Abbildung 3).

Direktionales und spektrales Lumineszenz-Engineering in organischen Bauelementen mit Nanostrukturen

Neben oberflächenverstärkte Lumineszenz durch einzelne Nanostrukturen, werden im SolarTrap unterschiedliche Strategien für direktionales und spektrales Lumineszenz-Engineering in verschiedene organischen Bauelementen sowie neuen Möglichkeiten für transparente Elektroden entwickelt. Direktionales und spektrales Lumineszenz-Engineering wird erreicht durch geeignete Wahl der aktiven Medien und Nanostrukturen. Für die organischen Leuchtdioden wurde eine direktionale und spektrale Modifikation der Lumineszenz beobachtet, sowohl für organische Leuchtdiode mit inkorporierten Nanosterne als auch für Leuchtdioden mit Fischnetz-Architektur. Lumineszenz-Engineering in solchem nanostrukturierten Bauelemente kann erreicht werden durch unterschiedliche Kopplungsmechanismen des emittierten Lichts an den Nanostrukturen. Zusätzlich wurden nanostrukturierte Plastik-Substrate verwendet um flexible organische Bauelemente herzustellen. Für das direktionale und spektrale Lumineszenz-Engineering wurden hier zwei unterschiedliche Strategien der Lichtauskopplung durch die nanostrukturierten Oberflächen ausgenutzt (vgl. Abbildung 4).

- a Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Topologie
- b Flexible organische Leuchtdiode mit nanostrukturierten Plastiksubstrate
- c Direktionales und spektrales Lumineszenz-Engineering durch unterschiedliche Lichtauskopplung.



Literatur

- Munkhbat, B.; Ziegler, J.; Pöhl, H.; Wörister, C.; Sivun, D.; Scharber, M.C.; Klar, T. A.; Hrelescu, C. Hybrid Multilayered Plasmonic Nanostars for Coherent Random Lasing. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 23707-23715
- Sivun, D.; Vidal, C.; Munkhbat, B.; Arnold, N.; Klar, T. A.; Hrelescu C.* Anticorrelation of Photoluminescence from Gold Nanoparticle Dimers with Hot-Spot Intensity. *Nano Lett.*, 2016, 16, 7203-7209
- Adam, G.; Munkhbat, B.; Denk, P.; Ulbricht, C.; Hrelescu, C.; Scharber, M. C. Different Device Architectures for Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Frontiers in Materials* 2016, 3, 39
- Munkhbat, B.; Pöhl, H.; Denk, P.; Klar, T. A.; Scharber, M. C.; Hrelescu, C.. Performance Boost of Organic Light-Emitting Diodes with Plasmonic Nanostars.. *Advanced Optical Materials* 2016, 4, 772–781
- Haslinger, M. J.; Verschuuren, M. A.; van Brakel, R.; Danzberger, J.; Bergmair, I.; Mühlberger, M. Stamp Degradation for High Volume UV Enhanced Substrate Conformal Imprint Lithography (UV-SCIL). *Microelectronic Engineering* 2016, 153, 66–70.
- Dong, L.; Haslinger, M. J.; Danzberger, J.; Bergmair, I.; Hingerl, K.; Hrelescu, C.; Klar, T. A. Giant Cross Polarization in a Nanoimprinted Metamaterial Combining a Fishnet with Its Babinet Complement. *Optics Express* 2015, 23, 19034.

Ausblick

Auch weiterhin werden in Rahmen des Projekts SolarTrap Arbeiten an der Entwicklung neuer Konzepte für die Manipulation von Licht in organischen Bauelementen durchgeführt. Die getroffene Auswahl von neuen Nanostrukturen und der damit verbundenen Lichtmodifikationsstrategien werden einen entscheidenden Beitrag zum tieferen Verständnis der Licht-Materie Wechselwirkung innerhalb organischen

Bauelemente liefern. Die theoretischen und experimentellen Studien konzentrieren sich auf eine realistische Modellierung der optischen Eigenschaften und auf die Bestimmung der Grenzen der Modifikation lichterzeugenden oder lichtkonvertierenden Prozesse durch Nanostrukturen, sodass wir wesentlich zum grundlegenden Verständnis einer Effizienzerhöhung der plasmonischen Solarzellen durch breitbandiges Photonenmanagement beitragen.

DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

- Durch die Auswahl von neuen Nanostrukturen und der damit verbundenen Lichtmodifikationsstrategien sollen die Studien in SolarTrap zu einer signifikanten Erweiterung existierender Konzepte für eine effektive Lichtmanipulation in organischen opto-elektronischen Bauelementen (Solarzellen, Leuchtdioden, Fotodetektoren,...) durch Nanostrukturen beitragen.
- Die Minimierung der signifikanten optischen Verluste in organischen Bauelementen sowie die Erforschung der Grenzen der Manipulation und Modifikation des Lichts in organischen opto-elektronischen Bauelemente werden wesentliche Beiträge zum Verständnis hocheffizienter Energieumwandlung in opto-elektronischen Bauelemente als auch ein realistisches Design für zukünftige effiziente opto-elektronischen Bauelemente ermöglichen.
- Ausgehend von den im SolarTrap entwickelten Grundlagen werden neue Konzepte für experimentellen und theoretischen Studien an nanostrukturierten opto-elektronischen Bauelemente ermöglicht, und somit zu der Verschmelzung der Forschungsgebiete Plasmonik/Nanooptik mit Solarzellenforschung führen.



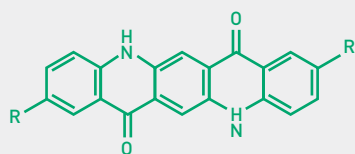


Projektleitung:

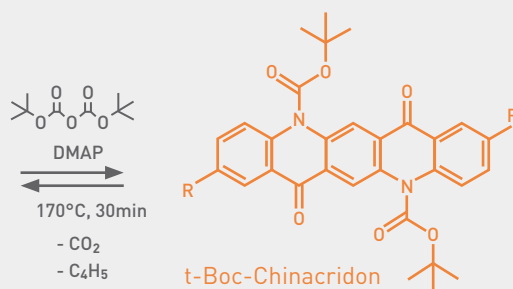
MIHAI IRIMIA-VLADU
Joanneum Research mbH

Chemische Strukturen der Farbstoffe

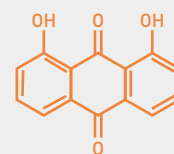
ABBILDUNG 1



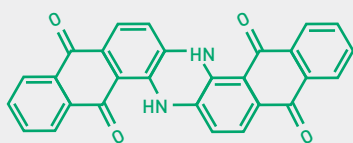
R=H: Chinacridon
R=Cl: Pigmentrot 202
R=CH₃: Pigmentrot 122



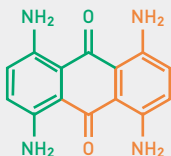
t-Boc-Chinacridon
t-Boc-Pigmentrot 202
t-Boc-Pigmentrot 122



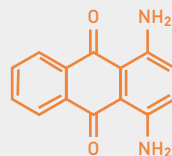
Chrysanin



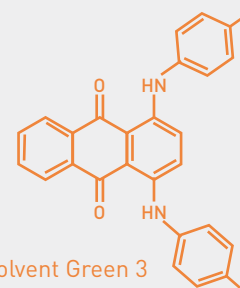
Indanthrenblau RS



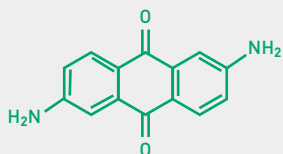
Disperse Blue 1



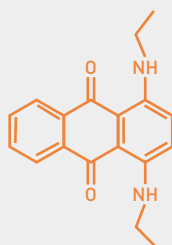
1,4-Diaminoanthrachinon



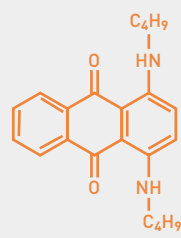
Solvent Green 3



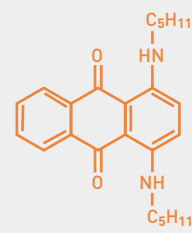
2,6-Diaminoanthrachinon



Sudan blue 1



Sudan blue 2



Oil Blue N

Homo-OPV

High Efficiency Homojunction Organic Photovoltaics

In den letzten Jahren hat sich der Markt für organische Elektronik durch den Erfolg der OLED- Displays zu einer Industrie mit Milliardenumsatz entwickelt. Organische Halbleiter, organische Isolatoren und organische, leitende Materialien ermöglichen bemerkenswert flexible, leichte und dehnbare Anwendungen. Auch im Bereich der Photovoltaik werden organische Halbleiter immer wichtiger, da sie Vorteile, wie z.B. eine relativ einfache Synthese verschiedener funktionaler Derivatverbindungen und niedere Prozesstemperaturen aufweisen und daher auch auf flexiblen, dehnbaren Substraten auf Polymerbasis hergestellt werden können. Auf der anderen Seite gibt es immer noch limitierende Faktoren wie die im Vergleich zu einkristallinem Silizium geringe Ladungsträgermobilität und schlechte Luftstabilität, um eine echte Konkurrenz für anorganische photovoltaische Zellen zu werden. Die heutigen organischen Photovoltaikzellen sind bereits die dritte Generation und basieren auf einem Übergang aus zwei verschiedenen Materialien. Das Augenmerk der Forschung ist dabei

auf die Lösung der Hauptprobleme der derzeit angewendeten organischen Materialien gerichtet:

- der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit
- der geringen Lebensdauer und Luftstabilität
- der hohen Exzitonenebindungsenergie (Exzitonene sind gebundenen Elektronen-Loch-Paare).

Diese Probleme konnten durch Heteroübergangs-Photovoltaikzellen (ein Heteroübergang beruht im Wesentlichen auf einer Mischung zweier organischer Halbleiter) gelöst werden. In diesem Konzept werden Übergänge zwischen zwei verschiedenen Materialien, nämlich einem Elektronendonator und einem Elektronenakzeptor, erzeugt, um eine effiziente Ladungsträgertrennung, eine Aufspaltung der Exzitonene in ein freies Loch und ein freies Elektron, und einen darauffolgenden Transport der freien Ladungsträger im Feld zu den Elektroden zu ermöglichen. Durch intensive Forschungsarbeiten konnte gezeigt werden, dass 1) Energieumwandlungseffizienzen bis zu 11,5% erreicht werden können, dass 2) die Lebensdauer bei

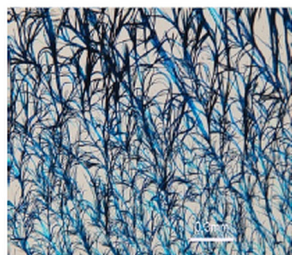
-----> Chemische Strukturen der Farbstoffe, die in weiterer Folge evaluiert wurden:
 Grüne Strukturen zeigen Farbstoffe, die im Vakuum zu dünnen Schichten prozessiert werden können, orange Strukturen zeigen diejenigen, von denen dünne Schichten aus Lösung hergestellt werden können. (Disperse Blue 1: dünne Schichten können sehr wohl aus Vakuum oder aus Lösung abgeschieden werden)
 Obere Zeile: Modifizierungsreaktion der Chinacridonderivate, die über die Reaktion der (thermisch abspaltbaren) t-Boc-Schutzgruppe löslich gemacht werden können.

Optische Mikroskopieaufnahmen: Diaminoanthrachinon-Derivate aus Lösung aufgebracht (Chloroform als Lösungsmittel)

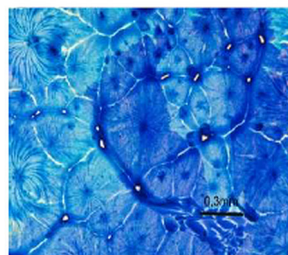
ABBILDUNG 2



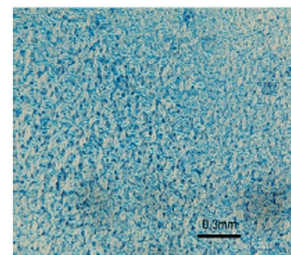
Sudan Blue I



Solvent Green



Sudan Blue II



Oil Blue N

geeigneter Einkapselung bereits im Bereich von bis zu 10 Jahren ist, und dass 3) eine serienmäßige, kontinuierliche Rolle-zu-Rolle-Produktion realisierbar ist.

Alternativ zu den Heteroübergangszellen wurden vor allem in der ersten Generation Solarzellen aus nur einem organischen Halbleitermaterial, sogenannte Homojunction-Solarzellen (oder auch Einschicht-Solarzelle), erforscht. In dieser ist der organische Halbleiter in einem überaus simplen Aufbau zwischen einer transparenten Elektrode und einer Rückseiten-elektrode platziert, was hinsichtlich Herstellbarkeit und Kosten sehr attraktiv sein kann, allerdings neuer effizienterer ambipolarer Materialien bedarf.

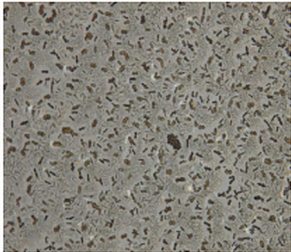
Das Projekt Homo-OPV untersuchte nun eine völlig neue Klasse von organischen Halbleitern in Hinsicht auf ihre Verwendung in hocheffizienten, luftstabilen organischen Einschicht-Solarzellen. Diese Materialien basieren auf den natürlich vorkommenden, oder synthetisch sehr leicht zugänglichen Farbstoffen und Pigmenten des Indigos, Chinacridons, Anthrachinons u.v.m, die im Feststoff sehr starke Wasserstoffbrücken ausbilden. Einige dieser Materialien wurden bereits

erfolgreich in organischen Dünnschichttransistoren eingesetzt und zeigten dabei oft einen ambipolaren Ladungstransport (das heißt sie leiten Elektronen und Löcher nahezu gleichermaßen gut) und hohe Ladungsträgermobilität. Auch in ersten Vorstudien zu diesem Projekt konnte Dr. Irimia-Vladu zeigen, dass Chinacridon im Vergleich zu ähnlich gebauten organischen Halbleitern ohne Wasserstoffbrücken interessante optoelektronische Eigenschaften aufweist, und erste Solarzellen konnten realisiert werden. Diese Ergebnisse und die Tatsache, dass diese Farbstoffe allgemein eine hohen Permittivität (relative Dielektrizitätskonstante) und eine außergewöhnliche Stabilität gegenüber Licht und Sauerstoff aufweisen, ließen vermuten, dass diese Materialien sich auch exzellent für Solarzellen eignen. Folgende Vorteile wurden erwartet:

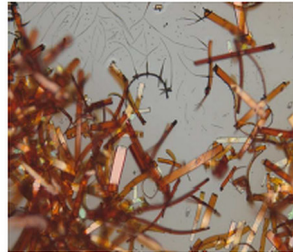
- Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken weisen diese Farbstoffe eine gute Fernordnung und eine hoch geordnete Struktur auf, die einen guten Ladungstransport in einer kristallographischen Achse ermöglichen.

