

Gymnasium Konz

**Jahrgangsstufe 12
Schuljahr 2016/17**

Schmitt, Lukas

Facharbeit
im Leistungsfach
Chemie

Thema: **Organische Elektronik**

Bau, Untersuchung und Nutzung eines polymerbasierten, elektrochromen Fensters und einer organischen Solarzelle

Abstract

In der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung und Nutzung von elektrochromem Glas auf Basis von Polyanilin untersucht. Hierbei wird unter anderem auf den Reaktionsmechanismus der Synthese des Kunststoffes eingegangen. Des Weiteren werden Veränderungen des Absorptionsspektrums bei pH-Wert-Veränderung und Oxidation bzw. Reduktion thematisiert und erläutert. Darauf aufbauend soll ein Fenster konstruiert werden, das in der Lage sein soll, zwischen transparentem und undurchlässigem Zustand zu schalten.

Ein weiteres Ziel der Arbeit sollte es sein, mithilfe der Arduino-Plattform eine intelligente Sensor-Aktor-Steuerung zu realisieren. Hierbei sollte das elektrochrome Glas so gesteuert werden, dass es bei großer Helligkeit abdunkelt und bei niedriger Helligkeit möglichst viel Licht durchlässt. Im Folgenden wurde deshalb untersucht, ob statt eines klassischen, auf Halbleitern basierenden Lichtsensors, auch eine organische Photovoltaikzelle (kurz OPV) verwendet werden kann, um Unterschiede der Lichtintensität zu detektieren. So wurde im zweiten Teil der Arbeit eine OPV konstruiert und deren Effektivität bei verschiedenen Wellenlängen des elektromagnetischen Spektrums untersucht. Auch sollte geprüft werden, ob diese in der Lage sei, oben genanntes Fenster zu schalten oder zumindest verschiedene Lichtintensitäten zu differenzieren. Darauf basierend wurde mit oben erwähntem Arduino eine Schaltung programmiert. (Der Arduino ist eine aus Soft- und Hardware bestehende „Physical Computing“-Plattform, mit der sich kleine Sensor-Aktor-Systeme umsetzen lassen)

Inhaltsverzeichnis

Einleitung.....	1
Fragestellung und Zielsetzung	1
Forschungsstand.....	2
Vorgehensweise	2
Synthese von Polyanilin auf einem FTO-Glas	2
Vorgehensweise zur Schaltung des Polyanilin	3
Herstellung eines elektrochromen Fensters	4
Bau einer OPV	4
Arduino.....	5
Ergebnisse.....	5
Auswertung der Synthese	5
Auswertung der verschiedenen Polyanilin-Derivate.....	7
Polyanilin als Fenster	9
Ergebnisse OPV.....	9
Diskussion	11
Zusammenfassung und Ausblick	12
Literaturverzeichnis.....	13
Anhang	14

Einleitung

Fragestellung und Zielsetzung

Halbleiter sind heutzutage zu einem unserer wichtigsten Rohstoffe geworden. Handys, Smartphones, Computer, all dies wäre ohne sie nicht denkbar. Allerdings sind Ressourcen wie Silizium und Germanium nur begrenzt verfügbar oder benötigen zur Gewinnung umweltbelastende und energetische aufwendige Verfahren. Gibt es also Alternativen zu diesen Metallen? Die Antwort auf diese Frage sind konjugierte Polymere. Kunststoffe, die durch ihre abwechselnde Einfach- und Doppelbindung halbleiterähnliche Eigenschaften besitzen und u. a. in der Lage sind elektrischen Strom zu leiten. Diese „Organischen Halbleiter“ erlebten durch ihre einfache und kostengünstige Synthese schnell einen Durchbruch, doch konnten sie sich erst in manchen Bereichen gegen die herkömmlichen Techniken behaupten.

Grundlage für dieses Phänomen ist die Tatsache, dass die Kohlenstoff-Atome im Polymer sp^2 -hybridisiert sind und somit ein p-Orbital senkrecht zur σ -Bindung zwischen den einzelnen Atomen steht. In einem Molekül verschmelzen nun benachbarte p-Orbitale zu π -Molekülorbitalen, in denen sich die Elektronen frei (delokalisiert) bewegen können. Hinzu kommt, dass mit steigender Kettenlänge der „Aufwand“ für ein Elektron sich im Molekül zu bewegen immer mehr sinkt.¹

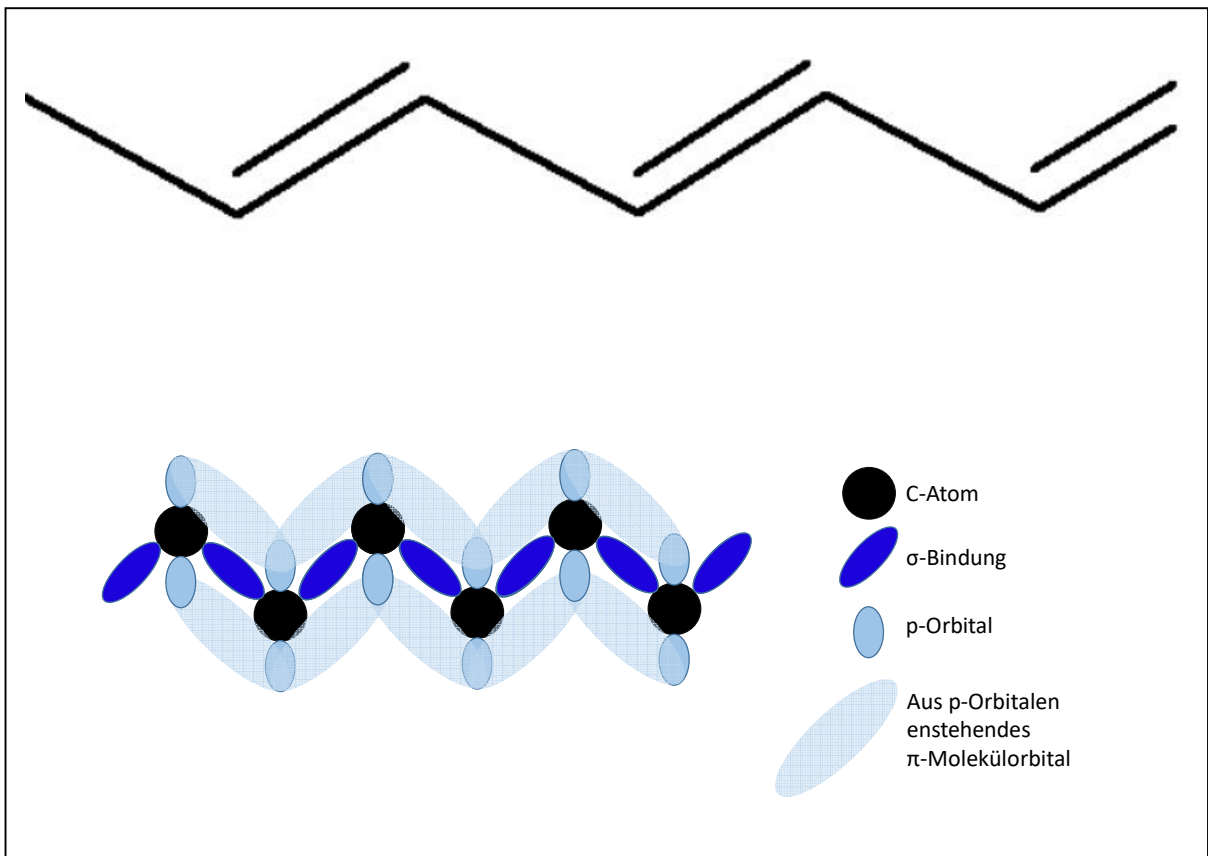


ABBILDUNG 1.1

Zur Stromleitung bewegt sich nun eine Ladung durch das Molekül. Jedoch haben die Moleküle nur eine begrenzte Länge und liegen ungeordnet vor. Somit muss das Elektron zum „Fließen“ die Lücke zwischen einzelnen Molekülen überwinden. Dies geschieht in sogenannten „Hüpf-

¹ Vgl. Anhang Abbildung 1.2.1-1.2.4

Prozessen“, durch die das Elektron von einem Molekül aufs nächste springt. Dies ist allerdings energetisch sehr aufwendig und somit der Hauptgrund, warum die Leitfähigkeit von konjugierten Polymeren unter der von Metallen liegt.^{2 3}

So stellte ich mir die Frage, inwiefern sich diese Eigenschaften für den alltäglichen Gebrauch nutzen lassen. Ein Beispiel hierfür ist die Elektrochromie. Hierbei verändert ein Stoff durch einen Stromfluss seine optischen Eigenschaften (Veränderung des Absorptionsspektrums). Dies kann bspw. bei Fenstern genutzt werden, da man diese so zwischen durchlässig und absorbierend, je nach Wetterlage schalten könnte. Ein solches System zu realisieren setzte ich mir als Ziel meiner Arbeit. Dabei kam der Gedanke auf, dass zum Detektieren der Lichtstärke theoretisch auch ein auf organischen Halbleiter basierendes System genutzt werden könnte. Noch besser wäre es, wenn dieses auch noch in der Lage wäre, den nötigen Strom zu Regulation des elektrochromen Glases direkt zu liefern. Hierzu soll also eine organische Photovoltaikzelle (kurz OPV) konstruiert und auf ihre Kompatibilität mit einem elektrochromen Glas zu einem Sensor-Aktor-System geprüft werden. Des Weiteren wird versucht, die ablaufenden Prozesse in OPV und elektrochromem Glas zu deuten und mögliche Problematiken herauszustellen.

Forschungsstand

Elektrisch leitfähige Polymere sind ein relativ junges Forschungsgebiet der Polymerchemie an das viele Visionen anknüpfen. So wurden im Jahre 2000 die Nobelpreise für Chemie dem Polymerchemiker *Hideki Shirakawa*, dem Physiker *Alan J. Heeger* und dem Metallorganiker *Alan G. McDiarmid* verliehen, da sie mit den elektrisch leitfähigen Polymeren eine neue Klasse polymerer Stoffe entdeckt hatten. Diese neuen Werkstoffe versprechen ein überaus großes Potenzial technischer Einsatzmöglichkeiten und sind deshalb Gegenstand aktueller Forschungsanstrengungen.³

Bereits jetzt können die ersten organischen LEDs in Handys und Fernsehern kommerziell erworben werden. Aber die Forschung steht in anderen Bereichen noch in den Kinderschuhen. So müssen noch viele Verbesserungen in Sachen Effektivität, Reversibilität und Haltbarkeit gemacht werden, bevor konjugierte Polymere den Markt erobern können.

Vorgehensweise

Synthese von Polyanilin auf einem FTO-Glas

Um den Kunststoff Polyanilin als elektrochromes Glas verwenden zu können, muss er in einer sehr dünnen Schicht auf ein FTO-Glas (Ein mit Fluor-Zinn-Oxid beschichtetes Glas, das in der Lage ist Strom zu leiten) aufgetragen werden. Hierzu eignet sich die elektrochemische Polymerisationsreaktion, da hier der Kunststoff direkt auf dem FTO-Glas synthetisiert wird.

Hierzu geht man wie folgt vor:

In einem Becherglas werden 3,6 ml Anilin in 100 ml einer 0,5 molaren Schwefelsäure gelöst. Danach werden zwei Elektroden, eine Graphitfolie und das FTO-Glas (vorher mit Aceton gereinigt) in den Elektrolyt mit einem Abstand von 2 cm gestellt. Nun wird an die Graphitfolie der Minuspol und an das FTO-Glas der Pluspol eines stabilisierten Spannungsgebers angeschlossen.

