در دسترس بصورت الکترونیک @ www.jscw.icrc.ac.ir

نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۶، شماره ۱، (۱۳۹۵) ۱۲-۳

مروری بر روش‌های چاپی و پوششی مورد استفاده برای تولید سلول‌های خورشیدی پلیمری

مژگان حسین‌نژاد[۱*]، مریم عطائی‌فرد[۲]

۱- استادیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴

۲- استادیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۴/۹/۲۲ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۴/۱۱/۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۱/۲۴ در دسترس به‌صورت الکترونیک: ۹۴/۱۱/۲۸

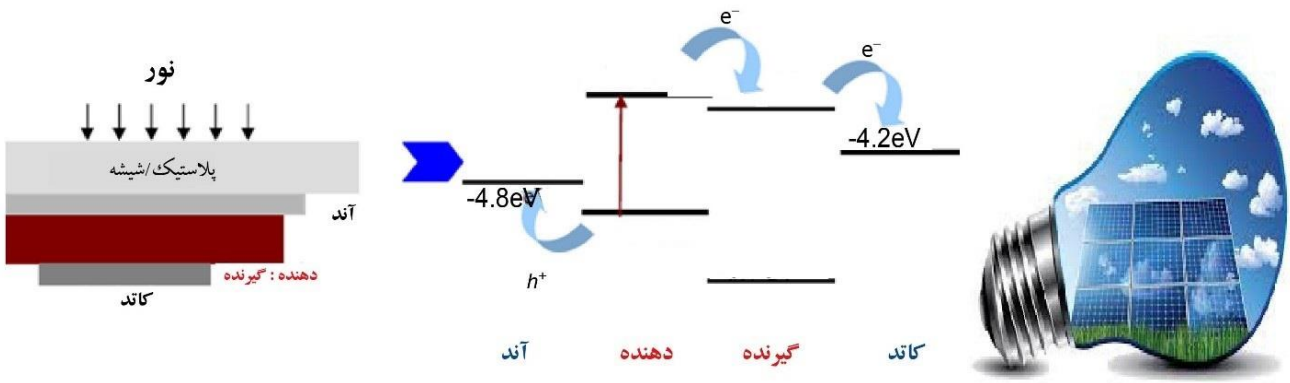
چکیده

سلول‌های خورشیدی پلیمری معمولاً از فیلم‌های نازک فعال نوری بین دو الکترود تشکیل می‌شوند. روش‌های متعددی برای تولید لایه‌های مختلف در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند در این بین استفاده از روش‌های چاپی و پوششی با توجه به سرعت و اقتصادی بودن بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. امروزه روش‌های پوشانش چرخشی، دکتر بلید و پخش‌کردن برای تولید لایه‌های فعال نوری در حجم بالا استفاده می‌شود. اما روش‌های چاپی دیگری مانند گراور، چاپ جوهرافشان، چاپ به روش پد و چاپ اسکرین و پوشش‌های دو لایه نیز منجر به تشکیل فیلم‌های مطلوب برای کاربرد در سلول خورشیدی پلیمری می‌شود. در این مقاله تمامی روش‌های چاپی و پوششی مربوط به تولید لایه فعال سلول‌های خورشیدی پلیمری با تمرکز بر مواد، فناوری‌های در دسترس و مزایا و معایب هر کدام مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی

سلول خورشیدی پلیمری، پوشش، چاپ، خواص فوتوولتائیک.

چکیده تصویری



*نویسنده مسئول: hosseinnezhad-mo@icrc.ac.ir

Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color Science and Technology

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir

Journal of Studies in Color World, Vol. 6, No. 1, (2016) 3-12

نشریه علمی ترویجی
مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

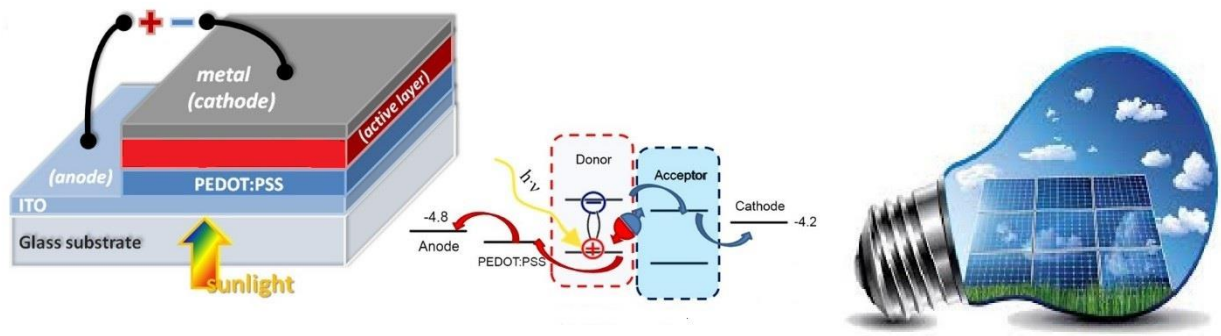
Review on Printing and Coating Method for Fabrication of Polymeric Solar Cells

M. Hosseinnezhad[1*], M. Ataeefard[2]
1-Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, Tehran, P. O. Box: 16765-654
2-Department of Printing Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, Tehran, P. O. Box: 16765-654.

Abstract
Polymer solar cells commonly are made of optically active thin film between two electrodes. Film forming technique such as spin coating, doctor blading and casting are used currently for high volume optically active layers production. From a processing point of view, other film-forming techniques such as gravure coating, off-set coating, spray coating and printing technique such as inkjet printing, pad printing and screen printing are favorable to the formation of thin film for polymer solar cells. In this paper, entire process leading to polymer solar cells are investigated with focus on the materials, available techniques and particular advantages and disadvantages associated with each case.

Keywords
Polymer solar cell, Coating, Printing, Photovoltaic properties.