Optische Mikroskopieaufnahmen: Hydroxyanthrachinon-Schichten aus Lösung aufgebracht (Dimethylformamid als Lösungsmittel)

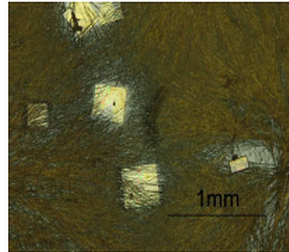
ABBILDUNG 3



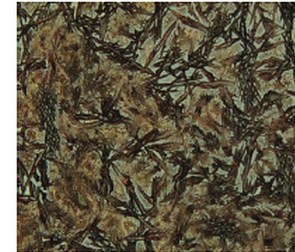
Alizarin



Cuinizarin



Chrysazin



Purpurin

- Durch die Fernordnung haben diese Materialien eine hohe Dielektrizitätskonstante. Diese ist ein essentieller Faktor für eine geringe Exziton-bindungsenergie und somit für eine hohe Energieumwandlungseffizienz in Solarzellen
- Wasserstoffbrücken-bildende Farbstoffe und Pigmente können reversibel reduziert und oxidiert werden, zeigen somit ambipolaren Ladungstransport und sind daher für eine Homojunction-Solarzelle geeignet
- Der hohe Absorptionskoeffizient im Maximum des solaren Spektrums lassen eine hohe Quantenausbeute und somit einen hohen Wirkungsgrad in den Solarzellen vermuten.

Im Rahmen von Homo-OPV wurden mehr als 20 Farbstoffe und Pigmente mit unterschiedlichem chemischem Grundgerüst untersucht. Wie im Projektplan vorgesehen wurde zuerst die Prozessierbarkeit der Materialien im Vakuum (durch Aufdampfen im Hochvakuum von $\sim 10^{-6}$ mbar) und aus Lösung durch unterschiedliche Beschichtungsverfahren evaluiert.

Aus diesen wurden die vielversprechendsten Kandidaten ausgewählt, deren elektrische und optische Eigenschaften dann weiter untersucht werden sollten. In Abbildung 1 sind die chemischen Strukturen der Farbstoffe abgebildet, die in den ersten Beschichtungsversuchen und bei der Analyse der optischen Eigenschaften als vielversprechend identifiziert worden sind.

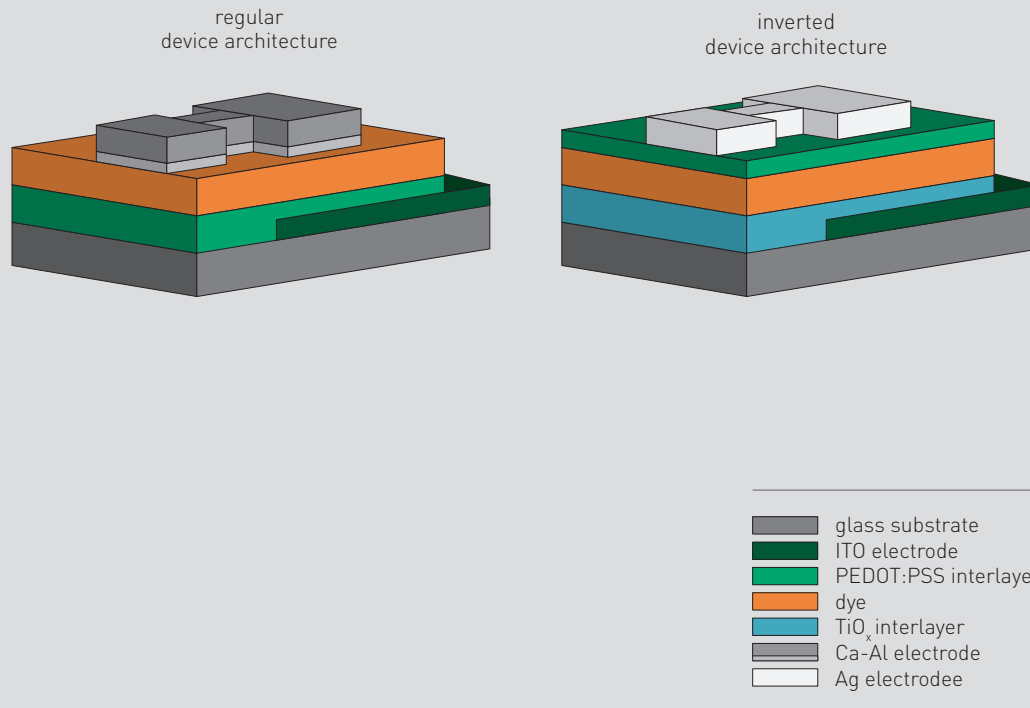
Eine große Zahl verschiedener Farbstoffe wurde käuflich von einschlägigen Chemikalienhändlern (Sigma Aldrich, Alfa Aesar, TCI Europe etc.) erworben. Da aber praktisch alle Farbstoffe noch Verunreinigungen aufweisen wurden die Farbstoffe durch Sublimation und Rekrystallisation im Vakuum (typischerweise 10^{-3} mbar gereinigt). Der Vorgang wurde mindestens zweimal durchgeführt.

Arbeitspaket A

Von den aufgereinigten Farbstoffen wurden in Folge im Hochvakuum (typischerweise 1×10^{-6} mbar) kontrolliert Schichten zwischen 20 nm und 150 nm aufgedampft. Diese Schichten wurden mit optischer

Schematischer Aufbau der Homojunction-Solarzellen

ABBILDUNG 4



Reguläre Architektur beginnend mit ITO als Anode und einer metallischen Kathode.



Inverse Architektur: durch die TiO_x-Schicht wird die Polarität der ITO-Elektrode umgedreht und ITO/TiO_x fungiert als Kathode. Als Anode kann eine modifizierte Silberelektrode dienen

Mikroskopie auf ihre Homogenität und Kristallinität beurteilt. Homogene, glatte und dichte Schichten sind für Solarzellen unumgänglich, da Löcher (Pinholes) zu Kurschlüssen führen würden, und zu rauen Oberflächen die Prozessierung der darüber liegenden Elektrodenschichten massiv beeinträchtigen. Des Weiteren wurden UV-Vis-Spektren von den Schichten aufgenommen. Auf Basis des folgenden Bewertungsprotokolls wurden dann geeignete Kandidaten für Materialcharakterisierung ausgewählt.

Bewertungsprotokoll für die Auswahl der Farbstoffe:

1. Der Farbstoff ist käuflich leicht erhältlich bzw. kann leicht modifiziert werden
2. Der Farbstoff kann durch Sublimieren ohne Zersetzung gereinigt werden.
3. Der Farbstoff weist einen hohen Absorptionskoeffizienten im Bereich des sichtbaren Lichtes auf, wenn möglich über einen weiten Bereich des Spektrums.
4. Der Farbstoff bildet homogene und zusammenhängende Schichten aus, wenn er durch Verdampfen hergestellt wird.
5. Der Farbstoff ist chemisch stabil.

Arbeitspaket B

Ausgehend von den aufgereinigten Farbstoffen wurden dann versucht die Farbstoffe in unterschiedlichen Lösungsmitteln zu lösen. Viele Farbstoffe lösten sich meist nur schlecht oder in einigen wenigen, meist sehr polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Dimethylformamid. In weiterer Folge wurden Farbstoffe chemisch so modifiziert, dass sie sich besser lösten. So wurden Chinacridon und seine Derivate (Pigmentrot 122 und 202) durch thermisch wieder abspaltbare Schutzgruppen modifiziert. Diese Farbstoffe wurden durch Säulenchromatographie gereinigt. Die Farbstoffe sind somit auch in sehr unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Toluol oder Chlorbenzol) löslich. Die Filmbildungseigenschaften aus den Lösungen der Farbstoffe (bzw. modifizierten Farbstoffe) wurden in weiterer

Folge evaluiert, wobei verschiedenen Verfahren zum Einsatz kamen, wie Beschichten durch Auftropfen der Lösung und kontrolliertes Verdampfen, Aufschleudern und Rakeln. Teilweise wurden die Schichten noch thermisch bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C nachbehandelt. Die erhaltenen Schichten und Kristallstrukturen wurden mittels optischer Mikroskopie untersucht. In Abbildung 2 und Abbildung 3 sind typische Mikroskopieaufnahmen gezeigt. Man erkennt, dass teilweise sehr große Kristallite entstehen (z.B. Sudan Blue I in Abbildung 2 oder Chinizarin in Abbildung 3).

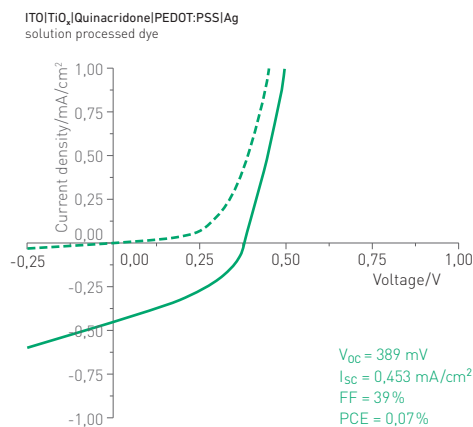
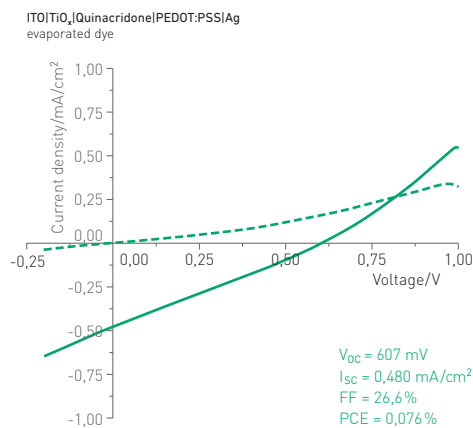
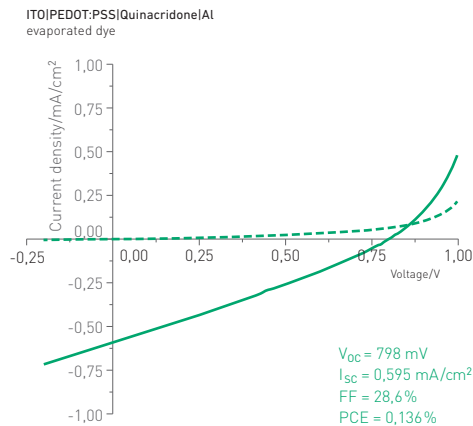
Ähnlich wie für die aufgedampften Halbleiter wurden Kandidaten nach einem leicht modifizierten Validierungsprotokoll ausgewählt und zwar auf Basis der Beurteilung der Schichten und aus den Ergebnissen von UV-Vis-Absorptionsspektren.

Die Kriterien waren wie folgt:

1. Der Farbstoff ist käuflich leicht erhältlich bzw. kann leicht modifiziert werden
2. Der Farbstoff kann durch Sublimieren oder durch nasschemische Reinigungsverfahren (Säulenchromatographie, Umkristallisieren) gereinigt werden.
3. Der Farbstoff weist einen hohen Absorptionskoeffizienten im Bereich des sichtbaren Lichtes auf, wenn möglich über einen weiten Bereich des Spektrums.
4. Der Farbstoff bildet homogene und zusammenhängende Schichten aus, wenn er aus Lösung aufgebracht wird.
5. Der Farbstoff ist chemisch stabil.

Zusätzlich wurden die Homogenität und Qualität von Farbstoffschichten, die sowohl im Vakuum durch Aufdampfen, als auch aus Lösung durch Rakeln oder Rotationsbeschichtung hergestellt werden können, verglichen. Hier kamen vor allem die optische Mikroskopie und UV-Vis-Spektroskopie, sowie die Rasterkraftmikroskopie zum Einsatz.

ABBILDUNG 5



— illuminated
 - - - dark

Vergleich der Strom-Spannungskennlinien von Chinacridon-Solarzellen: Chinacridonsolarzelle in regulärer Architektur, aufgedampft (40 nm) auf ITO/PEDOT:PSS (oben), Chinacridonsolarzelle aufgedampft in inverser Architektur, aufgedampft auf ITO:TiO₂ (mitte), Chinacridonsolarzelle in inverser Architektur, aufgebracht aus Lösung auf ITO:TiO₂ (unten).

„Das Projekt Homo-OPV untersuchte eine völlig neue Klasse von organischen Halbleitern hinsichtlich ihrer Verwendung in hocheffizienten, luftstabilen organischen Solarzellen. Diese Materialien sind natürlich vorkommende oder synthetisch sehr leicht zugängliche Farbstoffen und Pigmente auf Basis von Indigo, Chinacridon, Anthrachinon uvm, die im Feststoff sehr starke Wasserstoffbrücken ausbilden. Einige dieser Materialien wurden bereits erfolgreich in organischen Dünnschichttransistoren eingesetzt und zeigten dabei oft einen ambipolaren Ladungstransport und hohe Ladungsträgermobilität (in Transistorgeometrie)“ DER PROJEKTLEITER MIHAI IRIMIA-VLADU



Besonderes Augenmerk wurde auch auf Verbindungen gemacht, die sehr starke Tendenzen zur Kristallisation zeigten. Diese sind für optische und elektronische Studien an Einkristallen sehr interessant und sollen auch in nachfolgenden Projekten untersucht werden.