² Vgl. Anhang Abbildung 1.3

³ Vgl. BANERJI, A.: Organische Elektronik, S. 28

sen und mit 2 V für 20 Minuten elektrolysiert.⁴

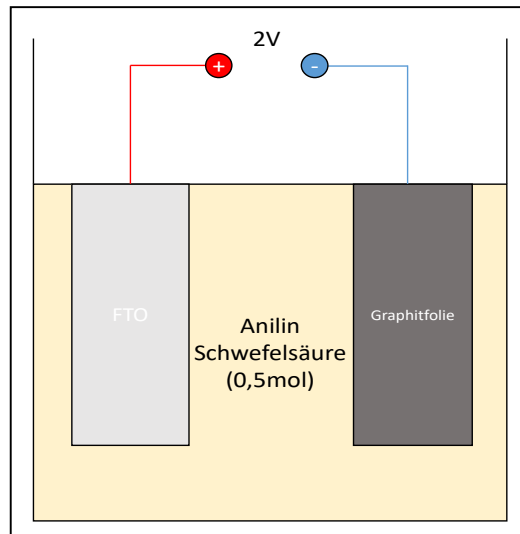


ABBILDUNG 2.1

Vorgehensweise zur Schaltung des Polyanilin

Um nun das elektrochrome Verhalten des Kunststoffes zu testen, wird das beschichtete FTO-Glas aus dem vorherigen Versuch nun in ein Becherglas mit 0,05 M Schwefelsäure gestellt. Auch hier fungiert eine Graphitfolie als Gegenelektrode und wird parallel in einem Abstand von 2 cm positioniert. Nun wird das FTO-Glas mit dem Minuspol und die Graphitfolie mit dem Pluspol eines Spannungsgebers verbunden und eine Spannung von 1,5V angelegt. Nach Verfärbung des beschichteten FTO-Glases wird die Spannung umgepolt. Die Spannung wird solange aufrechterhalten, bis eine deutliche Farbänderung zu erkennen ist.⁵

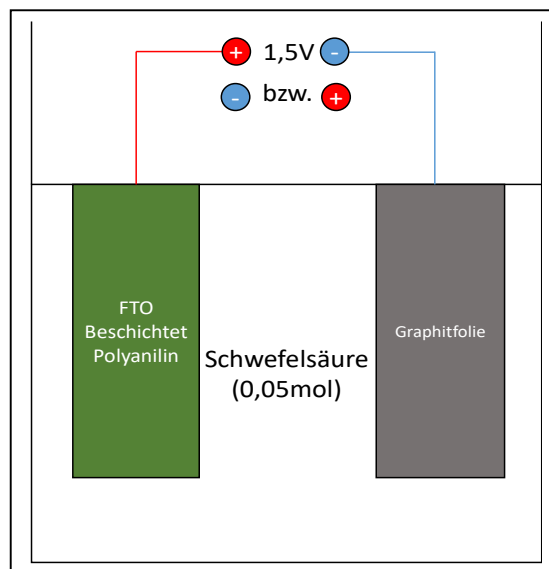


ABBILDUNG 2.2

⁴ Vgl. WAGNER, C.; FEUERBACHER, J.; OETKEN, M.: Leitfähige Polymere-„elektrochemische Alleskönner“, S.12-13

⁵ Vgl. WAGNER, C.; FEUERBACHER, J.; OETKEN, M.: Leitfähige Polymere-„elektrochemische Alleskönner“, S. 14

Die verschieden farbigen Polyanilin-Gläser werden nun jeweils in eine 0,1 M Natronlauge und nach Verfärbung wieder in eine 0,1 M Schwefelsäure gehalten. Alle so möglichen Farbvarianten werden nun mithilfe eines Photometers untersucht und ihre Absorptionsspektren ermittelt. Ein Photometer ist ein Gerät, das in der Lage ist, monochromatisches Licht zu erzeugen, dieses durch eine Probe zu senden und die verbleibende Lichtstärke zu detektieren. Hierbei ist es nötig zuerst eine Referenzprobe zu messen und diese als „Null“ zu setzen. In meinem Fall verwendete ich hierfür ein gewöhnliches FTO-Glas.

Herstellung eines elektrochromen Fensters

Um ein, für den Alltag geeignetes, schaltbares Glas herzustellen, muss dieses sich auch „trocken“, also nicht in einer Lösung im Becherglas, schaltbar sein. Hierzu wird ein auf Kaliumnitrat-Lösung basierendes Gel verwendet. Dies wird nun zwischen zwei FTO-Gläser gepresst, welche mit Foldback-Klammern befestigt werden. Auch hier wird eine Spannung von 1,5 V angelegt und die Verfärbung beobachtet.⁶

(Anmerkung: Es ist darauf zu achten, dass das Gel feucht gehalten wird.)

Bau einer OPV

Auch für diesen Versuch wird ein FTO-Glas verwendet, welches zuvor mit Aceton gereinigt wurde. Dieses klebt man am Rand mit einem Tesafilm-Streifen ab und setzt drei Punkte der Polymer-Dispersion PEDOT:PSS nahe dem Streifen auf das Glas.⁷

Nun wird mit einem Objektträger durch langsames Umklappen (vom Rand des Tesafilm-Streifens aus) und vorsichtiges Abziehen, eine dünne homogene PEDOT:PSS-Schicht erzeugt. Diese wird danach zum Verdampfen des Lösungsmittels (H_2O) für 5 min auf 140 °C erhitzt (Heizplatte).

Nachdem das FTO-Glas trocken ist, wird es mit dem Polymergemisch P3HT/PCBM (in o-Dichlorbenzol gelöst) „gespincoated“. Hierzu wird ein Computerlüfter verwendet, auf dem das FTO-Glas mit doppelseitigem Klebeband befestigt wird. Auf das FTO-Glas werden mittig 0,15 ml P3HT/PCBM aufgebracht. Dann lässt man den Lüfter mit einer Spannung von 9 V rotieren.⁸

Das so entstandene, beschichtete Glas wird erneut zum Verdampfen des Lösungsmittels für 10 min auf die Heizplatte gelegt. Danach wird es mit der beschichteten Seite auf einem präparierten Objektträger befestigt. Auf diesem wurden zwei Kupferstreifen aufgebracht, an deren Ende sich jeweils ein Tropfen Galinstan (Gallium, Indium, Zinn Legierung) befindet. Außerdem sollte man an seinem Rand Abstandhalter anbringen. Die ganze Konstruktion wird durch Foldback-Klammern stabilisiert.^{9 10}

Nun wird jeweils an einen der Kupferstreifen und an die freie Fläche des FTO-Glases ein Kabel angeschlossen und die Spannung ermittelt.

Im Folgenden soll die Abhängigkeit der Spannung und Stromstärke zu Licht verschiedener Wellenlängen ermittelt werden. Hierzu wird auf einem Overhead-Projektor eine Farbschablone mit den Farben Rot, Grün und Blau aufgelegt. Die OPV wird nun jeweils auf eine der Farben

⁶ Vgl. Anhang Abbildung 2.3

⁷ Vgl. Anhang Abbildung 2.4.1

⁸ Vgl. Anhang Abbildung 2.4.2

⁹ Vgl. Anhang Abbildung 2.4.3-2.4.4

¹⁰ Vgl. ZEPP, M.; KRÄMER, R.: Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen, S 1-2

gelegt und entstehende Spannung und Stromstärke notiert. (Der Raum wird hierbei abgedunkelt.) Außerdem wird vom mit P3HT/PCBM beschichteten FTO-Glas das Absorptionsspektrum mithilfe des Photometers ermittelt.

Arduino

Zum Schluss sollen das elektrochrome Fenster und die OPV mithilfe des Arduinos verwendet werden. Hierzu habe ich folgenden Schaltplan entworfen.¹¹

Ergebnisse

Auswertung der Synthese

Beim Lösen des Anilins in der Schwefelsäure-Lösung fiel zu Beginn ein weiß-gelber Feststoff aus, der zu Boden des Glases sank und sich erst nach einiger Zeit zu lösen begann. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass das Anilin mit seinen hydrophoben Eigenschaften zuerst eine Emulsion bildet, die erst Stück für Stück (u. a. durch Protonenaufnahme an der Amino-Gruppe) sich im Wasser lösen konnte. Hinzu kommt, dass ich mich mit der Menge an Anilin schon am Rande der Löslichkeit von Anilin in Wasser befinde.

Nach der 20-minütigen Elektrolyse schied sich an der leitfähigen Seite des FTO-Glases eine grün-schwarze Schicht ab.¹² Eine homogene Schicht konnte allerdings erst durch leichtes Reinigen mit Watte und destilliertem Wasser erreicht werden.

Zur Synthese des Polyanilins wurde die elektrochemische Polymerisationsreaktion genutzt. Allerdings konnte für diese noch kein allgemeingültiger Reaktionsmechanismus gefunden werden, wobei der im Nachfolgenden erläuterte Mechanismus grundsätzlich anerkannt und akzeptiert wird. Bei diesem wird Anilin-Molekül an der Anode (Plus-Pol) oxidiert und somit zu einem Radikal-Kation. Nun werden zwei dieser Anilin Radikal-Kationen gekoppelt und bilden unter Abspaltung von zwei Protonen ein Dimer. Wird dieses nun auch wieder oxidiert, so kann es mit einem weiteren Anilin-Radikal eine Verknüpfung aufbauen (vgl. Dimer). Auf diese Weise können lange Ketten des Kunststoffes entstehen. Nicht unwesentlich ist hierbei der pH-Wert der wässrigen Lösung. So fand man heraus, dass bei höheren pH-Werten die Kettenbildung frühzeitig abbricht. Im Zuge der Reaktion ist festzustellen, dass die Stromstärke bei konstanter Spannung zunimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Produkt des ersten Reaktionsschritts die Reaktion im Weiteren katalysiert. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von autokatalytischen Eigenschaften. Im letzten Schritt des Reaktionsmechanismus kommt es zur Dotierung des Kunststoffes. Dabei wird der Kunststoff oxidiert und die entstehende positive Ladung durch in die Polymermatrix eingelagerte Gegenanionen ausgeglichen. So erhält man bei dieser Synthese das grüne Emeraldin-Salz, bei welchem es sich um eine p-dotierte Form des Polyanilins handelt.¹³

¹¹ Vgl. Anhang Abbildung 2.5-2.6

¹² Vgl. Anhang Abbildung 3.1

¹³ Vgl. WAGNER, C.; FEUERBACHER, J.; OETKEN, M.: Leitfähige Polymere-„elektrochemische Alleskönner“, S.10-11

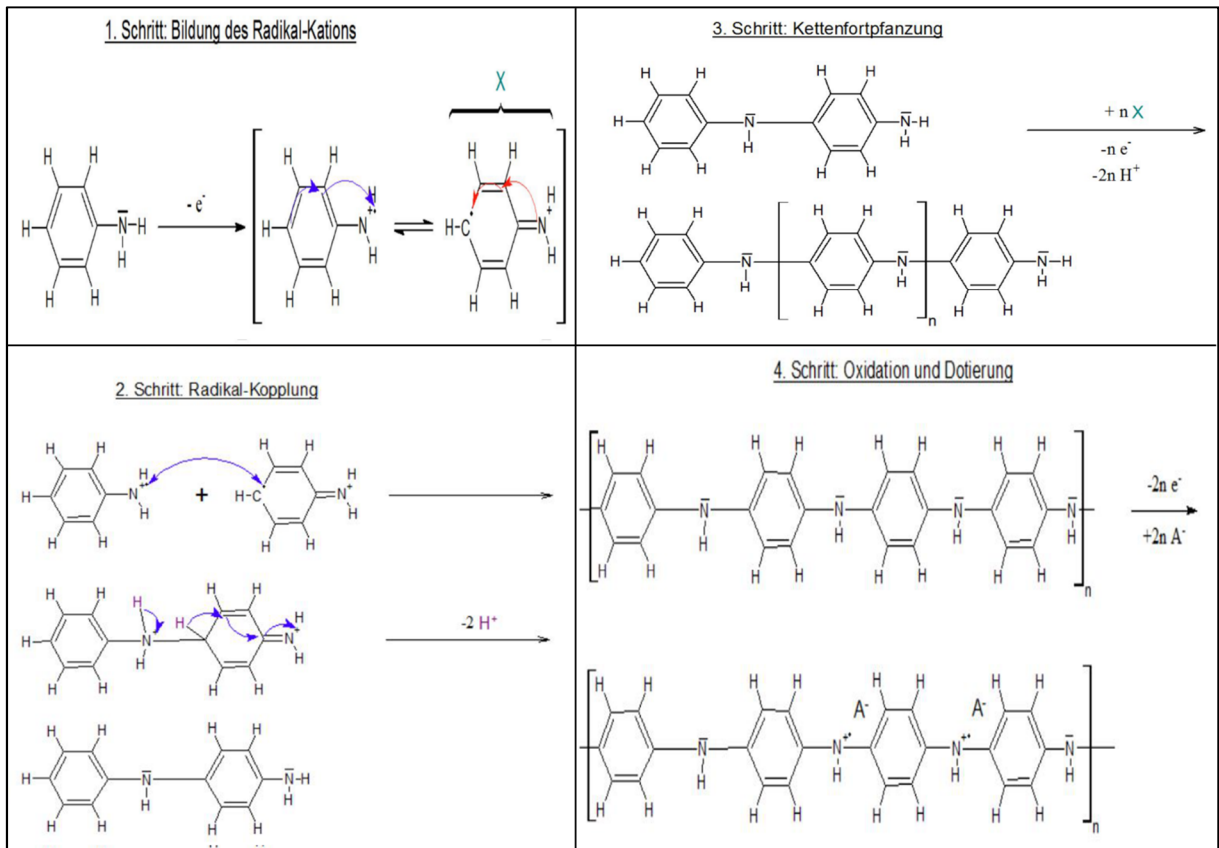
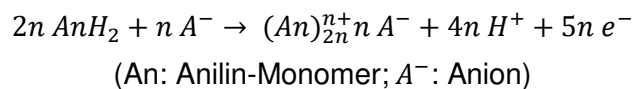


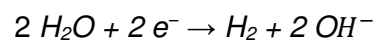
ABBILDUNG 3.2¹⁴

Zusammengefasst laufen folgende Reaktionen ab:

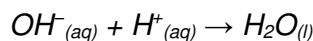
Anodenreaktion:



Kathodenreaktion:



Die kathodisch gebildeten Hydroxid-Anionen (OH⁻_(aq)) reagieren mit den anodisch gebildeten Wasserstoff-Kationen (H⁺_(aq)) unter Bildung von Wasser.