Graphical abstract



*Corresponding author: hosseinnezhad-mo@icrc.ac.ir

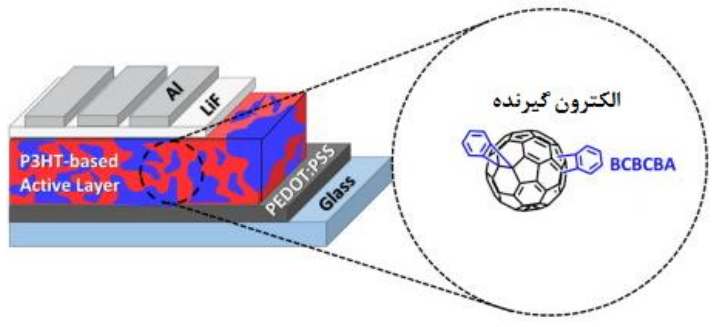
۱- مقدمه

با توجه به نیاز روزافزون بشر به انرژی و پایان‌پذیر بودن منابع سوخت‌های فسیلی، استفاده از منابع تجدیدپذیر انرژی مورد توجه جامعه جهانی قرار گرفته است. یکی از مهم‌ترین منابع انرژی‌های تجدیدپذیر خورشید می‌باشد [۱]. برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی از سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شود. سلول‌های خورشیدی پلیمری یکی از آخرین فناوری‌ها در این زمینه بوده که دارای مزایایی مانند قیمت پایین، ایجاد سطح وسیع و انعطاف‌پذیری هستند [۲]. در سال ۱۹۸۰ اولین نمونه از سلول‌های خورشیدی پلیمری با دو لایه ناهمگون شامل پلیمر MEHPPV[1] و فولیرین C60[2] با بازده تبدیل ۰/۰۴٪ تهیه شد. سپس با استفاده از سایر مشتقات فولیرین C60 بازده تبدیل تا ۵٪ افزایش یافت [۳]. سلول‌های خورشیدی پلیمری معمولاً از فیلم‌های نازک فعال نوری بین دو الکترود آند و کاتد تشکیل می‌شوند که شامل سه طبقه اصلی سلول‌های خورشیدی پلیمری-فولیرین، سلول‌های خورشیدی هیبریدی و کوچک مولکول‌ها هستند. تاکنون تحقیقات زیادی در این حوزه انجام شده است که بالاترین بازده تبدیل مربوط به سلول‌های خورشیدی پلیمری-فولیرین است. بخش پلیمری منحصراً یک ماده الکترون‌دهنده و مشتق فولیرین جزء الکترون گیرنده است [۴]. عملکرد سلول‌های خورشیدی پلیمری به این صورت است که با جذب فوتون توسط ماده الکترون‌دهنده یک جفت الکترون-حفره تشکیل شده سپس این جفت الکترون-حفره به سمت فصل مشترک ماده الکترون‌دهنده-الکترون‌گیرنده نفوذ می‌کند. در این فضا جدایش الکترون-حفره رخ داده و میدان الکتریکی به وجود می‌آید [۱]. به عبارتی سلول‌های خورشیدی پلیمری دارای یک ساختار ناهمگون سطحی یا حجمی می‌باشند (شکل ۱). ساده‌ترین سلول خورشیدی پلیمری دارای ساختار ناهمگون سطحی شامل یک فیلم پلیمری فعال (الکترون‌دهنده) و یک فیلم الکترون‌گیرنده است. سلول‌های خورشیدی ناهمگون سطحی دارای ضخامت باریکی بوده که جذب نور را محدود می‌کند. در مقابل سلول‌های خورشیدی پلیمری با ساختار ناهمگون حجمی دارای ضخامت بیشتری بوده و میزان جذب نور بیشتری دارند. سلول‌های خورشیدی ناهمگون حجمی مخلوطی از مواد الکترون‌گیرنده و الکترون‌دهنده بوده که منطقه هر فاز با چندین نانومتر از هم جدا می‌شود. در این حالت کنترل دقیق ریخت‌شناسی مواد در مقیاس نانو و متغیرهایی شامل مواد، حلال‌ها و نسبت وزنی ماده الکترون‌دهنده به الکترون‌گیرنده باید به دقت تنظیم شود [۵]. هر چند سلول‌های خورشیدی پلیمری را می‌توان با روش‌های متنوع پوشش[3] و چاپ[4] تهیه کرد اما تمرکز تحقیقات بیشتر بر روی تهیه فیلم‌های نازک فعال نوری است. زیرا لایه آند و کاتد می‌توانند به ترتیب از جنس شیشه‌های هادی پوشش داده شده و فلز باشند اما لایه فعال نوری قطعاً از جنس پلیمر خواهد بود [۲].

روش‌های متنوعی برای تشکیل متوالی لایه‌ها وجود دارد اما تعداد کمی از آنها برای تهیه سلول‌های خورشیدی پلیمری استفاده می‌شود زیرا اغلب این روش‌ها نیاز به مقدار بالایی از مواد اولیه دارند و روش‌ها برای تولید فیلم‌ها در اندازه کوچک آزمایشگاهی مناسب نیستند [۷]. فناوری‌های مرسومی که امروزه برای تشکیل فیلم بر روی کاغذ، پلاستیک و ورقه‌های نازک فلزی در اندازه کوچک استفاده می‌شود عبارتند از روش‌های پوششی شامل پوشانش چرخشی[5]، دکتر بلید[6] و پخش‌کردن[7] و روش‌های چاپی شامل جوهرافشان و اسکرین [۸]. امروزه تحقیقات زیادی بر روی گسترش روش‌های لایه‌نشانی برای دست‌یابی به سرعت بالا و قیمت پایین متمرکز شده است. یک فرآیند ایده‌آل باید عاری از مواد گران قیمت، حلال‌ها و مواد شیمیایی سمی باشد و سلول خورشیدی پلیمری تهیه شده باید اثر نامطلوب کمی بر روی محیط زیست داشته باشد و قابلیت بازیافت آن بالا باشد [۹]. شمای ۱ روش‌های مورد استفاده در لایه نشانی سلول‌های خورشیدی را نشان می‌دهد. هدف از این مقاله معرفی روش‌های پوشش و چاپ به منظور تهیه لایه فعال برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی پلیمری است.

[1] 2-Methoxy-5-(2-ethlhexyloxy) polyphenylenevinylene
[2] Fullerene C_{60}

[3] Coating
[4] Printing
[5] Spin coating
[6] Doctor blading
[7] Casting



شکل ۱- سلول خورشیدی پلیمری [۶].

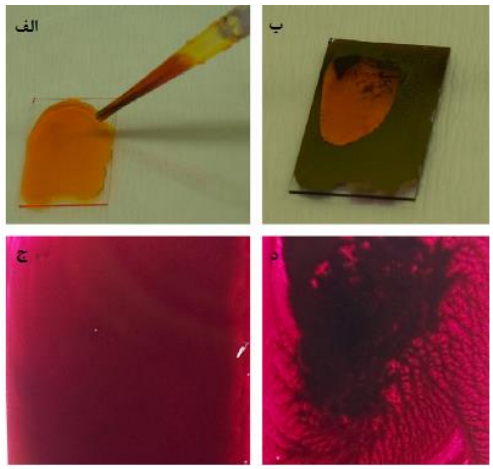
شمای ۱- روش‌های مورد استفاده در لایه نشانی سلول‌های خورشیدی.