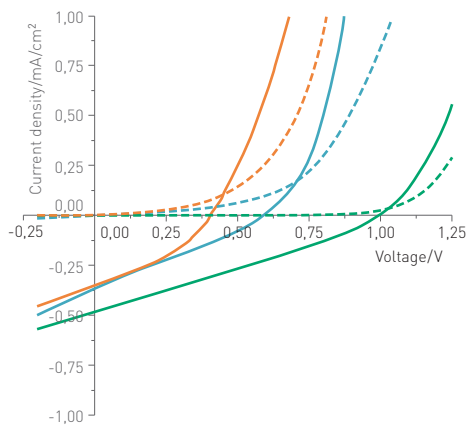
Arbeitspakete C und D

Die Arbeitspakete C und D umfassten alle Arbeiten zur Herstellung und Charakterisierung der Homo-junction-Solarzellen. Es wurden mit den optimierten Abscheideprozessen typische photovoltaische Testzellen mit einer Elektrodenflächen von 9 mm^2 hergestellt. Dafür wurden zwei verschiedene Solarzellendesigns verwendet, einerseits die reguläre, andererseits die inverse Solarzellenarchitektur, wie sie schematisch in Abbildung 4 gezeigt werden. In beiden Fällen wird die Solarzelle auf einem mit ITO-beschichtetem Glas gebaut. Im regulären Aufbau ist dies die Anode, die meist noch mit einer lochleitenden Schicht, z.B. PEDOT:PSS oder V_2O_5 , beschichtet ist. Die metallische Rückseitenelektrode (e.g. Aluminium, Calcium-Aluminium) dient als Kathode. Im inversen Aufbau wird die Polarität der Elektroden durch das Aufbringen einer TiO_x -Schicht auf die ITO-Elektrode umgedreht, die somit die Kathode ist. Als Rückseitenanode wurde in den meisten Fällen eine PEDOT:PSS/Silber oder PEDOT:PSS/Gold-Elektrode verwendet. Die Aktivschicht wurde dabei entweder über einen lösungsbasierten Beschichtungsprozess oder durch Aufdampfen hergestellt, die übrigen Beschichtungs-

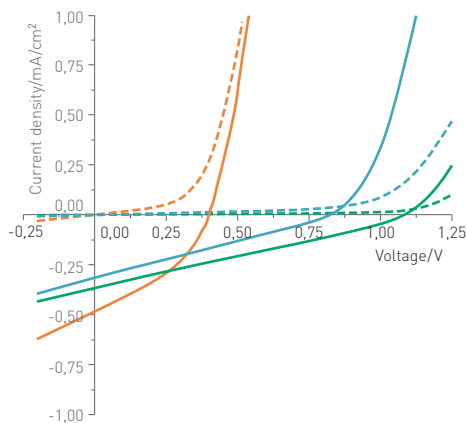
prozesse wurden gleich gelassen, um die beiden Verfahren miteinander vergleichen zu können. Ein Optimierungsparameter bei der Herstellung der Solarzellen war die Schichtdicke. Dickere Schichten absorbieren mehr Licht, wie man deutlich anhand der gezeigten UV-Vis-Spektren erkennen kann, jedoch nimmt ab einer gewissen Schichtdicke die erreichbare Stromdichte durch verstärkte Rekombination wieder ab. Durch Anpassen der Elektrodenmaterialien bzw. Verwendung von Zwischenschichten wird das elektrische Feld zwischen transparenter Elektrode und Topelektrode (die Antriebskraft zur Trennung der Elektronen- und Lochladungsträgern) verändert. Durch Analyse der Solarzellenparameter und insbesondere der Dunkelstromkennlinien können so die optimalen Materialien gefunden werden.

In Abbildung 5 sind die Strom-Spannungskennlinien im Dunklen und unter Beleuchtung (solar simulator) mit 1000 W/m^2 für Chinacridonsolarzellen gezeigt. Die höchsten Wirkungsgrade konnten in dieser Vergleichsserie mit Solarzellen in regulärem Aufbau mit aufgedampften Chinacridonfilmen erzielt werden. Besonders hervorzuheben ist hier die Photospannung von annähernd 800 mV . Diese ist im regulären Aufbau deutlich höher als beim invertierten Aufbau. Ähnliche Resultate wurden auch für Solarzellen mit Pigmentrot 122 und Pigmentrot 202 als Absorberschicht erhalten. In Abbildung 6 sind die besten Hell- und Dunkelkennlinien für diese Farbstoffe zusammengefasst. Man erkennt auch, dass der reguläre Solarzellenaufbau mit

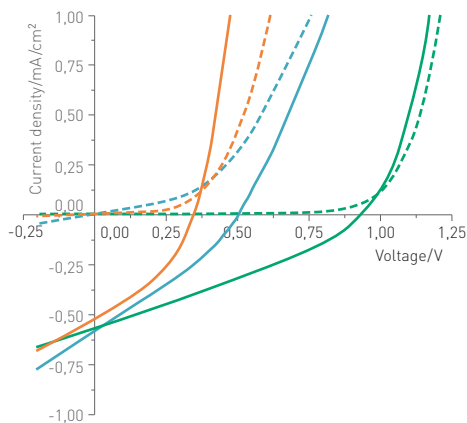
b) Pigment Red 122



c) Pigment Red 202



a) Quinacridone



— illuminated
 - - - dark
 — solution processed – invers
 — evaporated – invers
 — evaporated – regular

ABBILDUNG 5

Vergleich von Stromspannungs-
 kennlinien im Hellen
 (durchgezogenen Linien) und
 Dunklen (gestrichelte Linien)
 von Solarzellen mit Chinacridon
 (linkes Bild) Pigmentrot 122
 (mittleres Bild) und Pigmentrot
 202 (rechtes Bild), sowohl durch
 Aufdampfen als auch aus
 Lösung hergestellt.

aufgedampften Farbstoffschichten zu den besten Resultaten führte. Man erhält in allen Fällen die höchsten Photospannungen.

Leider wurde das Hauptziel von hocheffizienten Homojunction-Solarzellen mit einem Wirkungsgrad größer 10% nicht erreicht. Die hohen Absorptionen der Farbstoffe im sichtbaren Bereich ließen grundsätzlich höhere Stromausbeuten erwarten, es zeigte sich jedoch bei der Bestimmung der externen Quantenausbeute, dass selbst am Maximum der Absorption diese nur bei 5% liegt, d.h. nur 5% des einfallenden Lichtes in Strom umgewandelt werden kann. Daher liegt nahe, dass in diesen Materialien die Ladungsgeneration zu gering ist und/oder die Rekombination zu rasch erfolgt. Der Grund dafür könnte in einer intrinsischen Eigenschaft dieser Materialien, nämlich ihrer enormen Photostabilität liegen. Es darf aufgrund der Unter-

suchungen und Ergebnisse des Projekts nun vermutet werden, dass diese Farbstoffe einen sehr effizienten strahlungslosen Deaktivierungsmechanismus besitzen, um den in der Regel sehr reaktiven angeregten Zustand rasch zu deaktivieren. Für Solarzellen ist dies aber kontraproduktiv. Trotzdem konnten im Rahmen des Projektes eine Reihe interessanter Erkenntnisse über die Prozessierbarkeit und die Eigenschaften der Wasserstoffbrücken-bildenden Farbstoffe gewonnen werden. Das erarbeitete Wissen, insbesondere über die Herstellung dünner Filme durch Aufdampfen im Vakuum und aus der Lösung ist von großem Interesse. Gerade die enorme Photostabilität macht sie interessant für organische Dünnschichttransistoren, bei denen der Ladungstransport nicht durch das Material stattfinden muss, sondern an der Grenzfläche zwischen Farbstoff und Dielektrikum.

DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

- Identifizierung geeigneter Farbstoffe und Pigmente, die im Vakuum zu homogenen Schichten prozessiert werden können und hohe Absorptionseigenschaften im Bereich des solaren Spektrums aufweisen oder die mittels geeigneter Beschichtungsverfahren aus der Lösung zu homogenen Schichten prozessiert werden können.
- Untersuchung des Schichtwachstums, sowie der optischen und elektronischen Eigenschaften der Materialien
- Herstellung und Charakterisierung von Homojunction-Solarzellen

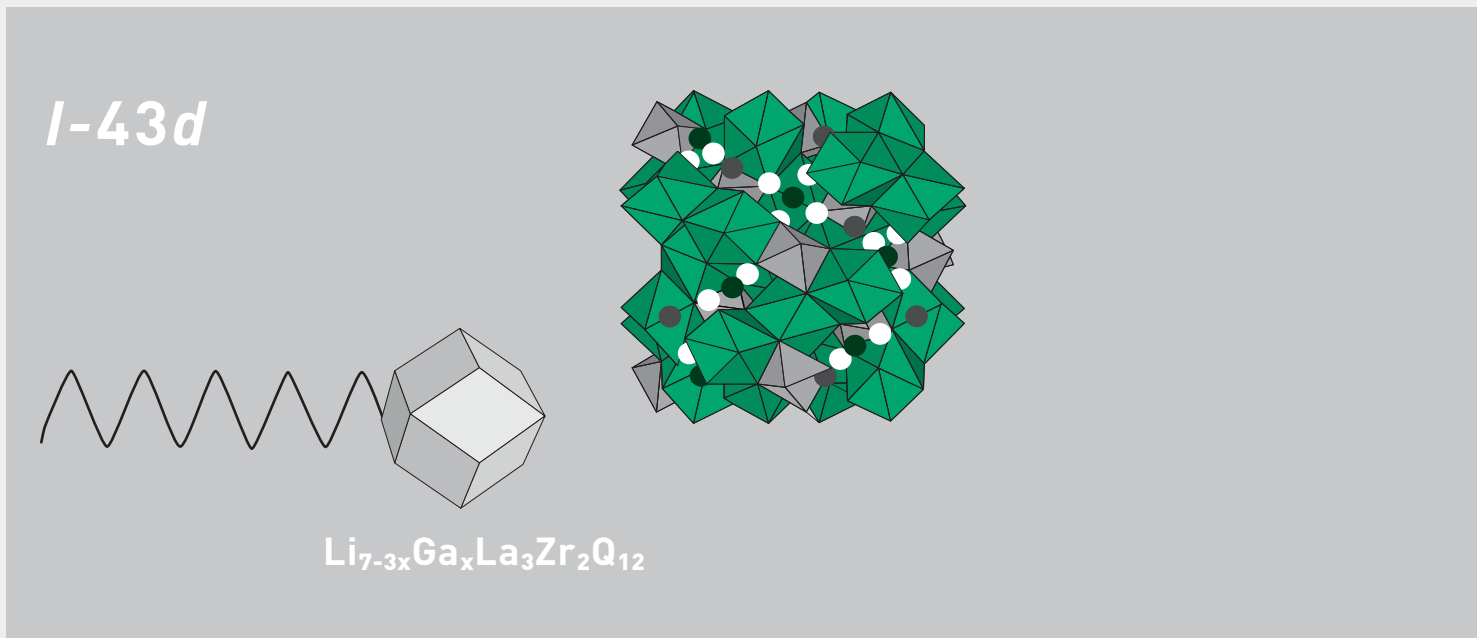




Projektleitung: NINGXIN ZHANG
Austrian Institute of Technology GmbH

Simulated precession image of the 0kl layer of the I-43d cubic phase of garnet LLZO doped with Ga, the 3D colourful schematic is the crystal structure model of garnet
(courtesy of Paris-Lodron-University Salzburg)

FIGURE 1



SOLIK

Li-hochleitende Keramiken für all-solid-state Batterien

EVs for green vehicles in the future

With foreseeable shortage of fossil energy in the world in a couple of decades and the protection of environment, the requirements for green transport for future with zero-emission are being emphasized intensively by many governments and the public. For example, the governments of Germany and Norway have declared to ban the sale of vehicles with internal combustion engines after 2025. On the other hand, China and Germany have also released their ambitious plans on increasing the amount of EVs on the road as high as 5,000,000 and 1,000,000 by the year of 2020, respectively. The Austrian government has adopted an E-Initiative for encouraging the use of electric vehicles through an incentive plan for the purchasing of electric vehicles from the beginning of this year 2017.

Current status of lithium ion batteries

The electrochemical system of the main stream of lithium ion batteries is consisted of $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$ and LiFePO_4 as cathodes, graphite as anode, and organic carbonate compounds as solvents for liquid electrolytes. The energy density of current lithium ion batteries reaches around 180 Wh/kg, which is reflected by a driving mileage of ~200 km per full charge, which cannot fulfil the requirement of the public.

According to the development roadmap of lithium ion batteries, the energy density of lithium ion batteries will be improved to 250-300 Wh/kg in 2025, and about 500 Wh/kg in 2030, which is really a huge challenge to the current electrochemical systems.

All-solid-state Lithium ion batteries

A new electrochemical system or configuration must be developed, where all-solid-state lithium ion batteries are believed to be the ultimate type of batteries for green transport in the future. In all-solid-state lithium ion batteries, a solid electrolyte replaces the current liquid electrolyte and the separator film is removed, which increases the safety of cells and reduces their cost. According to Figure 2, all-solid-state batteries are the only choice for obtaining high energy density and high power density simultaneously.

The advantages of all-solid-state lithium ion batteries are:

- High safety due to the absence of flammable liquid electrolyte, which is one of the drawbacks for the large scale applications of LIBs such as EVs,
- Higher energy density due to a dense integration with cathode and anode,
- A wide range of compatible electrode materials including lithium metal as anode (no dendrite formation due to absence of liquid electrolyte),
- Long cycle life and minimal self-discharge,
- Mechanically robust and thermally stable due to ceramic electrolytes.