Da durch die Bildung von Wasserstoff an der Kathode mehr Hydroxid-Anionen entstehen als Wasserstoff-Kationen an der Anode, steigt der pH-Wert im Verlauf der Reaktion. Dies könnte einer der Gründe sein, weshalb die Kettenbildung bei niedrigeren Anfangs-pH-Werten länger anhält. Bei dem von mir gewählten Versuch werden Sulfat-Anionen in die Kunststoffmatrix eingelagert. Diese wurden in der Literatur aufgrund ihrer, zu einer offeneren Struktur der Polyanilin-Schicht führenden, Eigenschaften gewählt. Prinzipiell lassen sich aber auch andere

¹⁴ Nach Ebd., S.11

Anionen verwenden, was wiederum Auswirkungen auf Morphologie, Leitfähigkeit und elektrochrome Aktivität hat und deswegen oft Gegenstand der aktuellen Forschung ist. Werden bspw. Perchlorat-Anionen verwendet, kommt es zu einer sehr kompakten Polymerstruktur.¹⁵

Auswertung der verschiedenen Polyanilin-Derivate

Die als Anode (Pluspol) geschaltete Polyanilin-Schicht verfärbt sich schon nach kurzer Zeit dunkelblau. Dieses Derivat des Polyanilins wird auch Pernigranilin-Salz genannt. Hält man die nun „geschaltete“ Polyanilinschicht in eine Base, so verfärbt sie sich zu einem violett-schwarzen Farbton (Pernigranilin-Base). Wird sie wieder in eine Säure gehalten, so färbt sie sich wieder dunkelblau. Schaltet man nun die Schicht als Kathode, so färbt sich die Polyanilin-Schicht schon nach kurzer Zeit wieder grün (Emeraldin-Salz). Wird das Emeraldin-Salz in eine Base gehalten, so färbt sich die Schicht violett (Emeraldin-Base). Überführt man die Schicht nun wieder in die Säure, so wird sie wieder grün. Legt man nun weiterhin, mit der Polyanilinschicht als Kathode geschaltet, eine Spannung an, so beginnt das zuvor noch dunkle grün Emeraldin immer heller Richtung hellgrün seine Farbe zu verändern. Allerdings ließen sich der gelbe Zustand der (Leukoemeraldin-Base) und der annähernd transparente Zustand des Leukoemeraldin-Salzes zu diesem Zeitpunkt nicht erreichen. Die folgende Grafik veranschaulicht Struktur und Farbe der verschiedenen Schaltzustände und die jeweils stattfindenden Reaktionen. Fotos und Photometer Aufnahmen sind im Anhang zu sehen.¹⁶

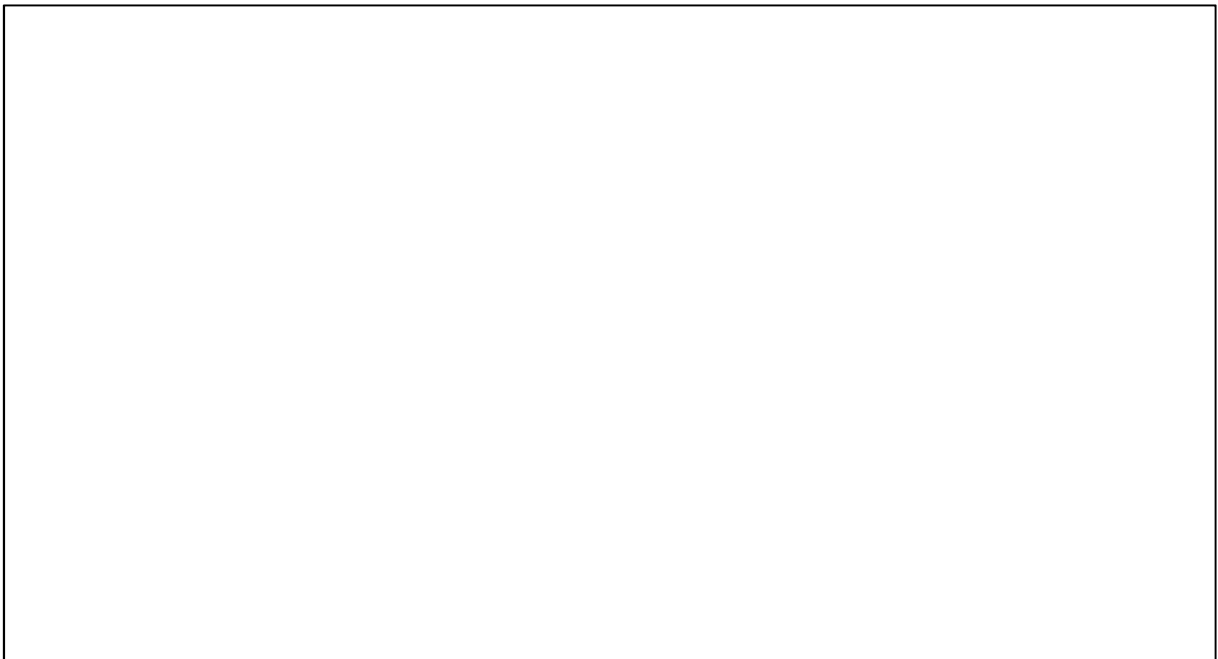


ABBILDUNG 3.5¹⁷

Hierbei ist auffällig, dass Emeraldin in seiner Struktur eine „Mischung“ der Leukoemeraldin-Base und des Pernigranilin-Salzes ist. (Pernigranilin ist vollständig dotiert, während Leukoemeraldin keine Dotierung aufweist. Das Emeraldin ist alternierend dotiert und undotiert.) Man könnte also die Hypothese aufstellen, dass die grüne Farbe durch subtraktive Farbmischung entsteht. Dies kann aber an späterer Stelle falsifiziert werden.

Die auf der Abbildung zu den verschiedenen Derivaten des Polyanilins gezeigten Farben va-

¹⁵ Ebd. S.11

¹⁶ Vgl. Anhang Abbildung 3.3.1-3.4.5

¹⁷ WAGNER, C.; FEUERBACHER, J.; OETKEN, M.: Leitfähige Polymere-„elektrochemische Alleskönner“, S.15

riieren teilweise mit denen von mir gemachten Beobachtungen, doch darauf soll an späterer Stelle eingegangen werden.

Damit es zur Absorption kommt, muss die EM-Strahlung ein Elektron aus einem besetzten Molekülorbital in ein unbesetztes anheben. Allerdings entstehen hier durch Rotation und Schwingung des Moleküls Absorptionsbanden und keine diskreten Absorptionsspektren wie dies bspw. bei einzelnen Elementen der Fall wäre.

Um den Farbwechsel zu erklären, bin ich mit verschiedenen Mitteln vorgegangen. So absorbieren Moleküle mit großen delokalisierten π -Elektronensystemen im höherwelligen Bereich des Spektrums, während Moleküle mit kleineren delokalisierten Elektronensystemen im kurzwelligen Bereich absorbieren.¹⁸ Betrachtet man deshalb das Leukoemeraldin Salz und vergleicht es mit der Leukoemeraldin Base, so ist zu erkennen, dass beim Leukoemeraldin Salz das bestehende π -Elektronensystem an den Stellen der Dotierung unterbrochen ist. (Der Stickstoff ist sp^3 -hybridisiert und hat somit kein p -Orbital zur Verfügung). Dadurch wird die Bandlücke zwischen HOMO und LUMO größer, was eine Verschiebung des Absorptionsspektrums in den ultravioletten Bereich zur Folge hat (hypsochromer Effekt). Um die anderen Farbbänderungen zu erklären, betrachte ich an dieser Stelle die MO-Energien der verschiedenen Polyanilin Derivate.

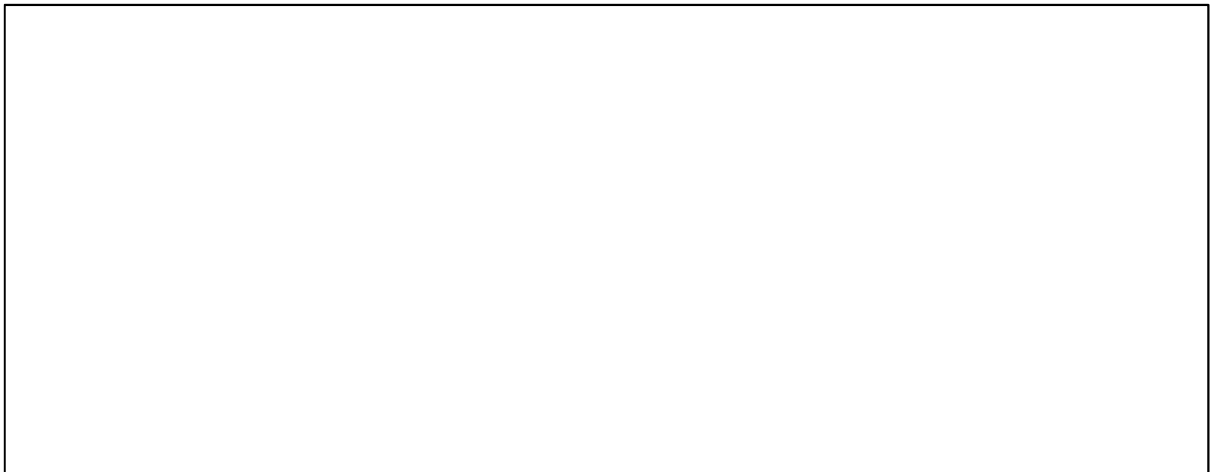


ABBILDUNG 3.6¹⁹

Eine Verbindung zwischen Abstand der Molekülorbitale und dem absorbierten Licht kann mithilfe der Formel

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

(wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge der Strahlung ist)

aufgestellt werden. So lässt sich berechnen, welche Wellenlänge das Licht haben muss, um ein Elektron aus dem HOMO ins LUMO anzuheben.

Auf der Abbildung ist zu erkennen, dass die Bandlücke der Leukoemeraldin-Base 3,9 eV beträgt. Dies entspricht in etwa der Energie von schwachem UV-Licht (Anteil Violett) und erklärt die gelbe Farbe des Derivats. Die Pernigranilin-Base absorbiert mit ihrer Bandlücke von 2,2 eV bei einer Wellenlänge von 563 nm und deckt sich damit hervorragend mit dem von mir aufgenommen Absorptionsspektrum.²⁰ Auch die Bandlücke der Emeraldin-Base stimmt mit

¹⁸ Vgl. Anhang Abbildung 1.2.1-1.2.4

¹⁹ MOLAPO, K.; NDANGILI, P.; AJAYI, R.; MBAMBISA, G.; MAILU, S.; NJOMO, N.; MASIKINI, M.; PRISCILLA, B.; IWUOHA, E.: Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline, S.13

²⁰ Vgl. Anhang Abbildung 3.4.4

den von mir gemachten Beobachtungen überein. So absorbiert sie nicht nur stark bei 590 nm, sondern auch sehr stark bei einer Photonenenergie von 3,9 eV. Das, an dieser Stelle nicht auf der Grafik dargestellte, Pernigranilin-Salz hat eine Bandlücke von 1,8 eV und passt somit auch zum gemessenen Absorptionsspektrum. Nun gilt es noch das grüne Emeraldin-Salz zu erklären. Dieses stellt eine Besonderheit dar, da es experimentell sein Absorptionsmaximum bei ca. 810 nm hat. Diese kleine Bandlücke lässt sich mit zunächst nicht durch Berechnen des energetischen Abstands von HOMO und LUMO erklären. Einen Hinweis gibt die mit der Konfiguration des Emeraldin-Salzes sprunghaft zunehmende spezifische Leitfähigkeit. (bis zu 10^4 S/cm.²¹ In diesem Salz liegen die Polyanilin-Moleküle in einer polaronischen Gitterstruktur geordnet vor, so dass es zu Wechselwirkungen der π -Orbitale zwischen einzelnen Molekülen kommt und man, ähnlich wie bei einem Metall bzw. Halbmetall, von einem Leitungsband sprechen kann.²² Dies ermöglicht eine sehr hohe Leitfähigkeit (da keine „Hüpfprozesse“ nötig sind) und erklärt zum anderen die niedrige Energie die notwendig ist, um Elektron anzuregen. Mit einer Bandlücke von 1,5 eV absorbiert das Emeraldin-Salz am stärksten bei ca. 825 nm.²³ Somit ist seine Farbe nicht als subtraktive Farbmischung zu verstehen.

Polyanilin als Fenster

Wird das oben beschriebene Phänomen als Fenster umgesetzt, so muss ein Gel verwendet werden, das ein Leitsalz enthält. Die dabei stattfindenden Prozesse unterscheiden sich nur in ihrer Geschwindigkeit von dem bisher betrachteten schaltbaren Glas. Allerdings konnte bei diesem Versuch auch der nahezu transparente Zustand des Leukoemeraldin-Salzes erreicht werden. (Möglicherweise ist die dazu hergestellte Schicht von besserer Struktur gewesen und war zudem dünner.) Somit lässt sich ein so hergestelltes Fenster sinnvoll benutzen. Allerdings leidet die Schaltgeschwindigkeit aufgrund der geringen Ionenbeweglichkeit innerhalb der Gel-Struktur.²⁴ Dem kann ein wenig Abhilfe geschaffen werden, in dem das Gel sehr feucht gehalten und ein wenig Säure hinzugefügt wird. (hohe Beweglichkeit von H_3O^+)

Ergebnisse OPV

Die hergestellte OPV erzeugt bei normaler Raumbelichtung eine Spannung von 250 mV. Allerdings kann dieser Wert nur von einem der Kupferstreifen abgegriffen werden. Verbindet man beide, so ist keine Spannung mehr festzustellen. Auf mögliche Ursachen hierfür soll an spätere Stelle eingegangen werden.