۲- فناوری‌های پوشش و چاپ مورد استفاده روی زیر لایه[1] در مقیاس آزمایشگاهی

قبل از تشریح جداگانه روش‌های تشکیل فیلم نازک برای تولید سلول‌های خورشیدی پلیمری لازم است به تفاوت پوشش و چاپ اشاره شود. هرچند ممکن است تمایز این دو فرآیند به نظر چشمگیر نباشد اما سازوکار تشکیل فیلم در آنها کاملاً متفاوت است. فرآیند پوشش اغلب از طریق افشانش، پاشش و ریختن مخلوط فرموله شده بر روی سطح انجام می‌شود اما در مورد چاپ این گونه نیست. فناوری‌های چاپ که می‌توانند سبب تشکیل یک الگوی پیچیده نیز شوند عبارتند از: چاپ اسکرین، گراور، فلکسوگرافی، افست و چاپ به روش پد در حالیکه پوشانش چرخشی، پخش کردن، دکتر بلید، پوشانش افشانه‌ای جزء فناوری‌های پوشش محسوب می‌شوند [۱۰]. البته لازم بذکر است که تمام روش‌های پوشش و چاپ برای تهیه لایه‌های فعال به منظور کاربرد در سلول‌های خورشیدی پلیمری مناسب نیستند. در ادامه به معرفی و تشریح روش‌های به‌کار رفته برای تهیه لایه فعال مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی پلیمری پرداخته می‌شود.

۲-۱- روش پخش‌کردن

این روش ساده‌ترین روش برای تهیه فیلم‌های نازک است. مزیت این روش آن است که هیچ تجهیزات ویژه‌ای بجز یک سطح بسیار افقی لازم نیست. این روش، پخش کردن یکنواخت مخلوط فرموله شده بر روی سطح و در ادامه خشک‌کردن آن است (شکل ۲). نقص بزرگ این روش عدم امکان کنترل ضخامت فیلم تشکیل شده است و البته گاهی اوقات جداشدگی در لبه‌ها ایجاد می‌شود و یا ممکن است در حین خشک‌شدن، حباب و رسوب در فیلم تشکیل شود. سلول خورشیدی پلیمری که با این روش تهیه شد، بازده تبدیل ۳/۰۷٪ را نشان داد [۱۱].

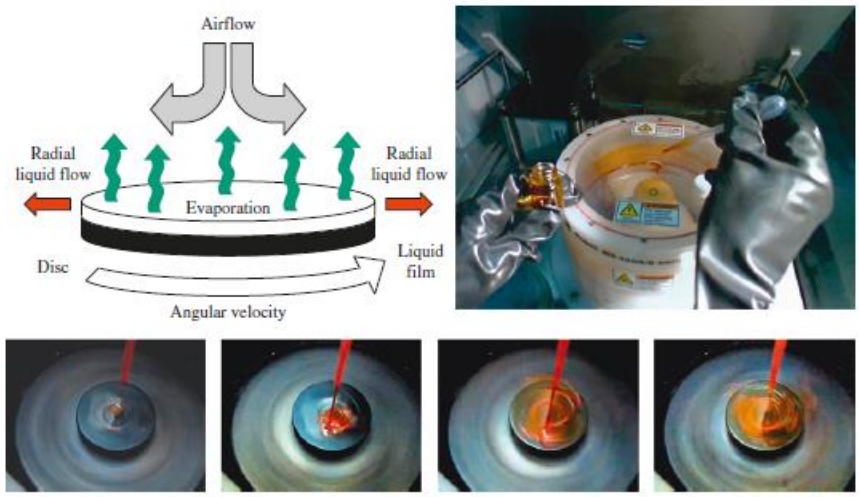


شکل ۲- فرآیند پخش کردن برای تشکیل فیلم، الف) فرآیند اعمال، ب) خشک شدن ناهمگون با تشکیل بلور، ج) فیلم یکنواخت و د) فیلم خشک شده نا یکنواخت با خلل و فرج [۱۱].

۲-۲- روش پوشانش چرخشی

یکی از مهم‌ترین فناوری‌های تشکیل فیلم که در گسترش سلول‌های خورشیدی پلیمری نقش مهمی دارد روش پوشانش چرخشی است. مهم‌ترین مزیت این روش امکان تولید فیلم‌های یکنواخت در سطح وسیع (قطر سطح می‌تواند تا ۳۰ سانتی‌متر باشد [۱۱]) است. کاربرد اصلی این فناوری در صنعت میکروالکترونیک برای تولید CD و DVD است. پوشانش چرخشی اعمال یک فرمولاسیون مایع بر روی یک سطح دوار با سرعت انتخابی است (شکل ۳) [۱۱, ۱۲].

[1] Single Substrate

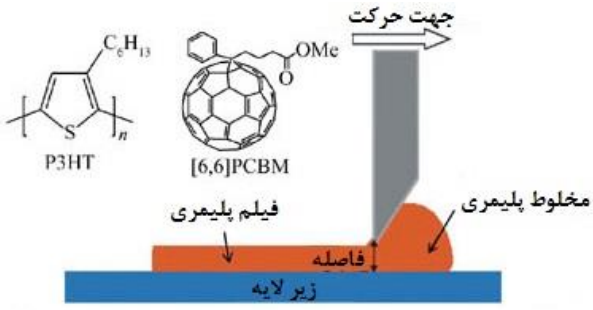


شکل ۳- فرآیند پوشانش چرخشی برای تشکیل فیلم در سلول خورشیدی پلیمری [۱۴].

در حین اعمال فرمولاسیون روی سطح، محلول اضافی در حین چرخش خارج می‌شود. در نهایت فیلم خیس به‌دست آمده توسط حرارت‌دهی به یک فیلم نازک با ضخامت معین تبدیل می‌شود. وزن مولکولی پلیمر حل‌شونده، غلظت محلول و سرعت چرخش در تشکیل یک فیلم یکنواخت بسیار موثر است. ایجاد حفره در سطح فیلم سبب ایجاد اتصال کوتاه و عدم کارآیی سلول خورشیدی خواهد بود [۱۳, ۱۴]. برای مثال سلول خورشیدی پلیمری تهیه شده از انحلال پلیمر PEBDETTD[1] و $PC_{71}BM$[2] در اتانل با روش پوشانش چرخشی، بازده تبدیل ۷٪ را نشان می‌دهد [۱۵].