Solid electrolytes

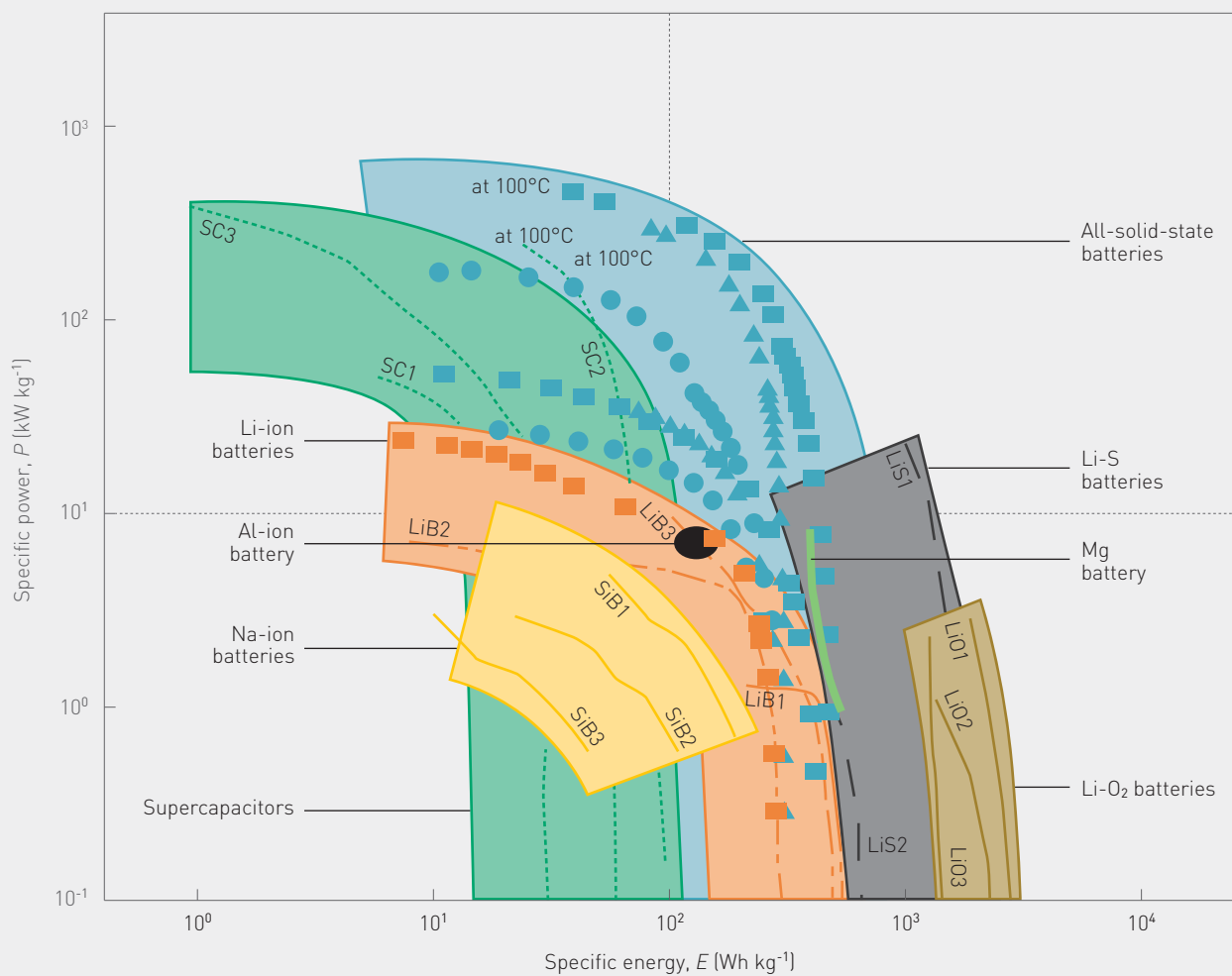
The key point for the development of all-solid-state LIBs is the development of solid electrolytes.

Lithium-oxide garnets, with a general composition of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), present one of the highest Li-ion conductivities measured in solids. Thus, they are

Ragone plot of different electrochemical energy storage systems

[Yuki Kato, et al, Nature energy, DOI: 10.1038/NENERGY.2016.30]

ABBILDUNG 2



„To safeguard the zero-emission/green transport in future for a clean and sustainable environment, Electric Vehicles (EV) are the idea choice, where high energy density batteries with high safety need to be developed. All-solid-state Lithium ion batteries which use solid electrolytes instead of flammable liquid electrolytes currently can prevent firing inherently and deliver high energy density as well as high power density simultaneously when Li metal is used as the high capacity anode. The development of solid electrolytes with highest Li⁺ ionic conductivity which is comparable with that of current liquid electrolytes will pave the way for all-solid-state lithium ion batteries, which is exactly to be dealt with in this project.“ DER PROJEKTLEITER NINGXIN ZHANG



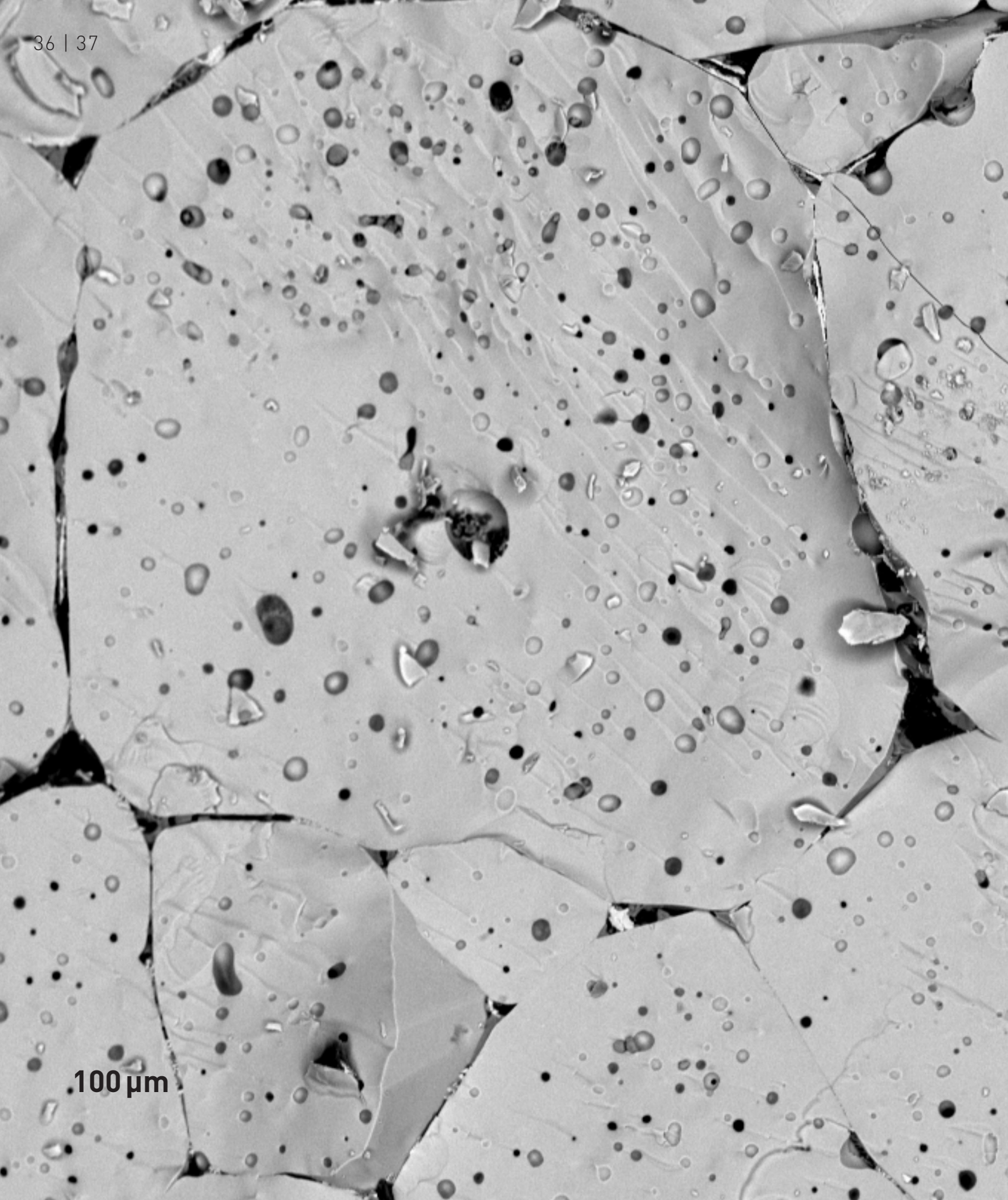
exceptionally suited for use as solid-state electrolytes in all-solid-state batteries, which are among the most important candidates for very safe and efficient, high-performing future electrochemical energy storage systems.

Compared with other major types of solid electrolytes (PEO based polymer and sulfide solid electrolytes) for lithium ion batteries, garnet structured LLZO electrolyte has higher interfacial stability than that of solid sulfide electrolyte and stronger mechanical strength than that of PEO based polymer electrolytes.

Although much research on LLZO has been done in recent years, many important issues which impact the understanding of the connection between crystal chemistry and Li ion conductivity remain unsolved. Thorough understanding of the effective influence of doping on Li-ion transport in LLZO is still lacking. This could be achieved if quantitative chemical analysis (ideally spatially resolved), structural and electrochemical characterization would be performed with the same materials. Also, the influence of grain boundaries on total conductivity in LLZO is not fully understood. The electric conductivity (and its possible anisotropy) in lithium-oxide garnet thin-films has scarcely been studied and also the influence of the thin-film preparation method on the electrical properties of the films must be studied in depth.

Project idea

The SoLiK project investigates the relationship between the chemical composition and the morphology, and the electric conductivity (with a focus on lithium ion conductivity) in lithium oxide garnets (LLZO) by employing complex studies and highly innovative electrochemical measuring methods. For the doping effects, Al and Ga elements will be applied to replace La in the [LaO₈] dodecahedron, and Ta and Nb to replace Zr in the [ZrO₆] octahedron in the crystalline structure. To investigate the influence of process, traditional solid-state mixing and sol-gel methods will be applied, and different combinations among pressure, synthesis temperature and synthesis time will be performed to find the best Li⁺ conductivity. For electrochemical performance of the synthesized materials, local conductivity on grains and grain boundaries as shown in Figure 3 will be measured from the electrochemical impedance spectra as a function of temperature as shown in Figure 4 by means of microelectrodes as shown in Figure 5 and correlated with precise local quantitative chemical analysis of the measured samples (Laser Ablation Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometer: LA-ICP-MS). The structure-property relationship will be studied in depth in LLZO-bulk samples as well as LLZO thin-films. Two important



100 μm

EIS of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ with Li metals as electrodes at different temperatures
(courtesy of AIT)

ABBILDUNG 4

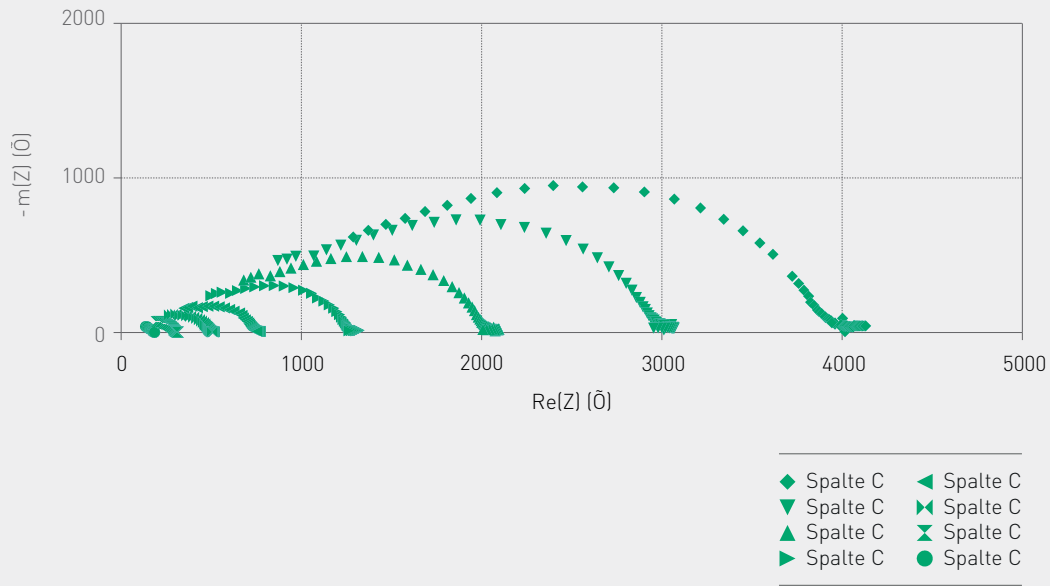
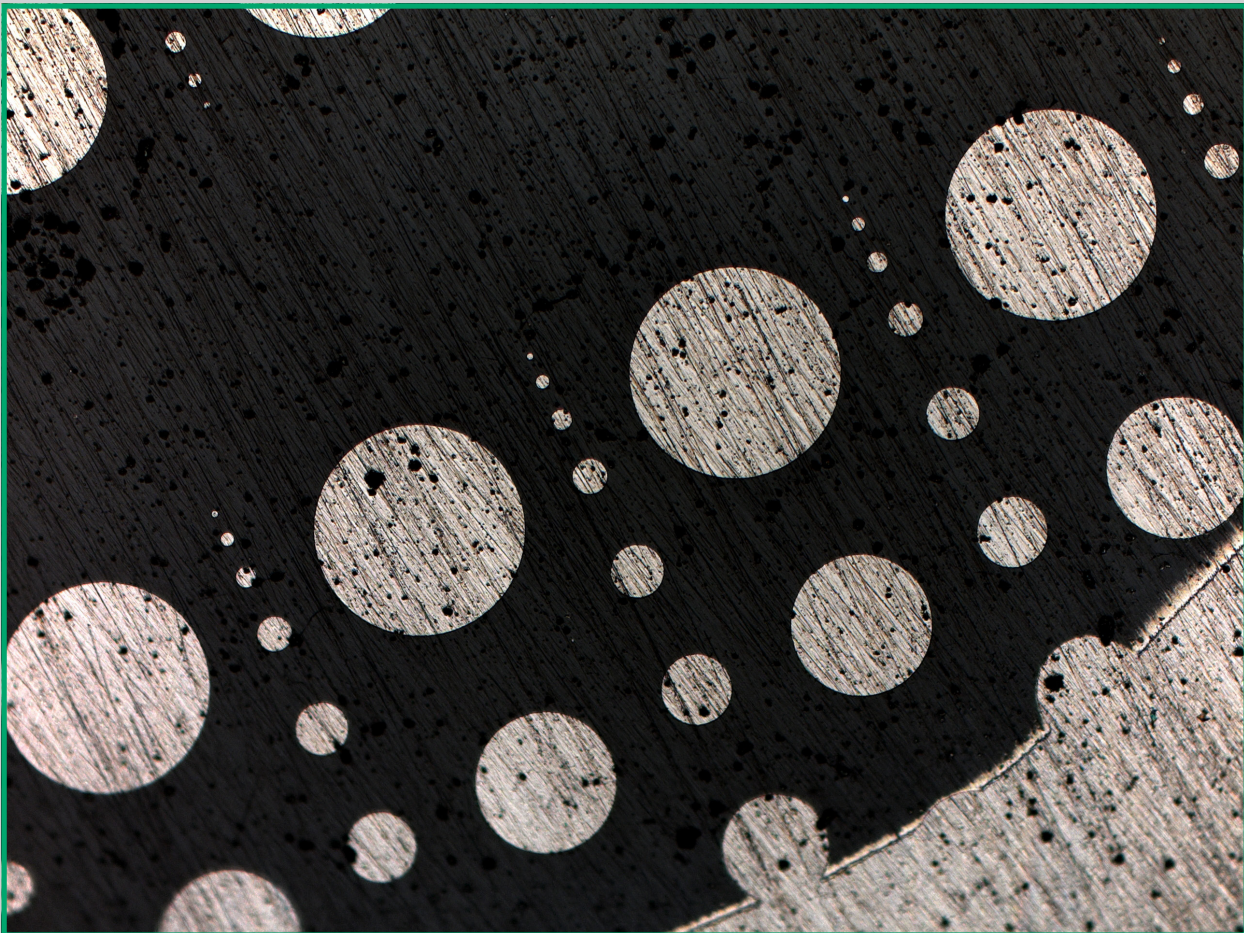