Wurde die OPV mit verschiedenen Farben beleuchtet, so veränderte sich die jeweils gemessene Spannung.²⁵ Allerdings war festzustellen, dass sich die Spannung der OPV nur veränderte, wenn der mit Galinstan in Kontakt stehende Bereich beleuchtet wurde. Daraufhin wurden größere Bereiche mit Galinstan bedeckt, allerdings ließ sich nun gar keine Spannung mehr messen. Eine mögliche Deutung wird in der Diskussion thematisiert.

Die zu verschiedenen Wellenlängen festgestellten Spannungen decken sich mit dem aufgenommenen Absorptionsspektrum der OPV. Diese hat ein Absorptionsmaximum bei 517 nm (Grün-Blaues-Licht). Insgesamt liegt der Bereich der größten Absorption von 400 nm bis 620 nm.²⁶ Strahlung mit größerer Wellenlänge wird kaum noch absorbiert. (u. a. rotes Licht)

²¹ Vgl. WAGNER, C.; FEUERBACHER, J.; OETKEN, M.: Leitfähige Polymere-„elektrochemische Alleskönner“, S.10-11

²² Vgl. BERNHARD, W.: New Insight into Organic Metal Polyaniline Morphology and Structure

²³ Vgl. Polaron-Band auf Abbildung 3.6

²⁴ Vgl. Anhang Bild 3.7.1-3.7.3

²⁵ Vgl. Anhang Abbildung 4.1

²⁶ Vgl. Anhang Abbildung 4.2

Um Licht des visuellen Spektrums zu absorbieren, muss die energetische Lücke zwischen HOMO und LUMO kleiner als 3,1 eV sein. Die photoaktive Schicht der OPV besteht aus einer Mischung von P3HT und PCBM. Wobei das P3HT Licht des visuellen Spektrums absorbiert.



ABBILDUNG 4.3²⁷

Beide Kunststoffe sind in der Lage elektrische Ladung zu leiten (vgl. konjugierte Doppelbindung). Allerdings ist der energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO des P3HT im visuellen Spektrum. Ausgehend vom gemessenen Absorptionsmaximum (517 nm) lässt sich eine Energielücke von etwa 2,4 eV vermuten. Trifft nun Licht auf das P3HT, so wird ein Elektron in das LUMO angehoben, während ein positives „Loch“ im HOMO verbleibt. Das „Loch“ wird an dieser Stelle als positives Quasiteilchen behandelt. Aufgrund des delokalisierten π -Elektronensystems können sich diese Ladungen nun innerhalb des Moleküls bewegen, doch anders als bei einem klassischen Halbleiter, sind sie gezwungen, sich gemeinsam fortzubewegen. Das liegt daran, dass die Dielektrizitätskonstante bei organischen Halbleitern wesentlich geringer als bei anorganischen Halbleitern ist und somit wirkende Coulombkräfte zwischen Elektron und Loch nicht so stark abgeschirmt werden.

$$F_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r} * \frac{e^2}{r^2}$$

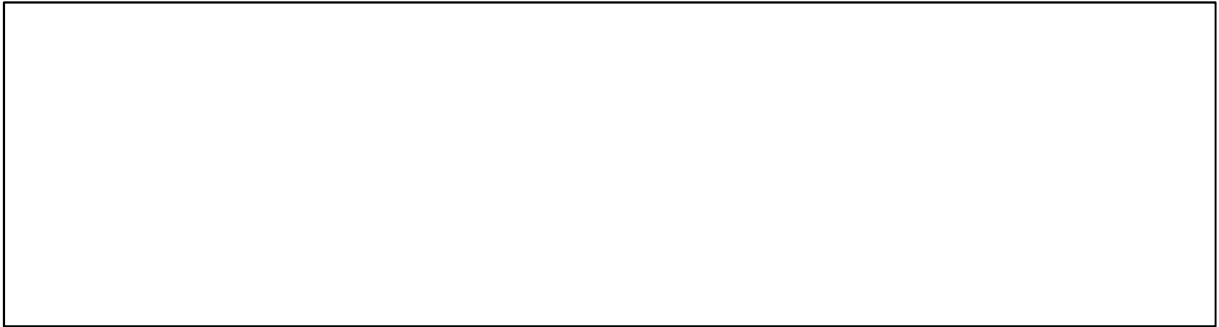
mit ϵ_0 = Elektrische Feldkonstante, ϵ_r = Dielektrizitätskonstante, e = Elementarladung
 r = Abstand zwischen beiden Ladungen

Daher fällt das Elektron schon nach kurzer Zeit auf das energetisch günstigere HOMO unter Abgabe von Wärme zurück. Um also das vom Licht geschaffene Potenzial zu nutzen, muss die Ladung getrennt werden, bevor es zu ihrer Rekombination kommt. An dieser Stelle kommt das PCBM ins Spiel. Sein LUMO liegt etwas unter dem von P3HT, so dass das im LUMO von P3HT befindende Elektron in das LUMO von PCBM „springt“. Dort kann es sich, ähnlich wie im P3HT durch die Delokalisation von Elektronen, im „Fulleren-Teil“ des PCBM bewegen und von einem Molekül zum nächsten springen. (Fulleren = fußballförmiges C_{60}) Somit fungiert P3HT als Elektronendonator und PCBM als Elektronenakzeptor. Ein ähnliches Vorgehen findet man auch in der Photosynthese, allerdings ist dieses wesentlich effizienter und funktioniert ohne Energieverlust.²⁸ Vom PCBM kann nun das Elektron in das Leitungsband des Galinstan gelangen, da dieses energetisch ein wenig unter dem LUMO des PCBM liegt. Das positive Loch „springt“ währenddessen auf die PEDOT:PSS-Schicht und von dort auf das FTO-Glas.

²⁷ Vgl. ZEPP, M.; KRÄMER, R.: Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen, S.6

²⁸ Vgl. GRÖSCH, L: Periodisch mesoporöse Organosilicas mit Förster-Resonanzenergietransfer-Eigenschaften, S. 3-19

(Die HOMOs von PEDOT:PSS und von FTO liegen höher als das von P3HT, so dass Elektronen aus diesen Molekülorbitalen das Loch in P3HT füllen und dieses somit „wandern“ kann.) Auf diese Weise entsteht eine Spannung zwischen FTO-Glas (positiv) und Galinstan bzw. Kupfer (negativ).

ABBILDUNG 4.4²⁹

PEDOT:PSS³⁰ verbessert an dieser Stelle die Übertragung des Loches an das FTO-Glas und sorgt für eine bessere Oberflächenstruktur, als das FTO-Glas sie geben würde. Das P3HT und PCBM nicht als Bilayer aufgebracht wurden, lässt sich mit der kurzen „Lebenszeit“ des Elektron-Loch-Paares (auch Exziton) erklären. Durch die sogenannte Bulk-Heterojunction (BHJ) (vgl. Abbildung 4.4) ist die Oberfläche an denen ein Elektron abgegeben werden kann wesentlich größer und die Wahrscheinlichkeit, dass es zur Rekombination von Elektron und Loch kommt, bevor das PCBM erreicht wird, nimmt ab. Galinstan wird an dieser Stelle verwendet, da es durch seine flüssigen Eigenschaften einen guten Kontakt zur photoaktiven Schicht schafft.

Diskussion

Auftretende Abweichungen in der Vorgehensweise im Vergleich zur Literatur (bspw. erhöhte Konzentration an Anilin und geringere Spannung bei Synthese) haben sich im Verlaufe der Arbeit ergeben, da sie zu besseren Resultaten als die vorgegebenen Versuche geführt haben. So konnte durch die geringere Spannung und die längere Synthese eine gleichmäßigere Schicht entstehen, als dies bei den Literatur-Versuchen der Fall war.

Außerdem gilt es die Photometer Aufnahmen zu diskutieren. Die dafür genutzten Präparate mussten schräg ins Photometer gestellt werden, wodurch die Werte bspw. durch Reflexion verfälscht sein könnten. Allerdings deckten sich die Aufnahmen mit den gemachten Beobachtungen, so dass Fehler an dieser Stelle nicht allzu groß gewesen sein können. Ein Grund, weshalb die verschiedenen Farbzustände des Polyanilins nicht wie erwünscht erreicht wurden, könnte der Tatsache geschuldet sein, dass bei der Schaltung keine vollständige Reduktion bzw. Oxidation des Kunststoffes stattfand. Dies könnte auf einer bei den ersten Versuchen noch mangelhaften Oberflächenstruktur, aber auch auf das schon etwas ältere Anilin zurückzuführen sein. Hinzu kommt, dass bei der Schaltung des Kunststoffes im Becherglas sicher nicht von einem homogenen elektrischen Feld gesprochen werden kann.

Bei der OPV konnte nur eine Erhöhung der Spannung gemessen werden, wenn die mit Galinstan in Kontakt stehende Schicht bestrahlt wurde. Ein Grund dafür, dass die Bestrahlung von anderen Regionen der OPV keinen Einfluss auf die Spannung der OPV hatte, könnte der Tatsache geschuldet sein, dass die im PCBM sich bewegenden Elektronen, bevor sie in das

²⁹ ZEPP, M.; KRÄMER, R.: Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen, S. 7

³⁰ Vgl. Anhang Abbildung 4.5

Galinstan gelangen, einen Kurzschluss mit der positiv geladenen FTO-Schicht bilden. Auch, dass eine vollständige Abdeckung der OPV mit Galinstan einen negativen Einfluss auf die Spannung hatte, kann durch Spalten in der P3HT/PCBM-Schicht erklärt werden, die ermöglichen, dass Elektronen aus dem Galinstan direkt zur FTO-Schicht „fließen“. Es bildeten sich also auch dort Kurzschlüsse. Dies würde auch erklären, weshalb durch das Anlegen eines zweiten Galinstan-Kontaktes die Spannung zuweilen 0 wurde.

Möchte man die nun vorgestellten Systeme technisch verwenden, so muss man prüfen, ob sie auch zusammen nutzbar sind, denn was würde es nutzen, wenn das elektrochrome Glas durch seine Schaltung in einem Bereich absorbiert, den die OPV sowieso ignoriert. Glücklicherweise absorbiert die OPV größtenteils im grünen Licht (vgl. 517 nm). In diesem Bereich lässt das Emeraldin-Salz große Mengen an Licht hindurch, und da es selbst bei 800nm absorbiert, schwächt es die OPV kaum. Das Pernigranilin jedoch ist mit seinem Absorptionsspektrum weiter nach „links“ verschoben. Somit lässt es zwar auch noch relativ große Mengen an grünem Licht hindurch, aber es überschneidet sich stärker mit dem Absorptionsspektrum der OPV bzw. absorbiert stärker als dies bei Emeraldin der Fall ist.³¹ Somit wäre eine Differenzierung zwischen beiden Zuständen durch die OPV möglich. Also kann auch die OPV genutzt werden, um das „Schalten des elektrochromen Fensters einzuleiten. Allerdings würde die bisher erreichte Spannung und Stromstärke nicht oder nur zum sehr langsamen Schalten des Fensters ausreichen. Um also eine Schaltung nur mit OPV und elektrochromen Glas ablaufen zu lassen, müsste ihre Leistung noch gesteigert werden. (Dies könnte durch Vermeiden von Kurzschlüssen gut zu erreichen sein.) An dieser Stelle ist es auch interessant zu erwähnen, dass das Absorptionsmaximum der OPV genau im Maximum der EM-Strahlung der Sonne liegt und daher das Sonnenlicht relativ effektiv aufgenommen werden kann.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der leitfähige Kunststoff Polyanilin synthetisiert, der gewünschte elektrochrome Eigenschaften besaß und sich für den Bau eines schaltbaren Fensters eignete. Des Weiteren wurde in dieser Arbeit eine organische Photovoltaikzelle realisiert, welche, wenn auch ihre Leistung nicht ausreichte um das elektrochrome Glas zu schalten (vgl. Kurzschlüsse, mögliche Verbesserung), in der Lage war verschiedene Lichtintensitäten durch unterschiedliche Spannungen ausreichend zu differenzieren, um somit die Aufgabe eines Lichtsensors zu übernehmen. Außerdem wurden die hergestellten Systeme bezüglich ihrer Funktionsweise erläutert oder versucht zu interpretieren. Schlussendlich ist es gelungen, ein sich der Lichtintensität anpassendes schaltbares Fenster zu entwickeln, dessen Hauptelemente organischer Natur sind. Somit konnte ich das Hauptziel meiner Arbeit erreichen. Weiteres Ziel könnte es nun sein, auch die Basen der Polyanilinderivate gezielt anzusteuern. Auch könnte die Schaltzeit durch entsprechende Ionen verbessert werden. Für die OPV kann versucht werden, die Leistung zu erhöhen (Vermeidung von Mikrokurzschlüssen, Wahl eines anderen Elektronendonators etc.) und somit eine Unabhängigkeit des Sensor-Aktor-Systems von äußeren Stromquellen zu realisieren.