۲-۳- روش دکتر بلید

روش دکتر بلید یک فناوری مناسب برای تشکیل فیلمی با ضخامت مطلوب با استفاده از کمترین مواد اولیه است. در این روش یک تیغه تیز در یک فاصله مناسب از سطح زیرلایه قرار داده شده و مخلوط پوشش‌دهنده جلوی آن ریخته می‌شود، سپس با حرکت افقی تیغه در موازات سطح یک فیلم خیس نازک تشکیل می‌شود (شکل۴). ضخامت فیلم نهایی تحت تاثیر کشش سطحی مخلوط پوشش‌دهنده، گرانروی مخلوط، سرعت و فشار حرکت تیغه است. روش دکتر بلید در مقایسه با روش پوشانش چرخشی نیاز به مواد اولیه کمتری دارد اما در مقابل به دلیل تشکیل فیلم در زمان طولانی‌تر امکان ایجاد تجمعات ناخواسته و یا بلوری‌شدن در آن بالاتر می‌رود به همین دلیل روش پوشانش چرخشی یک فرآیند مطلوب‌تر برای تهیه فیلم‌های نازک مورد استفاده در سلول خورشیدی پلیمری است [۱۶]. برای مثال یک لایه فعال از اعمال مخلوط P3HT[3] و PCBM[4] به روش دکتر بلید تهیه شده و در ساختار سلول خورشیدی پلیمری به‌کار می‌رود، چنین افزاره‌ای دارای بازده تبدیل در حدود ۳/۹۳٪ است [۱۷].



شکل ۴- فرآیند دکتر بلید برای تشکیل فیلم در سلول خورشیدی پلیمری [۱۷].

۲-۴- روش چاپ اسکرین

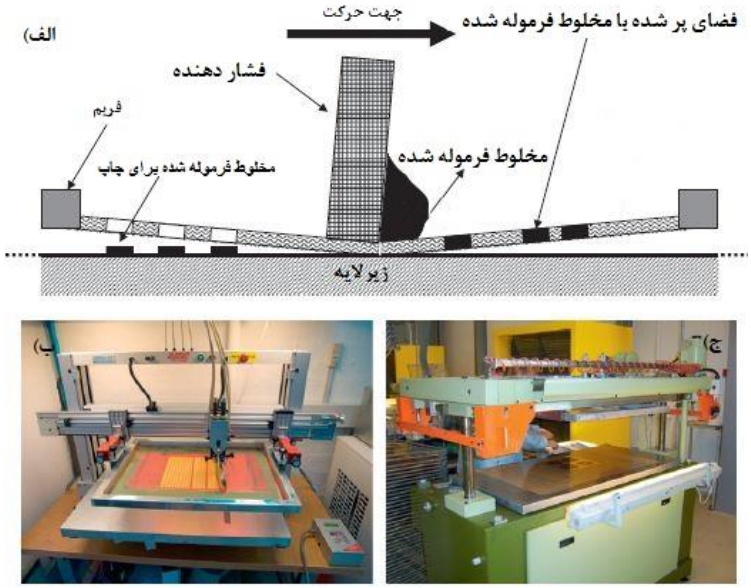
چاپ اسکرین یک روش سریع، ارزان قیمت و قابل حصول برای تولید سلول‌های خورشیدی پلیمری است. تفاوت اصلی این روش با سایر فناوری‌های پوشش و چاپ، تولید یک فیلم ضخیم با استفاده از حجم کمی از یک خمیر پوشاننده با گرانروی بالا است [۱۸]. مراحل انجام چاپ اسکرین به این صورت است که ابتدا الگوی الکترود موردنظر با نقره بر روی سطح PET[5] لایه ITO[6] پوشش داده شده، تهیه شده سپس فیلم پلیمری بر روی آن چاپ می‌شود. در ادامه فیلم چاپ شده با محلول پلیمری پوشش نهایی داده شده و در نهایت پاک‌سازی انجام می‌شود. برای مثال سلول خورشیدی پلیمری تهیه شده با استفاده از روش چاپ اسکرین و محلول پلمیری MEHPPV[7] در کلروبنزن دارای بازده تبدیل ۰/۴٪ است [۱۹].

[1] Poly [(4, 8-bis-(2-ethylhexyloxy)-benzo [1, 2-b, 4, 5 b′] dithiophene)-2, 6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexanoyl)-thieno [3, 4-b] thiopene)-2, 6-diyl]
[2] [6, 6]-phenyl C_{71} butyric acid methyl ester
[3] Poly (3-hexylthiophene)
[4] [6, 6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester
[5] Polyethylene terephthalate
[6] Indium tin oxide
[7] Poly (2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene)

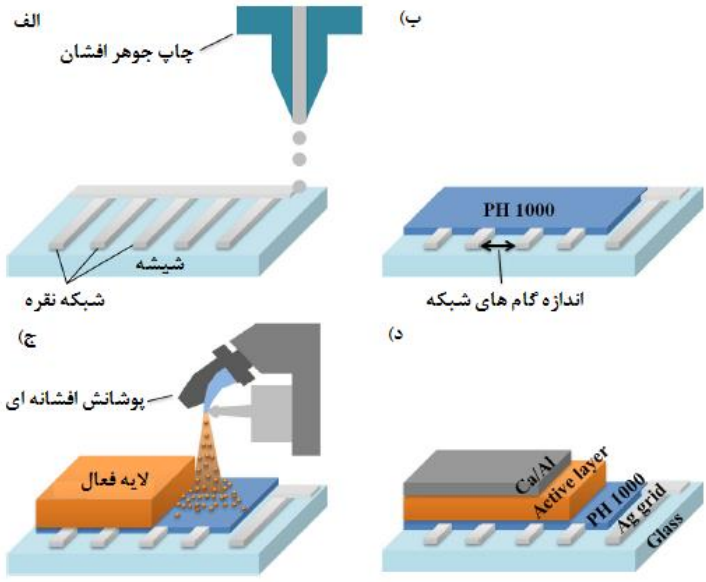
این روش امکان چاپ دوبعدی را نیز در اختیار قرار می‌دهد. فرآیند چاپ به روش اسکرین به شمایی در شکل ۵- الف نشان داده شده است. در شکل ۵- ب و ج به ترتیب فرآیند چاپ اسکرین در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی نشان داده شده است [۱۱].