ABBILDUNG 3

→ LLZO pellet with large grains
(courtesy of Paris-Lodron-University Salzburg)

Optical image of microelectrodes deposited on a LLZO pellet
(courtesy of Technical University Vienna)

ABBILDUNG 5



methods for thin-film preparation from the target with the optimized composition (doping elements and doping level) determined from the electrochemical measurements will be compared directly, thus magnetron sputtering (MS) and pulsed laser deposition (PLD). The optimized process parameters for thin film deposition will be achieved. The last phase of the project will deal with investigations into the preparation issues of sandwich-like designed thin-film all-solid-state batteries with LLZO-electrolyte and the cells will be characterized electrochemically. In sum, the project has a high potential both for delivering substantial impulses on understanding lithium ion conductivity in lithium-oxide garnets and for development of an appropriate technology for lithium all-solid-state thin-film batteries.

The SoLiK project is intended to produce fundamental insights into Li-ion conductivity in Li oxide garnets;

therefore, it has a high potential for delivering substantial impulses for development of all-solid-state thin-film batteries.

Progress of the project

- The synthesis of Al, Ga and Ta, Nb doped LLZO have been finished through traditional solid state synthesis and sol-gel methods.
- The influence of the doping elements and doping level on the Li⁺ conductivity of electrolyte have been revealed based on the microelectrode and macro electrode measurements of electrochemical impedance spectra (EIS). A highest value of Li⁺ conductivity was measured at the Ga 0.2 pfu (per formula unit) of LLZO to be ~1.32 mS/cm.
- The sputtering targets of Ga_{0.2}pfu and Ta_{0.60}pfu doped LLZO have been sintered and assembled for preparation of LLZO thin films.

DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

- All-solid-state lithium ion battery is believed to be the ultimate form of battery to face the challenges on high energy density, high power density and high safety. This project focuses on the development of solid electrolyte for lithium ion batteries, which is the core technology of all-solid-state lithium ion batteries.
- The unique structure of garnet structure with [LaO₈] dodecahedron and [ZrO₆] octahedron (blue and green boxes in Fig.1, respectively) in the crystalline provides lots of possibilities to dope or replace the elements of La and Zr to modify the diffusion of Li⁺ through the crystalline structure for a higher ionic conductivity.
- Microelectrode technology will be applied to distinguish the influence of grain boundary on the Li⁺ conductivity of LLZO materials, and the distribution of Li⁺ conductivity will be correlated to the chemical distribution of elements to enrich the knowledge of structure-properties relationship for research on solid state ionics.

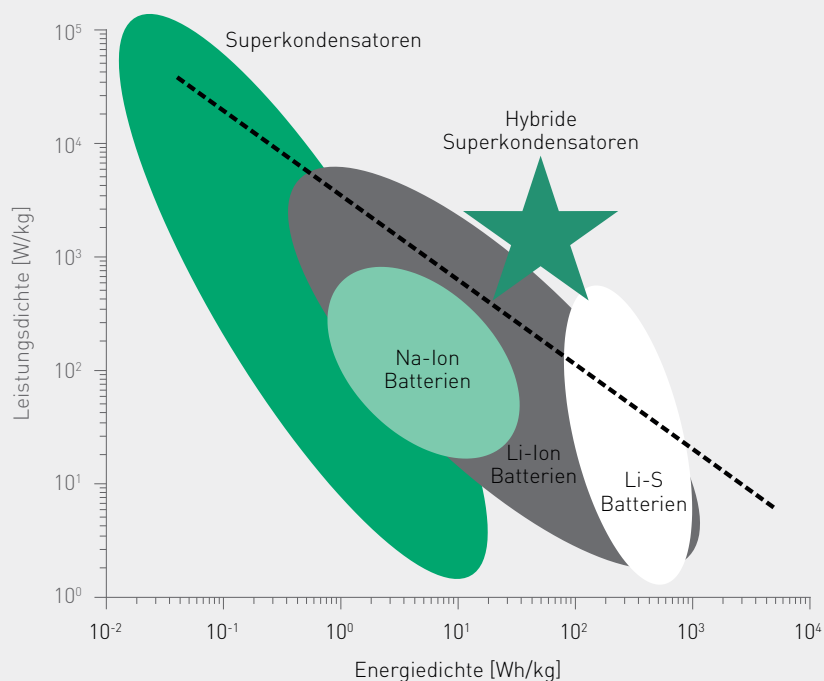




→ **Projektleitung:** OSKAR PARIS
Montanuniversität Leoben

Ragone Plot für ausgewählte Speichertechnologien

ABBILDUNG 1



„Unsere neuen Mess- und Analysemethoden zur Sichtbarmachung der atomaren Prozesse beim Laden und Entladen von Superkondensatoren und die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden mittelfristig auch für eine Vielzahl verwandter Technologien, wie etwa der kapazitiven Meerwasserentsalzung oder für Batterien, von großer Bedeutung sein.“ PROJEKTL EITER OSKAR PARIS

HYBRID SUPERCAP

Hybride Superkondensatoren durch innovative Materialkonzepte

Warum Superkondensatoren?

Die Speicherung und Abgabe von elektrischer Energie auf verschiedensten Zeitskalen spielt eine entscheidende Rolle für eine nachhaltige Energieversorgung basierend auf grünen Technologien. Dies trifft sowohl für neue Formen der Energieerzeugung (z.B. aus Solar- oder Windenergie) als auch für die E-Mobilität oder die Mikroelektronik (Stichwort „wearable electronics“) zu. Superkondensatoren sind diesbezüglich vielversprechende Energiespeicher mit besonders hohen Leistungsdichten und Zyklenzahlen. Im Vergleich zu Batterien können sie viel schneller und öfter geladen und entladen werden. E-Busse, Flugzeugtüren oder Systeme zur Bremsenergie-Rückgewinnung funktionieren bereits heute mit dieser Speichertechnologie und die potentiellen Anwendungen nehmen kontinuierlich zu. Die hervorragende Leistungsdichte und Zyklenstabilität wirkt sich allerdings auf die Energiedichte aus, welche typischerweise um mehr als eine Größenordnung kleiner als jene von modernen Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist. Das Ziel weltweiter Forschungsanstrengungen ist daher die Erhöhung der Energiedichte von Superkondensatoren unter Beibehaltung der hohen Leistungsdichte und Langzeitstabilität.

Im Gegensatz zu Batterien beruht die Trennung und Speicherung von elektrischer Ladung in klassischen Superkondensatoren (Doppelschichtkondensatoren) auf einem rein physikalischen Prinzip: positive und negative Ladungsträger ziehen sich an der Grenzfläche zwischen einer festen Elektrode und einem (üblicherweise) flüssigen Elektrolyt elektrostatisch

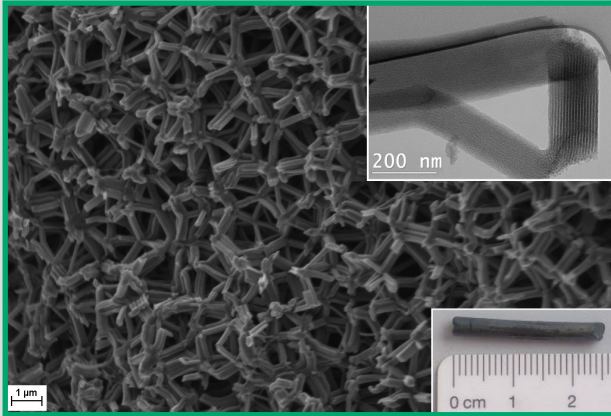
an und ermöglichen so die Speicherung von elektrischer Energie. Ein Fokus der aktuellen Forschung liegt derzeit in der Optimierung der Elektrolyten zur Vergrößerung des nutzbaren Spannungsfensters, da die Energiedichte quadratisch von der Spannung, jedoch nur linear von der Kapazität abhängt. Dennoch gibt es weltweite Bestrebungen die Kapazität von Superkondensatoren weiter zu erhöhen, indem die spezifische Grenzfläche immer weiter erhöht und die Ionen an der Grenzfläche möglichst effizient gepackt werden. Diesem Thema widmet sich auch das vorliegende Projekt mit dem Ansatz, maßgeschneiderte neuartige Elektrodenwerkstoffe herzustellen und zu optimieren. Dabei soll ein grundlegend verbessertes Verständnis der atomaren Mechanismen der Ladungsspeicherung und des subtilen Abgleichs zwischen Leistung und Energie entwickelt werden.

Warum Kohlenstoff als Elektrodenwerkstoff?

Die wichtigste Eigenschaft der Elektrodenmaterialien für Superkondensatoren ist neben einer ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit eine möglichst große spezifische Oberfläche, welche in kompakter Weise nur durch nanoporöse Werkstoffe erreicht werden kann. Maßgeschneiderte Kohlenstoffmaterialien (z.B. Aktivkohlen) besitzen mit über 2000 m²/g spezifische Oberflächenwerte, welche von keiner anderen Werkstoffklasse erreicht werden. Die Poren weisen typischerweise eine mittlere Größe von einem Nanometer oder darunter auf, und nehmen dabei mehr als 50 % des Material-

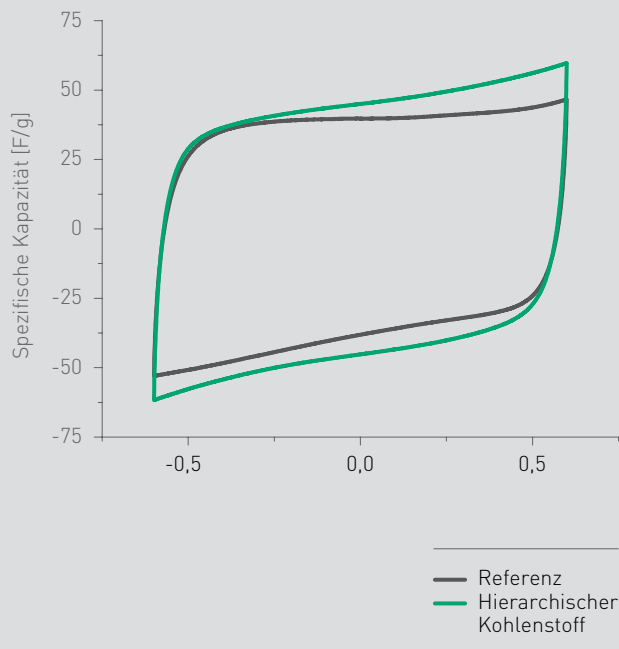
Hierarchische Kohlenstoffstruktur

ABBILDUNG 2



Vergleich der CV Kurven für einen hierarchischen Kohlenstoff und einem kommerziellen Referenzmaterial

ABBILDUNG 3



Messung einer Halbzelle mit 1 M wässrigem CsCl Elektrolyten und einer schnellen Scanrate von 20 mV/s.

volumens ein. Studien haben gezeigt¹, dass die Größe der Nanoporen einen entscheidenden Einfluss auf eine Steigerung der Kapazität von Superkondensatoren haben kann, insbesondere wenn die Poren derart klein werden, dass Ionen nur mehr unter Abgabe ihrer Solvathülle in den Poren Platz haben. Außerdem sind die Morphologie und die Topologie des Porennetzwerks auf unterschiedlichen Längenskalen entscheidend dafür, wie schnell sich die Ionen global (zwischen den Elektroden) und lokal (im Porennetzwerk) umordnen können. Und schließlich spielen auch die Oberflächenchemie und die elektronische Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials eine wesentliche Rolle für die Effizienz und die Kinetik der Ladungsspeicherung.