Allerdings sind die Anwendungsbereiche von organischen Halbleitern wesentlich größer und somit stellt meine Arbeit nur einen kleinen Bereich des Spektrums an Möglichkeiten dar. Organische Transistoren, OLEDs, Sensoren, Akkumulatoren und druckbare Elektronik. All dies öffnet die Schwelle zu einem neuen Zeitalter von ressourcenschonenden Systemen mit Eigenschaften, die über die klassischer Halbleiter hinausgehen.

³¹ Vgl. Anhang Abbildung 4.6

Literaturverzeichnis

- BANERJI, A.: Organische Elektronik, in: Praxis der Naturwissenschaften Heft 6/65 (2016), S.28-33
- GRÖSCH, L., (2013): Periodisch mesoporöse Organosilicas mit Förster-Resonanzenergietransfer-Eigenschaften, <http://ediss.sub.uni-hamburg.de/volltexte/2013/6504/pdf/Dissertation.pdf>, S. 3-19, Stand 14.05 2017
- MOLAPO, K.; NDANGILI, P.; AJAYI, R.; MBAMBISA, G.; MAILU, S; NJOMO, N.; MASIKINI, M.; PRISCILLA, B.; IWUOHA, E., (2012): Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline, <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/71211859.pdf>, Stand: 14.05 2017
- RAUK, A., (2001): SHMO-The Simple Huckel Molecular Orbital Theory Calculator, <http://www.ucalgary.ca/rauk/shmo>, Stand 14.05 2017
- WAGNER, C.; FEUERBACH, J.; OETKEN, M.: Leitfähige Polymere – „elektrochemische Alleskönner“, in: Praxis der Naturwissenschaften Heft 6/65 (2016), S.9-17
- WESSLING, B., (2010): New Insight into Organic Metal Polyaniline Morphology and Structure, https://www.researchgate.net/publication/49593603_New_Insight_into_Organic_Metal_Polyaniline_Morphology_and_Structure, Stand 14.05 2017
- ZEPP, M.; KRÄMER, R.: Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen, Innovative Kunststoffe & Funktionelle Farbstoffe, http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/files/labotheek/ks_b4_opv.pdf, Stand: 14.05.17 2017

Anhang

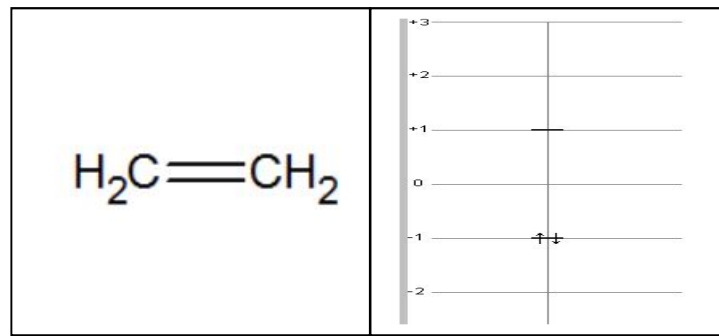


ABBILDUNG 1.2.1*

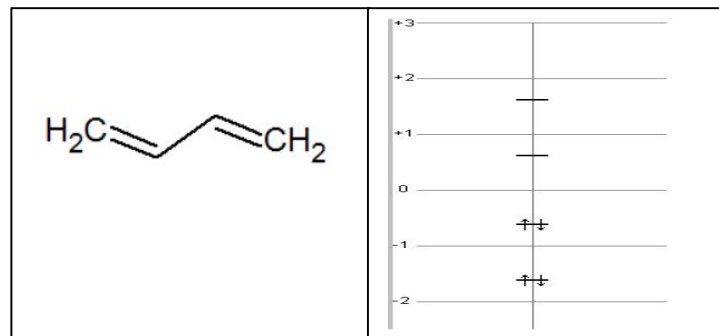


ABBILDUNG 1.2.2*

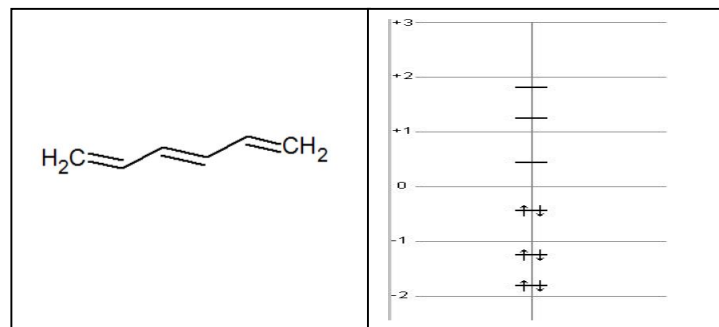


ABBILDUNG 1.2.3*

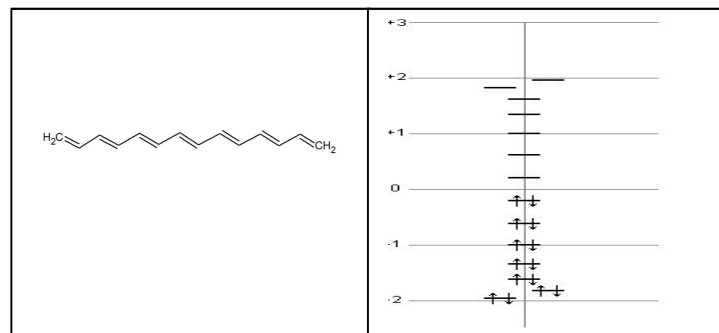


ABBILDUNG 1.2.4*

*linke Seite: Strukturformel rechte Seite: Energien der Molekülorbitale (die Skala dient der Übersichtlichkeit) Zum Berechnen der MO-Energien wurde das Programm SHMO benutzt³²

³² RAUK, A.: SHMO

Aus den Abbildungen 1.2.1 bis 1.2.4 wird ersichtlich, dass mit steigender Anzahl der konjugierten Doppelbindungen, ein immer kleiner werdender Energieunterschied zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) liegt. Je kleiner dieser Abstand ist, desto einfacher kann das Elektron vom bindenden in das anti-bindende Molekülorbitale wechseln. In diesem ist eine Bewegung über das Molekül möglich.

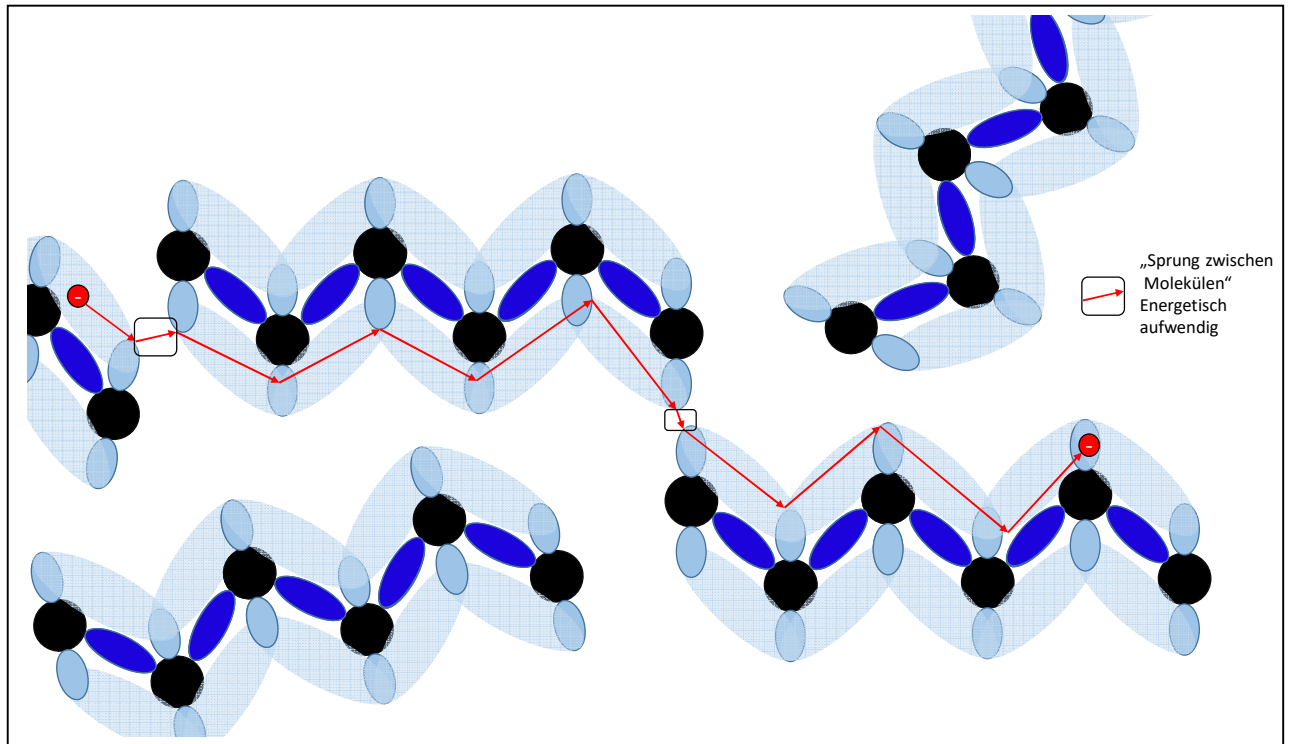


ABBILDUNG 1.3 („Hüpfprozesse“ im konjugierten Polymer)

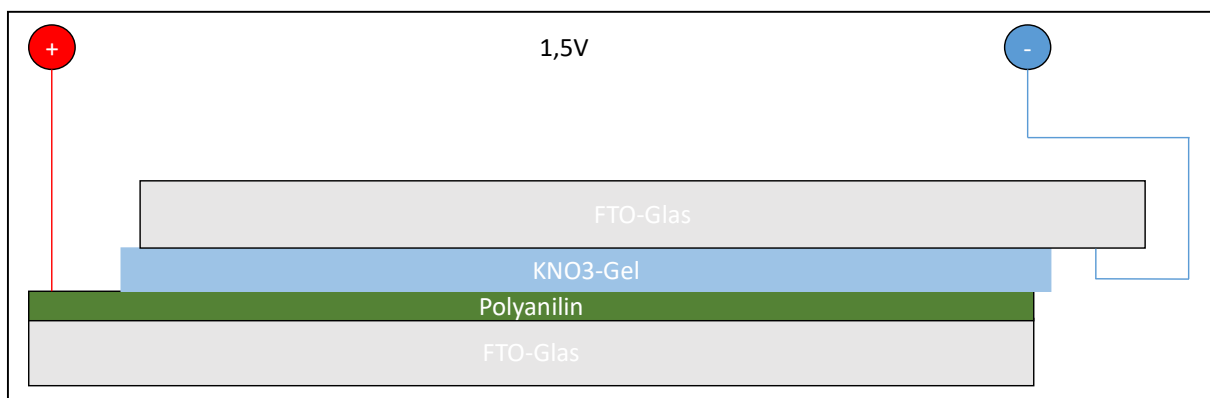


ABBILDUNG 2.3 (Struktur des Elektrochromen Fensters)

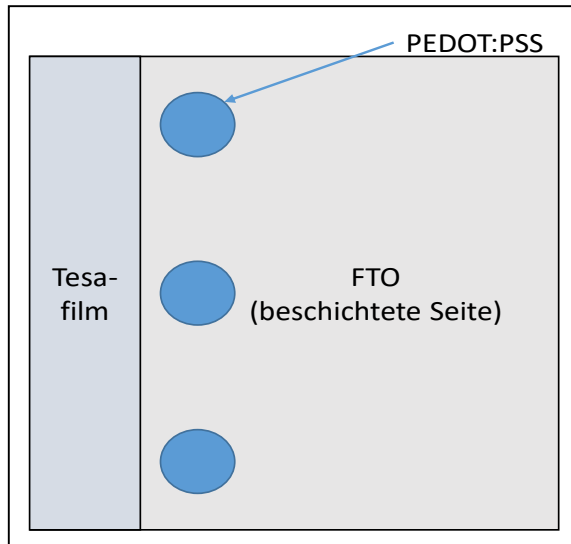


ABBILDUNG 2.4.1 (Bau der OPV)

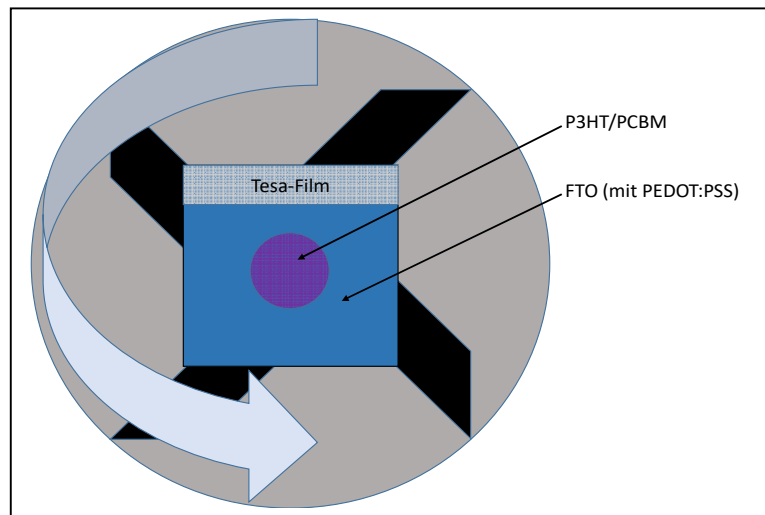


ABBILDUNG 2.4.2 (Bau der OPV)