۲-۵- روش چاپ جوهر افشان

چاپ جوهرافشان از اواسط دهه ۱۹۸۰ مطرح و به سرعت متداول گردید. شاید یکی از مهم‌ترین دلایل رشد سریع این فناوری، قیمت مناسب نسبت به کیفیت و کارآیی آن است. یک چاپگر جوهرافشان، چاپگری است که برای ایجاد تصاویر، قطرات (ذرات) بسیار کوچکی از مخلوط فرموله شده را بر روی سطح زیرلایه پخش می‌کند (شکل ۶). نازل چاپگر باید سرامیکی و یا حداقل مقاوم در برابر حلال‌های آلی باشد تا امکان کاربرد گستره وسیعی از فرمولاسیون‌ها وجود داشته باشد. فرمولاسیون‌های مرسوم در تهیه سلول‌های خورشیدی پلیمری به روش چاپ جوهر افشان اغلب دارای غلظت W/V ۵-۱ هستند. اما بزرگترین چالش روش چاپ جوهر افشان محدودیت سرعت چاپ و سطح پوشش داده شده است. این موضوع بزرگترین چالش در توسعه این روش برای تولید سلول‌های خورشیدی پلیمری است. بنابراین این روش اغلب در ترکیب با سایر روش‌ها برای تولید سلول‌های خورشیدی پلیمری به‌کار می‌رود. برای مثال شبکه نقره با استفاده از چاپ جوهرافشان بر روی شیشه اعمال می شود سپس لایه‌های فعال پلیمری توسط روش پوشانش افشانه‌ای و یا چرخشی بر روی آن اعمال می‌گردد. سلول خورشیدی تهیه شده با این روش دارای بازده تبدیل ۲/۸۶٪ است [۲۰].



شکل ۵- فرآیند چاپ اسکرین برای تشکیل فیلم در سلول خورشیدی پلیمری [۱۱].



شکل ۶- فرآیند چاپ جوهرافشان و پوشانش افشانه‌ای برای تهیه سلول خورشیدی پلیمری [۲۰].

۲-۶- چاپ به روش پد

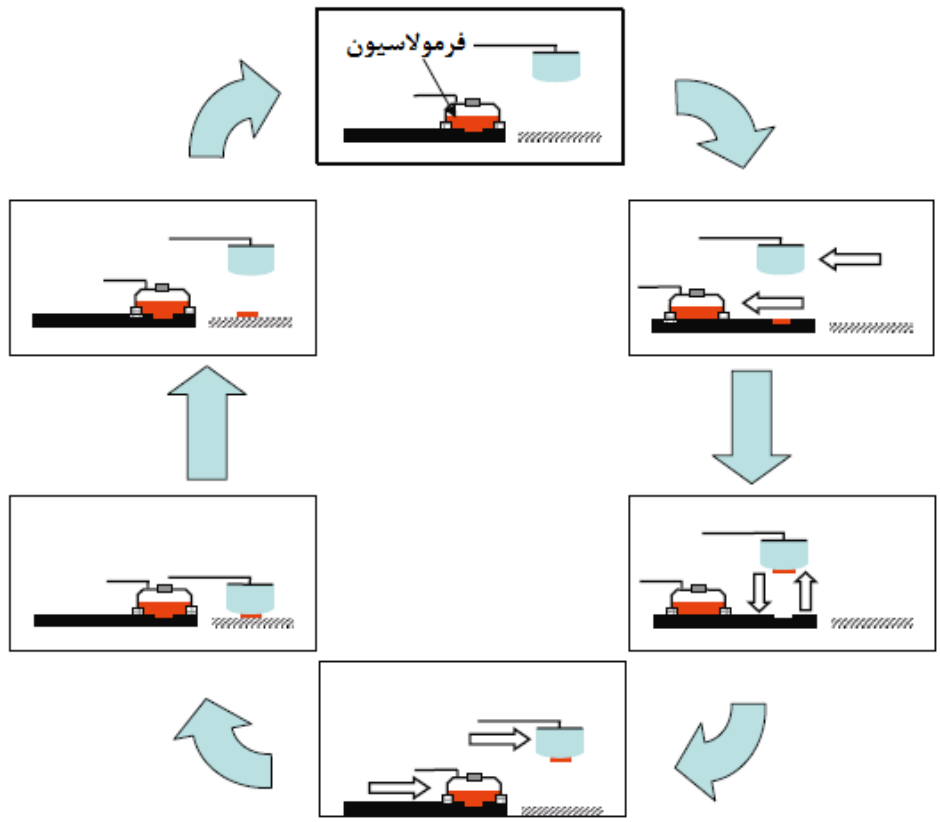
وقتی زیرلایه دارای سطحی ناصاف و دارای تعقر و تحدب باشد، چاپ به روش پد مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرآیند چاپ به روش پد در شکل ۷ نشان داده شده است. ابتدا الگوی لایه فعال بر روی سطح مشخص شده و مخلوط فرموله‌شده در ظرف مورد نظر ریخته می‌شود. فرمولاسیون داخل قالب ریخته شده و با حرکت افقی فنجان لایه فعال تشکیل می‌شود. سپس پد حلال اضافی لایه فعال را جمع کرده و با انتقال آن به سطح مورد نظر و سپس خشک‌شدن لایه فعال پلیمری تشکیل می‌شود. سلول خورشیدی پلیمری تهیه شده با این روش که با استفاده از پلیمر P3HMOCT[1] تهیه شده است دارای بازده تبدیل ۲/۵٪ است [۱۱, ۲۱].

[1] Poly-(3-(2-methylhexyloxy) carboxydithio- phene)

۳- فناوری‌های پوشش و چاپ مورد استفاده در مقیاس صنعتی R2R[2]