Unser Ansatz beruht auf der Herstellung monolithischer Kohlenstoffmaterialien mit hierarchischer Porosität und deren Optimierung für den Einsatz in Superkondensatoren. Gezieltes Design von hierarchischen Kohlenstoff-Porenstrukturen mit Makroporen (> 50 nm) und Mesoporen (2-50 nm) soll dazu beitragen die Kinetik des Ionentransportes zwischen den Elektroden zu optimieren. Außerdem sollen durch unterschiedliche Kohlenstofftypen wie z.B. Aktivkohle, Karbid-abgeleiteten Kohlenstoff oder 3D-Graphen die Morphologie und die Topologie der Mikroporen (< 2 nm) und deren Grenzflächenchemie variiert werden. Der Einfluss dieser Parameter auf die elektrische Leitfähigkeit und die Grenzflächenwechselwirkung sollen als Optimierungskriterien für die Kohlenstoffelektroden herangezogen werden.

In den bisherigen Arbeiten im Rahmen des Projektes wurden vom Team der Universität Salzburg hierarchische Kohlenstoffe über ein Templatverfahren hergestellt. Dazu wurden erst Siliziumdioxid-Probenkörper über ein Sol-Gel Verfahren synthetisiert, welche einen hierarchischen Netzwerkaufbau zeigen bei dem ein zelluläres Netzwerk mit Makroporen von zirka 1 µm Durchmesser gebildet wird. Die Siliziumdioxid-Streben dieses Netzwerks enthalten Mesoporen, welche aus einer Honigwabenstruktur zylindrischer Nanoröhrchen bestehen (Durchmesser zirka 6 nm). Die Wände dieser

Waben wiederum enthalten aller kleinste Mikroporen (Porengröße zirka 1-2 nm). Diese SiO₂-Template wurden mit unterschiedlichen Kohlenstoff Vorläufersubstanzen infiltriert und unter Schutzgasatmosphäre durch eine Hochtemperaturbehandlung in einen SiO₂-C Komposit überführt. Nach Entfernung des SiO₂-Templates durch Ätzen erhält man monolithische hierarchisch poröse Kohlenstoffe, welche nachträglich aktiviert werden können, um die Mikroporosität und damit die spezifische Oberfläche weiter zu vergrößern.

Erste Vergleiche dieser Materialien mit einer speziell für Superkondensatoren entwickelten kommerziellen Aktivkohle (YP-80 von Kuraray Chemical Co) zeigen sehr vielversprechende Eigenschaften für den Einsatz als Superkondensatoren mit wässrigen Elektrolyten.

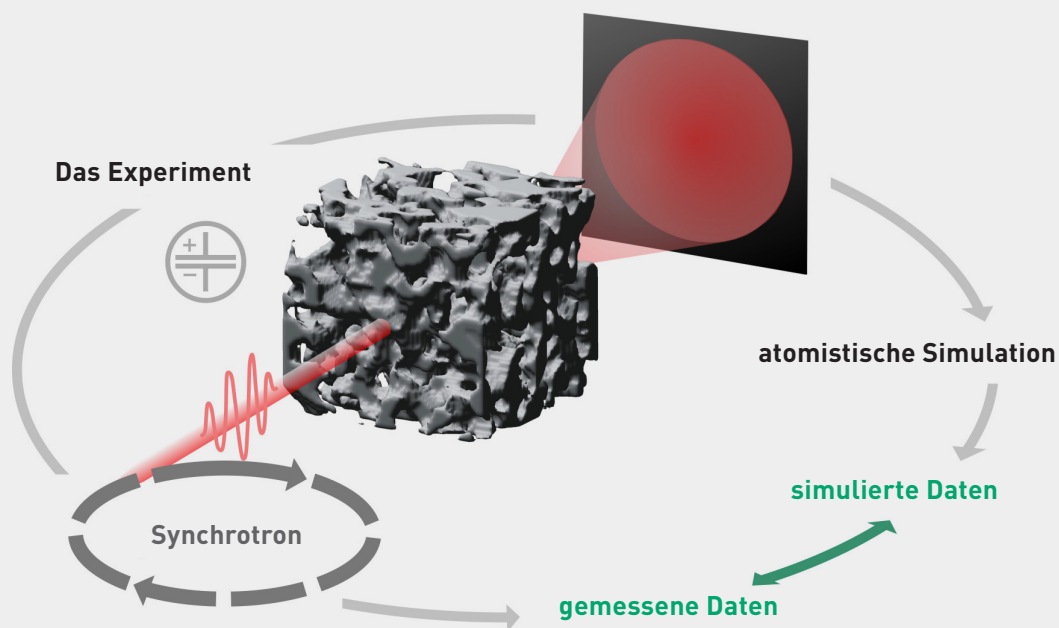
Während die spezifische Kapazität der beiden Werkstoffe mit zirka 75 F/g für langsame Zyklen (1 mV/s) ähnlich ist, weist der hierarchische Kohlenstoff für schnelle Zyklen (20 mV/s) sogar eine etwas höhere Kapazität auf als das Referenzmaterial. Dies deutet auf verbesserte Transporteigenschaften aufgrund der optimierten Makro- und Mesoporosität des Materials hin. Dabei ist bemerkenswert, dass der untersuchte hierarchische Kohlenstoff eine um 40 % kleinere spezifische Oberfläche aufweist als das Referenzmaterial. Das bedeutet, dass eine weitere Aktivierung zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche nochmal eine deutliche Steigerung der Kapazität erwarten lässt.

Wo die Ionen sind und was sie tun

Ein wichtiger Aspekt in diesem grundlagenforschungsorientierten, kooperativen Projekt ist die Erforschung der fundamentalen Mechanismen der Ladungsspeicherung in der komplexen Geometrie der Nanoporen sowie die Quantifizierung der globalen und lokalen Transporteigenschaften der Ionen. Dazu reichen konventionelle elektrochemische Messungen nicht aus, da aus typischen Strom-Spannungs-Charakteristiken oder aus Impedanzspektren nur sehr begrenzt Rückschlüsse auf Vorgänge der Ionenbewegungen auf

Schema der in-operando Experimente und der Strategie zur Datenauswertung

ABBILDUNG 4



Literatur

- ¹ Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than one nanometer. J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, P. Simon, P.L. Taberna, *Science* 313 (2006) 1760–1763.
- ² Tracking the structural arrangement of ions in carbon supercapacitor nanopores using in-situ small-angle X-ray scattering, C. Prehal, D. Weingarh, E. Perre, R.T. Lechner, H. Amenitsch, O. Paris, V. Presser, *Energy & Environmental Science* 8 (2015) 1725-1735.
- ³ Quantification of ion confinement and desolvation in nanoporous carbon supercapacitors with modelling and in situ X-ray scattering, C. Prehal, C. Koczwar, N. Jäckel, A. Schreiber, M. Burian, H. Amenitsch, M.A. Hartmann, V. Presser, O. Paris, *Nature Energy* 2 (2017) 16215.

der Nanometer Skala gezogen werden können. Aus diesem Grund wird die vom Leobener Team entwickelte Methode der „in-operando Röntgenkleinwinkelstreuung“² eingesetzt. Dabei wird hochintensive Röntgenstrahlung an Großforschungsanlagen genutzt, wie sie zum Beispiel an der von der TU Graz betriebenen „SAXS-Beamline“ am Synchrotron ELETTRA in Triest zur Verfügung gestellt wird. Um auf die Vorgänge im Inneren des Elektrodenmaterials während des Ladens und Entladens eines Superkondensators zu blicken, wird dabei jede Sekunde ein Bild der an den Atomen der Probe gestreuten Röntgenstrahlen aufgenommen. Der Informationsgehalt solcher Daten ist enorm und um ein Vielfaches höher als bei einfachen elektrochemischen Experimenten. Aufgrund der Komplexität des Systems gestaltet sich die Interpretation dieser Daten jedoch als äußerst schwierig. Mithilfe einer vom Leobener Team neu entwickelten Methode zur Datenanalyse können nun unter Einbeziehung atomistischer Monte-Carlo Simulationen die gemessenen Daten quantitativ erklärt werden. Die Positionen der Ionen innerhalb der komplexen Porengeometrie werden „live“ während des Lade- und Entladevorgangs verfolgt. Mit dieser neuen Methode konnte erstmals der grundlegende Mechanismus der ionischen Ladungsspeicherung experimentell verifiziert werden, worüber kürzlich im renommierten Fachblatt „Nature Energy“ berichtet wurde³. Interessanterweise erfolgt die Ladungsspeicherung gerade dort am effektivsten, wo

eine Pore einem Ion eigentlich am wenigsten Platz bietet. Wassermoleküle, die jedes Ion in wässriger Lösung normalerweise „mit sich schleppt“, werden dabei abgestreift, um auch in den aller kleinsten Poren Platz zu finden und damit ihre Ladung am effektivsten gegenüber allen anderen Ionen im System abzuschirmen. Somit können Voraussagen über Werkstoffe mit optimaler Porengröße und -geometrie für die Anwendung als Superkondensatorelektrode getroffen werden, welche vom Salzburger Team wiederum in neue Syntheseansätze umgesetzt werden.

Das Hybridkonzept

Auch wenn eine gewisse Steigerung der Kapazität von Superkondensatoren durch die Optimierung der Elektrodenwerkstoffe grundsätzlich erreicht werden kann, so sind doch Energiedichten von deutlich über 10 Wh/kg mit dieser Technologie fundamentale Grenzen gesetzt. **Um die Energiedichte weiter zu erhöhen, liegt der Schwerpunkt vieler gegenwärtiger Forschungsaktivitäten bei sogenannten Hybridkondensatoren**, die in ihrer effizientesten Form aus einer kondensatorartigen Kohlenstoffelektrode und einer Lithium-Ionen-Akkuartigen Elektrode in einem Lithiumsalzhaltigen Elektrolyten bestehen. Im vorliegenden Projekt soll die Erweiterung hin zu einem asymmetrischen Aufbau am Beispiel einer aus nanoskaligem Lithium-Titanat und hierarchischem Kohlenstoff bestehenden Verbundkathode demonstriert werden.

DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

- Superkondensatoren sind schnelle und langlebige elektrische Speicher mit großem Zukunftspotential.
- Hierarchisch poröse Kohlenstoffe und nanoskaliges Lithiumtitanat (und der Verbund aus beidem) stellen maßgeschneiderte Werkstoffsysteme dar, um wesentliche Kennzahlen von hybriden Superkondensatoren zu verbessern.
- Das grundlegende Verständnis des Zusammenhangs zwischen Struktur und Funktion der Elektroden und der dadurch ermöglichte zielgerichtete Einsatz maßgeschneiderter Werkstoffe können nachhaltig zur Erhöhung der Energieeffizienz beitragen.



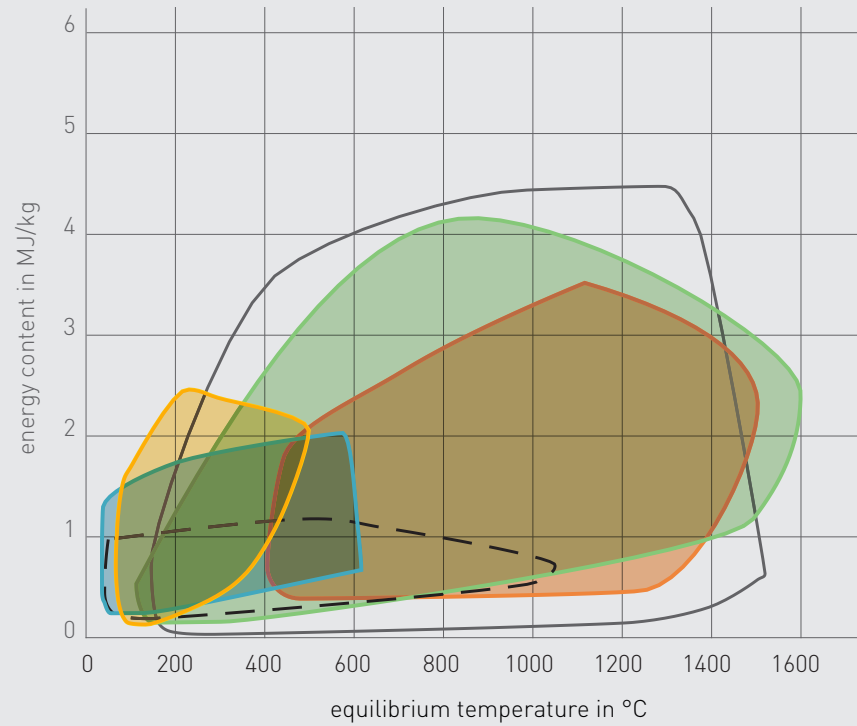


Projektleitung: ANDREAS WERNER

TU Wien, Institut für Energietechnik und Thermodynamik

Suchalgorithmus aus²

ABBILDUNG 1



- H₂O - Hydroxides
- H₂O - Hydrates
- CO₂
- NH₃
- SO₂
- O₂

Untersuchung der Reaktionskinetik von thermochemischen Energiespeichermaterialien

Problematik und Ausgangssituation

Die thermochemische Energiespeicherung durch reversible chemische Reaktionen ist eine vielversprechende Speichermethode, weil die materialbezogenen Speicherdichten hoch sind, Verluste während der Lagerung praktisch nicht auftreten und neue Wertschöpfungsketten durch die Installation neuartiger Energieverteilstrukturen beträchtlichen Fortschritt im Bereich der Abwärmenutzung und der Erhöhung des regenerativen Beitrags im Energiemix bedeuten, einen umfassenden Überblick dazu findet man bei Sterner¹. Auch in der bislang verfügbaren Literatur herrscht eine optimistische Sichtweise hinsichtlich der Nutzbarmachung thermochemischer Speichermaterialien und Konzepte, besonders was Speicherdichte und Reaktionskinetik betrifft.