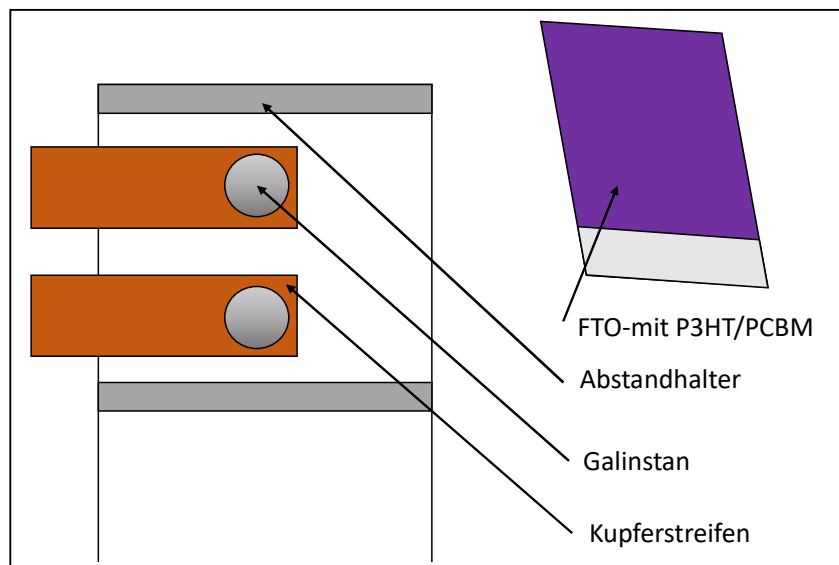


ABBILDUNG 2.4.3 (Bau der OPV)

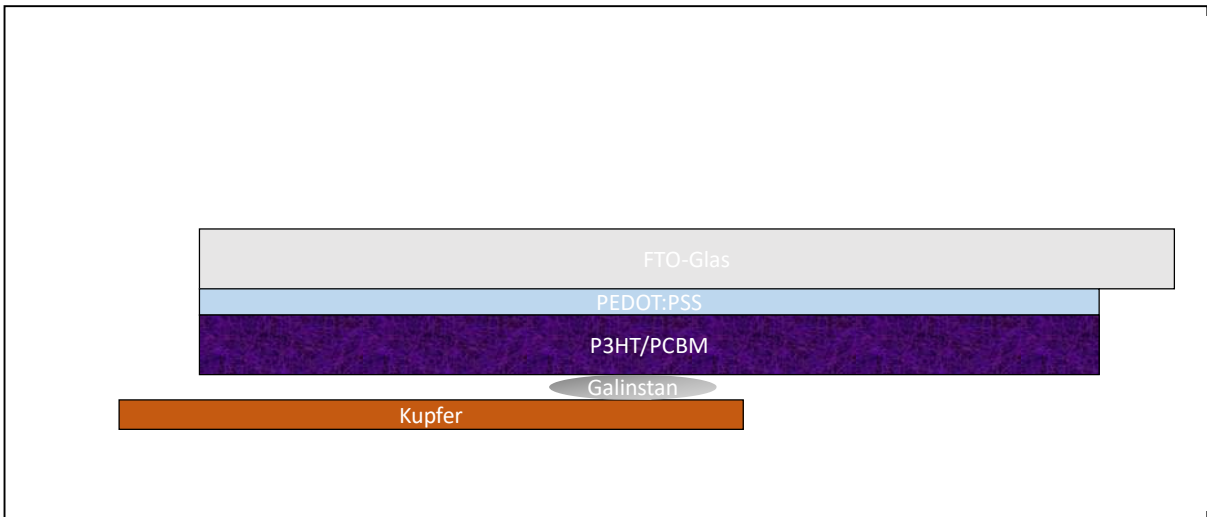


ABBILDUNG 2.4.4 (Struktur der OPV)

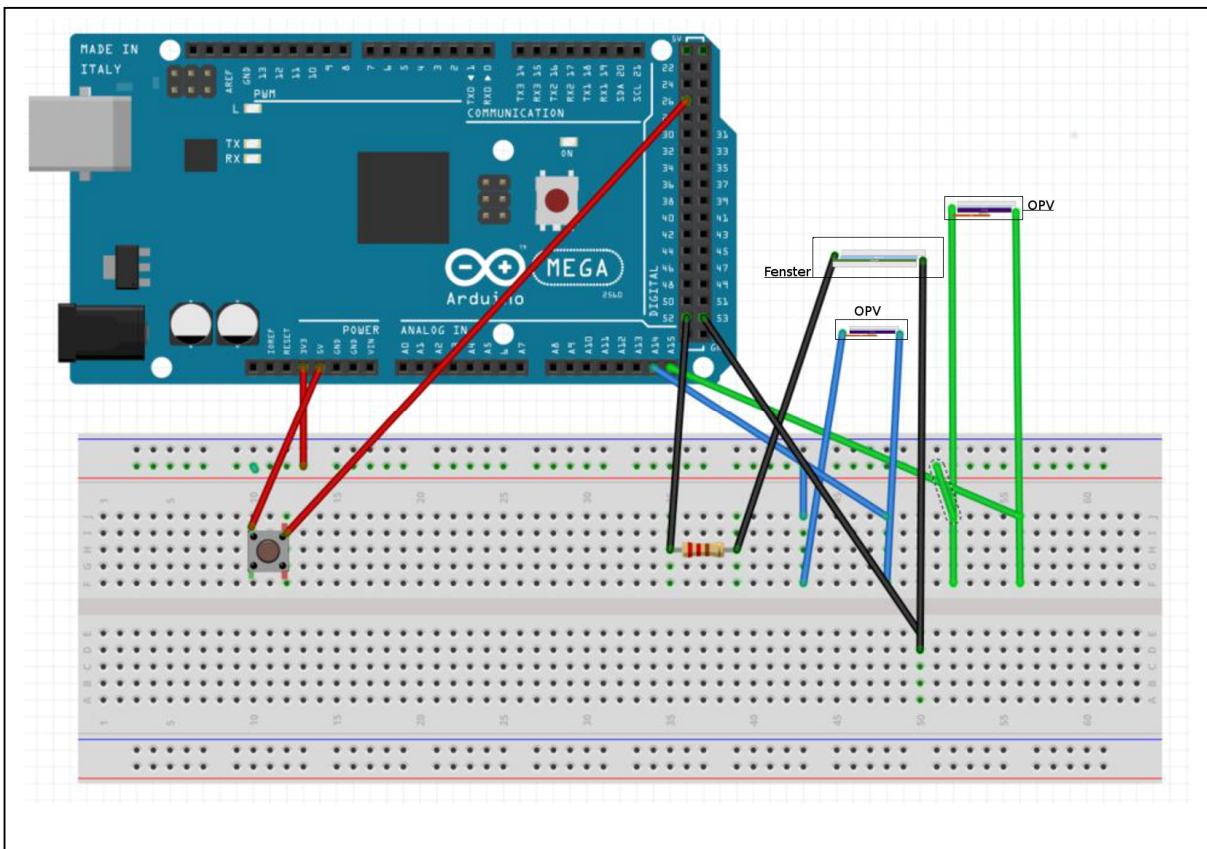


ABBILDUNG 2.5 (Schaltplan für den Arduino)

Bei diesem Schaltplan werden zwei OPVs verwendet um zusätzlich zur Lichtintensität unter der Scheibe, die Helligkeit oberhalb des Fensters zu ermitteln. Der Knopf dient zum Festlegen eines Idealwertes an Lichtintensität. Möchte ich also die momentane Helligkeit unter dem elektrochromen Glas beibehalten, drücke ich den Knopf. Der auf diese Weise festgelegte Wert wird durch Schalten des Fensters konstant gehalten. Um aber zu verhindern, dass das Fenster bspw. weiterhin reduziert (transparent) wird, obwohl die äußere Umgebung sowieso zu dunkel ist, um den Idealwert an Helligkeit zu erreichen, wird nun die zweite OPV verwendet. Diese misst die Lichtintensität oberhalb des elektrochromen Glases und kann somit vermitteln, ob ein weiteres Schalten des Glases noch sinnvoll ist.

```

float Spannungdrau;
float Ziel;
float Spannung;
int AnalogPin = 15; //Außen
int AnalogPin2 = 14; //unten
int DigitalEingang = 26; // Greift Knopfdruck ab
int Dig1 = 33; // Spannungsgeber für Fenster
int Dig2 = 34; // "
float Verhalt; //Verhältnis zwischen der gesetzten Ziel und dem außerhalb gemessenen Spannungsvert

void setup()
{
  Serial.begin(9600);
  pinMode(AnalogPin, INPUT);
  pinMode(AnalogPin2, INPUT);
  pinMode(DigitalEingang, INPUT);
  pinMode(Dig1, OUTPUT);
  pinMode(Dig2, OUTPUT);
}

void loop()
{
  Spannungdrau = analogRead(AnalogPin);

  if(digitalRead(DigitalEingang) == HIGH) ; //setzt per Knopfdruck Zielhelligkeit
  {
    Ziel = analogRead(AnalogPin2);
  }
  Verhalt = Ziel/Spannungdrau;
  Spannung = analogRead(AnalogPin2);
  if(Spannung >Ziel) //Mehr Licht als erwünscht
  {

    analogWrite(Dig1, HIGH);
    analogWrite(Dig2, LOW);
    //Glas dunkel schalten
  }
  if(Spannung < Ziel) //weniger Licht als erwünscht
  {
    //Glas dunkel schalten
    if(Ziel < Spannungdrau)//Falls es nicht sowieso zu dunkel ist
    {
      analogWrite(Dig2, HIGH);
      analogWrite(Dig1, LOW);
      //Glas hell schalten
    }
  }
}

```

ABBILDUNG 2.6 (Programmcode)

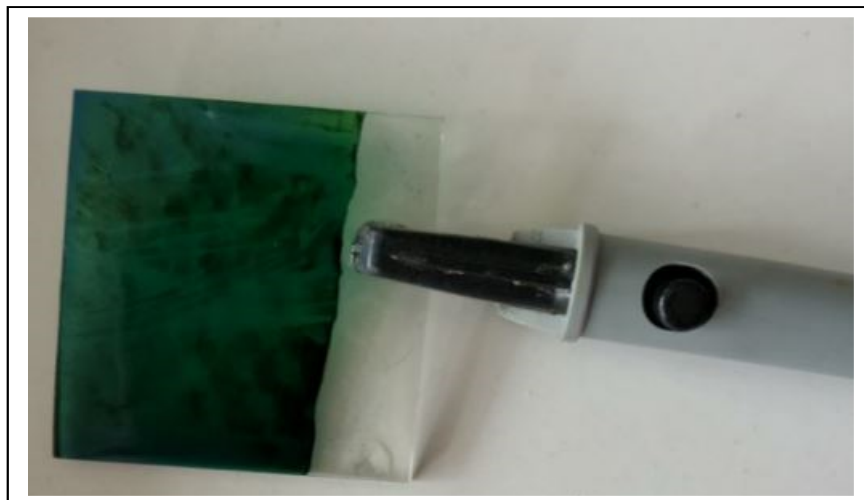


BILD 3.1 (Kunststoff nach Synthese auf FTO-Glas)

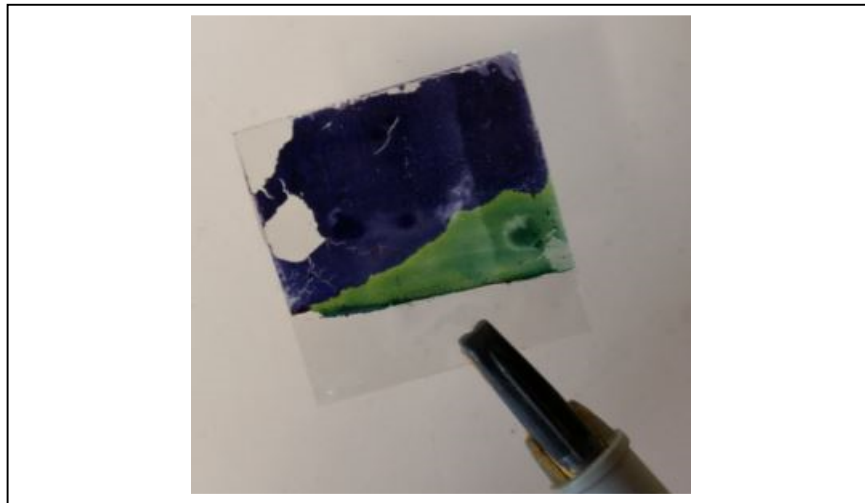


BILD 3.3.1

Auf diesem Bild ist ein in 0,1 M Natronlauge getauchtes Polyanilin Glas zu sehen. Grün: Emeraldin-Salz, Blau: Emeraldin-Base. Die schlechte Struktur und entstehende Risse sind auf die anfänglich noch nicht perfektionierte Synthese zurückzuführen.

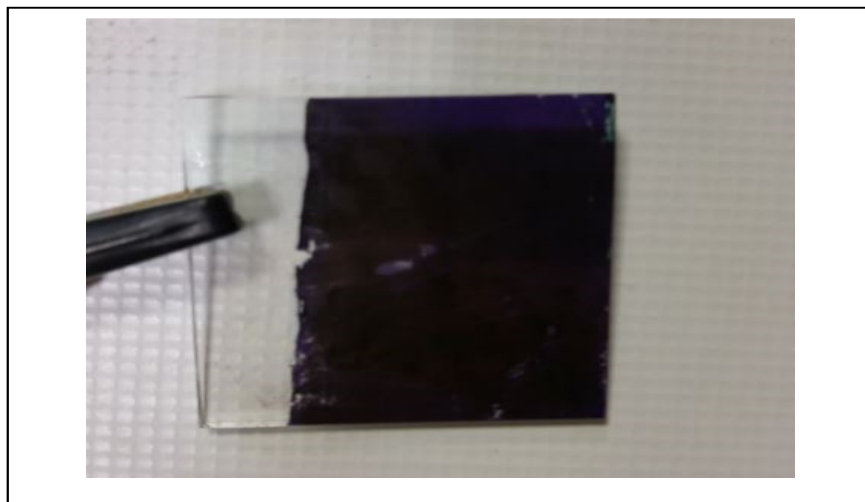


BILD 3.3.2 (Base Pernigranilin)

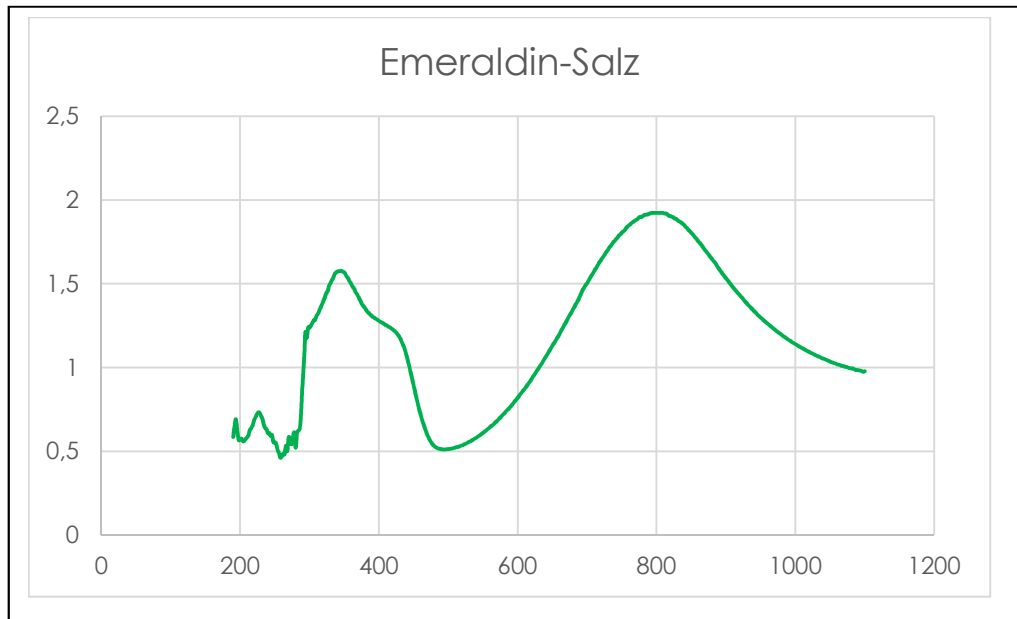


ABBILDUNG3.4.1*

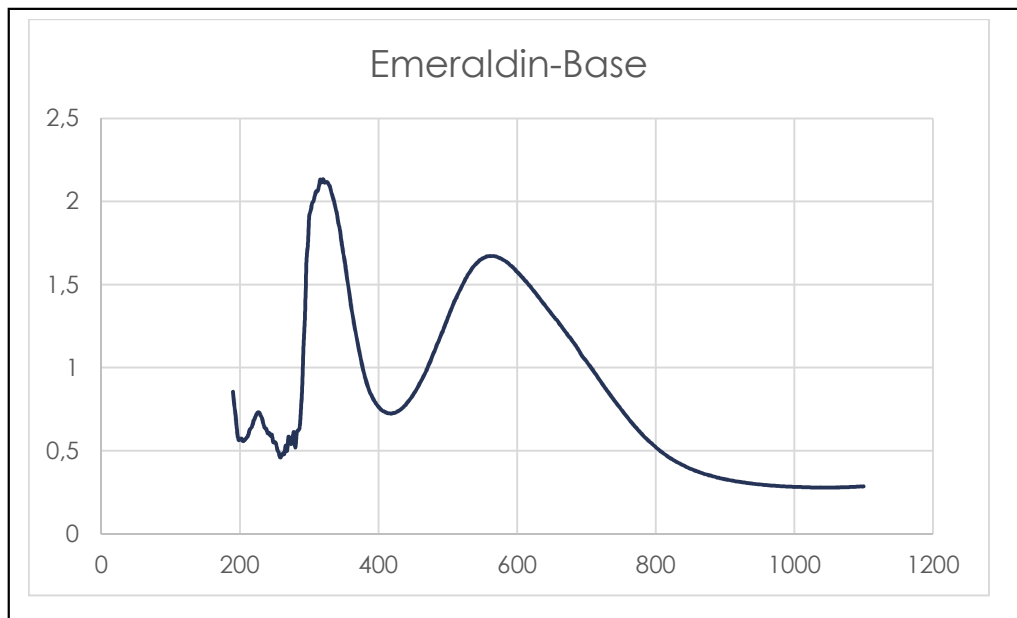


ABBILDUNG 3.4.2*

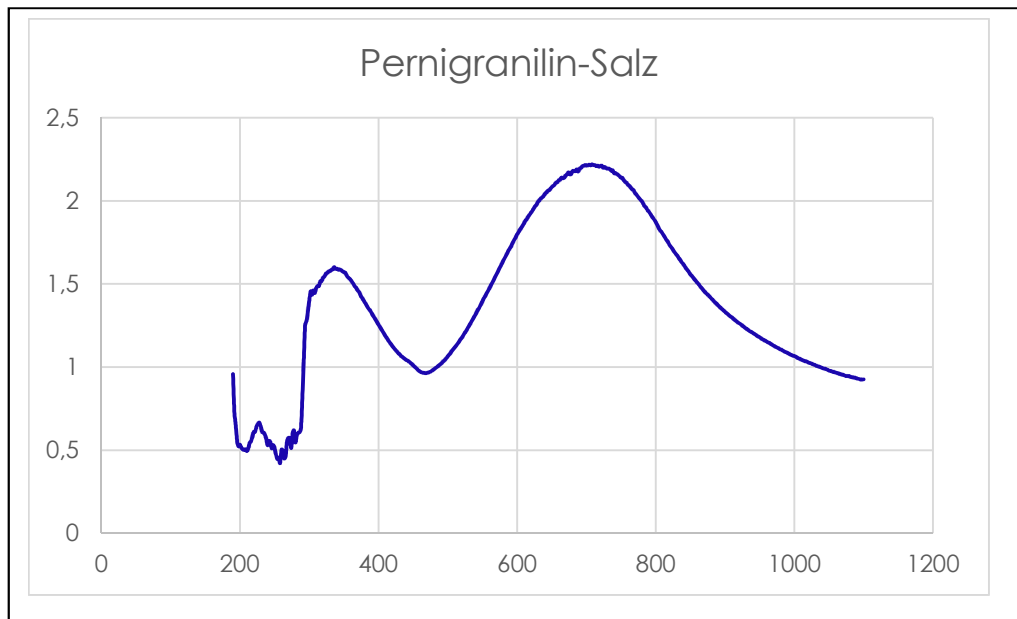


ABBILDUNG 3.4.3*

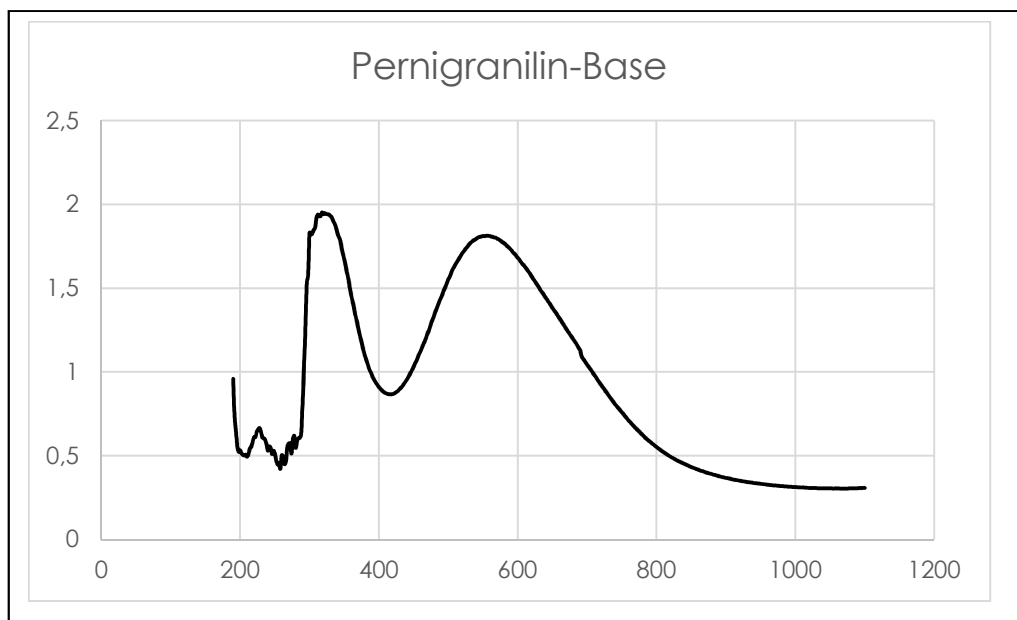


ABBILDUNG 3.4.4*

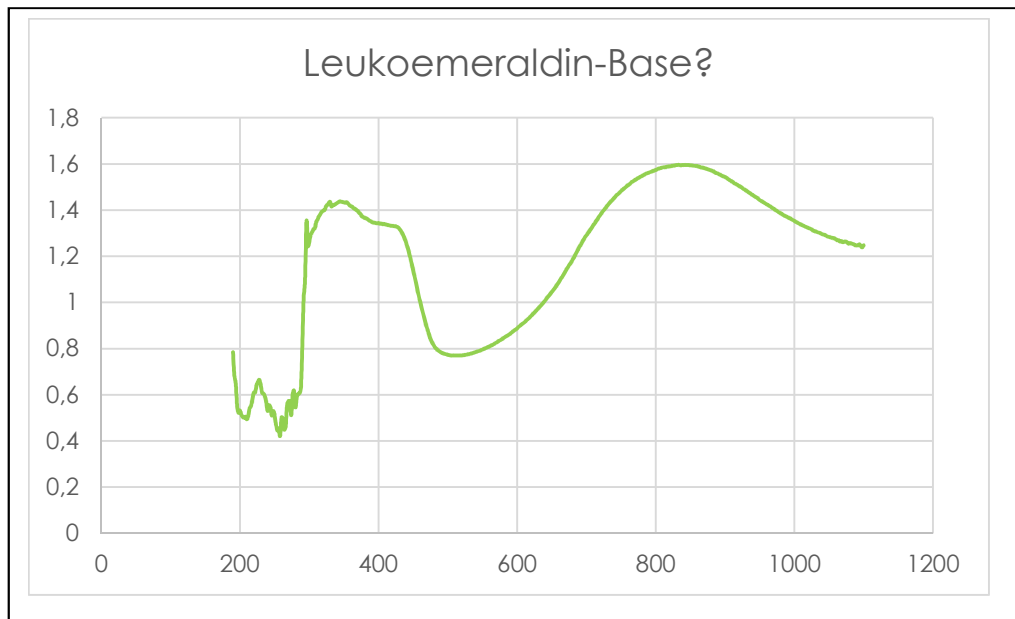


ABBILDUNG 3.4.5*

**Es wird die Extinktion gegen die Wellenlänge dargestellt*

Hierbei sollte es sich eigentlich um die gelbe Leukoemeraldin-Base, allerdings war die von mir reduzierte Polyanilinschicht hellgrün. Dies kann daran liegen, dass keine vollständige Reduktion des Polyanilins erreicht wurde.

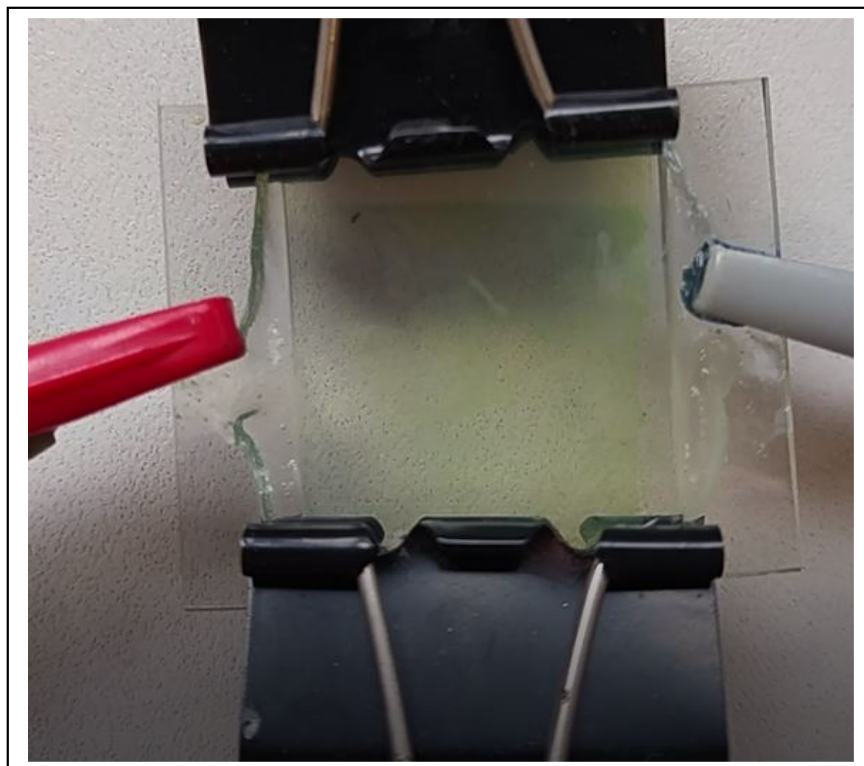


BILD 3.7.1



BILD 3.7.2

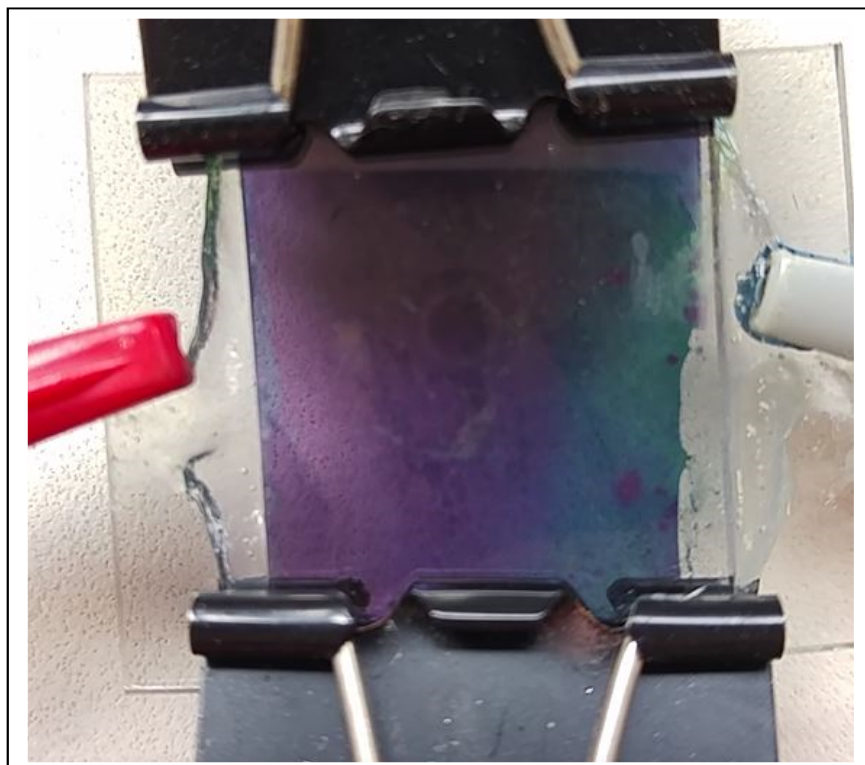


BILD 3.7.3

Auf den Bildern 3.7.1-3.7.3 sind die verschiedenen Schaltzustände des Polyanilin-Fensters zu erkennen. Dabei wird kann man auf Bild 3.7.2 bspw. gut erkennen wie sich der Schaltprozess durch das Glas zieht. Dies kann aufgrund der Ionenbeweglichkeit im Gel einige Sekunden in Anspruch nehmen.

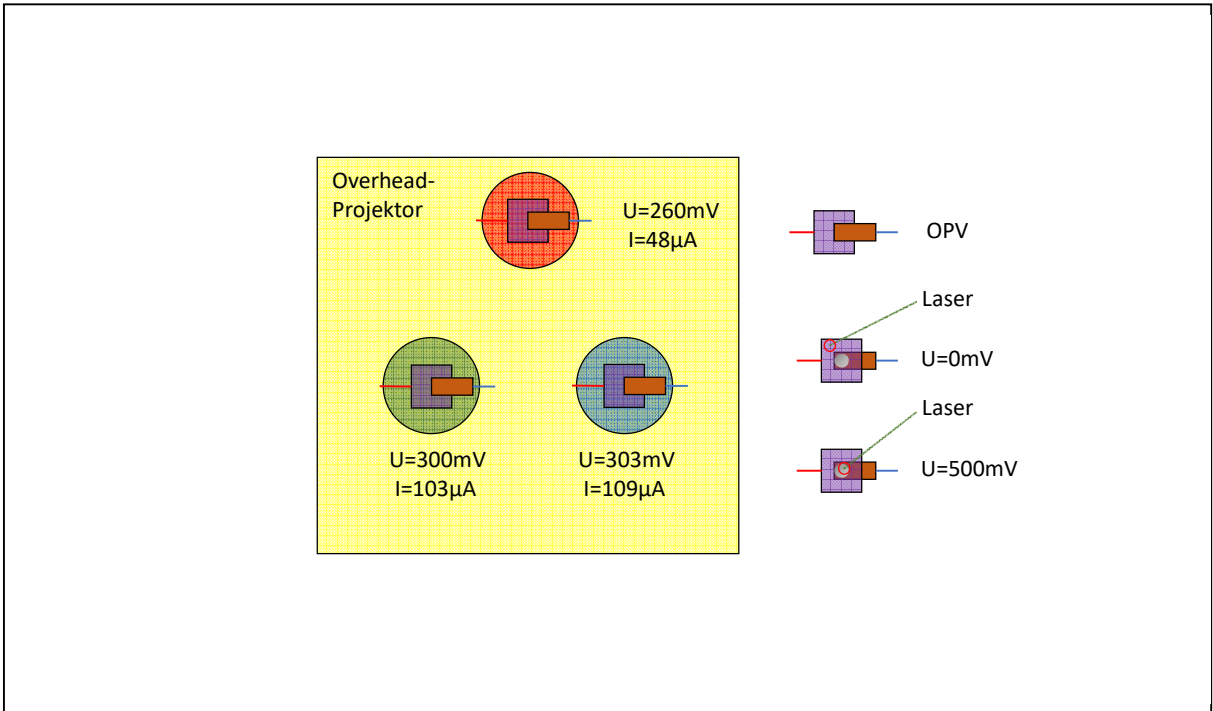


ABBILDUNG 4.1 (Overhead-Projektor mit Farbschablonen)

Es ist zu erkennen, dass die OPV im grünen und blauen Bereich des Spektrums stärker absorbiert als im Roten. Allerdings lässt sich an dieser Stelle keine Leistung der OPV ausrechnen, da es sich um die Max-Spannung und den Stromfluss ohne Widerstand handelt. An dieser Stelle sei anzumerken, dass die gemessenen Stromstärken zu niedrig waren um eine sinnvolle Messung durchzuführen. Ein Grund für die niedrigen Werte wird in der Diskussion behandelt.

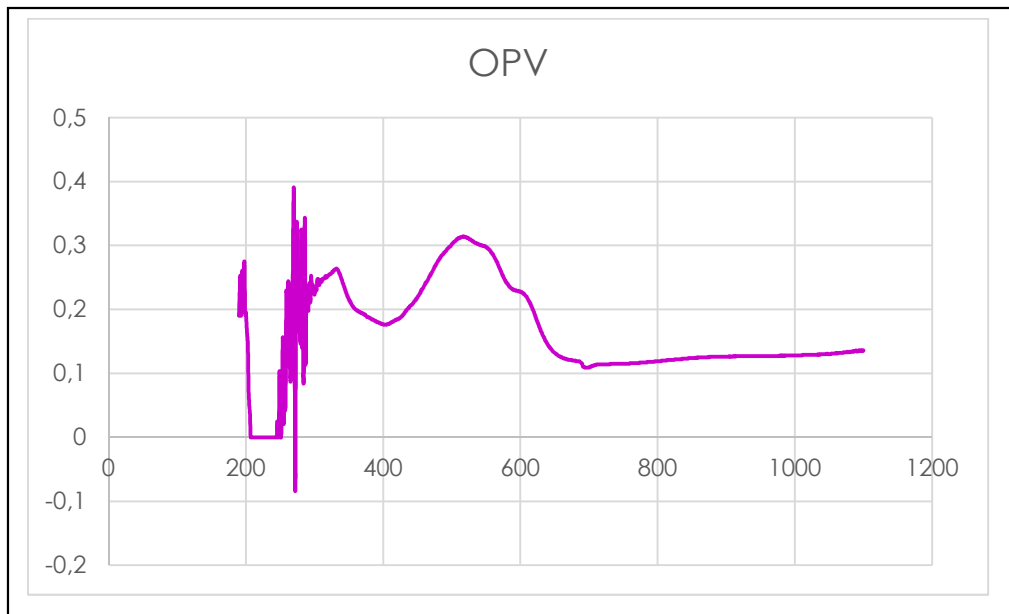


ABBILDUNG 4.2 (Extinktion gegen Wellenlänge)

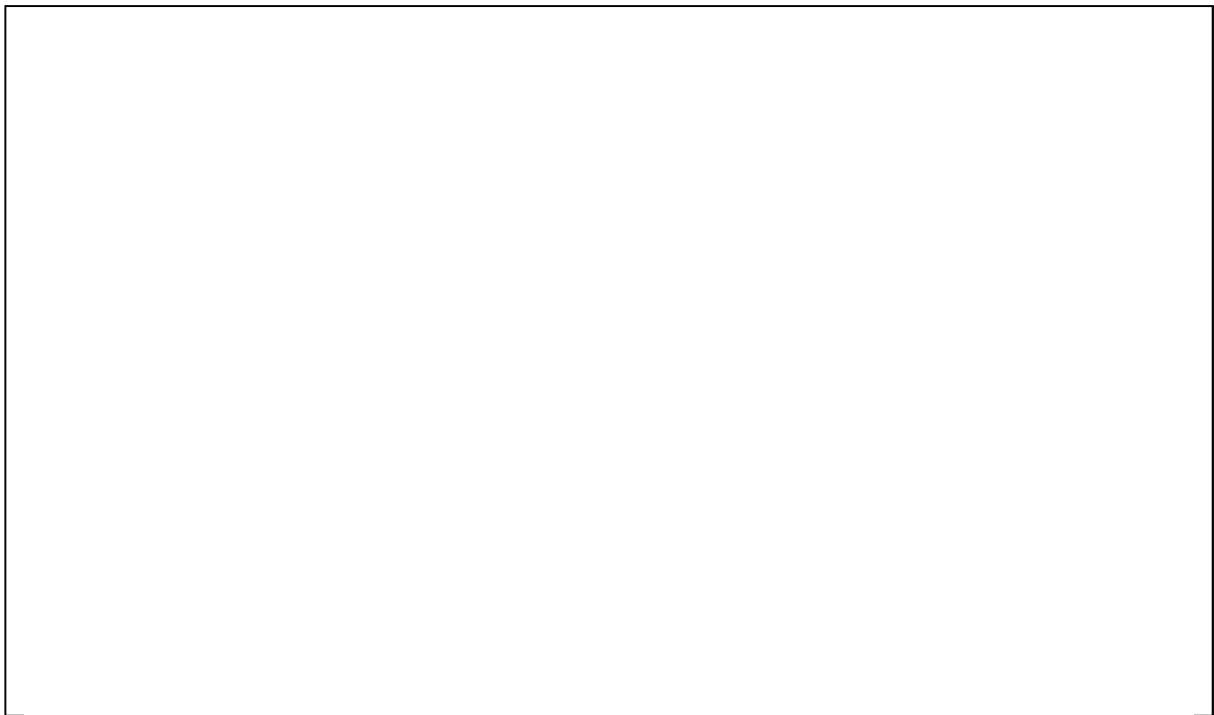


ABBILDUNG 4.5 (PEDOT:PSS)³³

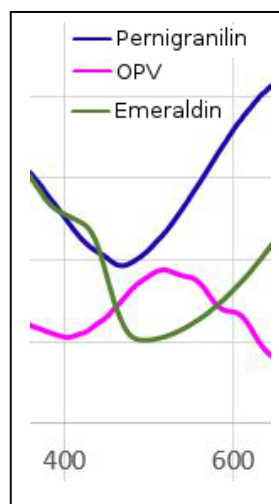


ABBILDUNG 4.6 (verschiedenen Absorptionsspektren)

Die von der OPV erzeugte Spannung ist geringer, wenn das elektrochrome Fenster zum Pernigranilin „geschaltet“ ist.

³³ ZEPP, M.; KRÄMER, R.: Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen S.7