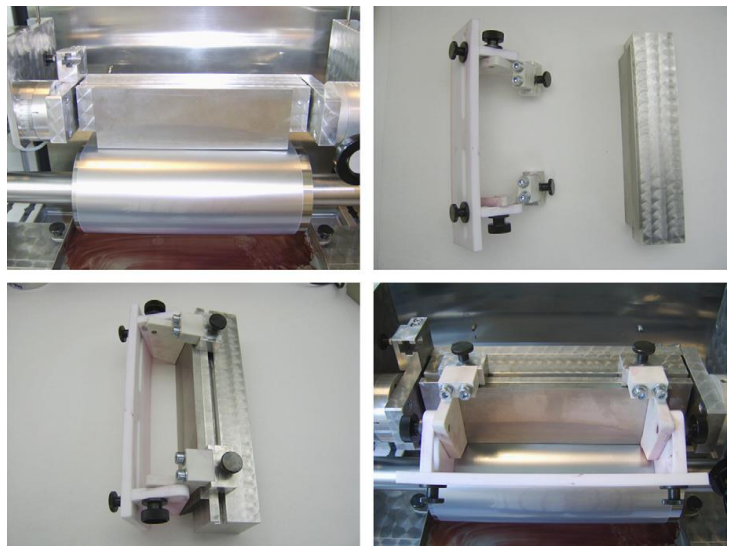
بدون شک هنگامیکه هدف تولید سلول‌های خورشیدی پلیمری با حجم بالا باشد باید از روش‌های roll to roll (R2R) مانند روش پوشانش knife-over-edge، روش slotdie و گراور استفاده شود. فناوری knife-over-edge کاملاً شبیه روش دکتر بلید است (شکل ۸) با این تفاوت که در این روش تیغه ثابت بوده و زیرلایه حرکت می‌کند. این فرآیند یک روش پوشش‌دهی بدون بعد بوده که مناسب برای فرمولاسیون‌هایی با گرانروی پایین است. ضخامت پوشش به‌دست آمده توسط این روش تحت تاثیر فاصله بین تیغه و سطح زیر لایه است. این روش تمام خلل و فرجها و ناصافی‌های زیر لایه را پر کرده و در نهایت یک فیلم نازک صاف و با ضخامت یکنواخت تولید خواهد شد. بنابراین این فناوری برای تمام سطوح مناسب است. جهت چرخش غلتک می‌تواند در جهت و یا در خلاف جهت حرکت زیرلایه باشد و این انتخاب اثری روی ویژگی‌های فیلم نهایی نخواهد داشت. یک سلول خورشیدی پلیمری تهیه شده با این روش دارای بازده تبدیل ۱/۱۸٪ است [۲۳, ۲۴].

[2] Roll to Roll

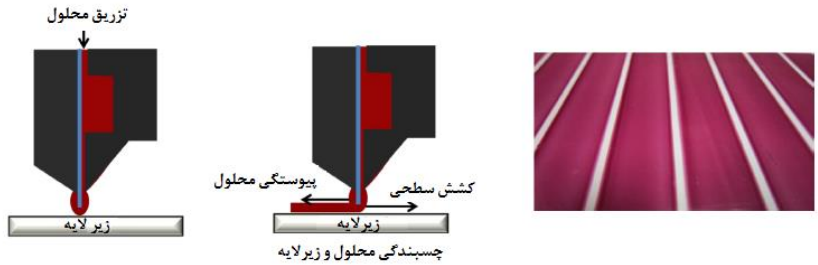


شکل ۷- فرآیند چاپ به روش پد برای تشکیل لایه فعال سلول خورشیدی پلیمری [۲۲].

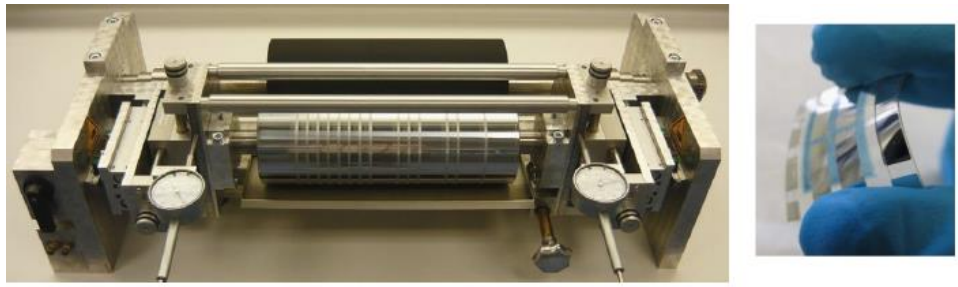
روش پوشانش Slotdie یک فناوری مناسب برای تولید سلول‌های خورشیدی پلیمری چند لایه است. شکل ۹ فرآیند پوشانش به روش Slotdie را به صورت شماتیک نشان می‌دهد. فرآیند پوشانش Slotdie به این صورت است که ابتدا محلول آماده شده به نازل دستگاه پمپ شده سپس توسط نازل بر روی زیر لایه ریخته می‌شود. محلول توسط سه عامل نیروی کشش سطحی، پیوستگی محلول و چسبندگی محلول و سطح زیرلایه از نازل خارج شده و روی سطح زیر لایه قرار می‌گیرد. اما تشکیل فیلم تنها تحت تاثیر این سه نیرو نیست بلکه خواص محلول مانند گرانروی، نقطه جوش حلال و توانایی خیس ماندن بسیار موثر است. در این روش معمولاً از حلال‌های آلی مانند کلروفرم، کلروبنزن و دی‌کلرو بنزن استفاده می‌شود [۲۵]. چاپ گراور نسبت به دو روش Knife-over-edge و Slotdie کمی پیچیده‌تر است. در این روش دو غلتک در خلاف جهت هم حرکت می‌کند (شکل ۱۰) که یکی از غلتک‌ها در حمام محلول پوشاننده قرار می‌گیرد و با چرخش آن مخلوط فرموله شده به زیرلایه مورد نظر منتقل می‌شود. غلتک دوم برای نگهداری زیرلایه در وضعیت متعادل بوده و اغلب از جنس لاستیک می‌باشد. الگوی الکترود بر روی غلتک اول تهیه می‌شود و با تغییر آن باید غلتک عوض شود که این تعویض یک فرآیند پرهزینه بوده و از معایب این روش محسوب می‌شود. مزیت این روش کارآیی با مخلوط‌هایی فرموله‌شده با گرانروی بسیار پایین و سرعت بالای اعمال است. تنها یک تحقیق بر روی تهیه لایه فعال برای سلول خورشیدی پلیمری توسط روش گراور انجام شده و بازده تبدیل آن ۲/۱۸٪ گزارش شده است [۹, ۲۶].



شکل ۸- سیستم پوشانش به روش knife-over-edge [۲۳].



شکل ۹- فرآیند پوشانش به روش slot die [۲۵].



شکل ۱۰- دستگاه و نمونه چاپ شده گراور [۲۶].

۴- سایر فناوری‌ها

تاکنون روش‌های مختلفی برای چاپ و پوشش معرفی شده‌اند اما همه آنها برای تهیه سلول‌های خورشیدی پلیمری مناسب نیستند. برای مثال فناوری‌های پوشش افشانه‌ای، چاپ فلکسو، لیتوگرافی افست و الکتروفوتوگرافی به دلیل پیچیدگی فرآیند و یا روند مشکل تولید فرمولاسیون مناسب، پیشرفت چشمگیری در این حوزه نداشته‌اند. مهم‌ترین نقص این روش‌ها تولید فیلم‌هایی با ضخامت نامناسب (خیلی نازک و یا خیلی ضخیم) برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی پلیمری است. بنابراین تحقیقات برای معرفی مواد اولیه پلیمری و حلال‌های مناسب جهت تهیه یک فرمول کارآمد در حال انجام است [۹, ۲۷].