Ziele und Methode

Ziel des Vorgängerprojektes SolidHeat Basic war es, in Frage kommende Materialien zu identifizieren, wofür ein softwarebasierter Suchalgorithmus entwickelt und verwendet wurde, vgl. Abbildung 1 aus Deutsch². Im weiterführenden Projekt SolidHeat Kinetics werden die vielversprechendsten Materialien umfassend bewertet. Als Basis zur Beschreibung und Datendokumentation dient die in SolidHeat Basic entwickelte Materialdatenbank: vgl. <http://solidheat.project.tuwien.ac.at/about-the-project/solidheat-basic/>

Als Methode kommen die folgenden Analyseverfahren zur Anwendung: TGA/DSC (vgl. Abbildung 2), Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) (vgl. Abbildung 3), Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), BET-Oberflächenanalyse, Infrarotspektroskopie (IR), softwareunterstützte Identifikation der Reaktionskinetik, weitere Methoden der thermophysikalischen Stoffwertermittlung zur Bestimmung von Wärmeleitfähigkeit, spez. Wärmekapazität, thermischem Ausdehnungskoeffizienten und weiteren Größen. Ergänzt werden diese physikalisch / chemischen Verfahren durch die (Weiter)entwicklung der zuvor genannten Materialdatenbank, welche die analysierten Stoffe hinreichend beschreibt.

Untersuchte Materialien: Aus den Recherchen aus dem Projekt SolidHeat Basic wurde eine Auswahl an Materialien getroffen, die im vorliegenden Projekt detaillierter analysiert werden; diese Reaktionen sind u.a.:

- I) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- II) $2 \text{H}_3\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- III) $\text{Ca}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$
- IV) $\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$
- V) $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$
- VI) $\text{Co}_3\text{O}_4 \leftrightarrow 3 \text{CoO} + 1/2 \text{O}_2$
- VII) $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{O}_2$
- VIII) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$
- IX) $\text{PbO}_2 \leftrightarrow \text{PbO} + 1/2 \text{O}_2$

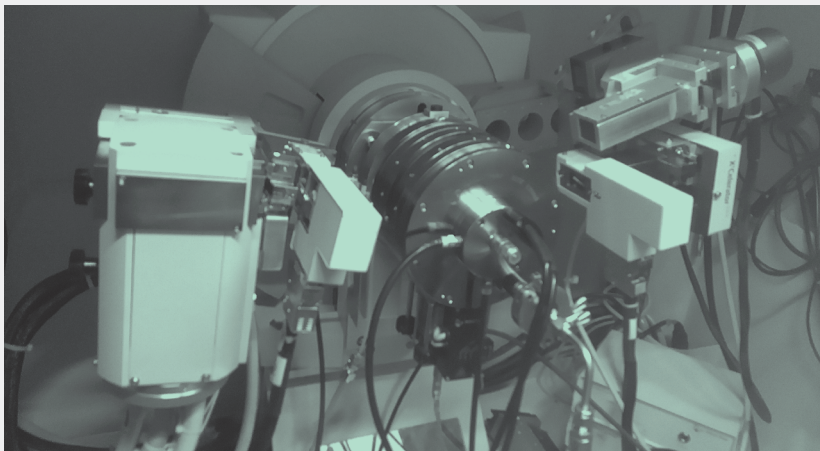
TGA / DSC – Analysator (AIT)

ABBILDUNG 2



Röntgenpulverdiffraktometer (TU Wien)

ABBILDUNG 3



Die ausgewählten Materialien werden mittels der oben angeführten Analyseverfahren untersucht, die TGA/DSC-Untersuchung (DSC - differential scanning calorimetry) liefert Aussagen zur Reaktionsenthalpie, Temperaturabhängigkeit sowie zur Reaktionskinetik. Abbildung 4 zeigt den Ablauf von Reaktion VIII von links nach rechts. Die grüne Kurve stellt die Massenabnahme über der Temperatur – und damit über der Zeit dar, falls dem Versuch ein entsprechendes Aufheizgesetz zugrunde gelegt wurde. Die blaue Kurve mit den schraffierten Flächen bezeichnet die für den Zersetzungsprozess erforderlichen Wärmemengen, welche simultan kalorimetrisch neben der Massenabnahme ermittelt werden. Die aufgezeichneten Messdaten betreffend Massenabnahme und Wärmezufuhr dienen der Formulierung eines reaktionskinetischen Ansatzes, mit dessen Hilfe der Kalzinierungsvorgang (Wärmezufuhr → Speicherung) beschrieben werden kann. Werden analoge Untersuchungen auch für den Rehydrationsvorgang (Zufuhr von Wasser → Bedampfung → Wärmefreisetzung) durchgeführt, erhält man durch entsprechende Auswertung auch eine reaktionskinetische Formulierung für die Rückreaktion und damit den Wärmefreisetzungsvorgang. Solche mathematischen Formulierungen des Reaktionsablaufs sind für die Modellierung von thermochemischen Energiespeichern äußerst wichtig, weil sie z.B. Auskunft über die erforderliche Größe des Reaktors, den erreichbaren Umsatz des Speichermaterials und damit die Wirtschaftlichkeit des Energiespeichersystems geben. Neben den soeben beschriebenen Analyseverfahren, welche in kommerziellen TGA/DSC-Analysatoren durchgeführt werden, finden auch Untersuchungen in an der TU Wien gebauten Versuchsreaktoren (vgl. Abbildung 5) statt. Ein Grund dafür ist, dass die in der TGA/DSC bzw. in der XRD durchgeführten Analysen „eher“ Aussagen über die chemisch limitierte Reaktionskinetik liefern, während im industriellen Reaktor natürlich auch die herrschenden Stoff- und Wärmeübergangsverhältnisse, je nach Reaktorkonzept, zu berücksichtigen sind. Hinzu kommen weitere

Fragen welche bezüglich der Verwendung des Speicherstoffes sehr wichtig sind, wie Abrieb und Fragmentierung, Zyklenfestigkeit sowie weitere mechanisch/verfahrenstechnische Eigenschaften wie Fluidisierbarkeit und Neigung zur Agglomeration. Solche Eigenschaften können nur in „größeren“ Reaktoren ermittelt werden – wobei klar ist, dass industrielle Abmessungen im Laborversuch nicht erreicht werden können. Trotzdem liefern solche Versuche weitere wertvolle Daten zur Charakterisierung des Materials – welche wiederum in die Materialdatenbank aufgenommen werden.

Die reaktionskinetische Beschreibung erfolgt mittels eines mathematischen Ansatzes der folgenden Struktur:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T)h(P)$$

Dabei stellt $k(T)$ die Temperaturabhängigkeit, $f(\alpha)$ die Umsatzabhängigkeit und $h(P)$ die Druckabhängigkeit der Reaktion dar. $f(\alpha)$ kann durch verschiedene mathematische Ansätze beschrieben werden und beinhaltet die Reaktionsordnung, welche ebenfalls im Lauf des Projektes SolidHeat Kinetics bestimmt wird.

$k(T)$ wird üblicherweise mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes wie folgt beschrieben:

$$k(T) = Ae^{\frac{E_\alpha}{RT}}$$

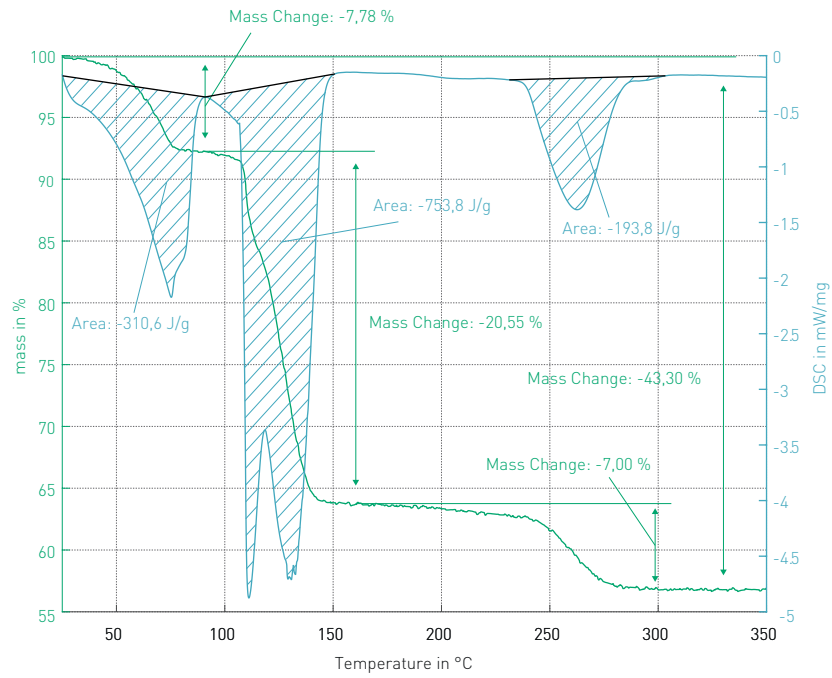
A ist der präexponentielle Faktor, E_α ist die Aktivierungsenergie und R die universelle Gaskonstante. $h(P)$ lässt sich für viele Festphasenreaktionen des Typs $A_{(s)} \rightleftharpoons B_{(s)} + C_{(g)}$ folgendermaßen beschreiben

$$h(P) = \frac{1-P}{P_{\text{äqu}}}$$

wobei $P_{\text{äqu}}$ der Gleichgewichtsdruck der Reaktion ist. Zwei generelle Ansätze zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit sind die isotherme und isokinetische Methode. Bei der isothermen Temperaturführung

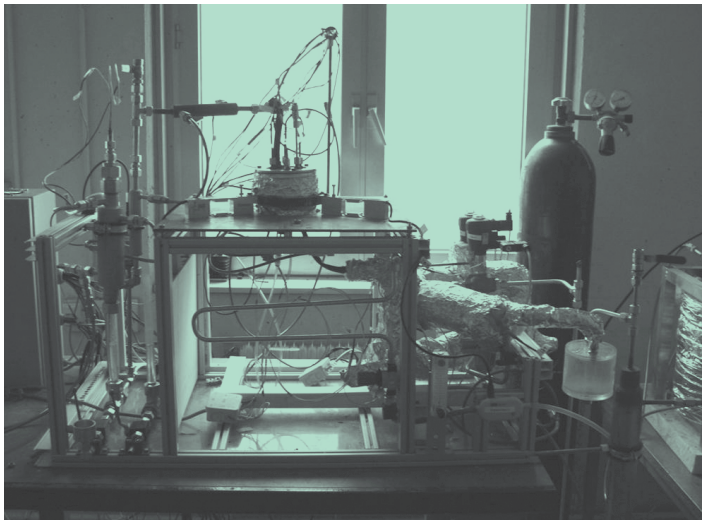
TGA / DSC Analyse

ABBILDUNG 4



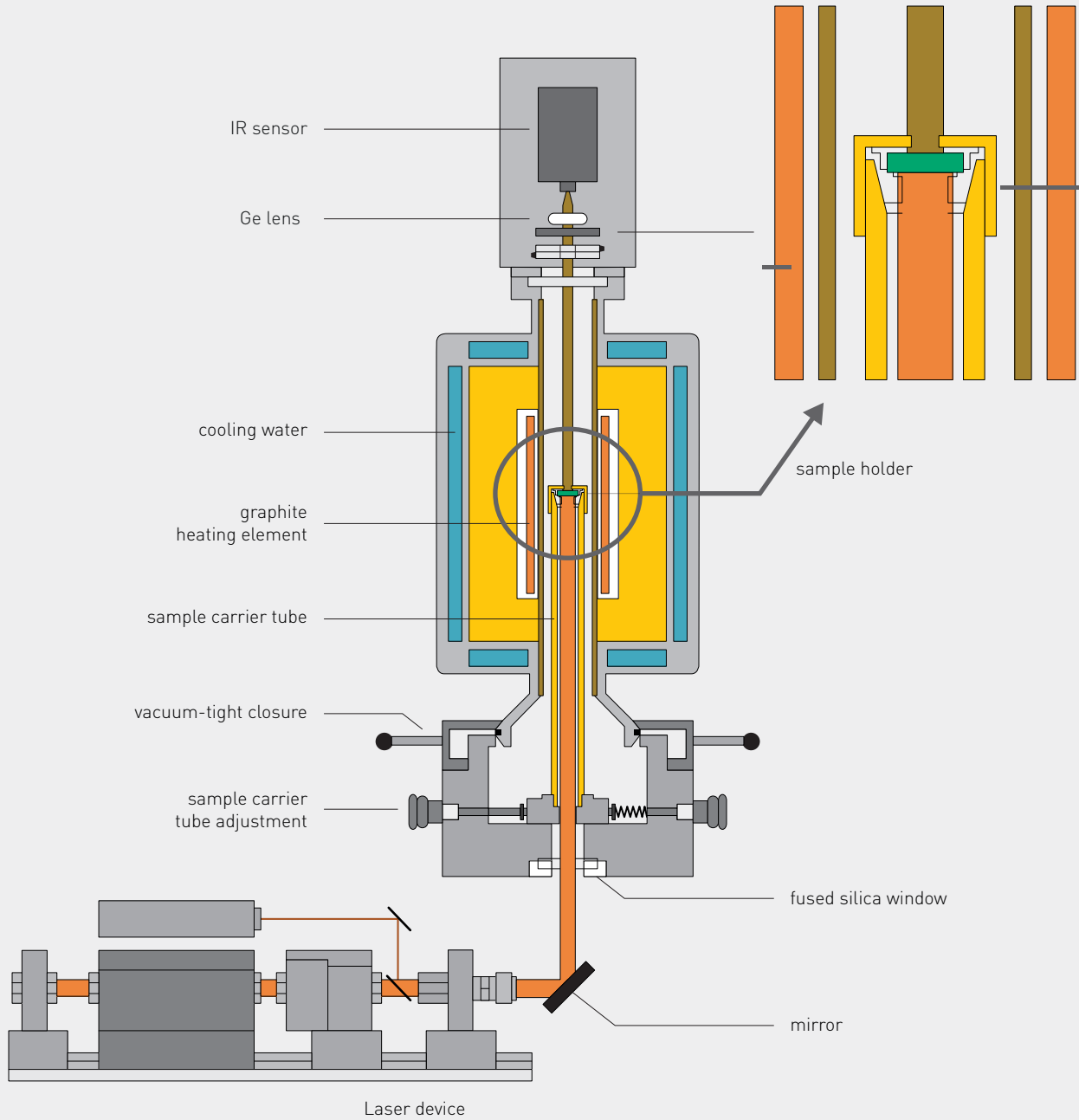
Versuchsreaktoren (TU Wien)