۵- مقایسه فناوری‌های تشکیل فیلم

مقایسه فناوری‌های تشکیل فیلم برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی پلیمری مهم است. در جدول ۱ ویژگی‌های مختلف فیلم تهیه شده با استفاده از روش‌های معرفی شده خلاصه شده است. ویژگی‌هایی مانند میزان مصرف مخلوط فرموله‌شده، سهولت تشکیل فیلم و کنترل آن، سرعت اعمال، سختی تولید فرمول، ضخامت فیلم خیس و میزان سازگاری با فرآیند R2R که در انتخاب روش مناسب برای دست‌یابی به بهترین فیلم تولید شده، تعیین‌کننده است [۹]. فیلم‌های تهیه شده به روش پوشش و یا چاپ قبل از استفاده در ساختار سلول خورشیدی نیاز به یکسری عملیات‌های فرآیندی اضافی مانند خشک‌کردن دارند. در مورد فیلم‌های تهیه شده برای استفاده در سلول‌های خورشیدی پلیمری علاوه بر آمایش حرارتی و حلالی برای تهیه یک فیلم خشک با ضخامت مناسب یکسری عملیات‌های اضافی مانند آمایش شیمیایی و نوری (استفاده از تابش زیرقرمز، مرئی، UV و ماکروویو) برای دستیابی به ویژگی‌های خاص استفاده می‌شود [۱۹]. زیر لایه‌های مناسب برای اعمال فیلم در سلول‌های خورشیدی پلیمری باید منعطف باشد، بنابراین اغلب از مواد پلیمری و یا فویل‌های فلزی نازک برای این منظور استفاده می‌شود. تاکنون از ورقه‌های PET به عنوان زیرلایه استفاده شده است و یک لایه از عنصر ایندیم در دمای ۱۴۰ °C بر روی آن اعمال می‌شود تا یک کامپوزیت هادی به عنوان الکترود استفاده شود [۱۶]. همانطور که اشاره شد بیشتر تحقیقات بر روی تهیه لایه فعال سلول‌های خورشیدی متمرکز شده است اما می‌توان از روش‌های پوشش و چاپ برای تهیه سایر اجزاء این افزاره‌ها نیز بهره جست. برای تهیه آند هنگامی‌که زیرلایه شیشه هادی است از روش‌های پوشش چرخشی، Knife-over-edge، Slotdie، اسکرین جوهرافشان و گراور استفاده می‌شود اما زمانیکه زیرلایه پلیمر هادی باشد از روش‌های مناسب برای فرآیند R2R استفاده می‌شود. کاتد در سلول‌های خورشیدی پلیمری اغلب از جنس فلز است اما در فناوری R2R از پلیمر برای این منظور استفاده می‌شود و روش‌های Knife-over-Edge، Slotdie، اسکرین جوهرافشان و گراور برای تهیه کاتد پلیمری مناسب است [۲۳].

۶- نتیجه‌گیری

در این مقاله مروری بر فناوری‌های پوشش و چاپ مناسب برای استفاده در سلول‌های خورشیدی پلیمری ارائه شده است. یکی از بهترین فناوری‌های تشکیل فیلم برای سلول‌های خورشیدی پلیمری، روش پوشانش چرخشی است. این روش به دلیل تهیه آسان فرمولاسیون مناسب و برهم‌کنش مناسب بین مخلوط فرموله‌شده و زیرلایه برای تولید لایه فعال نازک پلیمری در اندازه آزمایشگاهی بسیار مناسب است اما هدررفت مخلوط فرموله‌شده در هنگام تهیه و اعمال، بسیار زیاد است. بالاترین بازده تبدیل بدست آمده توسط این روش ۳/۷۱٪ است و تحقیقات برای بهینه‌سازی فرموله‌کردن‌ها جهت دستیابی به بازده بالاتر ادامه دارد. روش پوشانش چرخشی با تمام ویژگی‌های مثبت، برای تولید لایه‌های فعال در حجم بالا مناسب نمی‌باشد. در حالیکه روش‌های R2R مانند روش Knife-over-edge، چاپ گراور و فرآیند slotdie برای این منظور مناسب هستند. بخصوص روش Slotdie قابلیت تولید سیستم‌های چندلایه با سرعت فرآیند مناسب را نیز دارد.

جدول ۱- مقایسه فناوری‌های تشکیل لایه فعال.

فناوری	هدررفت فرمول	بعد	سرعت	تهیه فرمول	گرانروی	ضخامت فیلم خیس	R2R
پوشانش چرخشی	۵	۰	-	۱	۱	۰-۱۰۰	خیر
دکتر بلید	۲	۰	-	۱	۱	۰-۱۰۰	بله
پخش‌کردن	۱	۰	-	۲	۱	۵-۵۰۰	خیر
Knife-over-edge	۱	۰	۲-۴	۲	۳-۵	۲۰-۷۰۰	بله
Slot-die	۱	۱	۳-۵	۲	۲-۵	۱۰-۲۵۰	بله
اسکرین	۱	۲	۱-۴	۳	۳-۵	۱۰-۵۰۰	بله
جوهرافشان	۱	۴	۱-۳	۲	۱	۱-۵۰۰	بله
گراور	۱	۲	۳-۵	۴	۱-۳	۵-۸۰	بله
پد	۱	۲	۱-۲	۵	۱	۵-۲۵۰	بله

هدر رفت فرمولاسیون: ۱ (هیچ)، ۲ (کمی)، ۵ (زیاد)، بعد: ۰ (بدون بعد)، ۱ (یک بعدی)، ۲ (دو بعدی)، ۴ (digital master)، سرعت: ۱ (بسیار آهسته)، ۲ (آهسته $< m$ min^{-1} ۱)، ۳ (متوسط $m\ min^{-1}$ ۱۰-۱)، ۴ (سریع $m\ min^{-1}$ ۱۰۰-۱۰)، ۵ (بسیار سریع $m\ min^{-1}$ ۱۰۰۰-۱۰۰)؛ تهیه فرمولاسیون: ۱ (ساده)، ۲ (متوسط)، ۳ (سخت)، ۴ (بسیار سخت)، ۵ (بسیار سخت و حساس)، گرانروی: ۱ (بسیار پایین $<$cP ۱۰)، ۲ (پایین cP ۱۰۰-۱۰)، ۳ (متوسط cP ۱۰۰۰-۱۰۰)، ۴ (بالا cP ۱۰۰۰۰-۱۰۰۰)، ۵ (بسیار بالا cP ۱۰۰۰۰۰-۱۰۰۰۰).

۷- مراجع

1. S. Kiani, A. A. Sabbagh Alvani, M. Khorasani, S. Moosakhani, "Polymer solar cells: structure, performance and efficiency enhancement methods", J. Stud. Color World, 2, 11-16, **2013**.
2. S. Lee, T. Kang, D. Han, H. Kim, B. J. Kim, J. Lee, S. Yoo, "An amorphous N-type polymer based on perylenediimide and selenophene for all-polymer solar cells application", Mater. Technol. Commun, 4, 16-21, **2015**.
3. H. Spanggard, F. C. Krebs, "A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaic", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 83, 125-146, **2004**.
4. Q. Liu, X. Bao, L. Han, C. Gu, M. Qiu, Z. Du, R. Sheng, M. Sun, R. Yang, "Improved open-circuit voltage of benzodithiophene based polymer solar cells using bulky terthiophene side group", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 138, 26-34, **2015**.
5. M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, F. C. Chen, A. R. Khokhlov, A. S. Peregudov, S. A. Siddiqui, G. D. Sharma, "Two new D–A conjugated polymers P(PTQD-Th) and P(PTQD-2Th) with same 9-(2-octyldodecyl)-8H-pyrrolo [3, 4-b]bisthieno [2, 3-f:3′, 2′-h] quinoxaline-8, 10 (9H)-dione acceptor and different donor units for BHJ polymer solar cells application", Organic Electron, 24, 137-146, **2015**.
6. Y. Kima, C. Choa, H. Kanga, K. Kima, S. Parka, T. Kanga, K. Parkb, B. J. Kima, "Benzocyclobutene-fullerene bisadducts as novel electron acceptors for enhancing open-circuit voltage in polymer solar cells", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 141, 87-92, **2015**.
7. B. C. Thompson, J. M. J. Frechet, "Polymer-fullerene composite solar cells", Angew. Chem. Intl. Ed., 47, 58-77, **2008**.
8. C J. Brabed, J. R. Durrat, "Solution processed organic solar cells", MRS Bull., 33, 670-675, **2008**.
9. J. M. Ding, A. F. Vornbrock, C. Ting, V. Subramanian, "Patternable polymer bulk heterojunction photovoltaic cells on plastic by rotogravure printing", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 93, 459-464, **2009**.
10. M. Pudas, "Gravure-offset printing in the manufacture of ultra-fine-line thick films for electronic", Ph. D. Thesis, University of Oulu, Finland, 2004.
11. F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating technique", Solar Energy Mater. Solar Cells, 93, 394-412, **2009**.
12. J. N. Myers, C. Zhang, C. Chen, Z. Chen, "Influence of casting solvent on phenyl ordering at the surface of spin cast polymer thin films", J. Colloid Interface Sci., 423, 60-66, **2014**.
13. L. Yu, C. Li, Q. Lia, F. Wang, J. Lin, J. Liu, S. Hu, H. Zheng, Z. Tan, "Performance improvement of conventional and inverted polymer solar cells with hydrophobic fluoropolymer as nonvolatile processing additive", Org. Electron., 23, 99-104, **2015**.
14. K. Norrman, A. Ghanbari Siahkali, N. B. Larsen, "Studies of spin-coated polymer films", Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C, 101, 174-201, **2005**.
15. P. Morvillo, R. Diana, A. Mucci, E. Bobeico, R. Ricciardi, C. Minarini, "Influence of annealing treatments on solution-processed ZnO film deposited on ITO substrate as electron transport layer for inverted polymer solar cells", Solar Energy Mater. Solar cells, 141, 210-217, **2015**.
16. R. Mens, P. Adriaensens, L. Lutsen, A. Swinnen, S. Bertho, B. Ruttens, J. D'Haen, J. Manca, T. Cleij, D. Vanderzande, J. Gelan, "NMR study of the nanomorphology in thin films of polymer blends used in organic PV devices: MDMO-PPV/PCBM", J. Pol. Sci. A Pol. Chem., 46, 138-145, **2008**.
17. S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, G. E. Jabbour, "Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing", Appl. Phys. Lett., 79, 2996-2998, **2001**.
18. F. C. Krebs, M. Jorgensen, K. Norrman, O. Hagemann, J. Alstrup, T. D. Nielsen, J. Fyenbo, K. Larson, J. Kristensen, "A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing first public demonstration", Solar Energy Mater. Solar Cells, 93, 422-441, **2009**.
19. F. C. Krebs, J. Alstrup, H. Spanggaard, K. Larsen, E. Kold, "Production of large-area polymer solar cells by industrial silk screen printing, lifetime considerations and lamination with polyethyleneterephthalate", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 83, 293-300, **2004**.
20. Y. Huang, F. Hsu, H. Cha, C. Chuang, C. Tsao, C. Chen, "High-performance ITO-free spray-processed polymer solar cells with incorporating ink-jet printed grid", Org. Electron., 14, 2809-2817, **2013**.
21. P. Hahne, E. Hirth, I. E. Reis, K. Schwichtenberg, W. Richtering, F. M. Horn, U. Eggenweiler, "Progress in thick-film pad printing technique for solar cells", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 65, 399-407, **2001**.
22. F. C. Krebs, "Pad printing as a film forming technique for polymer solar cells", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 93, 484-490, **2009**.
23. F. C. Krebs, "Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 93, 465-475, **2009**.
24. L. Wengeler, B. Schmidt-Hansberg, K. Peters, P. Scharfer, W. Schabel, "Investigations on knife and slot die coating and processing of polymer nanoparticle films for hybrid polymer solar cells", Chem. Eng. Process., 50, 478-482, **2011**.
25. S. Hong, M. Yi, H .Kang, J .Kong, W .Lee, J .Kim, K .Lee, "Effect of solvent on large-area polymer–fullerene solar cells fabricated by a slot-die coating method", Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 126, 107-112, **2014**.
26. H. Santa-Nokki, J. Kallioinen, T. Kololuoma, V. Tuboltsev, J. Korppi-Tommola, "Dynamic preparation of TiO_2 films for fabrication of dye-sensitized solar cells", J. Photochem. Photobiol .A Chem., 182, 187-191, **2006**.
27. J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moos, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Baza, A. J. Heeger, "Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells", J. Am. Chem. Soc., 130, 3619-3623, **2008**.