ABBILDUNG 5



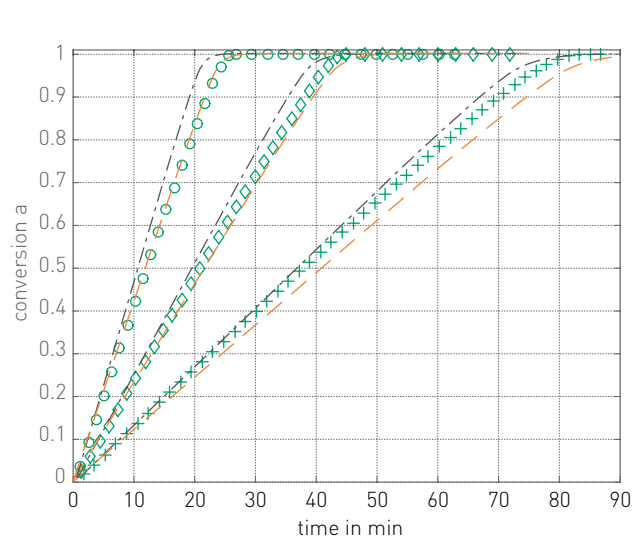
Laser Flash Analysator (AIT)

ABBILDUNG 6

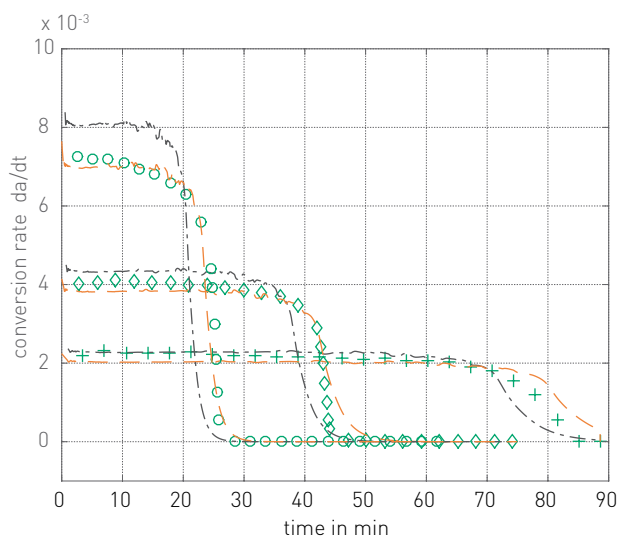


Identifikation des Modells am Experiment für Umsatz und Reaktionsrate aus⁴

ABBILDUNG 7



+ 920°C
 ◇ 950°C
 ○ 980°C
 - - - full NPK
 - - - NPK + Arrhenius



+ 920°C
 ◇ 950°C
 ○ 980°C
 - - - full NPK
 - - - NPK + Arrhenius



„Energiespeicher sind im künftigen Energiesystem eine wichtige Komponente, um regenerative Energiequellen verstärkt nutzen bzw. deren Nutzung ausbauen zu können. Im Bereich der thermischen Speicher versprechen thermochemische Systeme auf Basis reversibler, chemischer Speichermaterialien hohe Speicherdichten im Bereich von ca. 2 MJ/kg. Für die Entwicklung dieser Technologie sind umfassende Forschungsarbeiten im Bereich der Material- und Reaktorentwicklung erforderlich, begleitet von Untersuchungen zur Wirtschaftlichkeit und Prozessintegration. Eine wichtige zu klärende Frage ist die richtige Beschreibung des reaktionskinetischen Verhaltens der Speicherstoffe, weil davon z.B. Reaktorgröße, Investitionskosten und damit die Wirtschaftlichkeit solcher Systeme abhängen.“

PROJEKTLEITER ANDREAS WERNER

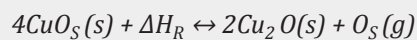
wird die Reaktion bei verschiedenen konstanten Temperaturen betrachtet, während bei der isokinetischen Temperaturführung verschiedene konstante Aufheizraten eingesetzt werden (Halikia et al. 1998³). Beide Methoden können genutzt werden um kinetische Charakteristika und Parameter zu bestimmen. Die Druckabhängigkeit der Reaktion lässt sich auf ähnliche Weise ermitteln. Im Folgeprojekt SolidHeat Pressure wird der Druckeinfluss auf thermochemische Energiespeichersysteme und die daraus resultierenden Möglichkeiten eingehend erforscht.

Neben der Ermittlung der reaktionstechnischen Größen sind für die Modellierung und Simulation von TCS-Systemen Stoffgrößen wie spezifische Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und thermische Dehnung erforderlich. Die Größen sind in Abhängigkeit der thermischen Zustandsgrößen- und umsatzabhängig zu ermitteln. Dieser Teil der Arbeiten wird vom Projektpartner AIT durchgeführt; die dafür zum Einsatz kommenden Verfahren sind die Laser Flash Analyse (Abbildung 6), das Transient Hot Bridge – Verfahren und die Dilatometrie. Darüber hinaus beteiligt sich das AIT an den TGA/DSC-Messungen. Eine interessante Herausforderung in diesem Bereich der

Forschungsarbeiten ist die erforderliche Anpassung der Messverfahren und die Überprüfung der Mess- und Auswertalgorithmen (als Teil der Gerätesoftware) durch Modellierung und Simulation auf die vorliegenden Anwendungsfälle.

Ergebnisse und Erkenntnisse

Das Ergebnis des Projektes ist die Einbindung validierter, reaktionskinetischer Daten für thermochemische Speicherstoffe in die im Vorgängerprojekt SolidHeat Basic geschaffene Stoffdatenbank. Weiters werden reaktionskinetische Modelle für die Stoffpaare bereitgestellt mit deren Hilfe thermochemische Reaktoren realitätsnah modelliert werden können. Die hierfür erforderlichen Auswertemethoden werden im Rahmen des Projektes vom Stand der Technik ausgehend weiterentwickelt. Als Beispiel einer gelungenen reaktionskinetischen Identifikation ist das System:



zu erwähnen. Mit Hilfe des entwickelten Verfahrens wird basierend auf einem rein mathematischen Anpassungsverfahren ein reaktionskinetisches Modell



Literatur

- ¹ Sterner, M., Stadler, I.: *Energiespeicher: Bedarf, Technologien, Integration*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014.
- ² Deutsch, M.; Müller, D.; Aumeyr, C.; Jordan, C.; Gierl-Mayer, C.; Weinberger, P.; Winter, F.; Werner, A.: Systematic search algorithm for potential thermochemical energy storage systems. *Applied Energy* 2016, 183, pp. 113-120.
- ³ Halikia, I.; Neou-Syngouna, P.; Kolitsa, D. (1998): Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of magnesium hydroxide using thermogravimetric data. In: *Thermochimica Acta* 320 (1–2), S. 75–88.
- ⁴ Deutsch, M.; Horvath, F.; Knoll, C.; Lager, D.; Gierl-Mayer, C.; Weinberger, P.; Winter, F.: High temperature energy storage: Kinetic investigations of the CuO/Cu₂O reaction cycle. *Energy & Fuels*, 2017 just accepted.

identifiziert (NPK Non Parametric Kinetics). Dieses kann mit physikalisch begründeten Modellen wie dem Arrhenius-Ansatz kombiniert werden, vgl. Abbildung 7 aus Deutsch et al.⁴, wo im linken Teil die Zeitabhängigkeit des Umsatzes modelliert und mit Messwerten verglichen wurde. Im rechten Teil ist die identifizierte Reaktionsrate zeitabhängig dargestellt.

Die reaktionskinetische Identifikationsmethode wird für thermochemische Energiespeichermaterialien entwickelt ist aber grundsätzlich auf beliebige Gas-/Feststoffreaktionen anwendbar – Synergieeffekte der durchgeführten Arbeiten sind daher zu erwarten.

DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

- Energiespeichermaterialien mit hoher Speicherkapazität zu entwickeln,
- Die Reaktivität und das Einsatzverhalten der Materialien zu verbessern,
- Grundlegendes Wissen zum Reaktionsverhalten solcher Stoffe zu erarbeiten.
Wissen das auch auf andere Systeme anwendbar ist!





Perovskite materials for efficient solar cells

Projektnummer	848929
Koordinator	AIT Austrian Institute of Technology GmbH Horst Steinmüller: steinmueller@energieinstitut-linz.at
Projektleitung	Theodoros Dimopoulos: theodoros.dimopoulos@ait.ac.at
Partner	Institute für Chemische Technologie von Materialien der TU Graz (ICTM), JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH
Förderprogramm	Energieforschungsprogramm, 1. Ausschreibung
Dauer	01.09.2015 - 31.08.2018
Budget	925.000 €



SolarTrap: Manipulation und Modifikation von Sonnenlicht in organischen Solarzellen

Projektnummer	843929
Koordinator	Johannes Kepler Universität Linz
Projektleitung	Calin Hrelescu: calin.hrelescu@jku.at
Partner	PROFACTOR GmbH
Förderprogramm	e!Mission 2013, 4. Ausschreibung
Dauer	01.05.2014 - 30.04.2017
Budget	969.000 €



Homo-OPV: High Efficiency Homojunction Organic Photovoltaics

Projektnummer	841194
Koordinator	Joanneum Research mbH
Projektleitung	Mihai Irimia-Vladu, mihai.irimia-vladu@joanneum.at
Partner	Institut für Chemische Technologie von Materialien Technische Universität Graz
Förderprogramm	e!Mission 2012, 2. Ausschreibung
Dauer	01.09.2013 - 29.02.2016
Budget	397.400 €



SoLiK: Li-hochleitende Keramiken für all-solid-state Batterien

Projektnummer	843882
Koordinator	Austrian Institute of Technology GmbH
Projektleitung	Ningxin Zhang: ningxin.zhang@ait.ac.at
Partner	Paris-Lordon University Salzburg Technical University Vienna
Förderprogramm	e!Mission.at, 4 th Call
Dauer	01.05.2014 - 31.10.2017 (extended)
Budget	701.409 €



Hybride Superkondensatoren durch innovative Materialkonzepte (Hybrid Supercap)

Projektnummer	848808
Koordinator	Montanuniversität Leoben
Projektleitung	Oskar Paris: oskar.paris@unileoben.ac.at
Partner	Universität Salzburg
Förderprogramm	Energieforschung
Dauer	01.06.2015 - 31.05.2018
Budget	638.400 €



Untersuchung der Reaktionskinetik von thermochemischen Energiespeichermaterialien

Projektnummer	848876
Koordinator	TU Wien, Institut für Energietechnik und Thermodynamik
Projektleitung	Andreas Werner: andreas.werner@tuwien.ac.at
Partner	AIT Austrian Institute Of Technology, Akademie der Bildenden Künste Wien, Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst
Förderprogramm	Energieforschung, 1. Ausschreibung
Dauer	????????????????????
Budget	896.980 €

Medieninhaber

Klima- und Energiefonds

Gumpendorfer Straße 5/22, 1060 Wien

Tel: (+43 1) 585 03 90, Fax: (+43 1) 585 03 90-11

office@klimafonds.gv.at

www.klimafonds.gv.at

Für den Inhalt verantwortlich

Die AutorInnen tragen die alleinige Verantwortung für den Inhalt dieser Broschüre. Er spiegelt nicht notwendigerweise die Meinung des Klima- und Energiefonds wider. Weder der Klima- und Energiefonds noch das Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (bmvit) oder die Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) sind für die Weiter-nutzung der hier enthaltenen Informationen verantwortlich.

Gestaltung

www.angieneering.net

Druck

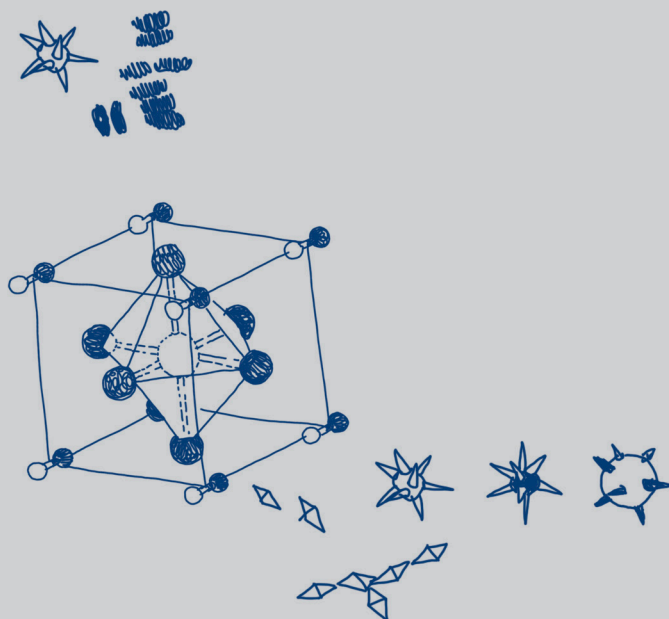
Druckerei Janetschek GmbH. Bei der mit Ökostrom durchgeführten Produktion wurden die Anforderungen des Österreichischen Umweltzeichens erfüllt. Sämtliche während des Herstellungsprozesses anfallenden Emissionen wurden im Sinne einer klimaneutralen Druckproduktion neutralisiert.

Verlags- und Herstellungsort: Wien

Wir haben diese Broschüre mit größtmöglicher Sorgfalt erstellt und die Daten überprüft. Rundungs-, Satz- oder Druckfehler können wir dennoch nicht ausschließen.

www.klimafonds.gv.at





In Kooperation mit:

