

Elektrochemische Abscheidung und Charakterisierung von Polymeren auf FTO beschichteten Gläsern



Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

eingereicht in der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

an der

Bergischen Universität Wuppertal

von

Ibeth Nathaly Rendón Enríquez

aus Quito, Ecuador

Wuppertal, November 2016

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20170210-143302-1

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20170210-143302-1>]

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2014 bis Februar 2017 in der Arbeitsgruppe Chemie und ihre Didaktik, Fakultät 4, an der Bergischen Universität Wuppertal unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Tausch.

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael Tausch, Bergische Universität Wuppertal
2. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf, Bergische Universität Wuppertal

Dissertation eingereicht am: 13.11.2016

Mündliche Prüfung am: 02.02.2017

*Para mi Amado Esposo, el Amor de mi Vida
la Fuente de mi Alegría y mi Razón de Vivir*

Alex Uriel Palma Cando

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	IX
Abkürzungsverzeichnis.....	XI
ZUSAMMENFASSUNG.....	XIII
ABSTRACT.....	XV
EINLEITUNG.....	1
Motivation und Zielsetzung.....	1
KAPITEL 1.....	3
Theoretische Grundlagen.....	3
1.1 Allgemeine Konzepte der Elektrochemie.....	3
1.1.1 Transportprozesse in einer elektrochemischen Zelle.....	3
1.1.2 Elektrochemische Zelle.....	5
1.1.3 Elektrochemische Techniken.....	6
1.2 Leitende Polymere.....	9
1.2.1 Poly(4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol).....	10
1.2.2 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene).....	11
1.2.3 Polypyrrol.....	11
1.2.4 Polyanilin.....	12
1.2.5 Polythiophen.....	13
1.3 Elektrochemische Abscheidung der leitenden Polymere.....	14
1.3.1 Mechanismus der Elektropolymerisation.....	14
1.3.2 Elektrochemische Polymerisationstechnik.....	15
1.4 Spin-Coating.....	16
1.5 Elektrochromie.....	17
1.6 Rasterkraftmikroskop (RKM – engl. Atomic Force Microscope AFM).....	18
1.6.1 Rauigkeit.....	20
1.7 Organische Solarzellen.....	20
1.7.1 Aufbau einer organischen Solarzelle.....	21
1.7.2 Allgemeines Funktionsprinzip.....	23
1.7.3 Leistung einer Solarzelle.....	25
KAPITEL 2.....	27
Eigene Arbeiten.....	27
2.1 Selbst gebaute Geräte.....	27

2.1.1	Potentiostaten	27
2.1.2	Elektrochemische Zelle und Elektroden.....	30
2.2	Elektrochemische Charakterisierung.....	33
2.2.1	Spannungsfenster	34
2.2.2	Langsame Abscheidung	37
2.2.3	Oxidation und Überoxidation der Polymere	39
2.2.4	Stabilität der Polymerschicht - Umkehrbarkeit	42
2.2.5	Adhäsion der Polymere	43
2.3	Elektrochemische Abscheidung der leitende Polymere auf FTO-Glas	44
2.4	Absorptionsspektrum der abgeschiedenen Polymere auf FTO-Glas.....	45
2.5	Elektrochromes Verhalten der Polymere	46
2.6	Anwendungen für die leitenden Polymere	50
2.6.1	Elektrochrome Fenster	50
2.6.2	Organische Solarzellen.....	60
KAPITEL 3		73
Experimenteller Teil.....		73
3.1	Geräte und Materialien.....	73
3.2	Chemikalien	74
3.3	Vorbereitungen von Lösungen und Proben.....	75
3.3.1	Langsame Abscheidung und Elektropolymerisation auf Platindiskelektrode	75
3.3.2	Überoxidation, Stabilität und Adhäsion der Polymere.....	77
3.3.3	Elektrochemische Abscheidung der leitenden Polymere auf FTO-Gläsern.....	78
3.3.4	Elektrochromes Verhalten der Polymere	79
3.3.5	Lösung für Spin-Coating zum Bau von organischen Solarzellen.....	79
3.3.6	Klebelösung zur Herstellung von elektrochromen Fenstern	79
3.4	Reinigung der Arbeitselektroden.....	80
3.4.1	Platindiskelektrode	80
3.4.2	FTO-Gläser.....	80
KAPITEL 4		81
Anhang		81
4.1	Elektrochemische Charakterisierung.....	81
4.1.1	Spannungsfenster	81
4.1.2	Elektrochemische Abscheidung auf Platindiskelektrode	82

4.1.3	Langsame Abscheidung	83
4.1.4	Oxidation und Überoxidation der Polymere	84
4.1.5	Stabilität (Umkehrbarkeit) und Adhäsion der Polymere	85
4.2	Absorptionsspektrum der Polymere	86
4.3	Elektrochromes Verhalten der Polymere	87
4.4	Anwendungen mit der leitenden Polymeren	88
4.4.1	Absorptionsspektrum der elektrochromen Fenstern.....	88
4.5	AFM-Bilder der Polymere	90
	Perspektiven	91
	Literaturverzeichnis.....	93

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael W. Tausch für die große Gelegenheit, ein Teil in seiner Arbeitsgruppe Chemie und ihre Didaktik zu sein und seine großzügige Unterstützung.

Einen herzlichen Dank möchte ich Prof. Dr. Ullrich Scherf am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Möglichkeit in Ihren Laboren einige Versuche durchzuführen.

Ich danke Prof. Dr. Thomas Riedl am Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente für die Möglichkeit, das Profilometer zu benutzen. Ein großer Dank geht an Dipl. Ing. Sylwia Adamczyk für die AFM-Bilder.

Ich danke Prof. Thorsten Benter für ein Teil meine Prüfungskommission zu sein und für das Korrektur zu lesen.

Ich möchte allen meinen Kollegen aus den Arbeitsgruppen danken, insbesondere Dr. Jana Hübner, Ingrid Reisewitz-Swertz und Sebastian Spinnen für das Korrektur zu lesen und alle für die Geduld mit mir immer auf Deutsch zu sprechen.

Ein großer Dank geht an Dr. Sebastian Kowalski für die Synthese eines Monomers (DTBT) und für das Korrektur zu lesen.

Für das Korrektur zu lesen und mein Deutsch zu verbessern danke ich meine Freundin Dr. Heidi Wunenburger.

Ein großer Dank geht an Prof. Dr. Alejandro Baeza an der Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) für den Aufbau des Kleinen-Potentiostat.

Natürlich möchte ich auch meinen geliebten Ehemann Alex danken, weil er die Liebe meines Lebens, die Quelle meiner Freude und mein Grund zum Leben ist.

Abkürzungsverzeichnis

ABTS	Diammonium-2,2-azino-bis(3-ethylbenzothiazoliny-6-sulfonat)
ACN	Acetonitril
AE	Arbeitselektrode
AFM	Atomic Force Microscope
AL	Anilin-Lösung
aq	Wässrig (engl. aqueous)
BT	2,2'-Bithiophen
c	Konzentration einer Lösung
CA	Cronoamperometrie
CP	Leitende Polymere (engl. Conducting Polymers)
CV	Cyclovoltammetrie
DMAP	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon
DTBT	4,7-Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol
ϵ	Dielektrizitätskonstante
E	Angelegtes Potential
EDOT	3,4-Ethylendioxythiophen
E_g	Bandlücke
FF	Füllfaktor (engl. Fill Factor)
FTO	Fluorzinnoxid (engl. Fluor Tin Oxide)
GE	Gegenelektrode
HOMO	Höchstes besetztes Melekülorbital
i	Stromstärke
i_p	Spitzenstrom
$i_{p,a}$	Anodischer Spitzenstrom
$i_{p,k}$	Katodischer Spitzenstrom
ITO	Indiumzinnoxid (engl. Indium Tin Oxide)
J_m	Stromdichte einer Solarzelle
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte (engl. Short Circuit Current Density)
LUMO	Niedrigstes besetztes Molekülorbital

MPP	Maximum Power Point
v	Scangeswindigkeit
OCP	Open Circuit Potential (Leerlaufspannung)
OPV	Organischen Solarzellen
PANI	Polyanilin
PCBM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -Fettsäuremethylester
PCE	Leistungsunwandlung (engl. Power Conversion Efficiency)
PDA	Poly(ethylenglycol)-diacrylat
PDTBT	Poly(4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol)
PEDOT	Poly(3,4-ethylendixythiophen)
P _{in}	Lichtintensität
PL	Pufferlösung
P _m	Ausgangsleistung der Solarzelle
PPy	Polypyrrol
PT	Polythiophen
Py	Pyrrol
Q-	Negativladung
Q+	Positivladung
RE	Referenzelektrode
RKM	Rasterkraftmikroskop
RPM	Umdrehungen pro Minute (engl. Revolutions per minute)
R _q	Quadratische Rauigkeit
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
UV	Ultraviolett
V _m	Spannung einer Solarzelle
V _{oc}	Leerlaufspannung (engl. Open Circuit Voltage)

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden mehrere leitende Polymere durch potentiostatisch oxidative Elektropolymerisation (Chronoamperometrie) mit einem selbstgebauten Potentiostat, der mit einer 3-Elektroden-Anordnungs-Zelle verbunden war, synthetisiert. Die Monomere und die jeweiligen Polymere wurden mit einem kommerziellen Potentiostat/Galvanostat cyclovoltammetrisch charakterisiert.

Optische und morphologische Eigenschaften der abgeschiedenen Polymerschichten wurden durch UV-VIS-Spektralphotometrie (elektrochromes Verhalten) bzw. durch Tapping-Modus der Rasterkraftmikroskopie (RKM) charakterisiert.

Mit den synthetisierten Polymeren wurden elektrochrome Fenster und organische Bilayer-Solarzellen gebaut und untersucht.

ABSTRACT

Conducting polymers were synthesized by potentiostatic oxidative electropolymerization (chronoamperometric) using a homemade potentiostat connected to a 3-electrode cell. The monomers and their corresponding polymers were cyclic voltammetric characterized using a commercial potentiostat/galvanostat.

Optical and morphological properties of polymer films deposited on fluor tin oxide (FTO) electrodes were characterized by UV-VIS spectrophotometry (electrochromic behavior) and tapping mode atomic force microscopy (AFM), respectively.

The synthesized polymer films were used in the fabrication of electrochromic windows and organic bilayer solar cells.

EINLEITUNG

Motivation und Zielsetzung

Die leitenden Polymere liegen aktuell im Fokus der Forschung. Im akademischen Kontext sind die Wissenschaftler daran interessiert, neue konjugierte Polymere mit außergewöhnlichen optischen und elektrischen Eigenschaften zu synthetisieren, zu charakterisieren und für kommerzielle Anwendungen wie z.B. Photovoltaikzellen, Bauteile für Bildschirme, lichtemittierende Dioden (engl. light emitting diode LEDs) und elektrochrome Fenster zugänglich zu machen.

Zum Bau organischer Solarzellen bzw. elektrochromer Fenstern im Bereich der Lehre, können die leitenden Polymere auf die Oberfläche einer Elektrode mit unterschiedlichen Methoden, wie z.B. Spin-Coating oder elektrochemischer Abscheidung, aufgetragen werden. Die elektrochemische Abscheidung als leitenden Polymere scheint eine erfolgversprechende Methode zu sein. Elektrochemie stellt eine der wichtigsten Themen dar, die im Rahmen des Chemieunterrichts in der Sekundarstufe II behandelt werden. Allerdings sprechen gegen deren Einsatz im Unterricht die mit der Anschaffung der notwendigen Materialien (vor allem aus Potentiostat) anfallenden Kosten.

In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, einen Kostengünstigen Versuchsaufbau mit selbst gebauten Potentiostaten, Elektroden und elektrochemischer Zelle zu entwickeln, um die elektrochemische Abscheidung von leitenden Verbindungen im schulischen Maßstab zu testen.

Angesichts dieser Problematik steht die Erarbeitung eines schultauglichen Versuches zum Bau von Solarzellen und elektrochromen Fenstern auf Basis von organischen Materialien im Vordergrund dieser Arbeit. Die elektrochemische Abscheidung der zu polymerisierenden Edukte ermöglicht die Integration mehrerer schulrelevanter Themen (Elektrolyse, Elektrodenpotentiale, Redoxreaktionen, Polymerisation etc.) und fördert interdisziplinäres Denken der Jugendlichen.

Ein wichtiger Teil der vorliegenden Arbeit besteht in der elektrochemischen Synthese und Charakterisierung der für diese Anwendung in Frage kommenden Polymere.

Als Basis des künftigen Versuchsaufbaus zur elektrochemischen Abscheidung wird eine Dreielektroden-Zelle konzipiert, gebaut und eingesetzt. Die notwendigen Polymere werden auf den mit Fluor dotierten Zinnoxid Gläsern (engl. Fluorine doped Tin Oxide FTO) elektrochemisch erzeugt.

Die Charakterisierung des elektrochromen Verhaltens der durch die elektrochemische Abscheidung gewonnenen Polymere, Optimierung der Abscheidungsbedingungen, wie auch die Untersuchung der Einflussfaktoren bilden die Basis für den darauffolgenden Bau von elektrochromen Fenstern mit Doppelverglasung und organischen Solarzellen.

KAPITEL 1

Theoretische Grundlagen

1.1 Allgemeine Konzepte der Elektrochemie

Die Elektrochemie befasst sich mit Redoxreaktionen, d.h. chemischen Reaktionen mit Elektronenübertragung, an denen der elektrische Strom gemessen werden kann. Sie können selbstständig ablaufen (galvanische Zelle) oder durch Anlegung einer Spannung erzwungen werden (elektrolytische Zelle). Der spontane Prozess unterscheidet sich von einem elektrolytischen Prozess in der Gibbs-Energie der Gesamtreaktion (ΔG°) [1, 2]. Bei einer galvanischen Zelle hat ΔG° einen negativen Wert. Das bedeutet, dass die elektrochemische Reaktion bei einem betrachteten Druck und einer definierten Temperatur freiwillig unter Verrichtung von elektrischer Arbeit abläuft (exergonische Reaktion). Auf der anderen Seite ist bei einer Elektrolyse der Zelle ΔG° positiv. Damit die Reaktion ablaufen kann, muss elektrische Energie (Batterie oder Gleichspannungsquelle) von außen zugeführt werden [3]. Die Gibbs-Energie kann durch die Gleichung (1) berechnet werden, in der E° das Standard-Elektrodenpotential der elektrochemischen Zelle, z die Anzahl der übertragenen Elektronen in der Reaktion und F die Faraday-Konstante (96484,6 C/mol) darstellen [1].

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (1)$$

1.1.1 Transportprozesse in einer elektrochemischen Zelle

Elektrochemische Reaktionen finden stets an der Phasengrenze zwischen einer Elektrode und einer Elektrolytlösung statt und können nur dann dauerhaft ablaufen, wenn die elektrochemisch aktiven Verbindungen aus dem Inneren des Elektrolyten kontinuierlich an die Elektrodenoberfläche gelangen [2, 3]. An der Phasengrenze Elektrode/Elektrolytlösung bildet sich eine Reaktionsschicht, die auch als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet wird. Sie bildet sich immer dann aus, wenn eine Elektrode mit einem Elektrolyten in Kontakt kommt [3]. Bevor eine elektrochemische Reaktion erfolgt, können andere Erscheinungen auftreten, wie Adsorptionen, Desorptionen oder chemische Reaktionen [2, 3] (Abbildung 1).

Wenn eine Redox-Reaktion in Lösung stattfindet, ist die Stromstärke von drei „Geschwindigkeiten“ abhängig: i) der Geschwindigkeit des Elektronentransports durch die Elektrode, ii) der Geschwindigkeit der Elektronen an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolytlösung und iii) der Geschwindigkeit, mit der das elektroaktive Material (Ion, Atom oder Molekül) sich durch die Lösung vor einer Elektronentransferreaktion bewegt (Ionen-transportvorgänge). Die Prozesse i) und ii) werden als Ladungstransfer (oder Ladungstransport) und iii) als Massentransfer oder Massentransport bezeichnet [2, 4]. Die kleinste Geschwindigkeit einer dieser drei Prozesse bestimmt die Geschwindigkeit der gesamten Redox-Reaktion.

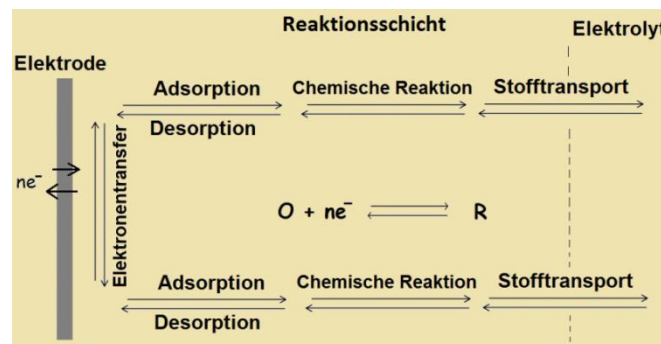


Abb. 1. Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und mögliche physikalisch-chemische Prozesse in der Reaktionsschicht vor der Elektrodenoberfläche am Beispiel einer Reduktion

Wenn eine spontan verlaufende elektrochemische Reaktion durch die Ionen-transportvorgänge in der Elektrolytlösung gehemmt wird, wird die erzeugte Stromstärke dadurch begrenzt. Man spricht in diesem Fall von einem Grenzstrom. Es gibt drei wichtige Ionen-transportvorgänge in einer Elektrolytlösung, die die elektrochemische Reaktion beeinflussen [2]:

Migration: Unter Migration versteht man die Bewegung der geladenen Teilchen unter dem Einfluss eines elektrischen Felds entlang des bestehenden Potentialgradienten.

Konvektion: Die Konvektion hängt von der mechanischen Bewegung (Rühren) und Temperaturgradienten der Lösung ab.

Diffusion: Wenn durch eine elektrochemische Reaktion Substanzen an der Elektrodenoberfläche gebildet oder verbraucht werden, ist die Konzentration in der Nähe der Elektrode unterschiedlich als im Inneren des Elektrolyten und dabei wird ein Konzentrationsgradienten gebildet. Bei ungleichmäßiger Verteilung bewegt sich

einer Substanz unter dem Einfluss von diesem Gradient aus Bereichen hoher in Bereichen geringer Konzentration.

1.1.2 Elektrochemische Zelle

Als Konfigurationsprinzip für eine Zelle zur elektrochemischen Abscheidung von Polymeren wurde in Anlehnung an die Literatur [2, 3] eine 3-Elektroden-Anordnung gewählt. Die drei Elektroden werden in eine Elektrolytlösung eingetaucht. Die Lösung enthält mindestens zwei Stoffe: das Monomer, das abgeschieden werden soll und einen Elektrolyt in hoher Konzentration, das so genannte Leitsalz. Um die Migrationseffekte in der Elektrolytlösung zu minimieren, eine homogene Doppelschicht zu erzeugen und gleichzeitig die Leitfähigkeit des Elektrolyten zu erhöhen, wird das Leitsalz zugefügt [2]. Um den gelösten Sauerstoff zu entfernen wird für ein paar Minuten Argon durch die Elektrolytlösung gespült und zusätzlich wird während des Versuchs die Argonatmosphäre gearbeitet [5, 6]. Die verwendete elektrochemische Zelle enthält:

Arbeits Elektrode (AE): Die AE ist die Elektrode, an der eine Oxidation des Monomers und die jeweilige Polymerisationsreaktion mit Abscheidung des Polymers stattfinden. Diskelektroden aus Platin oder Gold sind die am häufigsten verwendeten Arbeits Elektroden [1]. Darüber hinaus benutzt man die sogenannten transparenten leitfähigen Oxide, insbesondere Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide ITO) [7-16] und Fluorzinnoxid (eng. fluor tin oxide FTO) [17-22], um optoelektronische Bauteile wie z.B. organische Solarzellen, elektrochrome Fenster und organische Leuchtdioden zu bauen [23].

Referenzelektrode (RE): Die RE ist ein Metall-Elektrolyt-Kontakt, der als Bezugspunkt für die Spannungsmessung dient [2]. Sie verbleibt in ihrem Ruhepotential. Die am meisten verwendeten Referenzelektroden sind die gesättigte Kalomelektrode (engl. saturated calomel electrode SCE) und die Silber-Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl), wenn der Versuch in Wasser durchgeführt wird [1] und Silber/Silberperchlorat (Ag/AgClO₄) oder Silber/Silbernitrat (Ag/AgNO₃), wenn der Versuch in organischen Lösemitteln durchgeführt wird [24].

Gegenelektrode (GE): Die GE hat die Aufgabe, den Stromkreis zu schließen. Die GE sollte nicht die Strommessung durch z.B. Passivierung oder Erzeugung einer

Substanz, die die Oberfläche der Arbeitselektrode erreichen kann, beeinflussen [1, 2]. Als GE wird in der Regel entweder Platinfolie oder Platindraht verwendet [1].

1.1.3 Elektrochemische Techniken

1.1.3.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) oder auch Dreieckspannungsmethode ist eine der wichtigsten und oft angewendete Methoden der Elektrochemie, weil qualitative Informationen über eine elektrochemische Reaktion bzw. einen elektrochemisch aktiven Stoff schnell und einfach erhalten werden. Ein weiterer Vorteil der Methode besteht darin, dass Auskünfte über chemisch gekoppelte Reaktionen im elektrochemischen Verfahren, thermodynamische Daten des Redox-Prozesses, die kinetische Konstanten von heterogenen chemischen Reaktionen und die Charakterisierung eines Stoffes z.B. eines Polymers erhalten werden können. Bei der Entwicklung eines elektrochemischen Verfahrens ist das Wissen über die anodischen und kathodischen Reaktionen des Analyten und die des Lösemittels von entscheidender Bedeutung. Die CV liefert schnell und zuverlässig die notwendigen Informationen über die elektrochemischen Eigenschaften der Komponenten des chemischen Systems [2].

Bei den cyclovoltammetrischen Untersuchungen werden die zu untersuchenden Lösungen nicht gerührt. Eine zyklische Spannung, das sogenannte Sweep-Potential, wird angelegt und die dabei entstehenden Elektrodenströme werden registriert. Als Anfangspotential (E_a) fungiert normalerweise die Leerlaufspannung (OCP engl. Open Circuit Potential), bei der keine Oxidation oder Reduktion des aktiven Stoffes stattfindet. Das angelegte Potential E_i wird dann mit einer bestimmten Scangeschwindigkeit (v in V/s) bis zu einem maximalen Potential ($E_{\lambda 1}$) erhöht. Anschließend wird die angelegte Spannung wieder mit der gleichen Geschwindigkeit zum niedrigen Umkehrpotential ($E_{\lambda 2}$) heruntergefahren und kehrt schließlich zum endgültigen Potential (E_b) zurück, das von gleichen Wert des Anfang-Potentials sein könnte (Abbildung 2-a). In Abhängigkeit von den erforderlichen Informationen, die ein Experiment benötigt, können ein oder mehrere Zyklen durchgeführt werden [2].

Während eines Messzyklus wird die Stromstärke (i) registriert, der durch die AE fließt. Die Stromstärke hängt von der angelegten Spannung ab und wird dann graphisch dargestellt. Das daraus resultierende Diagramm, das in Abbildung 2-b dargestellt ist,

wird als Cyclovoltammogramm bezeichnet. Zu erkennen sind dabei zwei Spitzen, die jeweils als anodischer ($i_{p,a}$) und als kathodischer Spitzenstrom ($i_{p,k}$) bezeichnet werden. Die Spannungswerte, die den beiden Maxima der Stromstärke entsprechen, liefern Informationen darüber, unter welchen Bedingungen, d.h. den angelegten Spannungen, die jeweiligen Analyten anodisch oxidiert bzw. kathodisch reduziert werden. Außerdem lassen sich die Informationen über die elektrochemischen Aktivitäten des Lösemittels gewinnen sowie die Spannungsbereiche, in denen das Lösemittel elektrochemisch inert bleibt [2].

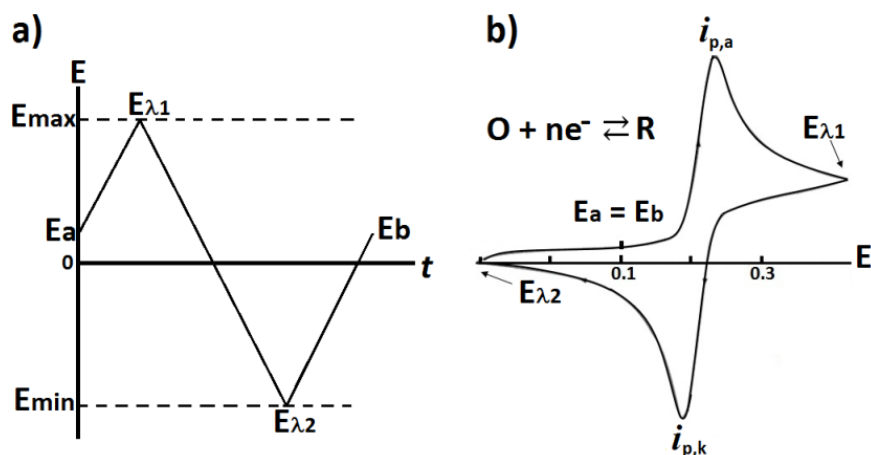


Abb. 2. a) Dreieckiges zyklisches Sweep-Potential und b) Cyclovoltammogramm

Wenn die Spannung in Richtung Oxidation oder Reduktion angelegt wird, entwickelt sich aufgrund der Oxidation bzw. Reduktion der elektroaktiven Substanz ein Faraday'scher Strom. Die Stromstärke wächst an, bis die Konzentration der Substanz an der Elektrodenoberfläche auf null fällt, wodurch ein weiterer Anstieg des Stromflusses unmöglich ist. Während sich die Oxidation oder die Reduktion des aktiven Stoffes ereignen, nimmt die Konzentration der reduzierten oder oxidierten Form des Analyten an der Elektrodenoberfläche im Vergleich zu ihrer Konzentration im Inneren der Lösung ab. Es wird jeweils ein Konzentrationsgradient in der Nähe der Elektrodenoberfläche aufgebaut. Die Substanz, deren Konzentration verringert wird, bewegt sich durch den Diffusionseffekt aus dem Lösungsinernen zur Elektrodenoberfläche. Der Teil der Lösung, in der Diffusionseffekt findet, wird als „Diffusionsschicht“ bezeichnet. Deren Länge (δ) verändert sich mit dem angelegten Potential. Je höher das Potential, desto länger δ [2].

Wenn eine elektrochemische Reaktion $O + ne \rightleftharpoons R$ in Lösung stattfindet, kann der anodische oder kathodische Spitzenstrom mit Gleichung (2) beschrieben werden. Dann stehen D für den Diffusionskoeffizienten, n für die Anzahl der ausgetauschten Elektronen in der Reaktion, F für die Faraday-Konstante, A für die Elektrodenfläche und C^* für die Konzentration des Stoffs in der Elektrolytlösung. Wenn der Spitzenstrom (i_p) gegen $v^{1/2}$ aufgezeichnet wird, besteht eine lineare Beziehung [2]. Wird an der Elektrodenoberfläche ein Polymer abgeschieden, besteht eine lineare Beziehung zwischen i_p und v [25, 26]

$$i_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (2)$$

1.1.3.2 Chronoamperometrie

Mittels Chronoamperometrie (CA) lassen sich die Diffusionseffekte, die im Laufe eines elektrochemischen Prozesses auftreten können, untersuchen. Diese Methode wird mittels kontrollierter Spannung durchgeführt. In der Regel wird dabei eine Dreielektrodenzelle mit Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode verwendet. Um die Ionenstärke der Elektrolytlösung während der Elektrolyse konstant zu halten, wird der Probe ein Überschuss eines Fremdelektrolyten zugesetzt. Außerdem wird die Elektrolytlösung während der Elektrolyse nicht gerührt. Diese Methode wird nun am Beispiel von Anthracen erläutert. Anthracen (An) kann elektrolytisch reduziert werden, was mit folgender Reaktion beschrieben werden kann [2]: $An + e^- \rightarrow An^-$

Wird eine chronoamperometrische Untersuchung durchgeführt, wird die angelegte Spannung während der Elektrolyse gleichmäßig verändert. Dabei wird die Antwort des Systems, Faraday'scher Strom in Abhängigkeit von Zeit, registriert (Abbildung 3-b). Zu Beginn wird dabei die Spannung E_1 angelegt, die dem Standard-Elektrodenpotential (E°) der elektroaktiven Verbindung (hier An/An^-) entspricht. Danach wird die Spannung E_2 kontinuierlich in den negativen Bereich verlegt, was den Beginn der Reduktion von Anthracen an der AE in Gang setzt (Abbildung 3-a). Falls die Reaktion an der Elektrode schnell stattfindet, ist der registrierte Stromstärke nur von den Diffusionseffekten in der Lösung nach Gleichung (3) abhängig. Die Konzentration an Anthracen an der Elektrodenoberfläche nimmt mit der Zeit ab und die Reaktion wird

durch Massentransport gesteuert. Es kommt exponentiell zum Stromzusammenbruch (Abbildung 3-b) [2].

$$i(t) = \frac{n F A D^{1/2} C^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (3)$$

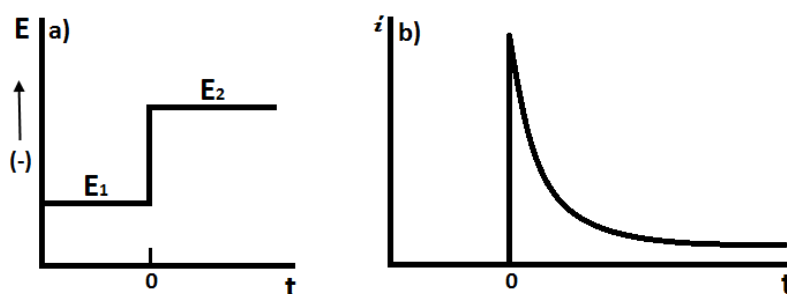


Abb. 3. a) Potential Puls, und b) Stromfluss gegenüber der Zeit

1.2 Leitende Polymere

Leitende Polymere (engl. conducting polymers CP) zeichnen sich durch ein konjugiertes π -System aus. Durch Redoxreaktionen in leitenden Polymeren wird eine deutliche Erhöhung der Elektronenbeweglichkeit und eine hohe elektrische Leitfähigkeit erreicht [27, 28]. Die erste elektrochemische Synthese und Charakterisierung von leitenden Polymeren wurde 1862 von Letheby durchgeführt. Er berichtete darüber, dass die anodische Oxidation des Anilins in einer verdünnten Schwefelsäurelösung ein blau-schwarz glänzendes Pulver erzeugte, das in Wasser unlöslich bzw. hydrophob war [29, 30].

Der nächste Schritt der Entwicklung der leitenden Polymere begann 1977, als A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid und H. Shirakawa feststellten, dass die Dotierung von Polyacetylen (PA) mit Iod, zu einem Material mit hoher elektrischer Leitfähigkeit führt [29-32]. Diese ungewöhnliche Eigenschaft eines organischen Materials löste weltweit Forschungen über leitende Polymere aus. Daraus sind Anwendungen in Batterien und elektronischen Geräten entstanden. Allerdings war PA nicht stabil und zerfiel leicht durch oxidativen Abbau. Daher wurden zahlreiche andere leitfähige Polymere synthetisiert, beispielsweise Polyphenylene, Polypyrrole und Polythiophene [29, 32].

Das heutige Interesse der Wissenschaft richtet sich unter anderem auf die zielgerichtete Funktionalisierung der π -konjugierten Polymere mit Monomersequenzen

in der Hauptkette und Seitengruppen Gruppen, die durch ihre besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften die elektronischen Eigenschaften der konjugierten Polymerhauptkette verbessern können. Durch eine gezielte Einführung bestimmter Substituenten an die Polymerhauptkette lässt sich die Bandlücke (E_g) bzw. die Farbabstimmung gezielt verändern. Die wünschenswerte Größe der Bandlücke liegt bei ungefähr 1,5 – 3,3 eV, da die Absorption von sichtbarem Licht zwischen 400 und 900 nm liegt [33-35]. Inzwischen gibt es eine Vielfalt von Anwendungen der leitenden Polymere, z.B. in elektrochemischen Sensoren, Dünnschichttransistoren (organic thin film transistors, OTFTs), organischen Solarzellen (organic photovoltaic cells OPVs), organischen lichtemittierenden Dioden (organic light emitting diodes OLEDs), Elektrodenmaterialien und nicht zuletzt in elektrochromen Fenstern [27, 29, 31, 36].

1.2.1 Poly(4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol)

Das 4,7-Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol (DTBT) (Abbildung 4 links) ist ein Molekül mit einem konjugierten π -Elektronensystem, hoher Planarität und besitzt eine Donor-Akzeptor-Donor-Struktur (D-A-D). Es hat einen elektronenziehenden Baustein, die Benzothiadiazol-Einheit, die von zwei starken elektronenschiebenden Thiophenringen verbunden ist [25, 37, 38]. Demzufolge sollte das Polymer eine kleine Bandlücke (1,1 – 1,2 eV) aufweisen, weil diese Sequenz in der Hauptkette ein Zusammenwirken zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Donators und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Akzeptors bewirkt [25]. Die Forschungen ergaben, dass der Einsatz solcher Polymere mit D-A-D-Wechselstruktur in den OPVs zur Erhöhung des Wirkungsgrades führen [38]. Das Poly(4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol) (PDTBT) (Abbildung 4 rechts) wird in OPVs als Donormaterial benutzt [37].

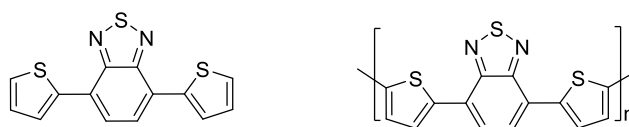


Abb. 4. Molekülstrukturen von 4,7-Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol (DTBT) (links) und seinem Polymer (PDTBT) (rechts)

1.2.2 Poly(3,4-ethylendioxythiophene)

Ein anderes π -konjugiertes Polymer auf Thiophen Monomer-Basis ist das so genannte EDOT (3,4-Ethylendioxythiophen) (Abbildung 5 links), das neben guten Redoxeeigenschaften (niedriges Oxidationspotential) auch eine erforderliche Inertheit gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ausweist [39].

Anfang der 1990er Jahre haben Chemiker von Bayer (Deutschland) ein neuartiges, leitendes Polymer Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT Abbildung 5 rechts) synthetisiert [40, 41]. Die moderate Bandlücke (1,6 – 1,7 eV) [42] und das niedrige Oxidationspotential verleihen PEDOT eine außergewöhnliche Stabilität im oxidierten geladenen Zustand, eine hohe Leitfähigkeit (ca. 300 S/cm) und eine gute optische Transparenz im sichtbaren Spektralbereich [41, 42]. Aufgrund dieser Eigenschaften wurden viele Materialien auf PEDOT-Basis entwickelt, z.B. antistatische Beschichtungen oder Elektrodenmaterialien für Superkondensatoren. PEDOT findet aber auch Verwendung als Lochinjektionsschicht (Ladungstransport) in OLEDs, Feldeffekttransistoren (OFETs) und Solarzellen [41].

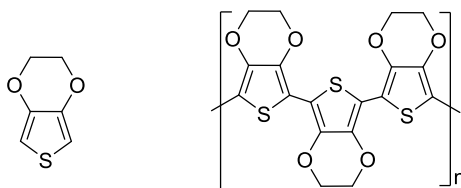


Abb. 5. Molekülstrukturen von 3,4-Ethylendioxythiophene (EDOT) (links) und seinem Polymer (PEDOT) (rechts)

1.2.3 Polypyrrol

Pyrrol (Abbildung 6 links) ist eine heterozyklische stickstoffhaltige aromatische Verbindung. Es ist in den meisten organischen Lösemitteln und in Wasser (ca. 6%) löslich [43]. Polypyrrol (PPy Abbildung 6 rechts) wird durch Oxidation von Pyrrol oder einem substituierten Pyrrol hergestellt. In den meisten Fällen wird die Oxidation entweder durch Elektropolymerisation auf einem leitenden Substrat (Elektrode) oder durch chemische Polymerisation in Lösung mit Hilfe eines Oxidationsmittels durchgeführt [44].

Unter den zahlreichen leitenden Polymeren, die bisher hergestellt wurden, ist Polypyrrol am häufigsten untersucht. Das liegt wahrscheinlich daran, dass das leicht

erhältliche Monomer leicht oxidierbar und recht gut wasserlöslich ist. Daraus resultieren sehr nützliche Vorteile für die praktischen Anwendungen von Polypyrrol für Superkondensatoren, Bio-Sensoren, leitfähige Textilien und antistatische Beschichtungen [4, 45].

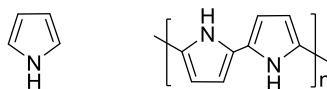


Abb. 6. Molekülstrukturen von Pyrrol (Py) (links) und seinem Polymer (PPy) (rechts)

1.2.4 Polyanilin

Anilin, Aminobenzol, (Abbildung 7 links) ist das einfachste aromatische Amin. Durch die Synthese von sogenannten „Anilinschwarz“ wurde seines Polymer, Polyanilin (PANI), 1862 bekannt [44]. Im Gegensatz zu anderen leitenden Polymeren wie Polypyrrol oder Polythiophen ist der Stickstoff des Monomers in die Polymerisation direkt involviert. Daraus resultiert eine Kopf-Schwanz-Anordnung in der Polymerkette (Abbildung 7 rechts) [44].



Abb. 7. Molekülstrukturen von Anilin (links) und seinem Polymer (PANI) (rechts)

Das Polyanilin kann in drei verschiedenen Oxidationszuständen vorliegen: Leucoemeraldin, Emeraldin und Pernigranilin. Bemerkenswert ist, dass diese Zustände sich farblich unterscheiden (Abbildung 8). Aufgrund der Amin-Funktionalität in der Hauptkette verändert Polyanilin seine Struktur und die Farbe der Schicht in Abhängigkeit vom pH-Wert der Umgebung [4, 44, 46-48].

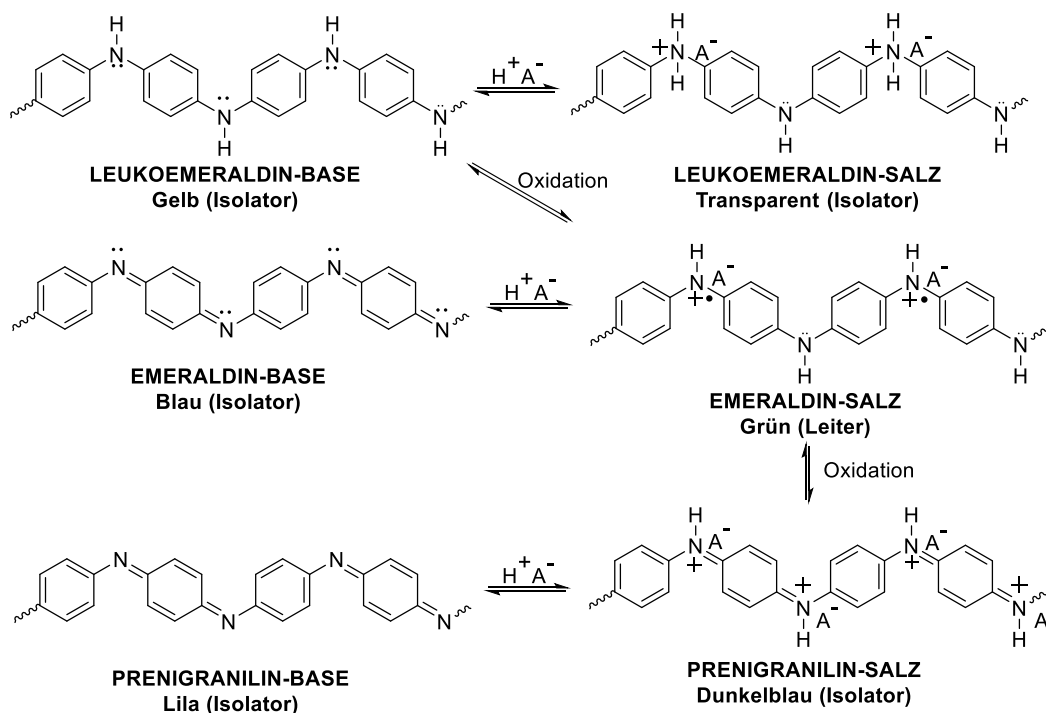


Abb. 8. Protonierung, Deprotonierung und Redoxreaktionen des Polyanilins

1.2.5 Polythiophen

Polythiophen (Abbildung 9 rechts) kann durch elektrochemische Abscheidung von Thiophen hergestellt werden. Allerdings stellte sich heraus, dass die Abscheidungsspannung des Thiophen-Monomers genauso hoch ist wie die Überoxidationsspannung dessen Polymers, was als „Polythiophen Paradox“ bezeichnet wird [31, 44, 49]. Aus diesem Grund wird 2,2'-Bithiophen (BT) (Abbildung 9 links) als Monomer für die elektrochemische Abscheidung bzw. Polymerisation benutzt.

Die Elektropolymerisation von BT wurde 1980 zum ersten Mal in der Literatur erwähnt, jedoch wurden die ersten Untersuchungen hierzu erst zwei Jahre später veröffentlicht [49]. Die elektrochemische Polymerisation von BT gestaltet sich relativ einfach. Das erhaltene Produkt, PT, zeigt neben hoher Stabilität gute mechanische sowie elektrochrome Eigenschaften [4].



Abb. 9. Molekülstrukturen von 2,2'-Bithiophen (BT) (links) und seinem Polymer (PT) (rechts)

1.3 Elektrochemische Abscheidung der leitenden Polymere

Organische Polymerfilme mit intrinsischer elektrischer Leitfähigkeit können in einem kontinuierlichen Prozess durch anodische Oxidation direkt aus deren Monomerlösungen abgeschieden werden [28, 50]. Dabei kann die nanoskopische Struktur, insbesondere die Porosität der abgeschiedenen Polymerschicht besser kontrolliert und gesteuert werden, als bei anderen Polymerisationsverfahren [51].

Es ist bekannt, dass die Oxidationspotentiale (E_{Ox}) der während dieses Prozesses vorliegenden bzw. entstehenden Spezies einer Tendenz entsprechen $E_{Ox \text{ Monomer}} > E_{Ox \text{ Oligomere}} > E_{Ox \text{ Polymer}}$. Deswegen treten zwei Prozesse während der Abscheidung dieser Polymere gleichzeitig auf: Kettenwachstum des Polymers und dessen Oxidation (Dotierung) [29, 30]. Unter den verschiedenen synthetischen Syntheseverfahren für leitende Polymere, spielt die Elektropolymerisation eine wichtige Rolle bei ihrer Herstellung. Diese Polymerisationsart verfügt über die folgenden Vorteile [31]:

- Ein-Schritt-Abscheidung direkt auf der Elektrodenoberfläche.
- Die Schichtdicke der Polymere kann präzise kontrolliert werden.
- Die Eigenschaften der leitenden Polymere können elektrochemisch reguliert werden, indem die Gegenanionen (Leitsalz oder andere Ionen) in der Elektrolytlösung verändert werden.

1.3.1 Mechanismus der Elektropolymerisation

Der Mechanismus der Elektropolymerisation bei der Synthese von leitenden Polymeren ist immer noch nicht ganz geklärt und führte zu kontroversen Diskussionen. Aktuell wird die Elektropolymerisation in der Regel durch die in Abbildung 10 angegebenen Reaktionsschritte dargestellt [29, 52].

Aus zwei Monomer-Molekülen werden durch anodische Oxidation zunächst zwei Radikal-Kationen gebildet, die sich zu einem Dimer-Dikation vereinen. Dieses spaltet zwei Protonen ab, wobei das elektroneutrale Dimer entsteht, das sich noch in Lösung befindet. Die fortlaufende Oligomerisierung findet ebenfalls in der Lösung statt und erfolgt über aufeinanderfolgende „Dimerisierungs“-Schritte vom Dimer über das

Tetramer bis zum Oktamer. Ab hier beginnt die Abscheidung des noch weiter wachsenden Polymers an der AE. An der Anode bilden sich zunächst Keime aus festem Polymer. In der anschließenden Festphasenpolymerisation wachsen die Keime allmählich durch Bildung von längeren und verzweigten Polymeren mit höheren Polymerisationsgraden [29].

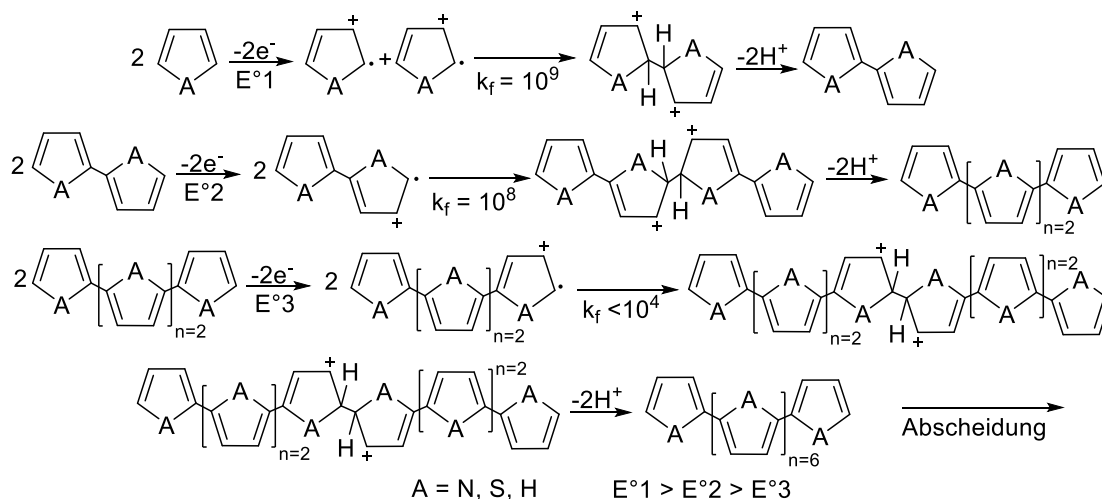


Abb. 10. Elektropolymerisationsprozess

Während der Anfangsphase der Elektropolymerisation werden Oligomere in Lösung gebildet. Der Beginn des Abscheidungsverfahrens mit kurzen oder längeren Oligomeren hängt von der chemischen Natur und der Reaktionsfähigkeit der Elektrode, beispielsweise ITO, FTO oder Pt ab [29].

Der Wirkungsgrad der Elektropolymerisation und die Menge der ausgebildeten löslichen Oligomere während der anodischen Oxidation sind von verschiedenen experimentellen Parametern, wie dem Bildungspotential, der Konzentration des Monomers und der Zeit des Versuchs abhängig [29].

1.3.2 Elektrochemische Polymerisationstechnik

Die drei wichtigsten Polymerisationstechniken zur elektrolytischen Abscheidung von Polymeren sind die potentiodynamische- (Cyclovoltammetrie), potentiostatische- (Chronoamperometrie) und galvanostatische-Technik [29]. Zwei Techniken, die in der laufenden Arbeit benutzt werden, die Cyclovoltammetrie und die Chronoamperometrie werden im Folgenden beschrieben.

1.3.2.1 Cyclovoltammetrie

Die CV zeichnet sich durch eine zyklische regelmäßige Veränderung des Elektrodenpotentials während der Abscheidung des leitenden Polymers auf der Elektrodenoberfläche aus. Die wachsende Polymerschicht wechselt mit der kontinuierlichen Potentialänderung ihre Oxidationsstufe zwischen ihrem neutralen- (isolierenden) und dotierten-Zustand (leitenden) (doping-undoping Prozesse) wodurch das Wachstum immer wieder unterbrochen wird. Außerdem geht dieser Vorgang mit einem kontinuierlichen Austausch von Gegenionen aus dem Elektrolyt durch die frisch abgeschiedenen Polymere einher. Dies bewirkt, dass die Polymermatrix automatisch verändert und die Bildung von einer ungeordneten Kette mit Verdichtung und Volumenausdehnung der Struktur begünstigt wird. Darüber hinaus kann die Leitfähigkeit der dotierten Schichten während der potentiodynamischen Zyklen verringert werden, was auch eine Zunahme der Abstände zwischen den einzelnen Polymersträngen verursacht. Leitende Polymere, die durch CV abgeschieden werden, können am Ende der Polymerisation in ihrem neutralen-Zustand erhalten werden. Mit der cyclovoltammetrischen Technik können einfache Informationen über die Wachstumsrate der abgeschiedene leitenden Polymere erhalten werden [29] (siehe auch Abbildung 31).

1.3.2.2 Chronoamperometrie

Während der Abscheidung durch CA verändert sich die Polymerschicht zwischen ihrem neutralen und dotierten Zustand nicht. Deswegen werden bei niedrigen Potentialen hochgradig geordnete Dimere und Oligomere, wie in Abbildung 10 gebildet. Leitende Polymere, die durch CA abgeschieden werden, werden am Ende der Polymerisation in ihrem dotierten-Zustand erhalten. Die CA, auch transiente Messung oder Potential-Schritt-Messungen, ist eine wichtige Technik, um quantitative Informationen über die Kinetik der Keimbildung und des Wachstumsprozesses an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche zu erhalten [29, 53] (siehe auch Abbildung 37).

1.4 Spin-Coating

Spin-Coating ist ein übliches Verfahren, um dünne gleichförmige Polymerschichten auf einem ebenen Substrat zu erzeugen. Eine Polymerlösung wird

zuerst auf das Substrat aufgebracht (Abbildung 11-a), welches dann schnell auf die gewünschte Drehgeschwindigkeit (ω) beschleunigt wird (Abbildung 11-b). Die Flüssigkeit strömt aufgrund der Wirkung der Zentrifugalkraft radial nach außen (Abbildung 11-c). Der Überschuss wird von der Kante des Substrats ausgestoßen. Die Schichten werden langsam dünner bis sich ein Gleichgewicht einstellt oder bis sie aufgrund eines rasanten Anstiegs der Viskosität durch Lösungsmittelverdampfung feststoffartig werden (Abbildung 11-c) [54]. Um verfestigte Polymerschichten zu erhalten, muss das Lösemittel leicht flüchtig sein. Die Lösemittelverdampfung, Beschichtung und Trocknung können wegen der starken Beschleunigung in weniger als einer Minute fertiggestellt werden (Abbildung 11-d). Wegen seiner Einfachheit und geringen Kosten benutzt man Spin-Coating für industrielle Anwendungen. Die Lösemitteltröpfchen, die vom Ständer geschleudert werden, fallen durch den Kollektor in das Abführungssystem (Abbildung 11 rechts) [55].

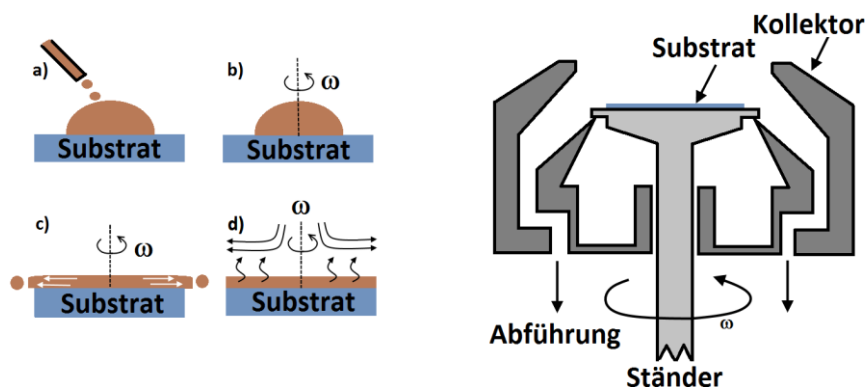


Abb. 11. Spin-Coating-Verfahren (rechts) und typisches Verfahren des Spin-Coating (links) (Schematische Darstellung)

1.5 Elektrochromie

Ein leitendes Polymermaterial, das direkt aus einem Monomer auf die Elektrodenoberfläche der AE abgeschieden wurde, ist ein elektroaktiver bzw. redoxaktiver Stoff. Das Polymer kann entweder Elektronen abgeben oder aufnehmen, es kann also elektrochemisch oxidiert oder reduziert werden. Man spricht auch von einem *doping-undoping* Prozess in der Polymerkette [4].

Vor und nach dem *doping-undoping* Prozess enthalten die Polymer-Moleküle unterschiedliche Anzahlen von Elektronen. Das verursacht in den Molekülen

Strukturänderungen, durch die auch neue Elektronenzustände in der Bandlücke zwischen HOMO und LUMO bzw. zwischen der höchsten besetzten und der niedrigsten unbesetzten Energiestufe erzeugt werden. Für die Anregung aus dem Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand beim reduzierten und oxidierten Polymer-Molekül ergeben sich somit andere Energiebeträge. Daher hat das Polymer nach einer Redoxreaktion durch elektrochemisches *doping-undoping* ein anderes Absorptionsspektrum. Wenn die optische Absorption zwischen dem Grund- und angeregten Zustand in den ultravioletten (UV) oder in den nahen infraroten (NIR) Spektralbereich fällt, ist die spektrale Veränderung bei Tageslicht unsichtbar. Sind die Änderungen des Absorptionsspektrums jedoch im sichtbaren Bereich, kommt es zum Phänomen der Elektrochromie, d.h. ohne Zusatzstoffe unterschiedlichen Farben. Ein Material ist demnach elektrochrom, wenn es durch ein äußeres elektrisches Spannung reversibel seine Farbe ändert oder ausbleicht [4].

1.6 Rasterkraftmikroskop (RKM – engl. Atomic Force Microscope AFM)

Rasterkraftmikroskopie ist eine Technik mittels derer die Oberflächenstruktur eines Materials mit einer hohen Auflösung und Genauigkeit wahrgenommen werden kann. Mit einem Rasterkraftmikroskop können verschiedene Bilder einer Probe, die sich an der Luft oder in einer Flüssigkeit befindet, erzeugt werden. Der große Vorteil des RKM ist, dass fast jede Probe abgebildet werden kann, beispielsweise die Oberfläche eines keramischen Materials, einer Dispersion von metallischen Nanopartikeln oder aber weiche Materialien wie hochflexible Polymere oder menschliche Zellen [56, 57]. Das Rasterkraftmikroskop wurde erstmals von den Forschern Gerd Binnig, Christoph Gerber und Calvin Quate in ihrem Artikel „Atomic Force Microscope AFM“ vorgestellt [57, 58], um in allen Bereichen der Wissenschaft wie z.B. Chemie, Biologie, Materialwissenschaft, Nanotechnologie und Medizin verwendet zu werden [57].

Ein Rasterkraftmikroskop unterscheidet sich gänzlich von anderen Mikroskopen, da ein Bild von der Probe nicht durch Fokussieren von Licht (optisches Mikroskop) oder Elektronen (Elektronenmikroskop) auf einer Oberfläche erzeugt wird. Dagegen tastet das RKM die Oberfläche der Probe mit einer Sondenspitze ab, die an einem biegsamen Hebelarm (Cantilever) montiert ist (Abbildung 12). Dieses Bild unterscheidet sich stark von dem mit einem optischen Mikroskop erhaltenen Bild, das

nur eine zweidimensionale Projektion der Probenoberfläche ohne topografischen Kontrast (Höheninformation) dargestellt [56, 57].

Die Sondenspitze wird über die Probenoberfläche mit Hilfe von drei piezoelektrischen Wandlern (x , y und z) bewegt. Die Kraft zwischen Probe und Spitze wird registriert und das Signal wird in dem z -piezoelektrischen Wandler per Rückkopplungs-Mechanismus zurückgeführt. Dies gewährleistet, dass die Probe-Spitze-Kraft und somit der Spitze-Probe-Abstand durch Verbiegung bzw. Auslenkung des Hebelarms konstant gehalten wird. Die Probe wird in x , y -Richtung mit Hilfe der x - y -piezoelektrischen Wandler gerastet. Mit der Bewegung in x -, y - und z -Richtung wird eine topografische Karte der Probenoberfläche dargestellt. Das Verbiegen des Hebelarms wird typischerweise mit optischen Sensoren gemessen, indem ein Laser an einem reflektierenden Punkt auf der Rückseite des Hebelarms fokussiert und dann auf einen Photodetektor reflektiert [57]. Das Schema eines typischen Rasterkraftmikroskops wird in Abbildung 12 dargestellt.

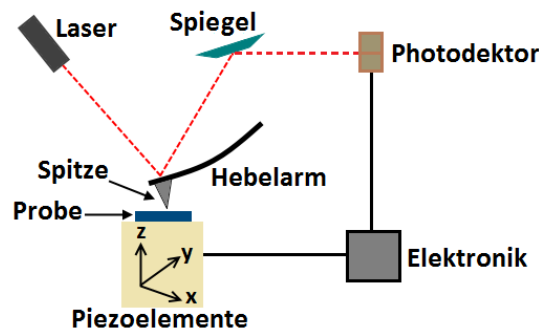


Abb. 12. Aufbau eines typischen Rasterkraftmikroskops
(Schematische Darstellung)

Um eine Polymer-Probe mit dem Rasterkraftmikroskop zu charakterisieren, ist keine Vorbereitung außer der Reinigung erforderlich. Daher bietet sich die Rasterkraftmikroskopie an, die Morphologie der erhaltenen Polymerschichten zu charakterisieren. Dabei ist die Rauigkeit der Oberfläche einer der Parameter, die die Qualität der Polymerschicht beeinflussen [57].

1.6.1 Rauigkeit

Rauigkeit ist nicht nur eine sehr wichtige Oberflächeneigenschaft für technologische Anwendungen, sondern auch für quantitative Messungen von mehreren morphologischen Eigenschaften der Proben [56, 57]. Die Metaanalyse-Tools durch die Systemsoftware eines Rasterkraftmikroskops erleichtern die Berechnung von statistischen Parametern einschließlich Oberflächenrauigkeit [56], die meistens durch mittlere oder arithmetische (R_a) und quadratische Rauigkeit (R_q oder R_{rms}) charakterisiert wird. Die quadratische Rauigkeit (R_q) ist die Standardabweichung der z -Werte in einem gegebenen Bereich, während die mittlere Rauigkeit (R_a) der Mittenrauheit der Oberfläche relativ zur Mittelebene ist [56].

Beide Parameter haben eine positive Korrelation, d.h., je größer die Rauigkeit desto größer die topographischen Abweichungen des Bildes. Normalerweise ergeben beide Parameter ähnliche Ergebnisse, obwohl R_q immer etwas größer als R_a ist und empfindlicher gegen entfernte Punkte als R_a [57]. Die Rauigkeit wird in quadratischen Flächen untersucht und in Bildern dargestellt. Das Substrat sollte eine Oberflächenrauigkeit unterhalb der vertikalen Dimensionen der Zelle haben, in der Regel auf einer Nanometer-Skala. Die quadratische Rauigkeit (R_q) wurde in der vorliegenden Arbeit gemessen.

1.7 Organische Solarzellen

Solarzellen oder Photovoltaikzellen sind Devices, die die Strahlungsenergie, insbesondere der Sonnenstrahlung im Sichtbereich, in elektrische Energie umwandeln. Ihre Funktion basiert auf dem Prinzip des photoelektrischen Effekts, d.h., auf einem Folgeprozess der Interaktion zwischen Strahlung und Materie [35].

Organische Solarzellen finden in den letzten Jahren breites Interesse auf Grund zahlreicher Vorteile gegenüber ihren anorganischen Gegenstücken. Sie sind kostengünstig, flexibel und einfach in der Herstellung [17, 59-61].

Die Effizienz der Solarzellen konnte in den letzten Jahren erheblich gesteigert werden: von 0,001% im Jahr 1975 auf 1% im Jahr 1986, auf 5,5% im Jahr 2006 [62] und von 13,2% für opake OPVs und über 6% für Transparenzzellen in industriellen Maßstab [63].

1.7.1 Aufbau einer organischen Solarzelle

Die OPVs bestehen in der Regel aus zwei Elektroden und einer photoaktiven Schicht dazwischen. Solche Zellen werden im Allgemeinen auf einem transparenten Substrat, wie Glas oder PET gebaut. Darauf wird oft eine Schicht aus Indiumzinnoxid (ITO) und aus Fluorzinnoxid (FTO) [17, 19] aufgetragen, sie fungiert als Anode der OPV und erlaubt den Lichtdurchlass im sichtbaren Bereich. Die Kathode ist normalerweise aus Aluminium [59, 64, 65]. Zwischen der Anode und der photoaktiven Schicht kann zusätzlich eine Lochtransportschicht aufgetragen werden, die mehrere Funktionen hat: die Oberfläche der Anode zu glätten, den Lochtransport zu erleichtern, die aktive Schicht vor Sauerstoff zu verschließen und zu verhindern, dass das Kathodenmaterial in die aktive Schicht diffundiert [59].

Als Elektronendonator-Material (Donor bzw. p-leitendes Material) haben sich konjugierte Polymere wie z.B. Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) als geeignetes Material herauskristallisiert. Damit das Sonnenlicht in einer OPV effizient absorbiert werden kann, muss die Schicht des elektronenspendenden Polymers ausreichen, um möglichst alle auftreffenden Photonen mit Energien oberhalb der Bandlücke zu absorbieren (>100 nm) [66-69].

Als Elektronenakzeptor-Material (Akzeptor bzw. n-leitendes Material), das Elektronen gut absorbieren und transportieren bzw. ableiten kann, werden in der Regel Fulleren und dessen Derivate wie beispielweise [6,6]-Phenyl- C_{61} -Fettsäuremethylester (PCBM) benutzt [59, 70].

Es gibt verschiedene Typen von OPVs aber in dieser Arbeit werden nur zwei Typen beschrieben, die sogenannte Bilayer-Solarzelle und die Bulk-Heterojunction-Solarzelle (Abbildung 13). Sie unterscheiden sich in der Anordnung von Donor und Akzeptor voneinander. In einer Bilayer-Solarzelle ist die Akzeptorschicht auf die Donorschicht aufgetragen, dagegen enthält eine Bulk-Heterojunction-Solarzelle ein nanostrukturiertes Zwei-Komponentengemisch aus Donor und Akzeptor, um die Kontaktfläche dieser beiden Schichten zu vergrößern (Abbildung 13) [71, 72].

Wenn Donor und Akzeptor als dünne Schichten in Bilayer-Solarzellen verwendet werden, sind Homogenität und Oberflächenrauheit von Anode, Kathode, Donor und Akzeptor besonders wichtige Faktoren für die Leistung der Solarzelle [67, 71]. Insbesondere lokale Spitzen auf der Anoden-Oberfläche (ITO oder FTO) von

einigen zehn Nanometern verursachen Kurzschlüsse in dem Bauteil. Darüber hinaus sollten auch die Schichtdicke von Donor und Akzeptor sehr homogen sein, idealerweise im Nanometerbereich mit Spitzen weniger als 40 nm Höhe [71].

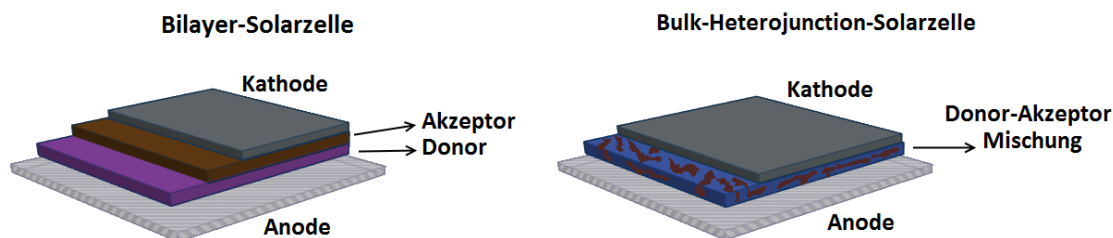


Abb. 13. Zwei Typen der organischen Solarzellen

Donor- und Akzeptor-Schichten können z.B. durch Elektropolymerisation oder Spin-Coating aufgetragen werden. Die Elektropolymerisation hat einige Vorteile, die für den Aufbau der Polymerschichten in Solarzellen wichtig sind: i) es ist ein einfaches Verfahren für die direkte Synthese von Polymerfilmen, ii) der Oxidationszustand und die Schichtdicke können leicht kontrolliert werden und iii) die Schichtstrukturen können durch sequentielle Abscheidung erzeugt werden [35, 73]. Da das Polymer direkt auf der Oberfläche der Elektrode abgeschieden wird, ist die Adhäsion bzw. die Haftung des Materials an der Elektrode gut. Es ist z.B. sehr schwierig ein so abgeschiedenes Polymer von der Elektrodenoberfläche mit Lösemittel abzulösen [35].

Die durch elektrochemische Prozesse in den Polymeren entstehenden Polaronen (Radikal-Kationen), die durch Änderung der Konformation der Polymerkette in einer Sequenz von Struktureinheiten delokalisiert und stabilisiert sind. Daher besetzen die Löcher tatsächlich ein relativ „großes Volumen“ und obwohl die Löcher keine Masse haben, können sie nicht leichter als Elektronen diffundieren. Das HOMO des Donors ist normalerweise relativ weit von der Anode entfernt, wie Abbildung 14 zeigt [74-77]. Dies führt dazu, dass die Löcher an der Donor-Anoden Schnittstelle eingefangen werden (statische Ladungen werden erzeugt), was einen effizienten Transport der Löcher nicht optimal macht. Da das HOMO von PEDOT zwischen dem HOMO vom Donorpolymer und der Anode liegt, kann der Transport der Löcher verbessert werden. Indem PEDOT als Lochtransportschicht verwendet wird [35].

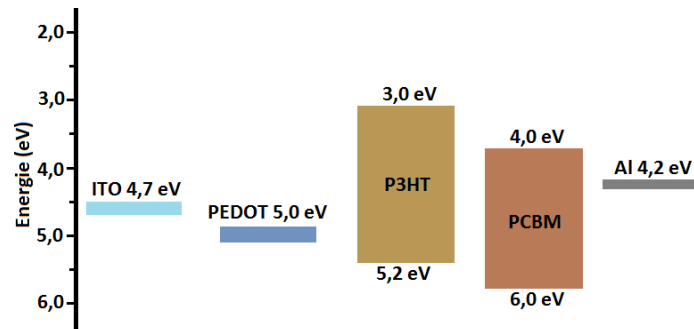


Abb. 14. Energieniveaudiagramme der typischen Solarzellenkomponenten in Bezug auf den Vakuumniveau

1.7.2 Allgemeines Funktionsprinzip

Das Herz jeder OPV bildet in die photoaktive Schicht. Heutzutage sind die Solarzellen auf Silizium-Basis weit verbreitet und die Stromerzeugung und die Funktionsweise dieser Solarzellen sind gut erforscht. Die OPVs zeichnen sich durch einen anderen Funktionsmechanismus und andere Eigenschaften aus [59]. Bei Absorption eines Photons mit ausreichender Energie durch den Donor wird ein Elektron in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO bzw. Leitungsband) gehoben, und hinterlässt ein Loch in dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO bzw. Valenzband) [59, 68]. Wegen der relativ geringen Dielektrizitätskonstante (ϵ ca. 3 – 4) von organischen Halbleitern gibt es eine relativ große Bindungsenergie (ca. 1 eV) zwischen Elektron (e^-) und Loch (h^+) [59, 70]. Diese Bindungsenergie hält das Elektronen-Loch-Paar festzusammen. Dieser Zustand wird es daher als „Exciton“ bezeichnet [59, 68]. Die Differenz zwischen HOMO und LUMO wird als Bandlücke bezeichnet. Theoretisch, wenn Photonen mit einer Energie gleich oder etwas größer als der Bandlücke vom Donor absorbiert werden, können sie einen Photostrom erzeugen. Da das Augenmerk auf der Absorption von sichtbarem Licht (Sonneneinstrahlung) liegt, sollte die Bandlücke einem Energiewert entsprechen, der zwischen 400 – 900 nm liegt, folglich 1,5 – 3,3 eV [35].

Um Stromfluss zu erzeugen, muss das Exciton in ein Elektron und Loch dissoziieren. Die Dissoziation der Excitonen sollte im Idealfall nur an der Grenzschicht zwischen dem Donor und dem Akzeptor auftreten. Daher ist die gegenseitige Anordnung der beiden Materialien, besonders deren Kontaktfläche in der photoaktiven Schicht, für den erfolgreichen Betrieb der Solarzelle sehr wichtig.

Die geringe Exciton-Diffusions-Länge (ca. 10 nm) [59, 64, 65, 68, 70] in konjugierten Polymeren schränkt die Anzahl an nutzbaren Photonen ein. Nur diejenigen Photonen, die innerhalb einer Exciton-Diffusion-Länge an der Grenzschicht auftreten, können freie Ladungsträger erzeugen [59]. Die Energiedifferenz zwischen LUMO des Donors und LUMO des Akzeptors erzeugt die Antriebskraft für die Übertragung eines Elektrons vom Donor zum Akzeptor. Diese Energiedifferenz ist in Abbildung 15 als ΔE_L bezeichnet. Die Energiedifferenz zwischen HOMO des Donors und HOMO des Akzeptors erzeugt dagegen die Antriebskraft für die Übertragung eines Lochs vom Donor zum Akzeptor. Diese Energiedifferenz ist in Abbildung 15 als ΔE_H bezeichnet [59, 65].

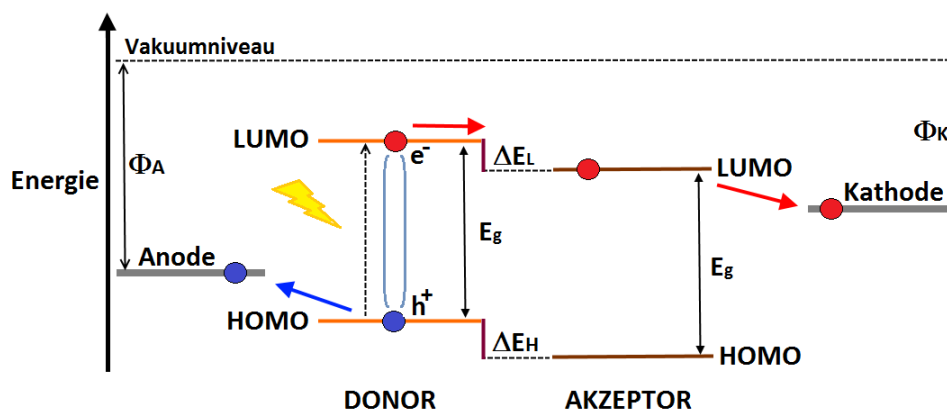


Abb. 15. Energiediagramm eines Systems Donor-Akzeptor und Ladungstransfer nach der Photogeneration in den Elektronendonator. Φ_D : Austrittsarbeit des Donors und Φ_A : Austrittsarbeit des Akzeptors (Schematische Darstellung)

Eine anschauliche Beschreibung vergleicht die beiden Teile der Excitonen, die Elektronen und die Löcher, jeweils mit „Kugeln“ und „Blasen“, die in einer viskosen Flüssigkeit sind. Die Kugeln tendieren nach unten zu gehen, wie die Elektronen, die vom höheren LUMO-Niveau auf das untere „fallen“. Die Blasen steigen nach oben, wie die Löcher, die vom unteren HOMO-Niveau auf das obere „klettern“ [35].

Nach der Dissoziation des Excitons kann das Elektron durch das Akzeptor-Material zur Kathode übertragen werden. Das Loch, das in dem Donor-Material durch die Abspaltung des Elektrons erzeugt wurde, wandert durch das Polymer in Richtung Anode (Abbildung 15) [59]. Um die endgültige Ladungstrennung zu erreichen, ist es erforderlich, dass ein elektrisches Feld zwischen Anode und Kathode herrscht, das durch die unterschiedlichen Ionisationsenergien/Austrittsarbeiten (Φ) der

Elektrodenmaterialien gegeben ist. Dieser Unterschied ist der Grund, warum der Elektronenfluss von der Elektrode mit Niederaustrittsarbeit zur Elektrode mit Hochaustrittsarbeit (Durchlassspannung) stattfindet [64].

1.7.3 Leistung einer Solarzelle

Der Wirkungsgrad der Leistungsumwandlung (engl. power conversion efficiency, PCE) ist das Verhältnis aus der Ausgangsleistung der Solarzelle $P_m = J_{SC} \times V_{OC} \times FF$ und der einfallenden Lichtintensität P_{in} und wird durch die folgende Gleichung definiert [12, 59, 64, 78]:

$$PCE = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} = \frac{P_m}{P_{in}} \quad (4)$$

Hierbei ist V_{OC} die Leerlaufspannung (engl. open circuit voltage), also die maximale erreichbare Spannung zwischen Anode und Kathode, wenn die Zelle in einem offenen Stromkreis ohne Verbraucher angeschlossen und beleuchtet wird. Die Leerlaufspannung ist durch die Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Elektroden begrenzt und sie hat typischerweise einen Wert von 0,5 – 1,5 V. J_{SC} ist die Kurzschlussstromdichte (engl. short circuit current density) also die maximale Stromstärke pro Quadratzentimeter, die durch die Zelle fließen kann. Um den Kurzschlussstrom zu messen, wird die Zelle angeschlossen und die Spannung zwischen den beiden Elektroden auf null gesetzt. Die Kurzschlussstromdichte liefert Informationen über die Ladungstrennung und Transporteffizienz in der Zelle. Der Wert ist von der Beleuchtungsintensität abhängig. Für Intensitäten etwa von 100 mW/cm² hat der Kurzschlussstrom einen Wert von 0,2 – 80 mA/cm². FF ist der Füllfaktor (engl. fill factor). Der FF lässt sich durch Gleichung (6) berechnen. Der Idealwert von FF ist 1, [59] aber die erhaltenen Werte liegen typischerweise im Bereich von 0,4 – 0,6 [64].

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} = \frac{J_m \times V_m}{J_{SC} \times V_{OC}} \quad (5)$$

Wobei MPP ist die Maximum Power Point, J_m und V_m sind Stromdichte und der Spannung bei maximaler Leistung der Zelle. Um die Leistungsumwandlung einer

Solarzelle zu messen, muss eine J-V Kurve wie Abbildung 16 aufgezeichnet werden [59, 64].

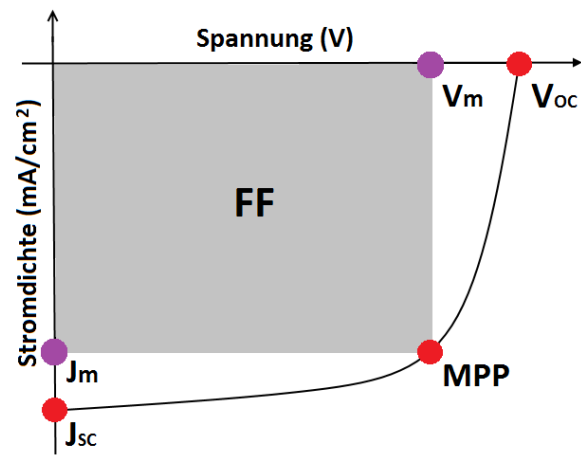


Abb. 16. Eine typische J-V Kurve

KAPITEL 2

Eigene Arbeiten

2.1 Selbst gebaute Geräte

2.1.1 Potentiostaten

Es wurden zwei Potentiostaten, die aus Literatur bekannt sind, nachgebaut. Der Unterschied dieser Potentiostaten liegt in ihrer Größe und Charakteristika. Sie werden für unterschiedliche Zwecke eingesetzt.

Der Klein-Potentiostat wurde gemäß dem Schaltplan aus Abbildung 17 links von Baeza *et al.* [79] in einem Kunststoffbehälter (Abbildung 17 rechts) nachgebaut. In der vorliegenden Arbeit wurde er für den Betrieb der elektrochromen Fenster eingesetzt. Außerdem kann dieser Potentiostat für die elektrochemische Abscheidung der Polymere verwendet werden. Der für die Abscheidung notwendige Stromstärke bzw. die Spannung werden dabei mit zwei Multimetern gemessen, wie aus Abbildung 17 links zu ersehen ist. Der Klein-Potentiostat wird mit einer 9,0 V Batterie betrieben. Für den Zusammenbau dieses Potentiostats wurden die folgenden Materialien verwendet:

- 9 Laborbuchsen;
- Präzisionspotentiometer für 100 K Ω ;
- Widerstand für 2,2 K Ω ;
- Eisen- oder Kupferdraht (Durchmesser = 1 mm).

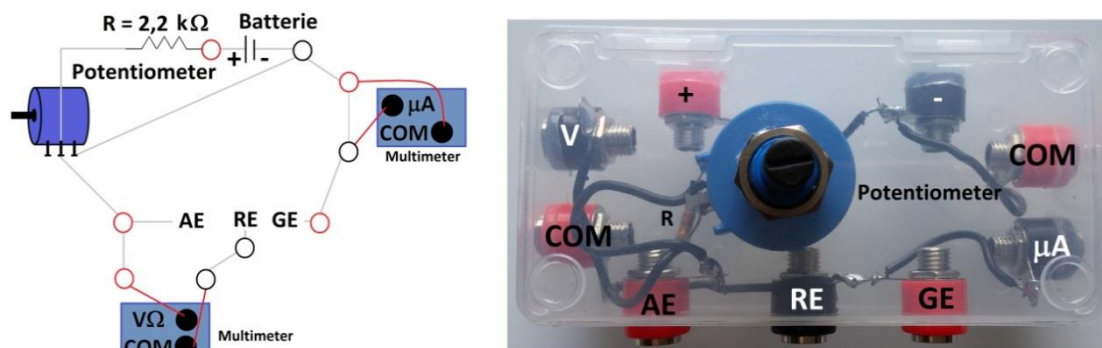


Abb. 17. Schaltplan des Klein-Potentiostats (links) und seinen Foto (rechts)

Der zweite Potentiostat (Groß-Potentiostat) wurde nach Anleitung von Adeloju *et al.* gebaut [80] und für die genauen Untersuchungen der Arbeitsparameter bei der elektrochemischen Abscheidung der Polymere eingesetzt (Abbildung 18). Für den Zusammenbau dieses Potentiostats wurden die folgenden Bauelemente verwendet:

- 7 Laborbuchsen;
- Transformator 240 V (-15 V, 0 V, +15 V);
- Operationsverstärker: CA 3140 und LM 741 CN;
- Präzisions-Potentiometer (100 Ω)
- Widerstände für 680 Ω (3 St.), 4,7 K Ω (1 St.), 18 K Ω (2 St.), 100 K Ω (1 St.);
- Kondensatoren für 18 nF (2 St.), 8,2 nF (1 St.), 0,1 μ F (2 St.) und 1 μ F (2 St.);
- Schaltdraht (Edel- oder Kupferdraht) (2 m);
- Kippschalter (2 St.).

Dieser Potentiostat wurde anhand des Schaltplan aus Abbildung 19 [80] in einem Universal-Gehäuse (18cm x 20,5cm x 7cm) aufgebaut. Alle Komponenten außer dem Potentiometer werden auf einer Experimentierplatine (80 mm x 52 mm) gelötet.

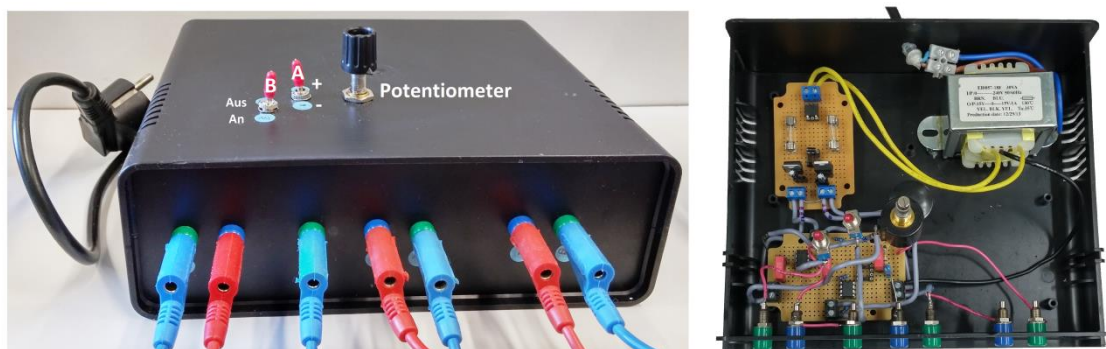


Abb. 18. Groß-Potentiostat von außen (links) und von innen (rechts)

Mit dem eingebauten Potentiometer kann die Spannung für die Abscheidung reguliert werden. Der Aufbau dieses Potentiostats ermöglicht das Anlegen verschiedener Spannungen an die AE, die entweder eine Oxidation (+) oder eine Reduktion (-) der Probe bewirken soll (Schalter A, Abbildung 18, links). Wurde eine Abscheidungsspannung eingestellt, lässt sich mit Hilfe des Schalters B (Abbildung 18,

links) der Stromfluss zwischen AE und GE steuern und den Beginn der elektrochemischen Reaktion kontrollieren.

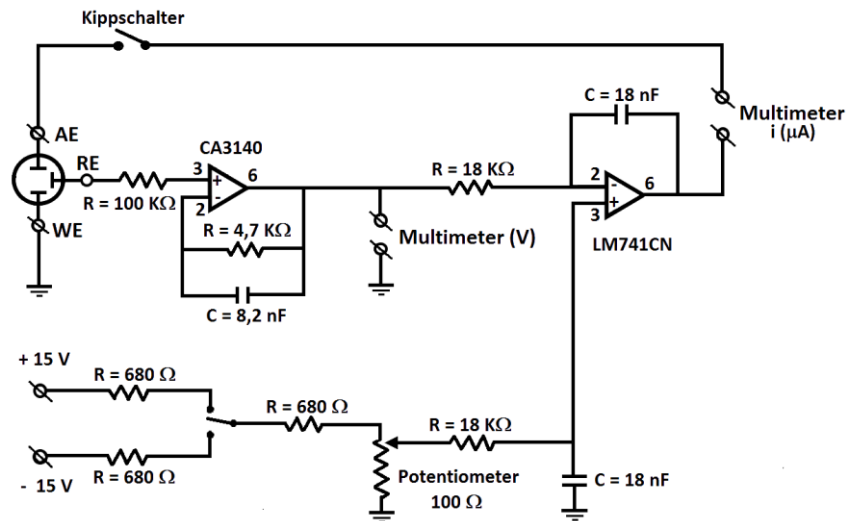


Abb. 19. Schaltplan des Groß-Potentiostats [80]

Ein weiterer Spannungsregler wurde zusätzlich eingebaut, um die Verbindung zwischen Potentiostat und Transformator zu kontrollieren. Der Spannungsregler besteht aus folgenden Komponenten:

- Brückengleichrichter;
- Feinsicherungen (2 St.);
- Dioden 1 N 4004 (2 St.);
- Spannungsregler L7915 (1 St.), L7815 (1 St.);
- Elektrolyt-Kondensatoren für 10 μF (2 St.).

Alle Bauelemente wurden gemäß des Schaltplans aus Abbildung 20 auf einer Europlatine (Hartpapier 77,5 mm x 47,3 mm) gelötet und in das Universal-Gehäuse integriert.

Um den ordnungsgemäßen Betrieb beider Potentiostaten zu überprüfen, wurde eine Dummy-Zelle (falsche Zelle) nach Baeza *et al.* [79] aufgebaut. Abbildung 21 zeigt den Aufbau, der aus zwei hintereinander geschlossenen Widerständen (je 1 k Ω), 3 Laborbuchsen bestehen. Die Materialien wurden auf einem PVC-Stück platziert.

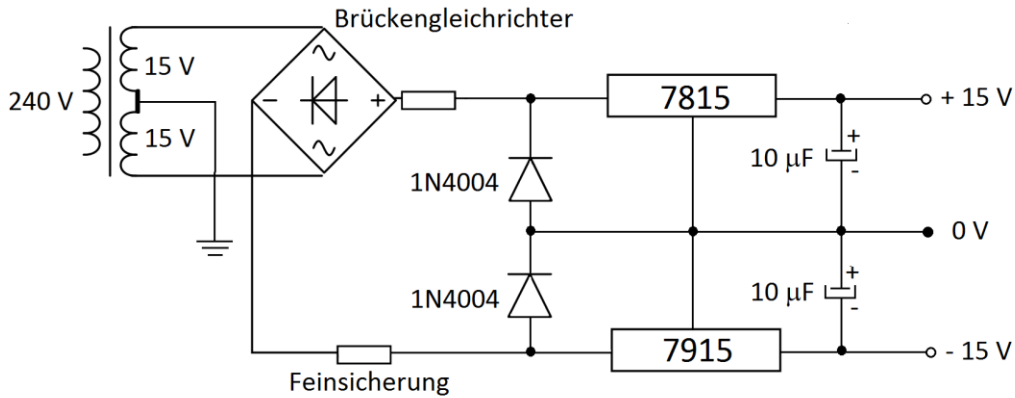


Abb. 20. Spannungsregler des Groß-Potentiostats (Schaltplan)



Abb. 21. Dummy Zelle um den ordnungsgemäßen Betrieb des Potentiostats zu überprüfen

Abbildung 22 zeigt Beispiele von $i(E)$ -Diagrammen, die zur Überprüfung der Einsatzfähigkeit der beiden Potentiostaten mit der Dummi-Zelle aufgenommen wurden. Aus diesen Diagrammen wird ersichtlich, dass die Abhängigkeit $i(E)$ in beiden Fällen das Ohm'sche Gesetz befolgt. Da die Arbeitsparameter des Groß-Potentiostats während des Betriebs von großer Bedeutung für die elektrochemische Abscheidung sind, wurden diese regelmäßig überprüft.

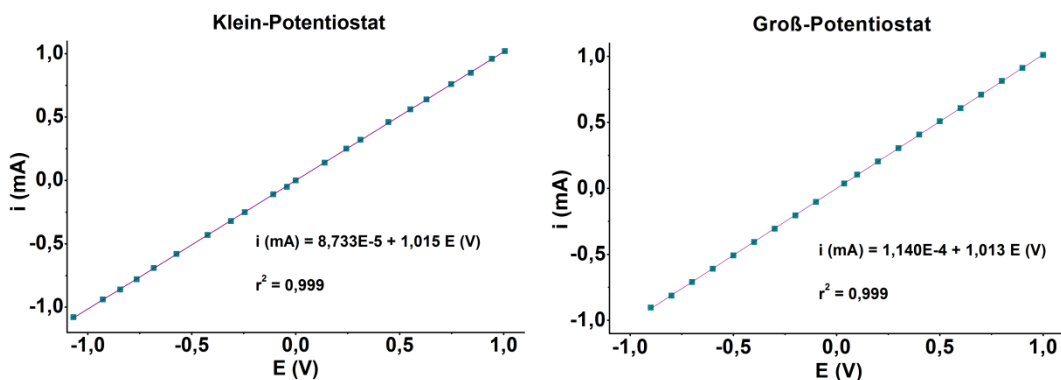


Abb. 22. Ohm'sche Gesetz mit der Dummi-Zelle für die beiden Selbstbau-Potentiostaten

2.1.2 Elektrochemische Zelle und Elektroden

Die in dieser Arbeit verwendete elektrochemische Zelle hat eine 3-Elektroden-Anordnung. Das Gehäuse der Zelle stellt ein Glasbehälter mit dem Durchmesser von

4,1 cm und der Höhe von 4,5 cm (Abbildung 25) dar. Der Deckel der Zelle wurde aus Teflon hergestellt (Durchmesser unten $\varnothing_1 = 4$ cm und Durchmesser oben $\varnothing_2 = 5$ cm, Dicke 1 cm) und verfügt über drei Öffnungen für die Elektroden (Abbildung 23). Die rechteckige Öffnung dient dazu, ein Stück aus Edelstahl (3 x 2,5 x 0,5 cm) zu befestigen. Dieses fungiert als Verbindung des äußeren Stromkreises mit der AE (Abbildung 23). Als GE wurde eine Edelstahl-Platte (3,5 x 3,5 cm) verwendet, die zwei angelöteten Edelstahl-Drähte (4 cm und 2 cm) hat. Der lange Edelstahl-Draht dient als Verbindung mit dem Stromkreis (Abbildung 23). Titan-Platten oder Platin-Platten können auch als GE verwendet werden. Allerdings ist die Edelstahl-Platte das günstigste Material.

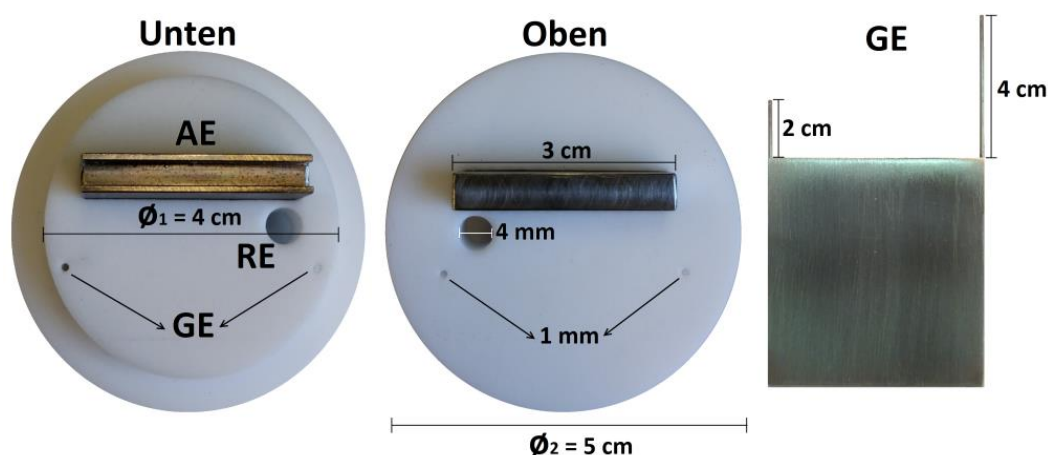


Abb. 23. Deckel der elektrochemischen Zelle und Gegenelektrode

Als RE (Abbildung 24) wurden zwei selbstgebaute Elektroden eingesetzt eine Silber-Silbernitrat-Elektrode (Ag/AgNO_3) und eine Silber-Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl). Das Gehäuse beider Elektroden besteht aus einem 5,5 cm langen Glasröhrchen. Der Durchmesser des Glasröhrchens in der Höhe von 1 cm betrug 5 mm und in der Höhe von 4,5 cm nur noch 4 mm. Die Spitze der Elektroden wurde mit Vycor-Glas geschlossen. Vycor ist eine eingetragene Marke von Corning, Inc. für ein poröses Glas, das nahezu die gleichen Eigenschaften wie Quarzglas hat. Zusätzlich besitzt es eine höhere Wärmeschockbeständigkeit, einen größeren Widerstand gegen Verformung, ist gegen Säuren und Basen resistent und besitzt eine hohe Transmission im sichtbaren Bereich [81]. Dieses fungiert aufgrund seiner Porosität als Membran, das den inneren Raum der Elektrode vom Außenelektrolyten trennt.

Für ein organisches Milieu wurde eine Ag/AgNO₃-RE benutzt. Diese Elektrode hat einen Silberdraht in einem Elektrolyten aus AgNO₃ in Acetonitril (c = 0,1 mol/L). Für ein wässriges Milieu wurde eine Ag/AgCl-RE verwendet. In diesem Fall wurde der Silberdraht wie unten beschrieben gesäubert und mit Silberchlorid beschichtet [82, 83].

- Der Silberdraht wurde für drei Minuten in einer wässrigen HNO₃-Lösung (c = 0,1 mol/L) gegeben und im Anschluss mit destilliertem Wasser gespült.
- Der gereinigte Silberdraht und ein Edelstahldraht wurden in eine gesättigte Kaliumchlorid-Lösung eingetaucht, ohne dass sie sich berühren.
- Der Silberdraht wurde an den Pluspol einer 9 V Batterie und der Edelstahldraht an den Minuspol einer Batterie angeschlossen und eine Minute lang elektrolysiert.
- Der beschichtete Silberdraht wurde danach abgekoppelt und mit destilliertem Wasser abgespült.

Das Vycor-Glas wurde am Ende des Gehäuses der RE mit Hilfe eines Schrumpfschlauchs befestigt.

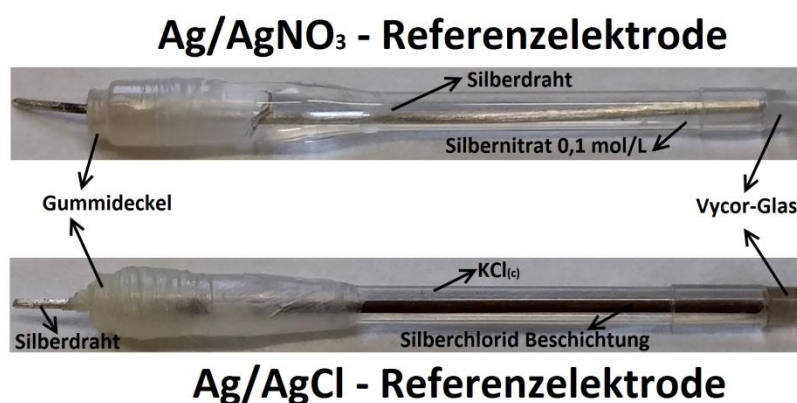


Abb. 24. Verwendete Referenzelektroden für ACN (oben) und Wasser (unten)

Ein Fluor-Zinnoxid-beschichtetes Glas (FTO-Glas) fungiert in diesem Fall als AE. Die Abbildung 25 zeigt die zusammengesetzte Zelle.

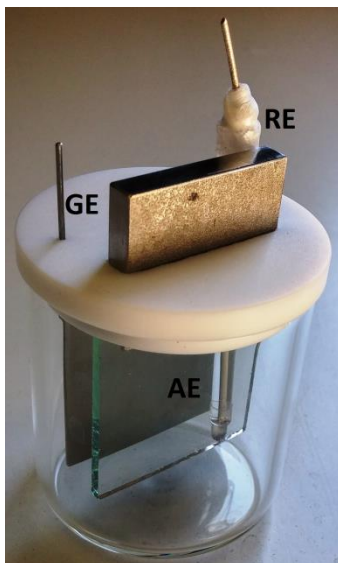


Abb. 25. Elektrochemische Zelle mit Elektroden

2.2 Elektrochemische Charakterisierung

Das elektrochemische Verhalten der Monomere und der jeweiligen Polymere wurde mit einer kommerziell erhältlichen Apparatur durchgeführt: Potentiostat/Galvanostat (PAR Versastat, vgl. S. 79) und 3-Elektroden-Anordnung-Mikrozelle (Abbildung 26). Als AE wurde dabei eine Platindiskelektrode ($\phi = 1 \text{ mm}$), als GE ein Platindraht ($\phi = 0,5 \text{ mm}$) und als RE entweder Ag/AgNO_3 ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) im Acetonitril oder Ag/AgCl (ges. KCl) im Wasser verwendet.

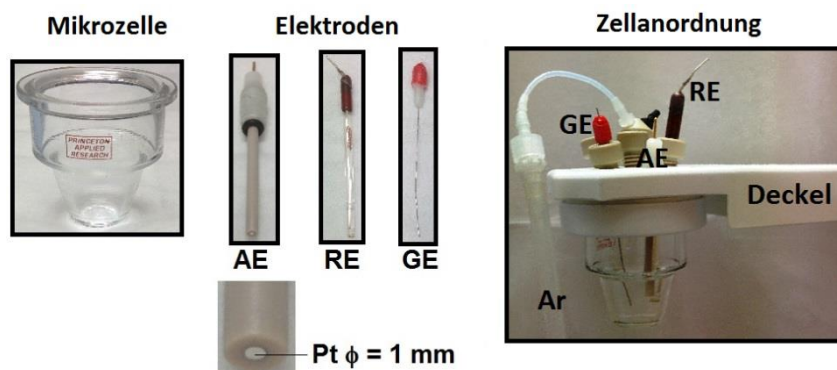


Abb. 26. Elektrochemische Mikrozelle mit den drei Elektroden: AE, RE und GE

Bevor ein Versuch gestartet wurde, wurde durch die verwendete Lösung zehn Minuten lang Argon eingeleitet. Während der Messung wurde der Argonstrom über die Lösung gehalten, um den elektroaktiven Sauerstoff zu entfernen [84].

2.2.1 Spannungsfenster

Bevor das elektrochemische Verhalten eines Monomers charakterisiert werden kann, ist eine elektrochemische Untersuchung des verwendeten Lösemittels mittels CV notwendig. Durch das Anlegen der zyklischen Spannung an die Elektroden werden die für das Lösemittel charakteristischen Anoden- und Kathoden-Ströme bzw. Anoden- und Kathoden-Spannungen in Abhängigkeit von der Analysenbedingung detektiert. Den Spannungsbereich zwischen diesen Maxima bezeichnet man als elektrochemisches Fenster. Das ist der Spannungsbereich, in dem das Lösungsmittel keinerlei elektrochemische Aktivität aufweisen darf. Je größer das elektrochemische Fenster, desto mehr elektroaktive Stoffe können in diesem Lösemittel untersucht werden. Außerdem fließt zwischen den Anoden- und Kathodengrenzen ein Reststrom, der aufgrund der elektrochemischen Doppelschicht-Aufladung und durch die geringe Oxidation oder Reduktion von Komponenten in dem System bestehen bleibt. Zu den Reststrom erzeugenden Substanzen gehören Verunreinigungen wie beispielsweise Spuren von Schwermetallen, organischen Verbindungen oder Sauerstoff, sowie die Kontaminationen des Elektrodenmaterials oder des Elektrolyten (Lösungsmittel und Leitsalz) [2].

Auf diese Weise wurden Untersuchungen des elektrochemischen Verhaltens aller verwendeten Elektrolyten durchgeführt und die jeweiligen elektrochemischen Fenster ermittelt. Die getesteten Systeme sind in Tabelle 1 dargestellt. Als Lösemittel wurden Acetonitril (ACN), Wasser und eine wässrige Pufferlösung (PL) mit einem pH-Wert von 3 (Citronensäure $c = 0,8 \text{ mol/L}$ und Dinatriumhydrogenphosphat $c = 0,05 \text{ mol/L}$) benutzt.

Als Leitsalze wurden dabei Tetrabutylammoniumperchlorat ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) (TBAP Abbildung 27), Schwefelsäure ($c = 0,5 \text{ mol/L}$) und eine Kombination aus Salpetersäure ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) und Natriumnitrat ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) verwendet. Alle Untersuchungen wurden an einer Platindiskelektrode mit $v = 0,1 \text{ V/s}$ durchgeführt.

Als Beispiel ist in Abbildung 27 das erhaltene Cyclovoltammogramm für Acetonitril mit TBAP dargestellt. Die dadurch entstandene anodische und kathodische Grenze aller Spannungsfenster sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Bilder der anderen Spannungsfenster sind im Anhang dargestellt (S. 87).

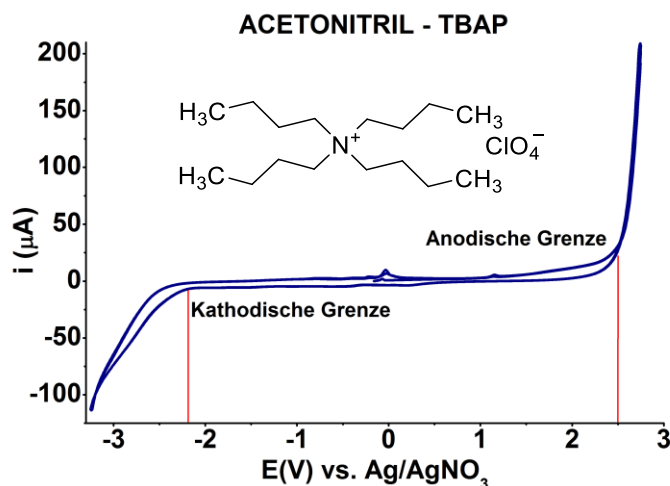


Abb. 27. Spannungsfenster von Acetonitril mit TBAP ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) und die Molekülstruktur von TBAP

Elektrolyt		Spannungsfenster	
Lösemittel	Leitsalz	Anodische Grenze	Kathodische Grenze
ACN	TBAP 0,1 mol/L	2,5 V vs. Ag/AgNO ₃	-2,1 V vs. Ag/AgNO ₃
PL	NaNO ₃ 0,1 mol/L HNO ₃ 0,1 mol/L	1,5 V vs. Ag/AgCl	-0,25 V vs. Ag/AgCl
Wasser	H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L	1,6 V vs. Ag/AgCl	-0,2 V vs. Ag/AgCl

Tabelle 1. Verwendete Spannungsfenster für die elektrochemische Charakterisierung der Polymere

Das optimale Lösemittel für eine elektrochemische Untersuchung ist Wasser, denn es hat nicht nur die höchste Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 80,1$), sondern auch ein hervorragendes Lösungsvermögen für Salze. Da jedoch nicht alle Monomere in Wasser löslich sind, wurde Acetonitril verwendet ($\epsilon = 36,6$) [85].

Während Pyrrol und Anilin in Wasser abgeschieden werden können, wurden die anderen Monomere (EDOT, DTBT und BT) in Acetonitril mit TBAP elektropolymerisiert. Für die elektrochemische Abscheidung des Pyrrols sind besondere Bedingungen erforderlich, da seine Elektropolymerisation pH-Wert abhängig ist [45, 86-89].

Laut Literatur wurde Anilin in Schwefelsäure [31, 32, 73, 90-93] und Pyrrol in einer Pufferlösung ($\text{pH} = 3$) mit NaNO₃ und HNO₃ [89] abgeschieden. Die Bedingungen der Elektropolymerisation der untersuchenden Monomere und einer Mischung aus DTBT und EDOT sind in Tabelle 2 zu entnehmen.

Monomere	Konzentration	Lösemittel	Leitsalz
4,7-Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol (DTBT)	2 mmol/L	ACN	TBAP 0,1 mol/L
3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT)	2 mmol/L	ACN	TBAP 0,1 mol/L
Pyrrol	0,05 mol/L	PL	NaNO ₃ 0,1 mol/L HNO ₃ 0,1 mol/L
Anilin	0,4 mol/L	Wasser	H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L
2,2'-Bithiophen (BT)	2 mmol/L	ACN	TBAP 0,1 mol/L
DTBT - EDOT	5 - 3 mmol/L	ACN	TBAP 0,1 mol/L

Tabelle 2. Bedingungen für die elektrochemische Abscheidung der Monomere auf einer Platindiskelektrode

Die elektrochemische Abscheidung eines Polymers kann nur innerhalb des elektrochemischen Fensters des verwendeten Lösemittels durchgeführt werden. In Abbildung 28 sind die Cyclovoltammogramme (je drei erste Zyklen) der fünf untersuchten Monomere und auch die Mischung zwischen EDOT und DTBT (lila) mit dem Cyclovoltammogramm des jeweiligen Elektrolyten (grün) graphisch dargestellt.

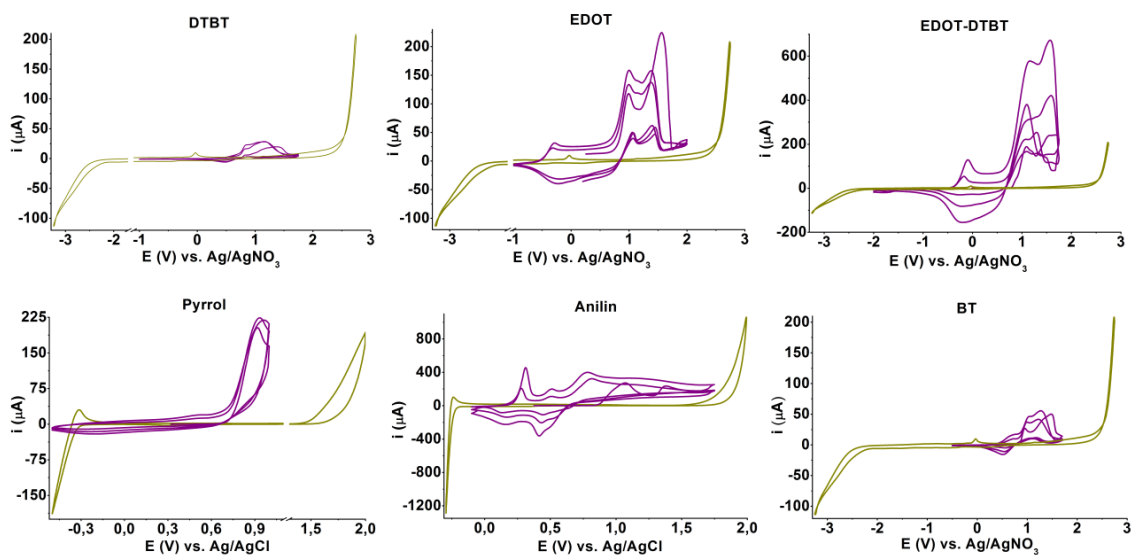


Abb. 28. Cyclovoltammogramme der getesteten Elektrolytlösungen (grün) und die Cyclovoltammogramme der Monomere (lila)

2.2.2 Langsame Abscheidung

Um optimale Bedingungen für die Elektropolymerisation zu finden, wurde das elektrochemische Verhalten der Monomere an einer Platindiskelektrode untersucht. Alle cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden mit einer $v = 0,1 \text{ V/s}$ durchgeführt. Dabei wurde der Spannungsbereich von Zyklus zu Zyklus erweitert. Das Anfangs- und Endpotential sind immer gleich (in diesem Fall $0 \text{ V vs. Ag/AgNO}_3$) und das Maximalpotential steigt langsam an (Abbildung 30 links). Obwohl zwei Zyklen für jeden Spannungsbereich durchgeführt wurden, wird nur der erste Zyklus benutzt, weil er Informationen über den Beginn der Polymerisation eines Monomers liefern kann. Nach jeder Messung in einem bestimmten Spannungsbereich wurde die Platindiskelektrode gereinigt, um die gleichen Bedingungen (Elektrodenoberfläche) für jeden Versuch zu haben. Für jeden aufgenommenen Zyklus wurden die Positiv- (Q^+) und Negativladung (Q^-) durch Integration der jeweiligen Peakflächen zwischen der Kurve des jeweiligen Zyklus und einer parallelen Gerade zur Abszisse entsprechend der Stromstärke $i = 0 \text{ }\mu\text{A}$ berechnet (Abbildung 29).

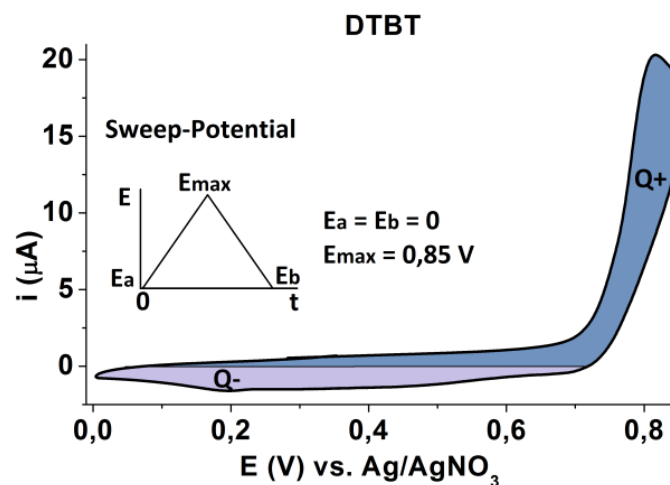


Abb. 29. Positiv- (Q^+) und Negativladung (Q^-) eines Zyklus

Das Verhältnis zwischen der Negativladung und der Positivladung (Q^-/Q^+) zeigt die Bildung von löslichen Oligomeren, die Polymerisation und die Überoxidation des Polymers (Abbildung 30 rechts). Wenn das Verhältnis der Flächen (Ladungen beider Prozesse) ca. 1 beträgt, findet die Polymerisation des Monomers statt [94, 95]. Die Elektropolymerisation wird eigentlich während des Ab tastens in positive bzw. anodische Richtung (Oxidation) durchgeführt. Dagegen findet die Reduktion des

abgeschiedenen Polymers in negative bzw. kathodische Richtung statt. In Abbildung 30 wird das Ergebnis von BT gezeigt (im Anhang sind die Cyclovoltammogramme von allen untersuchten Monomeren dargestellt S. 89). Der Spannungsbereich von 0,86 bis 0,94 V vs. Ag/AgNO₃ in Abbildung 30 rechts entspricht der Polymerisation von BT. Das bedeutet, dass für die Elektropolymerisation dieses Monomers die Abscheidungsspannung aus diesem Bereich gewählt werden müssen.

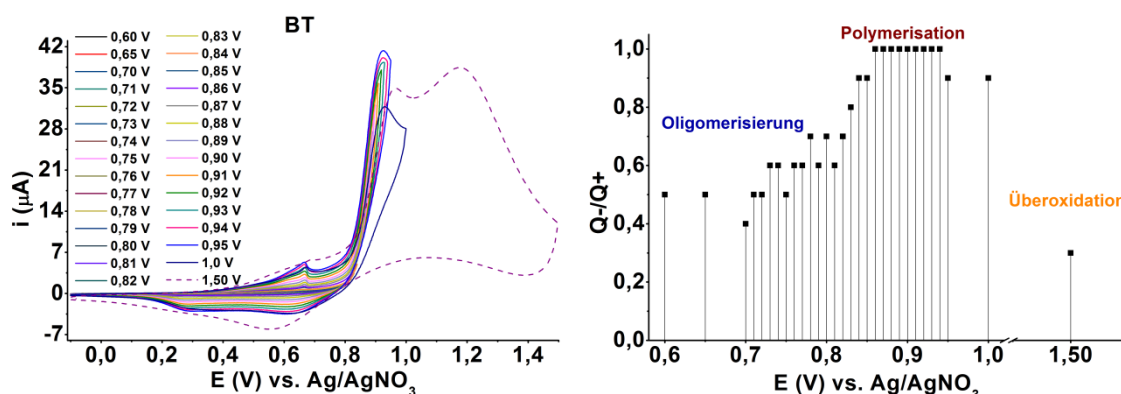


Abb. 30. Langsame Abscheidung von DTBT (links) und Ladungsverhältnis (rechts)

Obwohl der Versuch mit einer Platindiskelektrode durchgeführt wurde, können die untersuchten Abscheidungsspannungen auch für die elektrochemische Abscheidung auf FTO verwendet werden. In der Tabelle 3 sind die Abscheidungsspannungen der Monomere aufgelistet. Die cyclovoltametrischen Untersuchungen zeigten, dass für die Abscheidungsspannung von Pyrrol und Anilin auf der Platindiskelektrode höhere Abscheidungsspannungen notwendig sind als im Fall der Abscheidung auf dem FTO-Glas, da bei dieser Spannung nur sehr dünne Polymerschichte erreicht wurden.

Monomere	Abscheidungsspannung (Platindiskelektrode)	Abscheidungsspannung (FTO-Glas)
DTBT	0,8 V vs. Ag/AgNO ₃	0,8 V vs. Ag/AgNO ₃
EDOT	1,0 V vs. Ag/AgNO ₃	1,0 V vs. Ag/AgNO ₃
Py	0,75 V vs. Ag/AgCl	0,6 V vs. Ag/AgCl
Anilin	0,9 V vs. Ag/AgCl	0,7 V vs. Ag/AgCl
BT	0,85 V vs. Ag/AgNO ₃	0,85 V vs. Ag/AgNO ₃

Tabelle 3. Abscheidungsspannungen der Monomeren auf einer Platindiskelektrode und dem FTO-Glas

Die so ermittelten Abscheidungsspannungen wurden zu weiteren Untersuchungen herangezogen. Im nächsten Schritt musste der Prozess der elektrochemischen Abscheidung der Polymere auf Platindiskelektrode mittels CV (Bedingungen in Tabelle 2 und $v = 0,1 \text{ V/s}$) überprüft werden. Die Durchführung der Polymerisation unter potentiodynamischen Bedingungen liefert Informationen über die Wachstumsrate von abzuschheidenden Polymeren. Mit jedem nächsten Zyklus eines multisweep-Cyclovoltammogramms stieg dabei die detektierte Stromstärke, was die Zunahme der Oberfläche und auch die steigende Anzahl der aufladbaren Redox-Stellen bedeutet [29]. Je mehr Zyklen durchgeführt werden, desto dicker ist die Polymer-Schicht. Bei dieser Untersuchungsserie wurden jeweils 15 Zyklen für jedes Monomer durchgeführt, da das Polymerwachstum nicht so lange dauert und am Ende die Polymerschicht dick genug ist (Die Polymerschichten können mit bloßem Auge gesehen werden). In Abbildung 31 ist das Cyclovoltammogramm bei der elektrochemischen Abscheidung bzw. Polymerisation des DTBT dargestellt (im Anhang sind die Kurven der Elektropolymerisation von allen Monomeren dargestellt S.88).

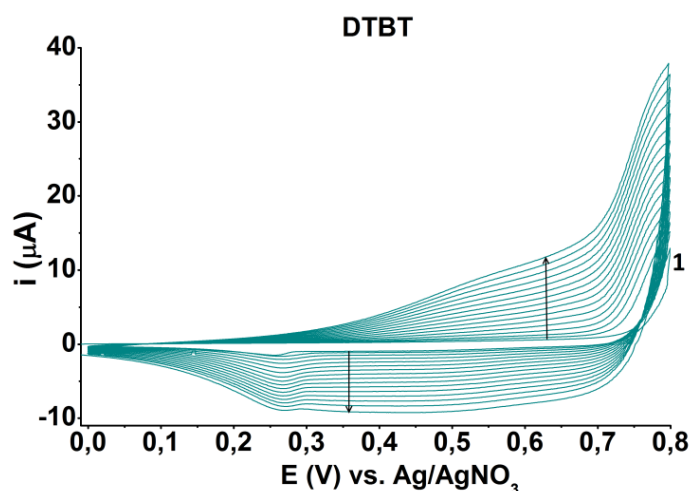


Abb. 31. Elektrochemische Abscheidung von DTBT mittels Cyclovoltammetrie auf einer Platindiskelektrode (15 Zyklen)

2.2.3 Oxidation und Überoxidation der Polymere

Polymere, die elektrochemisch abgeschieden wurden, können in einem bestimmten Spannungsbereich entweder oxidiert oder durch eine zu starkes Potential zerstört bzw. überoxidiert werden. Um diese Potenzialgrenzen zu bestimmen, wurden erst die Monomere auf der Platindiskelektrode durch CV abgeschieden (Bedingungen in

Tabelle 2, 15 Zyklen, Abscheidungsspannung in Tabelle 3 und $v = 0,1 \text{ V/s}$) und danach cyclovoltammetrisch in dem jeweiligen Elektrolyt, der dabei keine jeweiligen Monomere enthielt mit $v = 0,1 \text{ V/s}$ untersucht. Die Polymere wurden in verschiedenen Spannungsbereichen oxidiert (Abbildung 32 links). Es wurden jeweils 3 Zyklen für jeden Spannungsbereich durchgeführt aber nur der zweite Zyklus benutzt, weil ab diesem Zyklus die Form des Cyclovoltammogramms gleich ist bzw. die Oxidation des Polymers stabilisiert wurde. Nach jeder Oxidation in einem bestimmten Spannungsbereich wurde die Platindiskelektrode gereinigt. Für den nächsten Versuch wurden die mit dem Polymer beschichteten Elektroden in die Messzelle wieder eingebaut und cyclovoltammetrisch in einem anderen Spannungsbereich untersucht, wobei bei jeder Spannungsbereich ein höheres Oxidationspotential (maximal Potential) angelegt wurde. Nach Integration der erhaltenen Peakflächen für positive bzw. negative Ladungen wurde das jeweilige Verhältnis (Q^-/Q^+) berechnet (Abbildung 32 rechts).

Dieses Verhältnis zwischen der Negativ- und der Positivladung zeigt, bei welchem Potential die Überoxidation bzw. die Zerstörung des Polymers beginnt. Wenn $(Q^-/Q^+) < 1$ ist, findet die Überoxidation eines Polymers statt [29, 96]. In Abbildung 32 wird das Ergebnis von PEDOT dargestellt (Im Anhang sind die Bilder von allen Monomeren dargestellt S. 90).

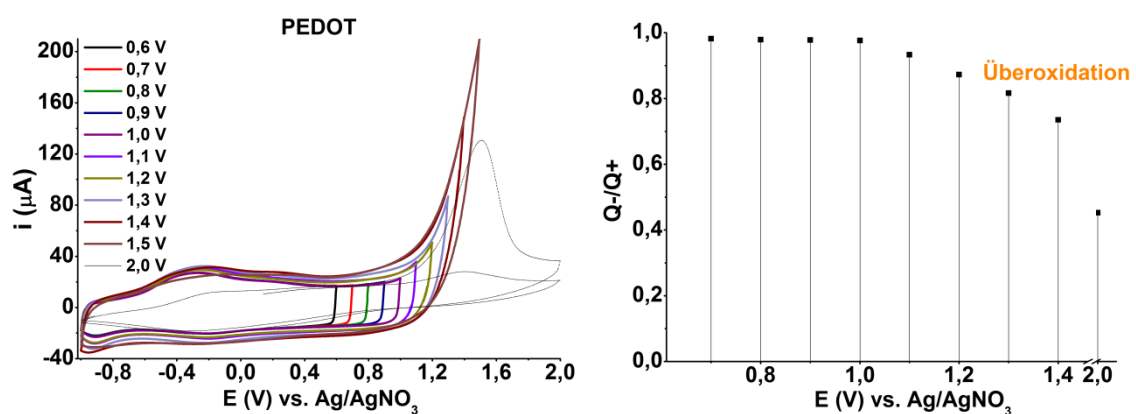


Abb. 32. Oxidation und Überoxidation von PEDOT (links) und Ladungsverhältnis (rechts)

Bis auf PANI wurde die Untersuchung der Polymere in dem gleichen Elektrolyten für die Abscheidung durchgeführt. Als die Oxidation von PANI in Schwefelsäure überprüft wurde, zeigte der Potentiostat immer ein Überspannung-Signal an. Daher wurde der Versuch mit PANI in einer wässrigen Salzsäure-Lösung durchgeführt.

Tabelle 4 zeigt die maximalen Potentialwerte bevor die Überoxidation der Polymere einsetzt.

Polymere	Höchstmögliche Spannung bevor die Überoxidation des Polymers einsetzt	Elektrolytlösung
PDTBT	0,8 V vs. Ag/AgNO ₃	TBAP 0,1 mol/L in ACN
PEDOT	1,0 V vs. Ag/AgNO ₃	TBAP 0,1 mol/L in ACN
PPy	0,6 V vs. Ag/AgCl	NaNO ₃ 0,1 mol/L und HNO ₃ 0,1 mol/L in PL
Polyanilin	1,0 V vs. Ag/AgCl	HCl 0,1 mol/L in Wasser
PT	0,85 V vs. Ag/AgNO ₃	TBAP 0,1 mol/L in ACN

Tabelle 4. Höchstmögliche Spannung bevor die Überoxidation des Polymers einsetzt

Außerdem wurde das Spannungsfenster von HCl gemessen (Anhang S. 87). PANI zeigt dagegen nur eine kleine Verringerung des Verhältnisse Q-/Q+. Aber wenn die maximal angelegte Spannung 1,5 V vs. Ag/AgCl ist, unterscheidet sich das Cyclovoltammogramm von den anderen (Abbildung 33 links). PANI wurde allerdings wegen der anodischen Grenze von HCl_(aq) (c = 0,1 mol/L) nicht in einem größeren Spannungsbereichs untersucht und deswegen wurde 1,0 V vs. Ag/AgCl als Schranke für die Überoxidation von PANI festgelegt.

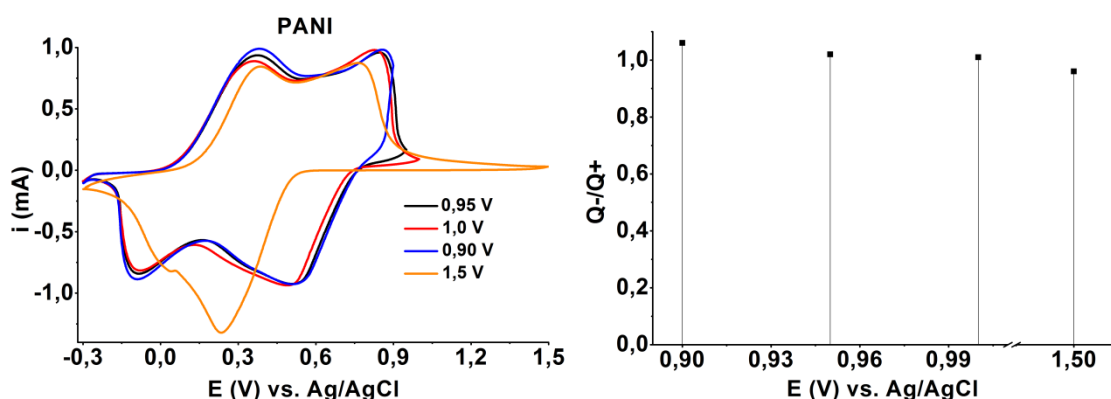


Abb. 33. Oxidation von PANI (links) und Ladungsverhältnis (rechts)

Es wurden keine speziellen Untersuchungen der Überoxidation für die Copolymerisation von EDOT und DTBT durchgeführt. Die Abscheidungsspannung wurde aufgrund von Untersuchungen einzelner Polymere ausgewählt. Da die

Überoxidation des PDTBT ab 0,8 V vs. Ag/AgNO₃ stattfindet, ist die Elektropolymerisation dieser beiden Monomere mit einer Abscheidungsspannung von 0,8 V vs. Ag/AgNO₃ möglich. Die Elektrocopolymerisation von EDOT und DTBT wurde mittels CV getestet (Bedingungen der Abscheidung in Tabelle 2, 15 Zyklen und $v = 0,1$ V/s). Das Cyclovoltammogramm der Copolymerisation ist im Anhang dargestellt (S. 88).

2.2.4 Stabilität der Polymerschicht - Umkehrbarkeit

Für praktische Anwendungen ist die Stabilität einer Polymerschicht von großer Bedeutung. Daher wurden Untersuchungen zur Stabilität der Polymerschicht und die Umkehrbarkeit des Redox-Vermögens des Polymers durchgeführt. Dafür wurden die Platindiskelektroden mit den erzeugten Polymerschichten in die Zelle eingebaut (Bedingungen in Tabelle 2, Abscheidungsspannung in Tabelle 3, $v = 0,1$ V/s und 15 Zyklen) und cyclovoltammetrisch in einer Elektrolytlösung (Tabelle 4) untersucht, die keine Monomere enthielt. Der cyclovoltammetrische Vorgang ($v = 0,1$ V/s) wurde jeweils 30 Mal in einem Spannungsbereich durchgeführt (Abbildung 34 klein), in dem keine Gefahr besteht, das Polymer zu überoxidieren. Dieser Spannungsbereich ergibt sich aus dem zuvor durchgeführten Versuch und ist der Tabelle 4 zu entnehmen. Auch in diesem Fall wurden durch Integration der Peakflächen die negative und die positive Ladung wie auch deren Verhältnis (Q^-/Q^+) berechnet (Abbildung 34 groß). In Abbildung 34 sind die Bilder von PEDOT dargestellt.

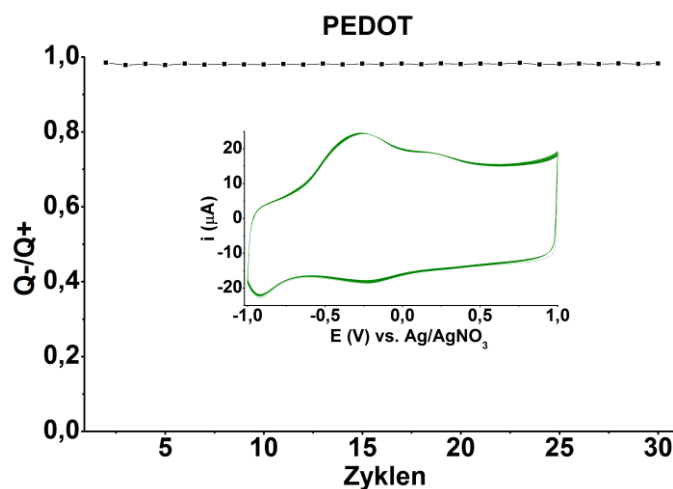


Abb. 34. Stabilität von PEDOT

Die Oxidation des Polymers ist eine Dotierung (doping) des Materials unter Elektronenabgabe, wodurch die Polymerschicht positiv geladen wird. Die Reduktion ist der Gegenprozess (Elektronenaufnahme). Dabei kommt die Polymerschicht in ihren neutralen bzw. undotiert Zuständen. Wenn beide Prozesse gleich leicht ablaufen, sollten bei jedem dieser Prozesse die gleichen Ladungen gemessen werden [25, 29, 30, 96]. Abbildung 34 zeigt, dass dies beim abgeschiedenen Polymer PEDOT der Fall ist. Die entsprechenden Stabilitäten der anderen Polymere sind im Anhang dokumentiert (S. 91).

2.2.5 Adhäsion der Polymere

Für die Handhabung ist es wichtig, dass die durch elektrochemische Abscheidung erzeugten Polymerschichten eine gute Haftung am Substrat zeigen. Diese Fähigkeit wird als Adhäsion bezeichnet (Bedingungen in Tabelle 2, Abscheidungsspannung in Tabelle 3, 15 Zyklen und $v = 0,1$ V/s). Die Haftung lässt sich ebenfalls mittels CV untersuchen (Abbildung 35 klein). Dafür werden die cyclovoltammetrischen Messungen bei den Bedingungen aus Tabelle 4 wiederholt, aber die Scangeschwindigkeit wurde variiert. Dabei wurden die kathodischen und anodischen Spitzenströme registriert. Abbildung 35 (groß) zeigt die Abhängigkeit der Spitzenströme von der Scangeschwindigkeit des Sweep-Potentials für PEDOT. Das Diagramm zeigt, dass zwischen diesen Parametern eine lineare Beziehung besteht. Dieses Verhalten ist ein Indiz dafür, dass die Polymerschicht gut an der Elektrodenoberfläche haftet [25, 97]. Die anderen untersuchten Monomere zeigten ähnlich gute Ergebnisse (Anhang, S. 91).

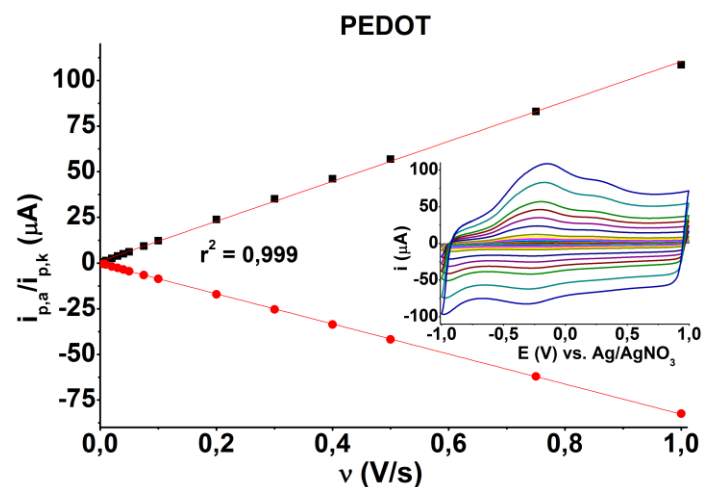


Abb. 35. Adhäsion von PEDOT

2.3 Elektrochemische Abscheidung der leitende Polymere auf FTO-Glas

Die elektrochemische Abscheidung auf FTO-Glas wird mittels CA (potentiostatische Technik) durchgeführt. Dabei wird eine Abscheidungsspannung für eine bestimmte Zeit auf die AE angelegt. Je länger die Zeit der Abscheidung, desto dicker wird die erzeugte Polymerschicht. Die verwendeten Abscheidungsspannungen der Polymere ergeben sich aus den langsamen-Abscheidungsversuchen (S. 43-45). Die Bedingungen für die elektrochemische Abscheidung auf FTO-Glas sind in Tabelle 5 aufgelistet. Für diesen Versuch wurden Selbstbaumaterialien verwendet, der Groß-Potentiostat (Abbildung 18, S. 34) und die 3-Elektroden-Anordnung elektrochemische Zelle (Abbildung 25, S. 39). Die auf FTO-Glas abgeschiedenen Polymere sind als Fotos in Abbildung 36 dargestellt.

Monomere	Konzentration (mmol/L)	Lösemittel	Leitsalz Konzentration (mol/L)	Abscheidungsspannung	Zeit (min)
DTBT	0,5	ACN	TBAP 0,1	0,8 V vs. Ag/AgNO ₃	2
EDOT	0,3	ACN	TBAP 0,1	1,0 V vs. Ag/AgNO ₃	5
Py	50	PL	NaNO ₃ 0,1 HNO ₃ 0,1	0,6 V vs. Ag/AgCl	5
Anilin	400	Wasser	H ₂ SO ₄ 0,5	0,7 V vs. Ag/AgCl	5
BT	10	ACN	TBAP 0,1	0,85 V vs. Ag/AgNO ₃	5
DTBT EDOT	0,5 0,3	ACN	TBAP 0,1	0,8 V vs. Ag/AgNO ₃	5

Tabelle 5. Bedingungen für die elektrochemische Abscheidung der Monomere auf FTO-Glas



Abb. 36. Polymerschichten auf FTO-Glas

Da die erzeugten Polymere farbig waren, wurden die Änderungen der Schichtdicke praktisch sichtbar. Als Beispiel wird in Abbildung 37 das Chronoamperogramm der elektrochemischen Abscheidung von DTBT auf FTO-Glas dargestellt. Die Abscheidung von DTBT wurde in diesem Experiment unter den Bedingungen aus Tabelle 5 durchgeführt. Nur die Dauer der Abscheidung wurde variiert: 50, 100, 200 und 300 Sekunden. Außerdem wurde dieser Versuch mit dem kommerziellen Potentiostat/Galvanostat (PAR Versastat, vgl. S. 79) und einer Mikrozelle (vgl. Abbildung 26 S. 39) durchgeführt. Nach der Abscheidung wurden die erzeugten Schichten mit einem optischen Mikroskop (Vergrößerung 1000 x) fotografiert und die Schichtdicke mit einem Profilometer (Abbildung 56, S. 67) gemessen (Abbildung 37).

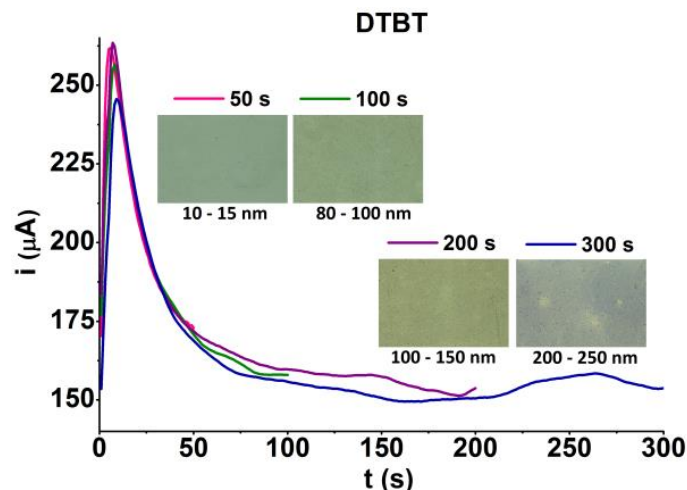


Abb. 37. Elektrochemische Abscheidung von DTBT mittels Chronoamperometrie auf eine Platindiskelektrode, Fotografie der Polymerschichten und die jeweilige Schichtdicke

2.4 Absorptionsspektrum der abgeschiedenen Polymere auf FTO-Glas

Die elektrochemisch erzeugten Polymere wurden direkt nach der Abscheidung spektroskopisch untersucht, um deren Absorptionsmaxima zu ermitteln. Die Absorptionsspektren aller erhaltenen Polymere wurden im Bereich von 300 bis 1000 nm aufgenommen (vgl. Anhang S. 92).

In Fall von Polyanilin verändert sich die Farbe der Schicht mit dem pH-Wert. Daher wurde das Absorptionsspektrum von Polyanilin nicht nur nach der Abscheidung sondern auch nach dem Eintauchen der Schicht in Salzsäure ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 1$), destilliertes Wasser ($\text{pH} = 6$) und Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 13$) aufgenommen

(Abbildung 38). Die abgeschiedene PANI-Schicht, der Emeraldin-Zustand oder das Emeraldin-Salz, hat zwei breite Absorptionsbanden von 300 nm bis ca. 480 nm mit einem Maximum bei 350 nm und einer Schulter bei 400 nm sowie eine weitere Bande von ungefähr 500 nm bis 1000 nm mit zwei Maxima bei ca. 600 nm und 800 nm. Aus der Literatur ist bekannt, dass das Absorptionsmaximum bei 350 nm und die Schulter bei 400 nm dem π - π^* -Übergang der Benzoleinheiten der Emeraldin-Kette entsprechen [46, 98]. Die zwei Maxima bei 600 nm und 800 nm wird durch die Anregung von Polaronen bzw. Radikalkationen (Polaron-Bande) verursacht [98].

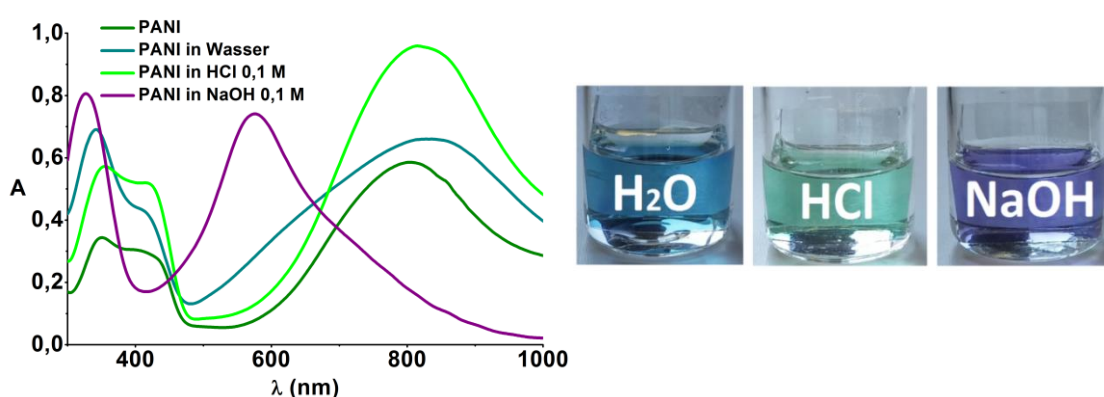


Abb. 38. Absorptionsspektrum des Polyanilins (PANI) direkt nach der Abscheidung und bei verschiedenen pH-Werten

2.5 Elektrochromes Verhalten der Polymere

Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit war, die leitenden Polymere elektrochemisch zu erzeugen, um sie später für photochrome Fenster zu verwenden. Um zu testen, ob die erzeugten Polymere elektrochromes Verhalten zeigen, wurden die Absorptionsspektren der auf FTO-Gläsern abgeschiedenen Polymere in Abhängigkeit von der angelegten Spannung (chronoamperometrischer Versuch) untersucht. Für diesen Versuch wurden der Selbstbau-Groß-Potentiostat, die Selbstbau-3-Elektroden-Anordnung elektrochemische Zelle (FTO-Glas als AE, Edelstahl als GE, Ag/AgCl oder Ag/AgNO₃ als RE) und ein kommerzielles Spektrophotometer (vgl. S. 80) verwendet.

Bis auf Polypyrrol wurde das elektrochrome Verhalten der Polymere in den Elektrolytlösungen, die in Tabelle 4 aufgelistet sind, überprüft. Für Polypyrrol wurde eine wässrige Lösung von KCl ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) verwendet, weil die Absorptionsveränderung durch die angelegte Spannung in dieser Lösung deutlicher als in der Pufferlösung war. (Spannungsfenster von Pyrrol siehe Anhang auf S. 87).

Die Spannungsbereiche entsprachen den davor ermittelten Daten (begrenzt durch die Überoxidation des Polymers). Jede Spannung wurde für 10 s angelegt. Danach wurde die FTO-Elektrode entfernt, mit Aceton gewaschen und das Spektrum der Polymerschicht aufgenommen. Dieses Experiment zeigt, wie sich das Absorptionsspektrum eines Polymers mit der angelegten Spannung verändert. Der energetische Abstand zwischen dem höchsten besetzten π -Elektronenband (Valenzband) und dem niedrigsten unbesetzten Band (Leitungsband) bzw. die Bandlücke bestimmt die intrinsischen optischen Eigenschaften der leitenden Polymeren und die Absorptionsstärke der Polymerschicht [4]. In ihrem oxidierten Zustand (leitenden Zustand) mit positiven Ladungsträgern (Radikalkationen oder Polaronen) haben die leitenden Polymere sowohl ein Gleichgewicht der elektrischen Ladung aufgrund der Gegenanionen von der Elektrolytlösung („p-Dotierung“), aber auch eine delokalisierte π -Elektronen-Bandstruktur. Die Reduktion der p-dotierten leitenden Polymere hebt die elektronische Konjugation auf. Das bedeutet, dass die leitenden Polymere in ihrem undotierten-Zustand (neutral) Isolatoren sind.

Außer PANI zeigen alle Polymere das gleiche Verhalten, je oxidiertes bzw. dotiertes ein Polymer ist, desto schwächer absorbiert es. Dies liegt daran, dass die oxidierten Polymere einen chinoiden Bindungszustand annehmen, der die Ladungsübertragung entlang der Hauptkette erleichtert. Weitere Oxidation ergibt die Bildung von Dikationen (Bipolaronen) [4].

In Abbildung 39 wird das elektrochrome Verhalten von PDTBT dargestellt. Die Bilder aller anderen Polymeren finden sich im Anhang. Die PDTBT-Schicht hat ein Absorptionsmaximum bei ca. 550 nm wegen des π - π^* -Übergangs. Das Absorptionsmaximum bei ca. 750 nm entsteht aufgrund der Absorption der Ladungsträger (Polaronen oder Radikalkationen) und bei 1100 nm aus der Absorption der Niedrig-Energie-Ladungsträger (Bipolaronen oder Dikationen) [25]. Das elektrochromes Verhalten von den anderen Polymeren sind im Anhang dargestellt (S. 93).

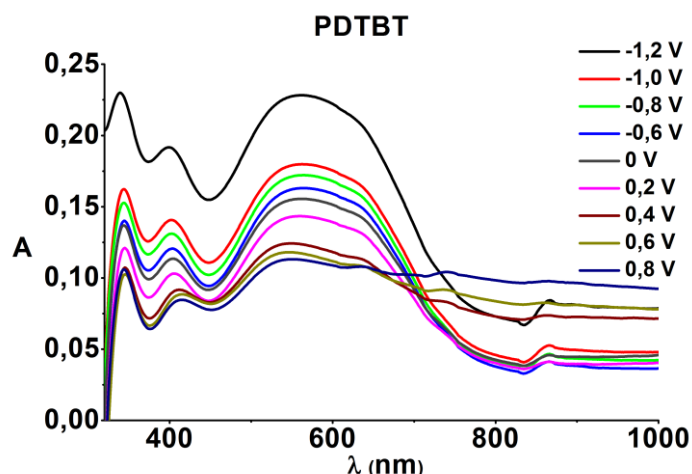


Abb. 39. Elektrochromes Verhalten von PDTBT
(TBAP 0,1 mol/L Acetonitril-Lösung)

In einigen Fällen wie z.B. PDTBT kann ein leitendes Polymer in seinem undotierten Zustand (neutral) eine reduktive kathodische Dotierung oder n-Dotierung unterzogen werden. Das heißt, dass das Polymer Kationen von der Elektrolytlösung aufnimmt, um die Ladung der Kette auszugleichen [4].

Für diesen Versuch wurden der kommerzielle Potentiostat/Galvanostat (PAR Versastat, vgl. S. 79) und die Mikrozelle benutzt (vgl. Abbildung 26, S. 39). Das DTBT wurde also auf Platindiskelektrode abgeschieden (Bedingungen Tabelle 2, Abscheidungsspannung Tabelle 3, 15 Zyklen und $v = 0,1 \text{ V/s}$). Um die Stabilität für die beiden Dotierungs-Zustände (n und p) des PDTBT zu überprüfen, wurden sechs Cyclovoltammogramme in einer Elektrolytlösung (TBAP $c = 0,1 \text{ mol/L}$ in ACN) mit verschiedenen Scangeschwindigkeiten durchgeführt, wie in Abbildung 40.

Das Cyclovoltammogramm für die abgeschiedene PDTBT-Polymerschicht zeigt eine gleichmäßige Änderung der Stromstärke sowohl im positiven Bereich (Oxidation) bzw. p-Dotierung als auch im negativen Bereich (Reduktion) bzw. n-Dotierung. Diese Gleichförmigkeit bestätigt, dass die beiden Dotierungs-Zustände stabil sind [25].

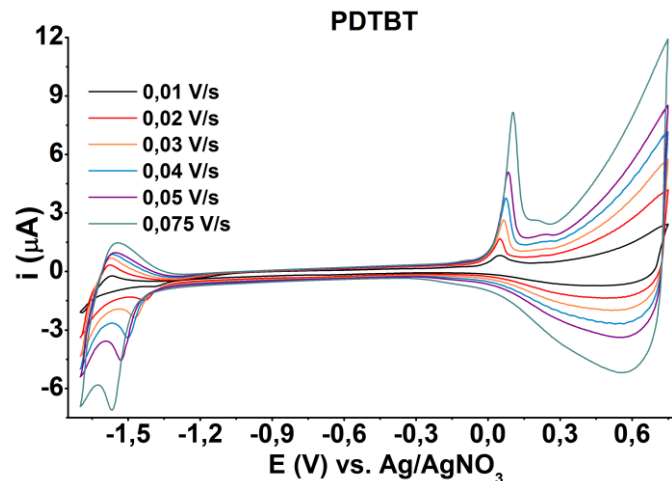


Abb. 40. Cyclovoltammogramm von PDTBT mit verschiedenen Scangeschwindigkeiten

Polyanilin kommt in drei Redox-Formen vor (vgl. S. 19), die sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften wie z.B. UV/VIS Absorptionsspektren unterscheiden [99]. Die reduzierte Leucomeraldin-Form, die farblos oder leicht gelb ist, hat eine relativ geringe Absorption im sichtbaren Bereich. Das Absorptionsmaximum liegt bei ca. 900 nm (Polaron-Band) (Abbildung 41 Kurven: braun, rosa und dunkelblau).

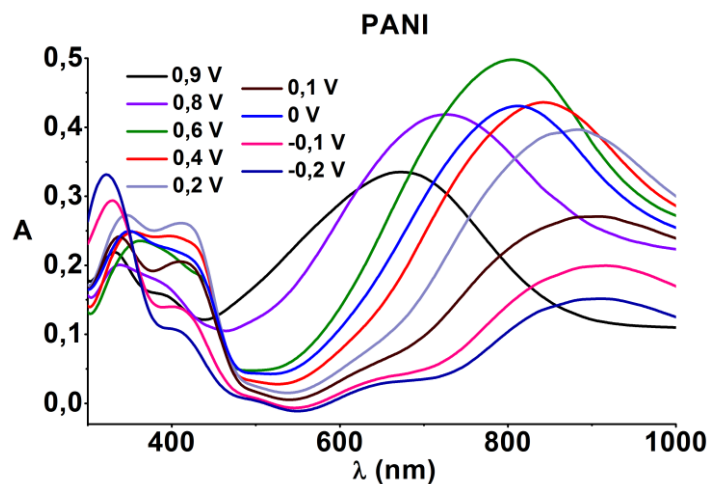


Abb. 41. Elektrochromes Verhalten von PANI (Wässrigen HCl-Lösung $c = 0,1 \text{ mol/L}$)

Die oxidierte grüne Emeraldin-Form hat eine intensive und breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei ca. 850 nm (Polaron-Band und Anregung von chinoiden Abschnitten der Emeraldin-Kette) (Abbildung 41 Kurven: hellblau, rot

blau, grün). Die dritte Form oder Pernigranilin ist blau und zeigt ein anderes Absorptionsverhalten im Vergleich zu den anderen beiden Zuständen. Ihr intensives Absorptionsmaximum liegt bei ungefähr 700 nm (Polaron-Band und Anregung von chinoiden Abschnitten der Emeraldin-Kette) (Abbildung 41 Kurven: lila und schwarz). Gemeinsam für alle drei Zustände gibt es eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei 350 nm mit einer Schulter bei circa 400 nm (π - π^* -Übergang).

2.6 Anwendungen für die leitenden Polymere

Es wurden zwei Arten von Devices mit elektrochemisch synthetisierten leitenden Polymeren gebaut: Elektrochrome Fenster und OPVs. Für die elektrochromen Fenster wurden alle untersuchten Polymere verwendet. Für die OPVs wurden hingegen PEDOT und PDTBT eingesetzt.

2.6.1 Elektrochrome Fenster

Die Herstellung der elektrochromen Fenster wurde in Anlehnung an die Literatur [15, 100, 101] durchgeführt. Der wesentliche Unterschied in der hier vorliegenden Herstellung bestand in der elektrochemischen Abscheidung der Polymere auf das Substrat [102, 103]. Die Prozedur bestand aus folgenden Arbeitsschritten:

- a) Ein FTO-Glas, da mit einer elektrochemisch abgeschiedenen Polymerschicht versehen war, wurde mit einer „Klebelösung“ beschichtet. Diese Lösung wurde in Propylencarbonat (Abbildung 42 links) vorbereitet und bestand aus einer Mischung aus Poly(ethylenglycol)-diacrylat (PDA 1:1 Abbildung 45), 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMAP $c = 0,02$ mol/L Abbildung 44) und Lithiumtrifluormethylsulfonat ($c = 0,1$ mol/L Abbildung 42 rechts). Zwei Tropfen dieser Lösung reichten aus, um eine effiziente Klebewirkung zu erzielen (Abbildung 43, a)

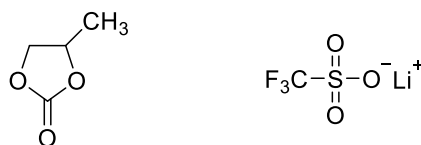


Abb. 42. Formeln von Propylencarbonat (links) und Lithiumtrifluormethylsulfonat (rechts)

- b) Ein zweites unbehandeltes FTO-Glas wurde darübergelegt. Dabei wurde die Klebelösung zwischen beiden Gläsern verteilt. Das zweite FTO-Glas wurde dabei um ca. 3 mm gegen das untere verschoben (Abbildung 43 b). Das zweite FTO-Glas wurde mit Aceton gespült und mit einem Papiertuch getrocknet.
- c) Um die Photo-Vernetzung von PDA anzutreiben, wurde dieses 15 Minuten lang mit einer UV-Lampe bei einer Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ bestrahlt (Abbildung 43 c). Dabei wurde darauf geachtet, dass während der Photo-Vernetzung die Gläser nicht gegeneinander verrutschen.

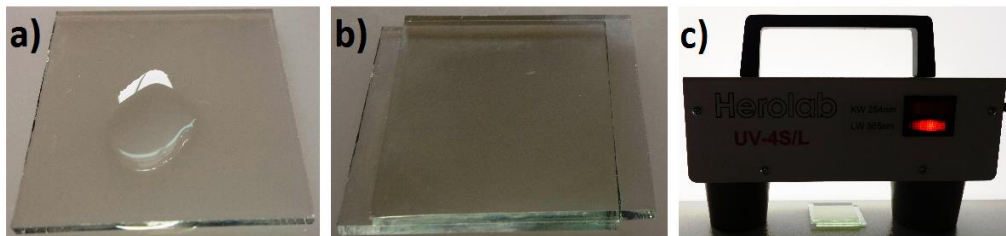


Abb. 43. Herstellung der elektrochromen Fenster

Bei einer Photopolymerisation wird der Polymerisationsvorgang durch Lichtbestrahlung in Gang gesetzt. Photopolymerisationen können in Lösung durchgeführt werden, wobei die Wahl des geeigneten Lösemittels besonders wichtig ist. Als Radikalkettenstarter werden Photoinitiatoren eingesetzt, die Licht im ultravioletten Wellenlängenbereich absorbieren und zur Bildung von Radikalen führen. Diese starten die eigentliche Radikalkettenpolymerisation. Anhand des Bildungsmechanismus von freien Radikalen können Photoinitiatoren in zwei Hauptkategorien eingeteilt werden: Photospaltung (z.B. bei Arylketonen) und Wasserstoffabstraktion (z.B. bei Benzophenon) [104]. Als Photoinitiator für die radikalische Polymerisation wurde DMAP (Abbildung 44) verwendet, das durch Photolyse der C-C-Bindung an einer Keto-Gruppe und Folgereaktionen zur Bildung von hochreaktiven Methyl-Radikalen führt (Abbildung 44) [105].

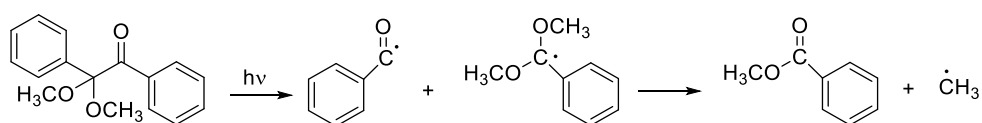


Abb. 44. Photolyse des Photoinitiators und Bildung von Methyl-Radikalen

Die UV-Polymerisation unterscheidet sich von der bekannten Radikalkettenpolymerisation nur im ersten Schritt, der Radikalbildung. In dieser Arbeit wurde als Monomer ein „Makromonomer“ gewählt, ein Polyethylenglycol mit endständigen, polymerisierbaren Acrylatgruppen, also Poly(ethylenglycol)-diacrylat (Abbildung 45 links). Das Methyl-Radikal reagiert mit einem Molekül des Makromonomers und startet so die Radikalkettenpolymerisation (Abbildung 45).

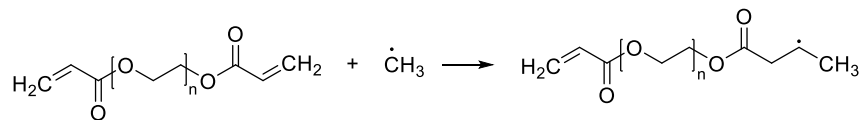


Abb. 45. Start der Radikalkettenpolymerisation

PEDOT-Fenster

Für die Herstellung des PEDOT-Fensters wurde EDOT (50 µL) direkt in die Klebelösung gegeben (Schritt a) [15, 100, 101]. Nach der Photo-Vernetzung (Schritt c) wird die elektrochemische Polymerisation von EDOT zu PEDOT durchgeführt. Dazu wurden die FTO-Gläser direkt an einer Gleichspannungsquelle mit Hilfe von zwei Verbindungskabeln und zwei Krokodilklemmen verbunden. An die FTO-Gläser wurde dabei eine Gleichspannung von 3 V für ca. 10 Sekunden angelegt. Das Polymerisationsprodukt (PEDOT) bildet sich an dem mit dem Pluspol verbundenen FTO-Glas. Das Ende der Elektropolymerisation ist ziemlich klar wegen der Farbänderung von transparent nach hellblau.

Das PEDOT-Fenster, das nach diesem Verfahren gebaut wurde, ist als Foto in Abbildung 46 links dargestellt. Abbildung 46 rechts zeigt auch die Konfiguration eines Fensters als Skizze.

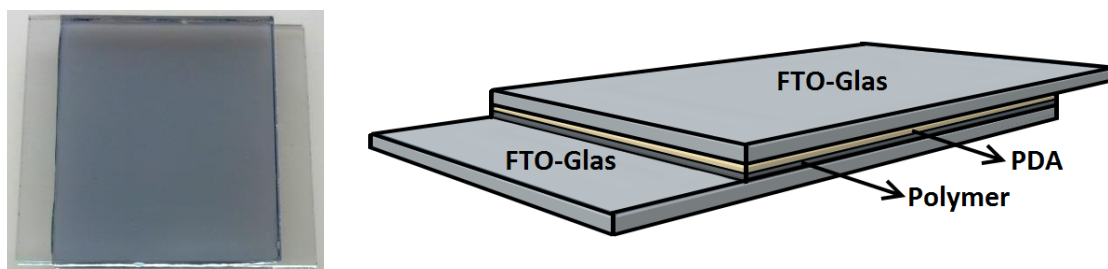


Abb. 46. PEDOT-Fenster (Foto) und Schematische Darstellung einer Elektrochrome Fenster mit einem Polymer

Im Anschluss wurden auf FTO-Glas weitere elektrochemisch erzeugte Polymere (PEDOT, PDTBT, PPy, PANI und PT) im Hinblick auf ihre Verwendung für elektrochrome Fenster getestet. Um das elektrochrome Verhalten der Fenster zu überprüfen, wurde der selbstgebaute Kleine-Potentiostat verwendet. Der Versuchsaufbau dazu wird in Abbildung 47 dargestellt. Am Plus- und Minus-Pol des Potentiostats wurde eine 9,0 V Batterie angeschlossen.

Die Buchsen des Potentiostats auf der anderen Seite wurden leitend mit dem zu testenden elektrochromen Fenster verbunden. Dabei fungierte das mit Polymer beschichtete FTO-Glas als AE. Das unbeschichtete FTO-Glas wurde an die Buchse für die GE angeschlossen. Die Buchse für die RE blieb dabei frei (vgl. Abbildung 17).

Da die erhaltenen Polymere ein elektrochromes Verhalten sowohl durch Reduktion als auch durch Oxidation zeigen, musste die Polarität der Elektroden gewechselt werden. Die Umpolung der AE bzw. GE ist am einfachsten, wenn die Anschlüsse der Batterie am Potentiostat gewechselt werden. Abbildung 47 zeigt die Konstellation, bei der die Oxidation der Polymerschicht stattfindet. Wenn nun der Minus-Pol gegenüber der AE geschaltet wäre, würde an der AE eine Reduktion des Polymers stattfinden.

Die gebauten elektrochromen Fenster wurden mit dieser Apparatur getestet. Dabei wurde jeweils eine Umpolung der AE durchgeführt. Es wurden die Absorptionsspektren von allen drei Formen des Polymers aufgenommen, der Originalzustand (nach der elektrochemischen Abscheidung), der oxidierte Zustand (weitere Oxidation) und der Neutralzustand (Reduktion des Originalzustands). Weil die elektrochemische Abscheidung mittels CA durchgeführt wurde, ist die Polymerschicht am Ende der Elektropolymerisation dotiert bzw. oxidiert. Allerdings verändert sich die Farbe des Polymers, weil es in Kontakt mit Luft gekommen ist. Darüber hinaus kann die Farbe des Polymers durch eine weitere Oxidation mit dem Klein-Potentiostat verändert werden. Durch Reduktion der Polymerschicht im Originalzustand wird der Neutralzustand (undotiert) erzeugt.

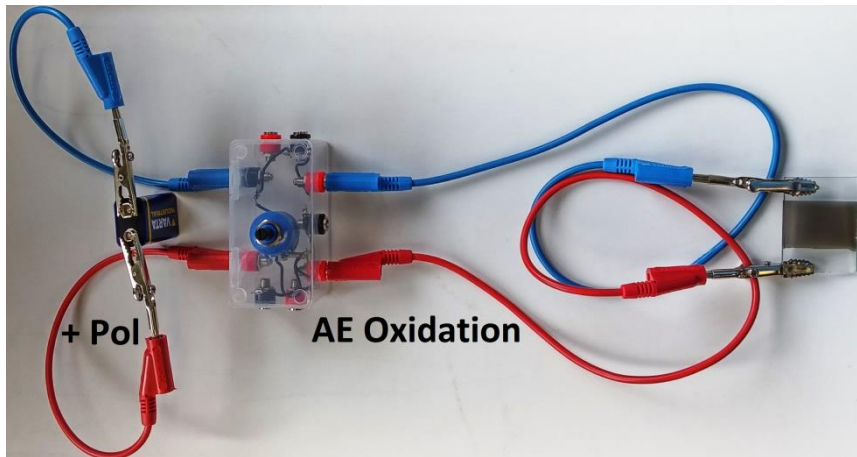


Abb. 47: Betrieb eines elektrochromen Fensters

In Abbildung 48 links wird als Beispiel das Polypyrrol-Fenster in den drei Zuständen gezeigt. Das Polymer Polypyrrol ist im Originalzustand dunkelgrau. Das Absorptionsmaximum liegt bei ca. 500 nm. Der ansteigende Zweig ab 650 nm (engl. free carrier tail) wird auf Wechselwirkungen zwischen verschiedenen molekularen Konformationen zurückgeführt [44, 106]. Im Neutralzustand ist das Polypyrrol dagegen gelb (bei Verbindung mit dem Minuspol). Das Absorptionsspektrum zeigt eine hypsochrome Verschiebung, das Absorptionsmaximum liegt bei 400 nm [107]. Bei Oxidation des Originalzustand am Pluspol ändert sich die Farbe dagegen nach dunkelblau. Im Absorptionsspektrum lässt sich eine Absorptionsbande bei ca. 770 nm erkennen (Abbildung 48 rechts). Die drei Polypyrrolformen zeigen ein Absorptionsmaximum bei ca. 400 nm, das einem π - π^* -Übergang entspricht. Das Absorptionsmaximum ab 700 nm kommt durch die Anregung von Polaronen bzw. Radikalkationen (Polaron-Band) zustande.

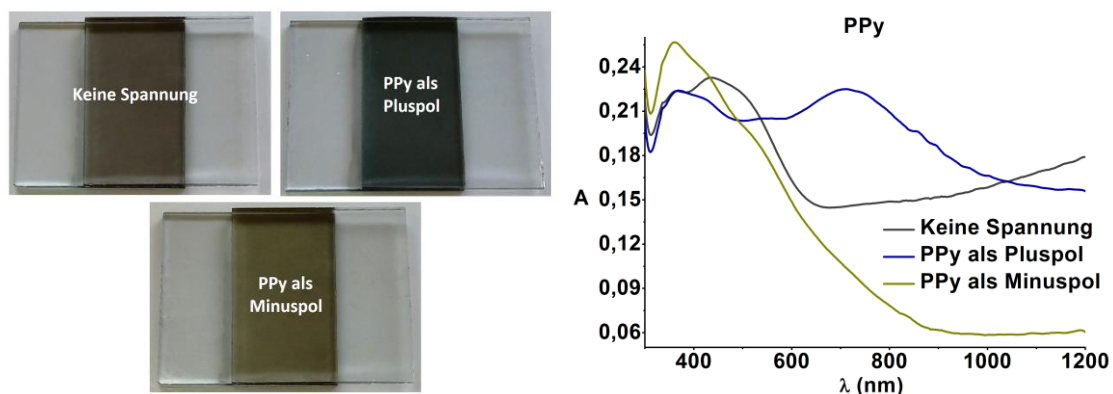


Abb. 48. Elektrochromes Verhalten von Polypyrrol (links) und Absorptionsspektrum von Polypyrrol in den drei Redox-Zuständen (rechts)

Die Reduktion und Oxidation des Originalzustands von Polypyrrol führen zu Änderungen der Struktur des Polymers. Die Änderungen beruhen auf den Größen der Bandlücke und damit einer Verschiebung des Absorptionsmaximums (Abbildung 48 rechts). In der Literatur [50] sind ähnliche Effekte und Beobachtungen für einige Elektrolyte beschrieben. Die mit PDTBT, PEDOT und PT beschichteten Gläser zeigten ebenfalls ein elektrochromes Verhalten (siehe Anhang S. 94-95). Folgende Überlegungen liefern eine plausible Erklärung für die Farbänderungen und verändertes Absorptionsverhalten von PPy:

- Aus der anodischen Polymerisation resultiert zunächst ein oxidiertes graues Polymer, dessen wahrscheinliche Struktur durch den Formelausschnitt aus der Mitte in Abbildung 49 angegeben ist.
- Bei der oxidativen Dotierung am Pluspol werden zusätzliche Radikalkationen (Ladungsträger oder Polaronen) erzeugt und die Monomereinheiten im Polymer nehmen chinoidale Bindungszustände ein, wodurch die Ladungsübertragung entlang der Hauptkette erleichtert wird [4]. Die Bindungsdelokalisation wird in den nun längeren planaren Kettenabschnitten optimiert (Abbildung 49, oben). HOMO und LUMO rücken dadurch energetisch näher. Es werden energieärmere Photonen absorbiert, wie die oxidierte PPy-Schicht (Abbildung 48).
- Beim Undoping durch Reduktion am Minuspol werden die Radikalkationen aufgehoben (Abbildung 49, unten). In den entsprechenden Kettenabschnitten liegen die Kohlenstoff- und Stickstoff-Atome benachbarter Pyrrol-Ringe nicht mehr in der gleichen Ebene, sondern in leicht zueinander verdrillten Ebenen. Die Bedingungen für die Bindungsdelokalisation verschlechtern sich dadurch, HOMO und LUMO rücken energetisch auseinander. Es werden entweder energiereichere Photonen absorbiert, wie die reduzierte PPy-Schicht (Abbildung 48) oder es gibt eine Erhöhung der Absorptionsbande, wie die reduzierte PEDOT-, PT- und PDTBT-Schicht.

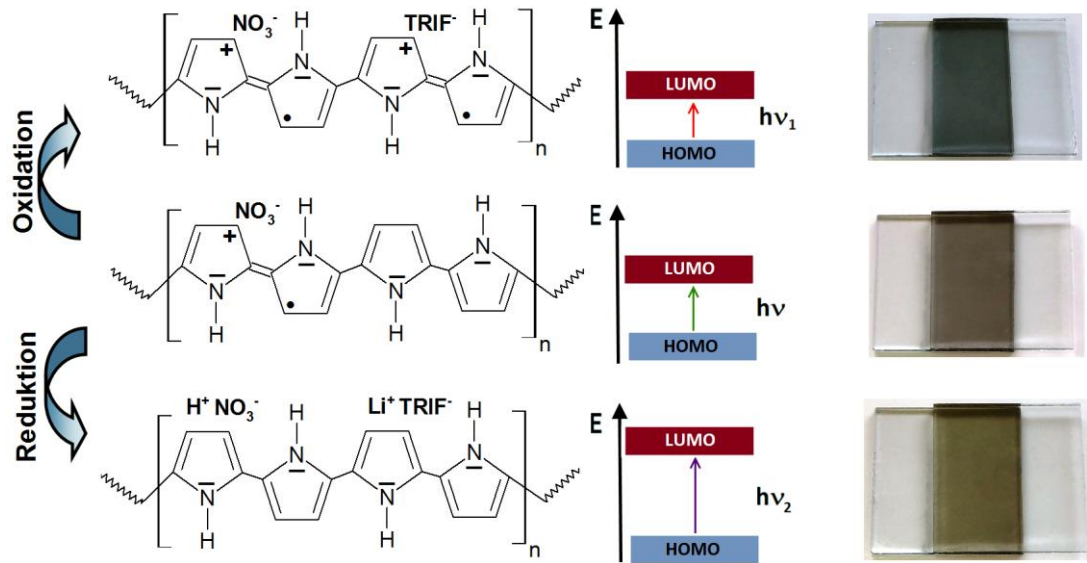


Abb. 49. Doping/Undoping von Polypyrrol

Wenn beim Bau eines elektrochromen Fensters zwei beschichtete FTO-Gläser miteinander kombiniert wurden, entstehen noch mehr Farbvariationen. Dabei wird das eine Polymer oxidiert und das andere reduziert (Alle gebauten Fenster mit dem jeweiligen Absorptionsspektrum sind im Anhang gezeigt S. 94-96). In Abbildung 50 wird die Konfiguration eines Fensters mit zwei unterschiedlichen Polymeren dargestellt.

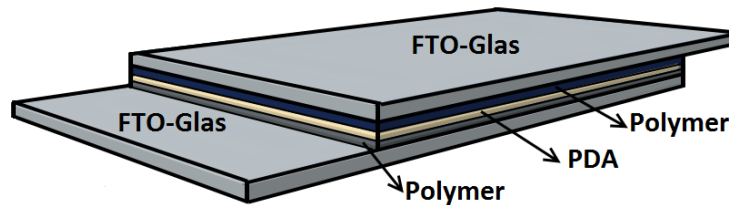


Abb. 50. Elektrochrome Fenster mit zwei unterschiedlichen Polymeren (Schematische Darstellung)

Ein Beispiel für ein elektrochromes Fenster aus zwei unterschiedlichen Polymeren ist in Abbildung 51 links das Fenster auf Basis von PPy-PEDOT dargestellt. Wird das FTO-Glas an den Plus-Pol des Potentiostats angeschlossen, findet die Oxidation vom Originalzustand des PEDOT statt. Das Material erscheint dann grün. Im Spektrum wird eine entsprechende hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachtet (Abbildung 51 rechts). Wird das mit PEDOT beschichtete FTO-Glas an den Minuspol angeschlossen, findet die Reduktion des Originalzustands des Polymers statt. Dabei

nimmt das Material eine dunkelblaue Farbe an, im Absorptionsspektrum ist entsprechend eine starke bathochrome Verschiebung zu beobachten.

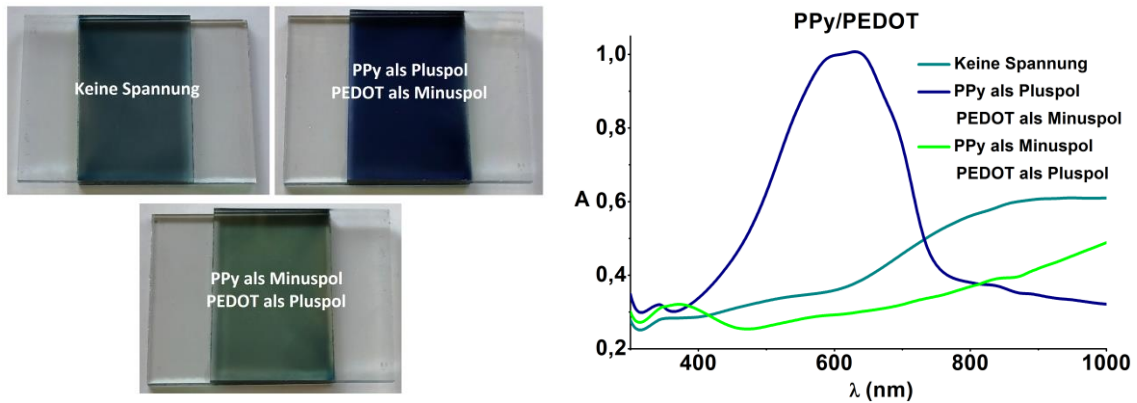


Abb. 51. Elektrochromes Verhalten von PPy/PEDOT (links) und Absorptionsspektren von PPy/PEDOT in unterschiedlichen Redox-Zuständen (rechts)

PEDOT zeigt eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei ca. 350 nm, die mit dem π - π^* -Übergang erklärt wird [108]. Bei Undoping durch Reduktion am Minuspol des Originalzustands von PEDOT verändert sich die Farbe des Materials von hellblau zu dunkelblau. In diesem Zustand zeigt PEDOT eine starke Absorptionsbande mit einem Maximum bei ca. 600 nm. Bei Doping durch Oxidation am Pluspol des Originalzustands von PEDOT entfärbt sich das Material. Die breite Absorption bei Wellenlängen größer als 700 nm wird in der Literatur mit der Anregung von Polaronen (Kation-Radikal) oder Bipolaronen (Dikationen) Verbindung gebracht [108, 109]. Dieses Verhalten wurde mit dem PEDOT Fenster aus Abbildung 52 bestätigt.

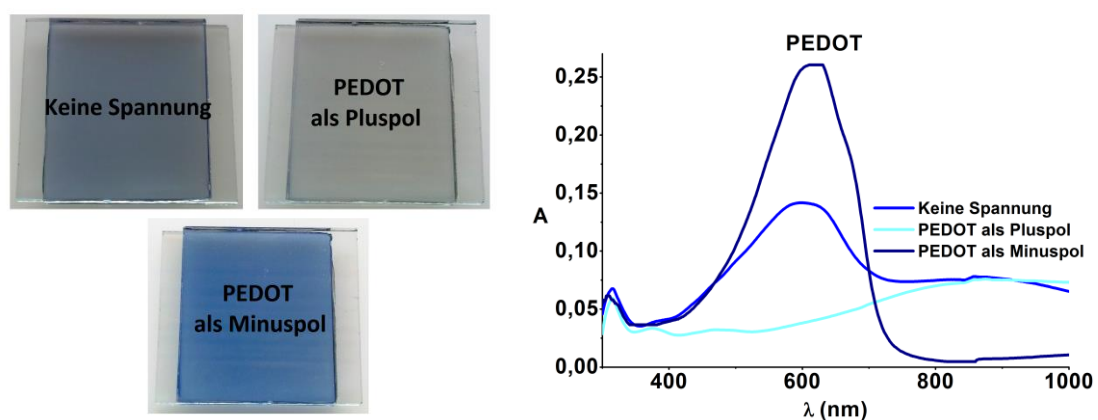


Abb. 52. Elektrochromes Verhalten von PEDOT (links) und Absorptionsspektren von PEDOT in den drei Redox Zuständen (rechts)

Eine weitere Möglichkeit, mehr Farben zu erzeugen, ergibt sich, wenn auf ein elektrochemisch beschichtetes PDTBT-FTO-Glas zwei Tropfen der Klebelösung mit EDOT gegeben wurden. Diese Lösung wird gleichmäßig verteilt und photopolymerisiert (UV-Lampe). Danach wird die elektrochemische Polymerisation von EDOT zu PEDOT mit einer Gleichspannungsquelle (3 V) auf der gleichen Seite des PDTBT durchgeführt.

Diese Technik wurde auch mit den anderen elektrochemisch beschichteten Polymeren (PPy, PANI und PT) überprüft. Dabei ist zu beachten, dass die davor abgeschiedene Polymerschicht durch die zweite elektrochemische Polymerisation von EDOT zu PEDOT nicht beschädigt wird. Als geeignet haben sich nur PDTBT und PT ergeben, die Filme von PPy und PANI sind hingegen zerstört. Die ausgeprägte Farbentwicklung ergab sich bei der Kombination PEDOT/PDTBT (Abbildung 53 links). In Abbildung 53 rechts sind die Absorptionsspektren des PEDOT/PDTBT-Fensters dargestellt (Originalzustand, oxidierten Zustand und Neutralzustand). Die Absorptionsmaxima der beiden Polymere liegen bei ähnlichen Wellenlängen von ca. 600 nm. Beide Polymere absorbieren stärker, wenn sie reduziert vorliegen. Das mit PEDOT/PDTBT beschichtete FTO-Glas erscheint auch im oxidierten Zustand nicht farblos, da PDTBT auch im oxidierten Zustand schwach absorbiert.

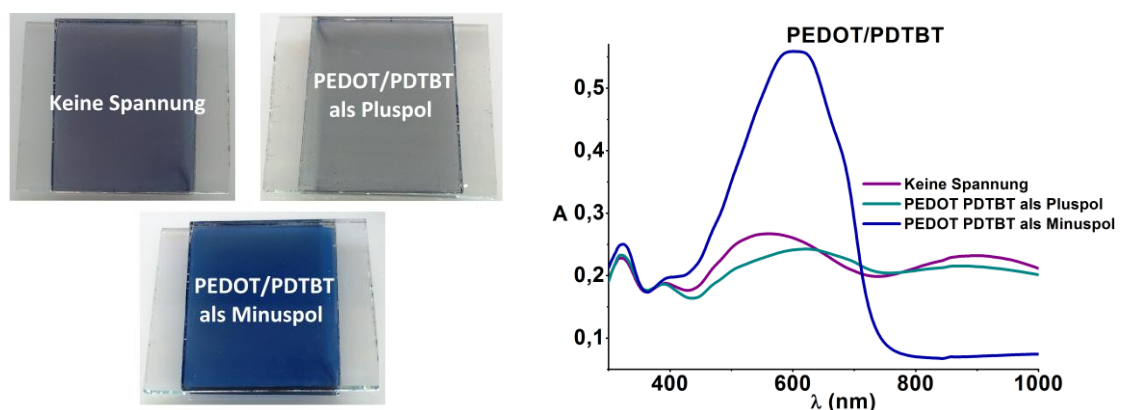


Abb. 53. Elektrochromes Verhalten von PEDOT/PDTBT (links) und Absorptionsspektren von PEDOT/PDTBT in den drei Redox-Zuständen (rechts)

Um die Elektroneutralität während einer potentiostatischen Elektropolymerisation, z.B. CA, zu halten, sind Gegenanionen erforderlich. Sie werden an den Polymerketten elektrostatisch festgehalten [29]. Die Elektropolymerisation von

Pyrrol wurde in der Pufferlösung durchgeführt, die neben den Elektrolytkomponenten (Tabelle 5) ein großes Gegenanion Diammonium-2,2-azino-bis(3-ethylbenzothiazoliny-6-sulfonat) (ABTS $c = 1 \text{ mmol/L}$) enthält. Da ABTS ein Dianion mit zwei Sulfonat-Gruppen ist, wird es elektrostatisch von der PPy-Kette angezogen (Abbildung 54).

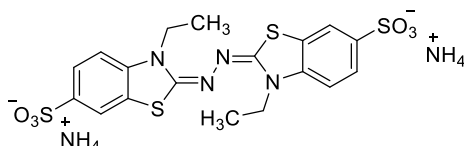


Abb. 54. Diammonium-2,2-azino-bis(3-ethylbenzothiazoliny-6-sulfonat), ABTS

ABTS ist eine farblose Verbindung, die durch Oxidation zu Molekülradikalen sich der Farbton ins grünlichblauen verändert [110]. Aus diesem Grund hat die mit ABTS dotierte PPy-Schicht ein besseres elektrochromes Verhalten, dadurch können vier verschiedene Farben entstehen werden:

- braunschwarz in seinem Originalzustand, wenn keine Spannung angelegt ist,
- grünlichblau in seinem oxidierten Zustand, wenn die PPy-ABTS-Schicht unter positiver Spannung weiter oxidiert wird,
- bei der Reduktion entstehen zwei Farben: violett für die erste Reduktionsstufe und gelb für die zweite Reduktionsstufe. In Abbildung 55 ist das PPy-ABTS-Fenster in unterschiedlichen Redox-Zuständen dargestellt.

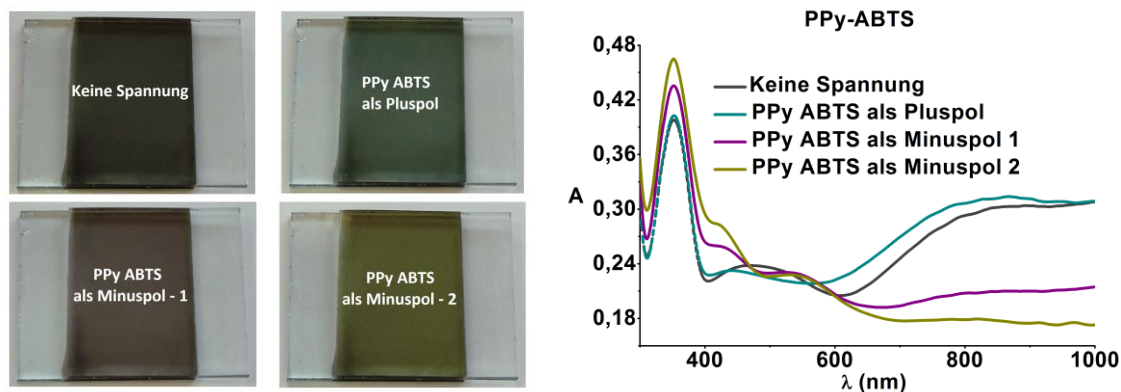


Abb. 55. Elektrochromes Verhalten von PPy-ABTS (links) und Absorptionsspektren von PPy-ABTS in den verschiedenen Redox-Zuständen (rechts)

2.6.2 Organische Solarzellen

In dieser Arbeit wurden nur Bilayer-Solarzellen gebaut. Hierbei fungiert als Donor das konjugierte Polymer PDTBT (Abbildung 4, S. 16) und als Akzeptor PCBM. Die Abscheidung von PDTBT wurde durch potentiostatische Elektropolymerisation auf der Anodenoberfläche (FTO-Glas) erzielt. Die PCBM-Schicht wurde dagegen durch Spin-Coating aufgetragen.

In Anlehnung an die Literatur sollte die Schichtdicke des Donors ca. 100 nm betragen, um möglichst alle auftreffenden Photonen zu absorbieren [66-70]. Dagegen kann die PCBM-Schicht 50 nm bis 100 nm dick sein [111, 112]. Die jeweiligen Schichtdicken von PDTBT und PCBM wurden mit einem Profilometer gemessen.

Insgesamt wurden 20 OPVs gebaut, von denen die Hälfte eine PCBM-Schichtdicke von ca. 50 nm hatte und die anderen von ca. 100 nm. Hierbei sollte ermittelt werden, ob sich unter Lichteinstrahlung (Ultravitaluxlampe 300 W) signifikante Unterschiede bei den Stromstärke- und Spannungswerten ergeben. Des Weiteren wurden fünf OPVs mit einer zusätzlichen Lochtransportschicht (PEDOT) gebaut. Die Dicke der abgeschiedenen PEDOT-Schicht betrug ca. 20 nm, um Werte zu generieren, die mit Literaturdaten verglichen werden können [113].

2.6.2.1 Schichtdicke und AFM Bilder

Die Schichtdicke von PDTBT und PCBM wurde mit einem Profilometer gemessen. Die Funktionsweise wird hier kurz erläutert. Das Profilometer besitzt einen Hebelarm mit einer Spitze, die über eine Oberfläche geführt wird. Durch die Auslenkung des Hebelarms kann das Profilometer den Höhenunterschied auf der Oberfläche und somit die Schichtdicke einer Probe messen.

Um die Schichtdicke eines Polymers mit dem Profilometer zu messen, wurde die Polymerschicht mit Hilfe eines Spatels angekratzt. Die Spitze des Profilometers wurde über dem Kratzer positioniert und in Richtung der Polymerschicht geführt (oder umgekehrt von Polymerschicht zum Kratzer). Das Profilometer registriert den Höhenunterschied in Form eines Bildes, das zwei Balken aufweist, einen roten und einen grünen. Der grüne Balken wurde auf den Kratzer gesetzt und der rote Balken auf die Polymerschicht (Abbildung 56). Die Höhe von Kratzer und Schicht entspricht der durchschnittlichen Höhe des entsprechenden Abschnitts.

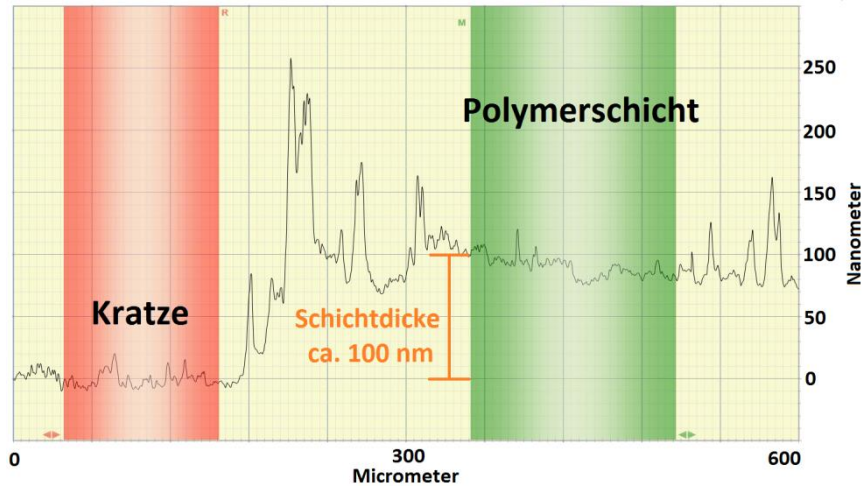


Abb. 56. Erhaltenes Bild für die Schichtdickenmessung von PDTBT

Die Dicke der PEDOT-Schicht (L) wurde mit der Absorption bei 700 nm nach der Gleichung (6) berechnet, wobei das Absorptionsspektrum mit oxidiertem PEDOT (1,3 V vs. Ag/AgNO₃ für 10 Sekunden) gemessen wurde [113, 114]. Abbildung 57 zeigt das Absorptionsspektrum einer PEDOT-Schicht mit einer Dicke von 20 nm hat.

$$A^{700 \text{ nm}} = -0,0011 + 0,0031 L \quad (6)$$

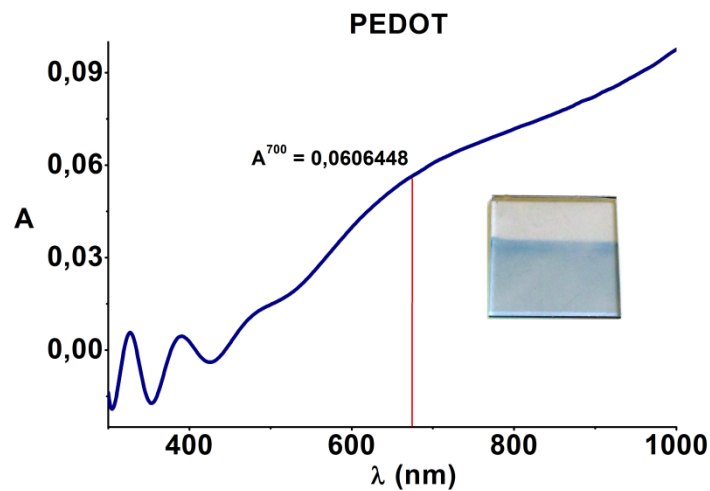


Abb. 57. Absorptionsspektrum einer PEDOT-Schicht mit einer Dicke von 20 nm

Um die Homogenität alle Schichten (FTO, PEDOT, PDBTB und PCBM) zu untersuchen wurde die Rauheit durch die R_q -Parameter durch Tappin-Modus eines Rasterkraftmikroskops gemessen (Abbildung 58).

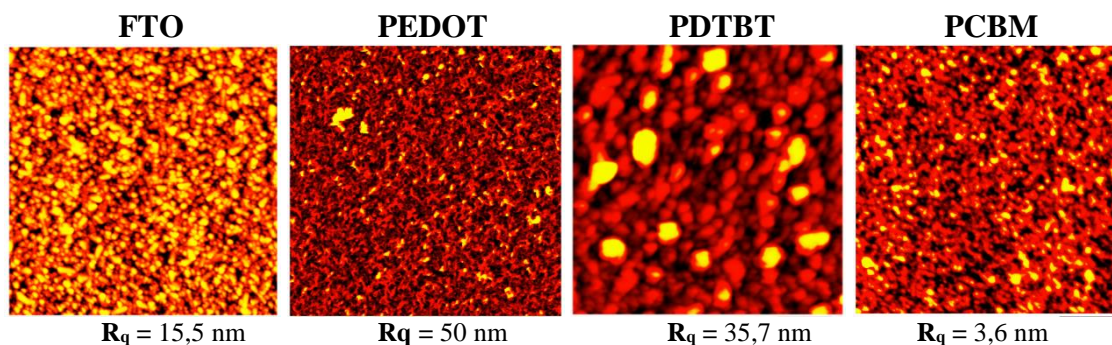


Abb. 58. AFM Bilder von FTO, PDTBT, PEDOT und PCBM

2.6.2.2 Aufbau der organischen Solarzellen

Die elektrochemische Abscheidung von PDTBT und PEDOT auf FTO-Glas wurde mit selbst gebauten Geräten (Groß-Potentiostat und der 3-Elektroden-Anordnung elektrochemischen Zelle) durchgeführt. Die Bedingungen der Elektropolymerisation sind in Tabelle 6 beschrieben. Die Elektropolymerisation wurde potentiostatisch (CA) durchgeführt.

PCBM wurde durch Spin-Coating aus einer Lösung aufgetragen, deren Konzentration 2% Massenanteil in Chloroform entspricht. Die Spin-Coating-Bedingungen für die Auftragung von PCBM sind in Tabelle 7 dargestellt.

Monomere	Konzentration (mmol/L)	Lösemittel	Leitsalz (mol/L)	Abscheidungsspannung	Zeit (min)
DTBT	0,5	ACN	TBAP 0,1	0,8 V vs. Ag/AgNO ₃	2
EDOT	0,1	ACN	TBAP 0,1	1,0 V vs. Ag/AgNO ₃	5

Tabelle 6. Bedingungen der Elektropolymerisation von PDTBT und PEDOT

Schichtdicke von PCBM (nm)	RPM (s ⁻¹)	Zeit (Sekunden)
50	1875	60
100	115	60

Tabelle 7. Bedingungen der Auftragung von PCBM durch Spin-Coating

Ablaufplan zum Bau einer organischen Solarzelle ohne PEDOT

- a) Nach der potentiostatischen Abscheidung liegt die PDTBT-Schicht oxidiert bzw. dotiert vor. Allerdings muss das Elektronendonormaterial (PDTBT) in

seinem Neutralzustand sein, um eine starke Absorption zu haben (vgl. Abbildung 67 S.74). Die PDTBT-Schicht kann in ihren Neutralzustand überführt werden (Abbildung 59), wenn das Polymer in einer 0,1 molaren TBAP-Lösung in Acetonitril bis $-1,2\text{ V vs. Ag/AgNO}_3$ reduziert wird [25].

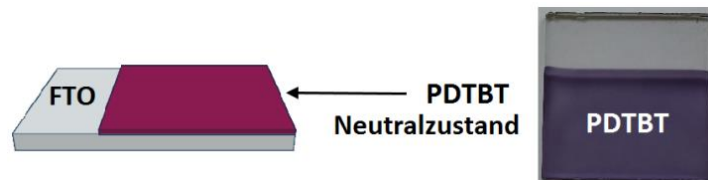


Abb. 59. Neutralzustand der PDTBT-Schicht, Skizze (links) und Foto (rechts)

- b) PCBM wird mittels Spin-Coating auf das elektrochemisch abgeschiedene PDTBT-FTO-Glas aufgetragen. Hierbei wird auf die Kante des FTO-Glases ein Klebeband aufgesetzt, weil das FTO als Anode der OPV fungiert. Nach Beendigung der Auftragung wird das Klebeband abgemacht (Abbildung 60). Die PCBM-Lösung wurde mit einer Pasteur-Pipette aus Glas auf die gesamte Oberfläche verteilt.

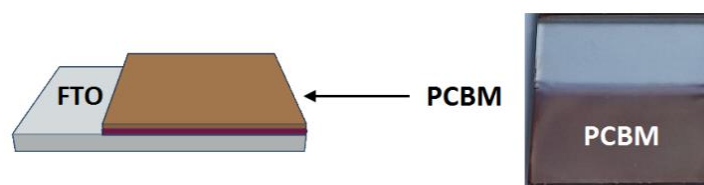


Abb. 60. Spin-Coating von PCBM, Skizze (links) und Foto (rechts)

- c) Eine Teflonfolie wurde vorbereitet, indem auf eine Seite ein Doppelklebeband befestigt wurde und drei Löcher mit Hilfe eines Lochers in sie gestanzt wurden (Abbildung 61). Die beiden organischen Schichten wurden mit dieser Teflonfolie abgedeckt. An jedes der Löcher wurde dann ein Stück-Kupferband platziert.

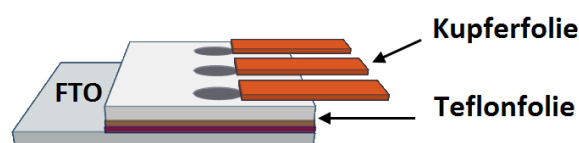


Abb. 61. Skizze des Aufbaus einer OPV, Schritt c)

- d) In die drei Löcher wurde Galinstan, das als Kathode der OPV fungiert, getropft, bis sie vollständig gefüllt werden (Abbildung 62).

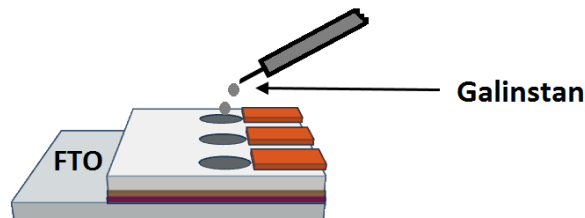


Abb. 62. Skizze des Aufbaus einer OPV, Schritt d)

- e) Schließlich wurde die Teflonfolie mit einem rechteckigen Glas (Objektträger) abgedeckt und mit zwei Foldback-Klammern fixiert (Abbildung 63). Die Funktion kann nun mit Hilfe von einer Lichtquelle überprüft werden. In Abbildung 64 wird eine fertige OPV dargestellt.

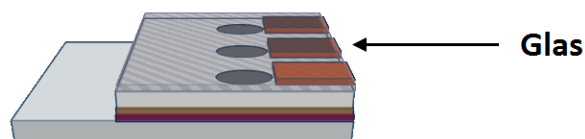


Abb. 63. Skizze des Aufbaus einer OPV, Schritt e)

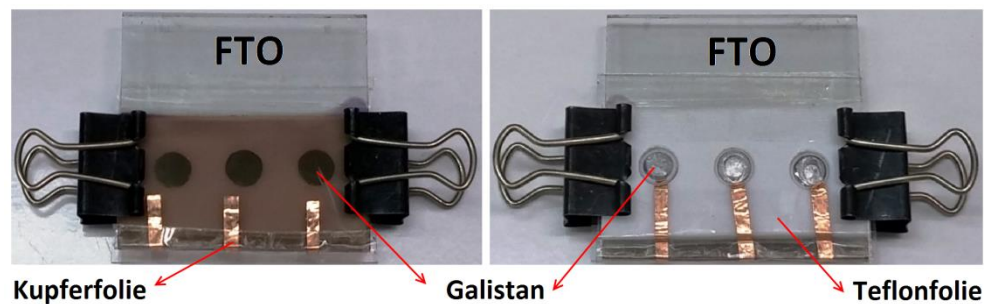


Abb. 64. Selbstgebaute organische Solarzelle

Ablaufplan zum Bau der Solarzelle mit PEDOT

Dieser Bauablauf unterscheidet sich vom vorhergehenden nur in folgendem Schritt:

- a) Die PEDOT-Schicht wird durch CA auf FTO-Glas abgeschieden. Danach wird PDTBT durch CA auf die zuvor gebildete PEDOT-Schicht abgeschieden. Die beiden Schichten befinden sich in ihrem oxidierten bzw. dotierten Zustand.

Während die PDTBT-Schicht für den Betrieb der OPV in ihrem neutralen Zustand sein muss, muss die PEDOT-Schicht in ihrem dotierten Zustand vorliegen [114]. Leider können diese beiden Anforderungen durch Elektrochemie nicht gleichzeitig erfüllt werden. Deswegen werden in diesen Fall die beiden Schichten in einer 0,1 molaren TBAP-Lösung in Acetonitril bis $-0,4\text{ V vs. Ag/AgNO}_3$ reduziert.

Das Spin-Coating wurde mit einer selbst konstruierten Apparatur durchgeführt. Das Gerät wurde von Melanie Zepp entwickelt [17]. Das Gerät besteht aus einem kleinen drehbaren Motor, der mit einer Gleichspannungsquelle verbunden ist (Abbildung 65).

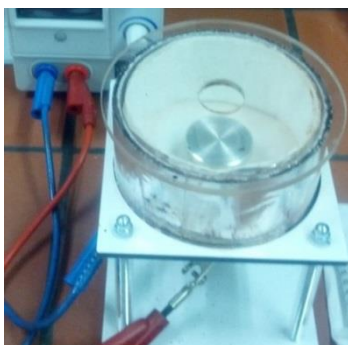


Abb. 65. Low-Cost selbst konstruierte Spin-Coating Apparatur

Die Umdrehungen pro Minute (RPM engl. revolutions per minute) der Sping-Coating-Apparatur hängen von der angelegten Spannung durch die Gleichspannungsquelle ab. In Tabelle 8 sind die jeweiligen RPM des Geräts dargestellt.

Spannung (V)	RPM
2	1115
2,5	1550
3	1875
3,5	2380

Tabelle 8. Abhängigkeiten der Rotationsgeschwindigkeit der angelegten Spannung der selbstgebauten Spin-Coatin-apparatur

Um die Werte von der Spannung (E) und der Stromstärke (i) der OPV zu bestimmen, wurden die zuvor hergestellten OPV mit einem Ultravitaluxlampe (300 W)

gemessen, wobei das FTO-Glas den Pluspol und jedes Kupferband den Minuspol repräsentiert (Abbildung 66). Auf jedem FTO-Glas gibt es drei Kreisflächen, wobei jede als eine OPV fungiert. Das heißt, dass es für jedes FTO-Glas drei Werte von Links, Mitte und Rechts (Abbildung 66) gibt.

Die Werte der OPV mit PDTBT (100 nm) und PCBM mit einer Schichtdicken von 100 nm sind in Tabelle 9 dargestellt. In Tabelle 10 sind die Werte der OPV mit PDTBT (100 nm) und PCBM mit einer Schichtdicken von 50 nm gezeigt. In Tabelle 11 sind die Werte von OPV mit PEDOT (50 nm), PDTBT (100 nm) und PCBM (50 nm) dargestellt.

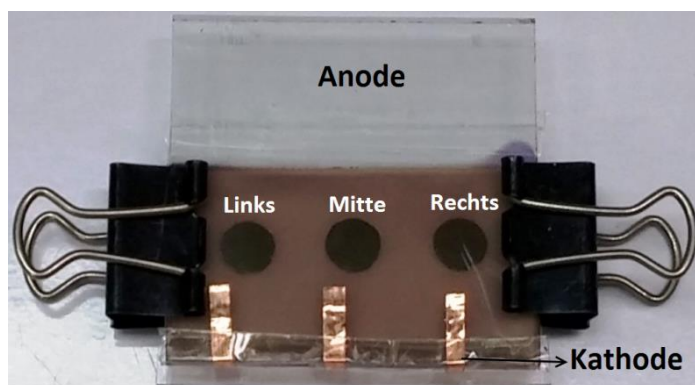


Abb. 66. Foto der fertiggestellten organischen Solarzellen

Zelle	Links		Mitte		Rechts	
	E (mV)	<i>i</i> (mA)	E (mV)	<i>i</i> (mA)	E (mV)	<i>i</i> (mA)
1	4,8	0,06	594,3	0,12	3,2	0,04
2	361,4	0,04	551,9	0,1	518,3	0,11
3	512,3	0,1	3,6	0,03	317,4	0,1
4	657,3	0,1	36,3	0,06	553,8	0,12
5	87,3	0,1	640,2	0,11	586,1	0,11
6	4,1	0,09	79,1	0,08	608,2	0,12
7	3,5	0,09	4,6	0,08	657,4	0,15
8	605,4	0,11	619,2	0,12	374,2	0,09
9	2,1	0,02	8,3	0,05	12,2	0,06
10	717	0,12	63,4	0,06	2,4	0,05
Durschnitt	296	0,08	260	0,08	363	0,10

Tabelle 9. Spannung und Stromstärke der OPV mit PDTBT (100 nm) und PCBM (100 nm)

Zelle	Links		Mitte		Rechts	
	E (mV)	i (mA)	E (mV)	i (mA)	E (mV)	i (mA)
1	49,5	0,02	180	0,02	1,1	0,01
2	585	0,08	2,1	0,05	2,2	0,07
3	2,3	0,03	606	0,09	529	0,08
4	616	0,17	634	0,19	635	0,16
5	3,1	0,09	620	0,17	367	0,2
6	34,9	0,07	588	0,14	464	0,13
7	569	0,07	2,6	0,04	8,3	0,08
8	35,1	0,11	26,4	0,12	2,9	0,06
9	388	0,16	52,8	0,14	609,6	0,15
10	2,5	0,06	14,2	0,07	83,3	0,11
Durschnitt	229	0,09	273	0,10	270	0,11

Tabelle 10. Spannung und Stromstärke der OPV mit PDTBT (100 nm) und PCBM (50 nm)

Die Werte zeigen, dass es keinen großen Unterschied zwischen die Zellen mit PCBM-Dicken von 50 nm und 100 nm gibt. Allerdings liefert die Zelle Nummer vier aus Tabelle 10 (PCBM 50 nm) die höchsten Werte. Deswegen wurden die PEDOT-OPVs mit PCBM-Schichtdicken von 50 nm gebaut.

Zelle	Links		Mitte		Rechts	
	E (mV)	i (μ A)	E (mV)	i (μ A)	E (mV)	i (μ A)
1	0,8	6,1	0,9	7,8	5,3	13,4
2	10,1	20,6	8,4	15,9	2,1	17,9
3	16,2	31,7	189,7	70,5	2,0	12,5
4	185,8	63,8	130,5	72,1	81,2	72,6
5	71,7	57,1	1,8	2,6	56,4	5,2

Tabelle 11. Spannung und Stromstärke der OPV mit PEDOT (20 nm), PDTBT (100 nm) und PCBM (50 nm)

Die PEDOT-Schicht sollte als Lochleiter die Leistung einer Solarzelle verbessern, jedoch. Die Werte der untersuchenden OPVs erfüllen diese Erwartung allerdings nicht. Ein Grund dafür ist die zu große Rauheit der 50 nm dicken PEDOT-Schicht (vgl. Abbildung 58, S. 68). Spitzen, die höher als 40 nm sind, verursachen Kurzschlüsse in

der Zelle [71]. Ein 3D-AFM-Bild (Abbildung 67 links) zeigt, dass PEDOT-Schicht Spitzen bis ca. 450 nm hat. Außerdem war PDTBT nicht im Neutralzustand und dies verursacht eine Verringerung der Lichtabsorption wie Abbildung 67 rechts zeigt.

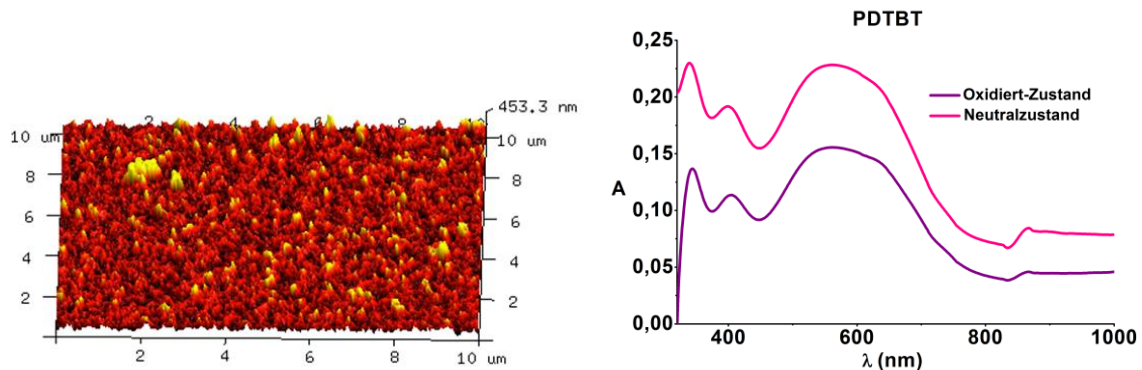


Abb. 67. 3D-AFM-Bild von PEDOT (links) und Absorptionsspektrum von PDTBT in seinem Oxidiert-Zustand und Neutralzustand (rechts)

2.6.2.3 Leistung der organischen Solarzelle

Die Messung der Kennlinie der hergestellten OPVs wurde in Anlehnung an die in der Tausch-Gruppe von Melanie Zepp und Amitab Banerji entwickelt Anleitung gemessen. Hierzu wurden die folgenden Materialien verwendet: eine Ultravitaluxlampe (300 W), ein Dreifuß, eine Kristallisationsschale mit Wasser, ein Stativ, eine Klammer mit Muffe, eine Labor-Hebebühne, zwei Multimeter mit fünf Anschlusskabeln, zwei Krokodilklemmen sowie ein Schiebewiderstand. Die Messstation wurde nach Abbildung 68 aufgebaut. Der Pluspol des Multimeters wurde mit einer Krokodilklemme an das freie Stück FTO-Glas der OPV und der Minuspol mit den drei Kupferzuleitungen ausgeschlossen.

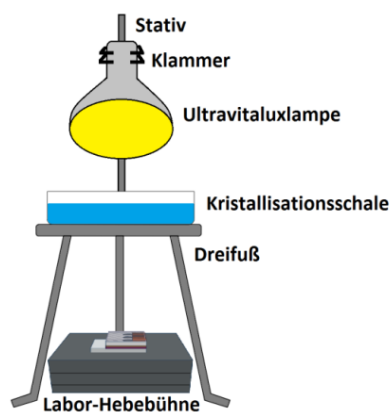


Abb. 68. Aufbau der Messstation

Die OPV wurde mit der Ultravitaluxlampe bestrahlt und die Leerlaufspannung (V_{OC}) sowie der Kurzschlussstroms (i_{SC}) gemessen. Um die Kurzschlussstromdichte zu berechnen, wurde der Kurzschlussstrom jeweils durch die aktive Fläche in cm^2 der OPV dividiert. Der Messaufbau von Abbildung 68 wurde mit einem Schiebewiderstand und einem zweiten Multimeter nach der Schaltskizze aus Abbildung 69 erweitert. An die markierten Stellen des Schiebewiderstands wurden die zugehörigen Werte der Spannung und der Stromstärke gemessen. Die gemessenen Daten sind in Tabelle 12 dargestellt.

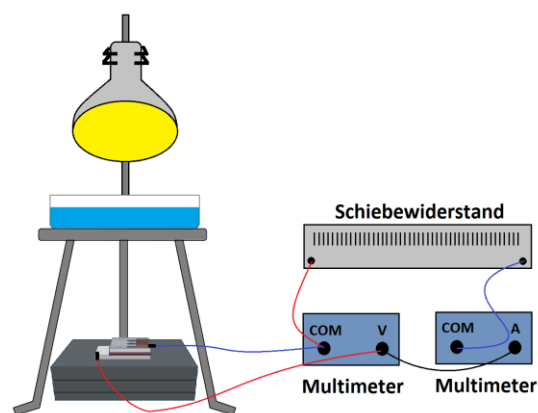


Abb. 69. Schaltskizze zur Aufnahme der i - V -Kennlinie und schematischer Aufbau der Messstation

In Tabelle 12 sind die Werte einer OPV mit PDTBT 100 nm und PCBM 50 nm dargestellt. Um die Maximum Power Point ($J_m \times V_m$) zu identifizieren, wurde die Spannung durch die Stromdichte multipliziert. Der höchste Wert ist $0,08 \text{ mW/cm}^2$, der in rot in Tabelle 12 und in Abbildung 70 rechts dargestellt ist.

	Spannung E (V)	Stromstärke i (mA)	Stromdichte J (mA/cm ²)	E x J (mW/cm ²)
1 (V _{oc})	0,5183	0	0	0
2	0,2168	0,2	0,33333	0,07227
3	0,2086	0,22	0,36667	0,07649
4	0,2004	0,22	0,36667	0,07348
5	0,1923	0,22	0,36667	0,07051
6	0,1832	0,23	0,38333	0,07023
7	0,1744	0,23	0,38333	0,06685
8	0,1656	0,23	0,38333	0,06348
9	0,1571	0,24	0,4	0,06284
10	0,147	0,25	0,41667	0,06125
11	0,1375	0,25	0,41667	0,05729
12	0,1272	0,26	0,43333	0,05512
13	0,1163	0,26	0,43333	0,0504
14	0,1056	0,26	0,43333	0,04576
15	0,09323	0,28	0,46667	0,04351
16	0,0808	0,28	0,46667	0,03771
17	0,067	0,29	0,48333	0,03238
18	0,0551	0,29	0,48333	0,02663
19	0,0408	0,3	0,5	0,0204
20	0,027	0,3	0,5	0,0135
21	0,0114	0,31	0,51667	0,00589
22	8E-4	0,32	0,53333	4,26667E-4
23 (i _{sc})	0	0,34	0,56667	0

Tabelle 12. Spannung, Stromstärke, Stromdichte und Maximum Power Point (ExJ) einer OPV mit PDTBT 100 nm und PCBM 50 nm

Mit den Werten aus Tabelle 12 wurde die J-V Kurve dargestellt (Abbildung 70 links) und der FF berechnet. Um die Effizienz der OPV zu ermitteln, wurde eine Lichtintensität mit der Ultravitaluxlampe P_{in} von 10 mW/cm² verwendet. Die OPV hatte eine Effizienz von 0,8 %.

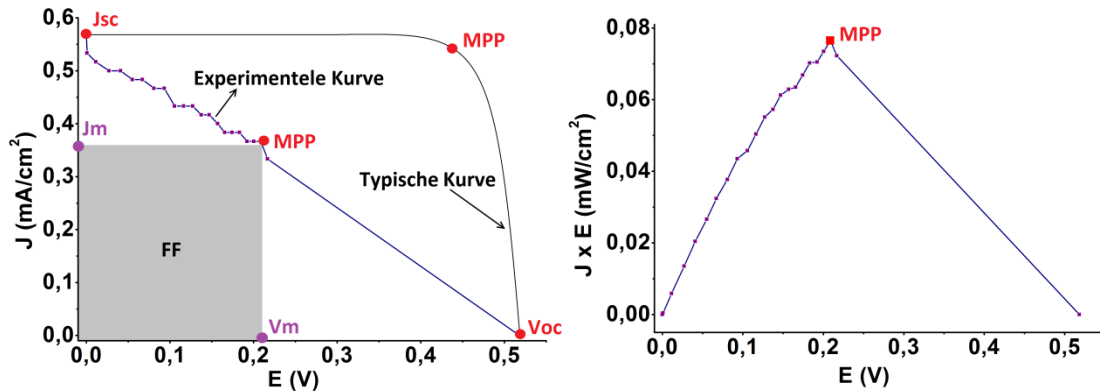


Abb. 70. J-V Kurve (links) und $E \times J$ Kurve einer Solarzelle (rechts) mit PDTBT 100 nm und PCBM 50 nm

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{SC} \times V_{OC}} = \frac{0,08 \text{ mA cm}^{-2}}{0,52 \text{ V} \times 0,57 \text{ mA cm}^{-2}} = 0,27$$

$$PCE = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} = \frac{0,52 \text{ V} \times 5,7 \text{ A m}^{-2} \times 0,27}{100 \text{ W m}^{-2}} = 0,008$$

$$\%PCE = 0,8\%$$

Durch elektrochemische Abscheidung der dünnen Schichten können nur Bilayer-Solarzellen gebaut werden. Die Effizienz der Bilayer-Solarzellen ist durch die Ladungserzeugung, die nur an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche erfolgen kann, begrenzt [12] und damit niedriger als bei den Bulk-Heterojunction Zellen. Allerdings können diese hier beschriebenen Bilayer-Solarzellen für didaktische Zwecke verwendet werden.

KAPITEL 3

Experimenteller Teil

3.1 Geräte und Materialien

Alle Geräte und Materialien, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden, sind im Folgenden beschrieben.

Ag/AgCl Referenzelektrode	PAR, K0265
Analysenwaage	METTLER TOLEDO, AB-204
Analysenwaage	PCE Technologies, AB-200
Automatische Pipette	Eppendorf, 2-20 μ L
Automatische Pipette	RAININ, AutoRep E, 1 μ L-50 mL
Digitalmikroskop	KEZENCE, VHX-1000
Faltenfilter 595 $\frac{1}{2}$	SELECTA, $\varnothing = 15$ cm
FTO-Gläser (3,5 x 3,5 x 0,23 cm)	Hartford Glass, 12-14 Ω /sq
Galinstan	Geratherm, Fluid 4N
Gegenelektrode	PAR, K0266
Heißblutföhn	STEINEL, HG 2310 LCD
Klebende-Polierscheibe (Polishing Cloth)	BUEHLER, $\varnothing = 76$ mm
Kupferfolie	Conrad, 150 x 30 x 0,035 mm
Magnetrührer mit Heizung	NeoLab, D6010
Mikrozelle mit Deckel (Elektrochemie)	PAR, G0057
Multimeter (2)	PeakTech, 3410 DMM
Nicht-wässrige Referenzelektrode	PAR, K0103
Platindiskelektrode (AE)	EDAQ, ET075
Poliertonerde (Micro polish)	BUEHLER, 0,05 μ m
Potentiostat/Galvanostat	PAR, Versastat 4
Präzisionwischtücher	KIMTECH, 11 x 21 cm
Profilometer	EMAG Technologies, Emmi-16
Rasterkraftmikroskop	Bruker, diInnova
Software Versastat 4	PAR, 2.44.4
Software Spektralphotometer	Spectra Manager 2.02.12

Spektralphotometer	JASCO (UV-VIS-NIR), V-670
Ultraschallbad	EMAG Technologies, Emmi-16
Universal Indikatorpapier	MERCK, pH 1-10
UV-Laborlampe	Herolab, UV-45/L
Vycor Glas mit Teflon Schrumpfschlauch	PAR, Ø = 4 mm

3.2 Chemikalien

2,2'-Bithiophen, 98%	ABCR
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, >98%	TCI
3,4-Etylendioxythiophen, >98,0%	TCI
4,7-Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol	Wuppertal Universität*
[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -Fettsäuremethylester (PCBM)	SOLENE
Aceton, technische Qualität	Wuppertal Universität
Acetonitril, HPCL Gradient	FISCHER CHEMICAL
Anilin, ≥99%	MERCK
Chloroform, reinst	FISCHER CHEMICAL
Citronensäure, reinst	ROTH
Diammonium-2,2-azino- bis(3-ethylbenzothiazoliny-6-sulfonat), >98,0%	TCI
Dinatriumhydrogenphosphat-12-hydrat, reinst	MERCK
Ethanol, technische Qualität	
Kaliumchlorid, reinst	RIEDEL-DE HAËN
Lithiumtrifluormethylsulfonat >98,0%	TCI
Natriumnitrat, reinst	ROTH
Poly(ethylenglycol)-diacrylat Mn 700	SIGMA ALDRICH
Propylencarbonat, 99%	Alfa Aesar
Pyrrol, 99%	Fischer-Scientific
Salpetersäure 65%	ROTH
Salzsäure 37%	VWR CHEMICALS
Schwefelsäure 95%	F CHEMIKALIEN
Silbernitrat, reinst	TCI
Tetrabutylammoniumperchlorat, Elektrochemie	FLUKA

Triton X-100 (Abbildung 71)

FLUKA

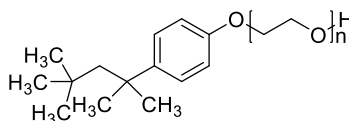


Abb. 71. Molekülstrukturen von Triton X-100

3.3 Vorbereitungen von Lösungen und Proben

3.3.1 Langsame Abscheidung und Elektropolymerisation auf der Platindiskelektrode

Zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens der Monomere und ihrer Elektropolymerisation wurden drei unterschiedliche Elektrolytsysteme verwendet:

Elektrolyt auf der Basis von Acetonitril (ACN). Das ACN zur Herstellung der Elektrolytlösungen wurde in diesem Fall destilliert, getrocknet und trocken aufbewahrt.

Wässrige Pufferlösung (PL) aus Citronensäure ($c = 0,8 \text{ mol/L}$) und Dinatriumhydrogenphosphat-12-hydrat ($c = 0,05 \text{ mol/L}$) mit einem pH-Wert von 3. Für die Vorbereitung dieser Lösung wurden 15,3 g Citronensäure und 1,5 g Dinatriumhydrogenphosphat-12-hydrat mit der Analysenwaage (PCE) eingewogen und in 100 mL destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert der Pufferlösung wurde mit einem pH-Meter kontrolliert.

Wässrige-Anilin-Lösung (AL). Die anilinhaltige Lösung ($c = 0,4 \text{ mol/L}$) wurde folgendermaßen vorbereitet: 3,5 mL Anilin wurden in 100 mL Wasser gegeben und in einem Becherglas ca. 5 min lang gerührt. Danach wurde die Probe durch einen Faltenfilter (Porengröße 4 - 7 μm) filtriert.

Hinweis: Es sollte immer die Schwefelsäure zur Anilin-Lösung hinzugeben werden und nicht umgekehrt, da ansonsten das Anilin kristallisiert (Abbildung 72).

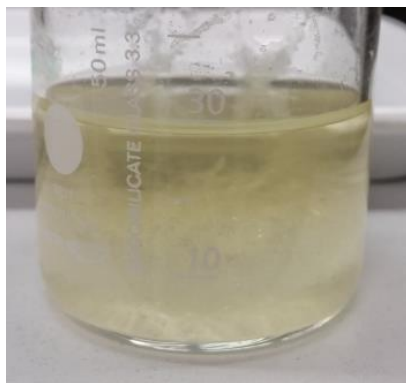


Abb. 72. Kristallisation von Anilin in wässriger Schwefelsäure ($c = 0,5 \text{ mol/L}$)

Bei der Vorbereitung der Elektrolytlösungen wurden die Leitsalze mit der Analysenwaage (METTLER TOLEDO) genau eingewogen bzw. mit der Pipette (RAININ) einpipettiert und direkt in der Mikrozelle, die schon 5 mL des jeweiligen Lösemittels (ACN, PL oder AL) enthielt, hinzugegeben. In Tabelle 13 sind die Zusammensetzungen aller verwendeten Elektrolytsysteme skizziert.

Elektrolytlösungen		
	Lösemittel	Leitsalz (Einwaage und Konzentration)
I	ACN	TBAP (0,18 g, $c = 0,1 \text{ mol/L}$)
II	PL	NaNO_3 (0,04 g, $c = 0,1 \text{ mol/L}$) HNO_3 65% (30 μL , $c = 0,1 \text{ mol/L}$)
III	AL	H_2SO_4 95% (0,15 mL, $c = 0,5 \text{ mol/L}$)

Tabelle 13. Verwendete Elektrolytlösungen für die elektrochemische Untersuchung der Monomere

Die zu untersuchenden Monomere (DTBT, EDOT, Pyrrol und BT) wurden genau eingewogen bzw. einpipettiert und in jeweils 5 mL der entsprechenden Elektrolytlösung gelöst. Tabelle 14 gibt die Zusammensetzungen über die entsprechenden Probenvorbereitungsmethoden der Monomeren.

Monomere (Einwaage und Konzentration)	Elektrolytlösung
DTBT (4,7-Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol) (3 mg, c = 2 mmol/L)	I
EDOT (3,4-Ethylendioxiithiophen) (1 µL, c = 2 mmol/L)	I
Pyrrol (18 µL, c = 0,05 mol/L)	III
BT (2,2'-Bithiophen) (2 mg, c = 2 mmol/L)	I
DTBT (0,8 mg, c = 0,5 mmol/L) EDOT (0,2 µL, c = 0,3 mmol/L)	I

Tabelle 14. Mengen der Chemikalien für die langsame Abscheidung und Elektropolymerisation von Monomeren

3.3.2 Überoxidation, Stabilität und Adhäsion der Polymere

Zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens der Polymere wurden drei unterschiedliche Elektrolytsysteme verwendet: Acetonitril (gleiche Vorbereitung wie in 3.3.1), wässrige Pufferlösung (gleiche Vorbereitung wie in 3.1.3) und destilliertes Wasser. Bei der Vorbereitung der Elektrolytlösungen wurden die Leitsalze mit der Analysenwaage (METTLER TOLEDO) genau eingewogen bzw. mit der Pipette (RAININ) einpipettiert und direkt in der Mikrozele, die schon mit 5 mL des jeweiligen Lösemittel (ACN, PL oder Wasser) befüllt war, hinzugegeben. Tabelle 15 gibt einen Überblick über die genaue Zusammensetzung aller verwendeten Elektrolytsysteme.

Elektrolytlösungen		
	Lösemittel	Leitsalz (Einwaage und Konzentration)
I	ACN	TBAP (0,18 g, c = 0,1 mol/L)
II	PL	NaNO ₃ (0,04 g, c = 0,1 mol/L) HNO ₃ 65% (30 µL, c = 0,1 mol/L)
IV	Wasser	HCl 37% (40 µL, c = 0,1 mol/L)

Tabelle 15. Verwendete Elektrolytlösungen für die elektrochemische Untersuchung der Polymere

3.3.3 Elektrochemische Abscheidung der leitenden Polymere auf FTO-Gläsern

Zur elektrochemischen Abscheidung leitender Polymere wurden die gleichen Elektrolytsysteme (ACN, PL und AL) wie zur Elektropolymerisation auf der Platindiskelektrode verwendet. (Das Acetonitril wurde weder destilliert noch getrocknet).

Im Unterschied zur elektrochemischen Abscheidung auf FTO-Glas betragen die Probenvolumina jeweils 30 mL. Die Monomere wie auch die anderen Komponenten der Elektrolytlösungen wurden genau eingewogen (PCE-Analysenwaage) bzw. pipettiert (Eppendorf-Pipette).

Aus einer Stammlösung von EDOT in ACN ($c = 0,1 \text{ mol/L}$), die durch Lösen von 0,1 mL reinem, EDOT in 9 mL ACN hergestellt wurde, wurde die EDOT-haltige Lösung (EHL) mit einer Konzentration von 0,01 mol/L (1 mL der Stammlösung mit 9 mL ACN) hergestellt.

Tabelle 16 gibt einen Überblick über die genaue Zusammensetzung der Probelösungen zur elektrochemischen Abscheidung leitender Polymere auf FTO-Glas.

Monomere (Einwaage und Konzentration)	Elektrolytlösung	Leitsalz (Einwaage und Konzentration)
DTBT (4,7-Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol) (5 mg, $c = 0,5 \text{ mmol/L}$)	I	TBAP (1 g, $c = 0,1 \text{ mol/L}$)
EDOT (3,4-Ethylendioxi-thiophen) (1 mL EHL, $c = 0,3 \text{ mmol/L}$)	I	TBAP (1 g, $c = 0,1 \text{ mol/L}$)
Pyrrol (0,1 mL, $c = 0,05 \text{ mol/L}$)	II	NaNO ₃ (0,2 g, $c = 0,1 \text{ mol/L}$) HNO ₃ 65% (0,2 mL, $c = 0,1 \text{ mol/L}$)
BT (2,2'-Bithiophen) (10 mg, $c = 2 \text{ mmol/L}$)	I	TBAP (1 g, $c = 0,1 \text{ mol/L}$)
DTBT (5 mg, $c = 0,5 \text{ mmol/L}$) EDOT (1 mL EHL, $c = 0,3 \text{ mmol/L}$)	I	TBAP (1 g, $c = 0,1 \text{ mol/L}$)
Anilin ($c = 0,4 \text{ mol/L}$)	III	H ₂ SO ₄ 95% (1 mL, $c = 0,5 \text{ mol/L}$)

Tabelle 16. Zusammensetzung der Proben und Bedingungen bei elektrochemischer Abscheidung von leitenden Polymeren auf FTO-Glas

3.3.4 Elektrochromes Verhalten der Polymere

Zur Untersuchung des elektrochromen Verhaltens der Polymere wurden zwei Elektrolytsysteme verwendet: Acetonitril und Wasser. (Das Acetonitril wurde weder destilliert noch getrocknet). Tabelle 17 zeigt einen Überblick über die genaue Zusammensetzung der Probelösungen (30 mL Elektrolytlösung).

Polymere	Elektrolytlösung	Leitsalz (Einwaage und Konzentration)
PDTBT	I	TBAP (1 g, c = 0,1 mol /L)
PEDOT	I	TBAP (1 g, c = 0,1 mol /L)
PDTBT-PEDOT	I	TBAP (1 g, c = 0,1 mol /L)
PT	I	TBAP (1 g, c = 0,1 mol /L)
PPy	II	NaNO ₃ (ca. 0,2 g, c = 0,1 mol/L) HNO ₃ 65% (0,2 mL, c = 0,1 mol/L)
PANI	V	KCl 0,1 M (0,2 g, c = 0,1 mol/L)

Tabelle 17. Bedingungen bei elektrochromen Verhalten von leitenden Polymeren auf FTO-Glas

3.3.5 Lösung für Spin-Coating zum Bau von organischen Solarzellen

Zur Herstellung der PCBM-Lösung (c = 2 % Massenanteil) für Spin-Coating wurden 0,2 g PCBM in 10 mL Chloroform gelöst. Die Lösung wurde in einen Rollrandglas abgefüllt und mit einem Magnetührer über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

3.3.6 Klebelösung zur Herstellung von elektrochromen Fenstern

Für die Klebelösung wurden folgende Komponenten in ein braunes Rollrandglas in der angegebenen Reihenfolge gegeben: Propylencarbonat (1,0 mL), Lithiumtrifluormethylsulfonat (0,2 g), Poly(ethylenglycol)-diacrylat (1,3 g) und 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenon (5,0 mg). Nachfolgend wurde das Gemisch 15 Minuten lang in einem Ultraschallbad behandelt.

3.4 Reinigung der Arbeitselektroden

3.4.1 Platindiskelektrode

Die Platindiskelektrode (EDAQ) wurde nach jedem Messzyklus auf einer klebenden Polierscheibe mit Hilfe von Poliertonerde ($d = 0,05 \mu\text{m}$) und Wasser durch die sich wiederholenden achtförmigen Bewegungen gereinigt. Anschließend wurde die Elektrode mit Wasser sauber gespült.

3.4.2 FTO-Gläser

Die Reinigung von FTO-Gläsern, die für die elektrochemische Abscheidung verwendet wurden, bestand aus drei Schritten:

- a) Die FTO-Gläser wurden in einer wässrigen Triton X-100-Lösung (1:100, v/v) 10 min lang im Ultraschallbad behandelt, danach mit destilliertem Wasser abgespült. Hinweis: Für die Vorbereitung der Triton-Lösung sollte das Wasser auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt werden.
- b) Die FTO-Gläser wurden in destilliertem Wasser 10 min lang im Ultraschallbad behandelt und mit destilliertem Wasser abgespült.
- c) Die FTO-Gläser wurden in Ethanol 10 min lang im Ultraschallbad behandelt und mit Hilfe eines Papiertuchs (Präzisionwischtücher) getrocknet.

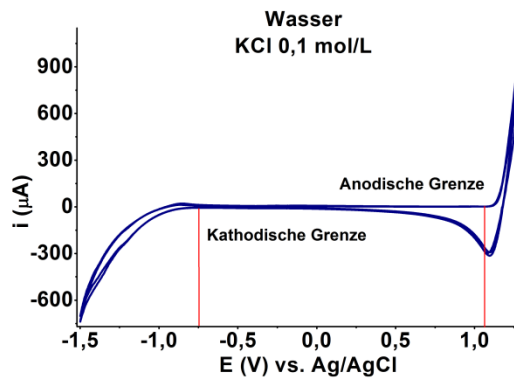
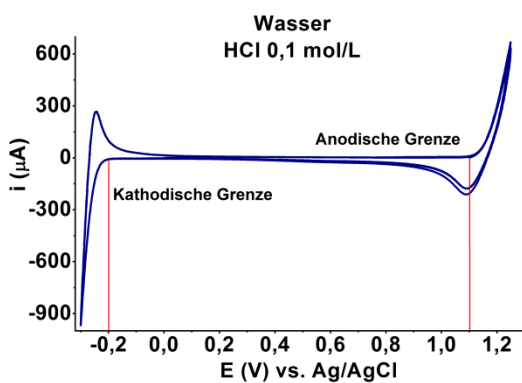
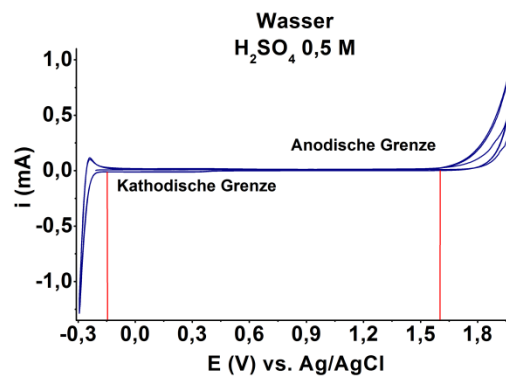
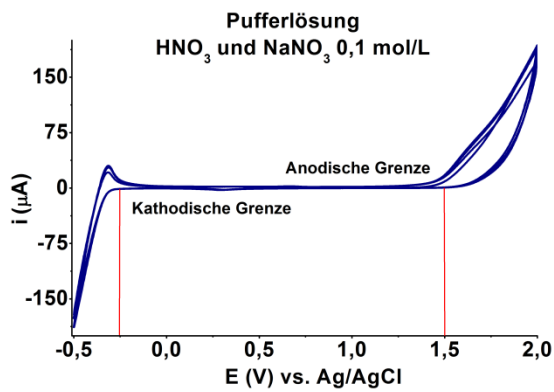
KAPITEL 4

Anhang

4.1 Elektrochemische Charakterisierung

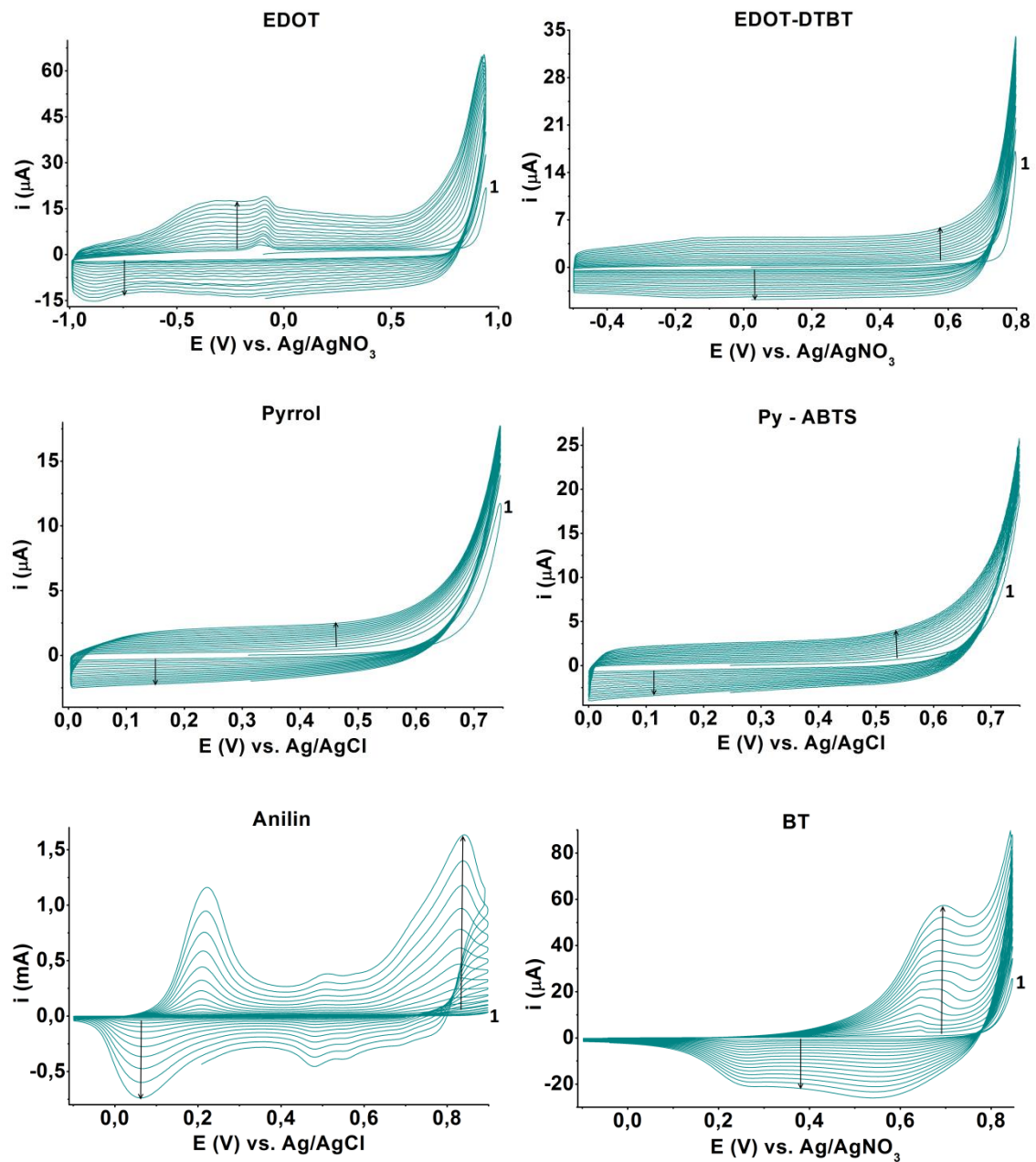
4.1.1 Spannungsfenster

In dieser Arbeit wurden verschiedenen Lösemittel verwendet. Für alle Lösemittel wurde das Spannungsfenster untersucht. Das Spannungsfenster von Acetonitril mit TBAP ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) ist in Abbildung 27 (S. 41) dargestellt. Außerdem sind die bestimmten Grenzen der Fenster in Tabelle 1 (S. 41) gezeigt.

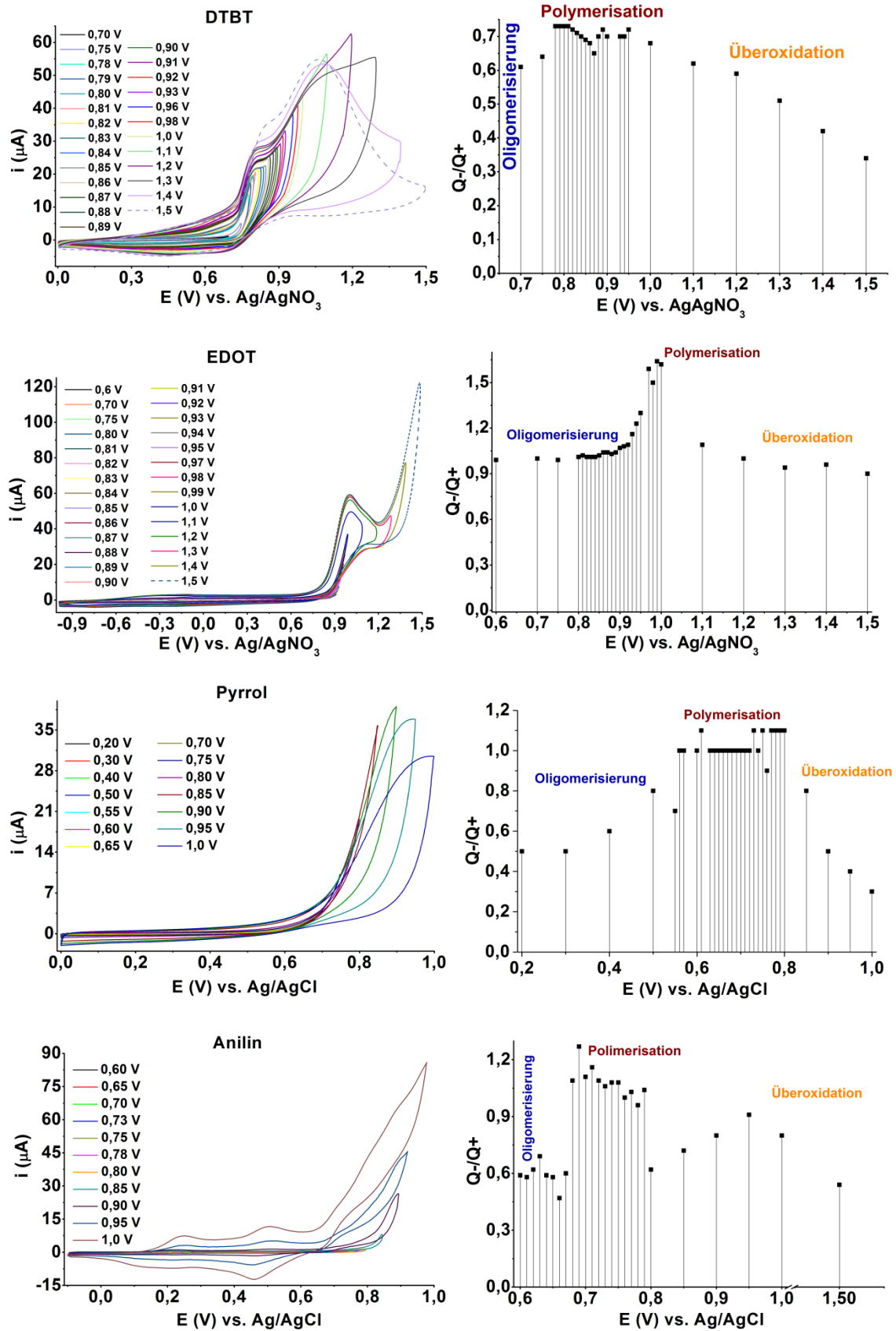


4.1.2 Elektrochemische Abscheidung auf Platindiskelektrode

Die elektrochemische Abscheidung der Polymere wurde auf Platindiskelektrode durch CV durchgeführt. Außerdem ist das DTBT-Abscheidungsbild in Abbildung 31 (S. 45) dargestellt.

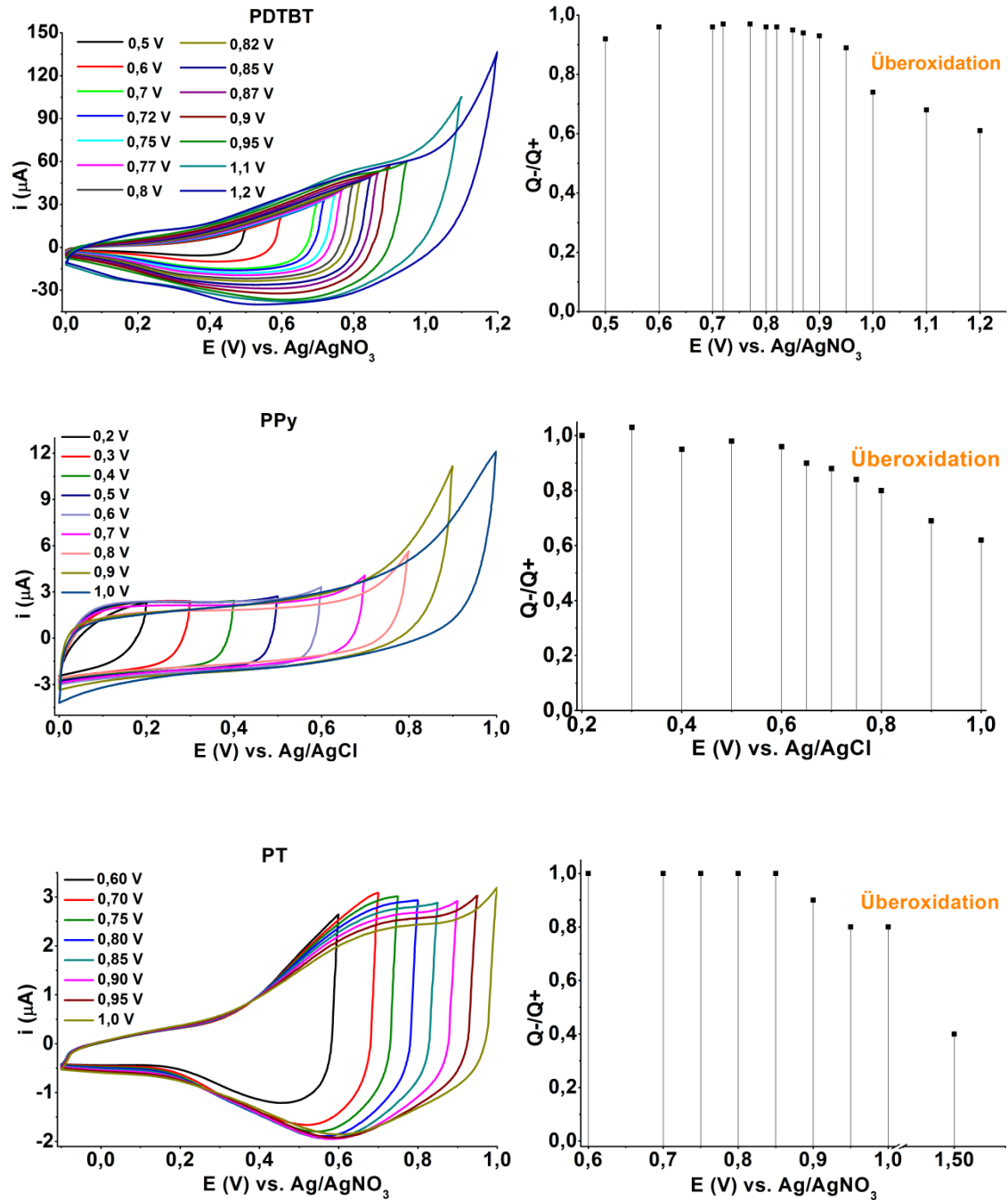


4.1.3 Langsame Abscheidung

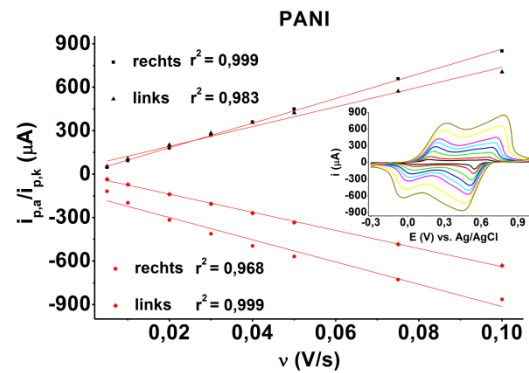
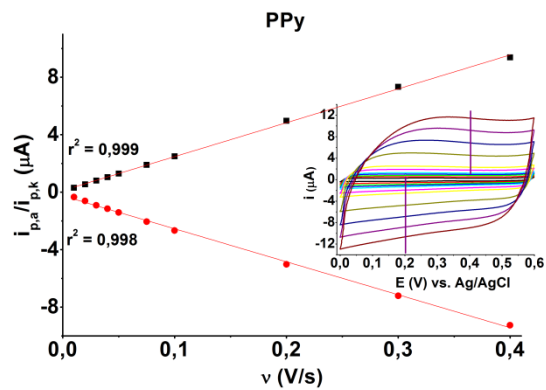
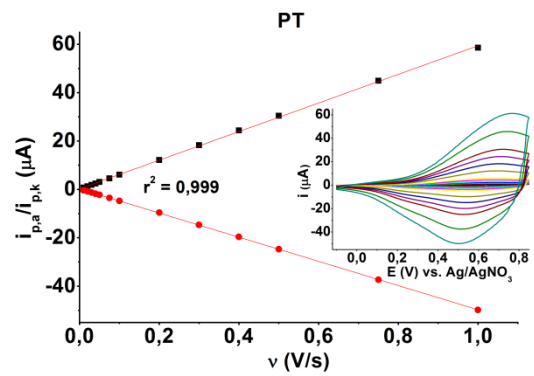
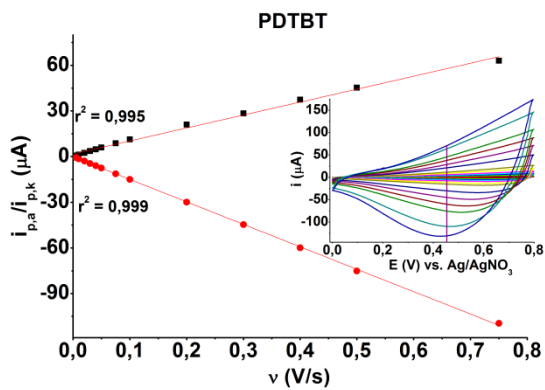
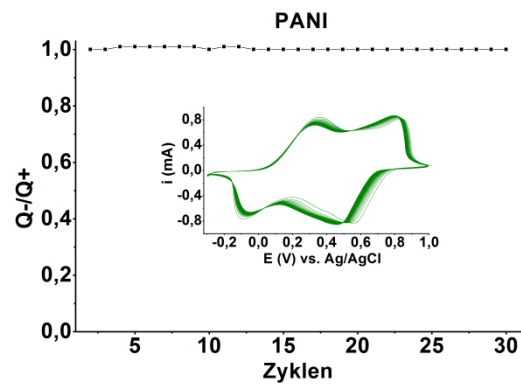
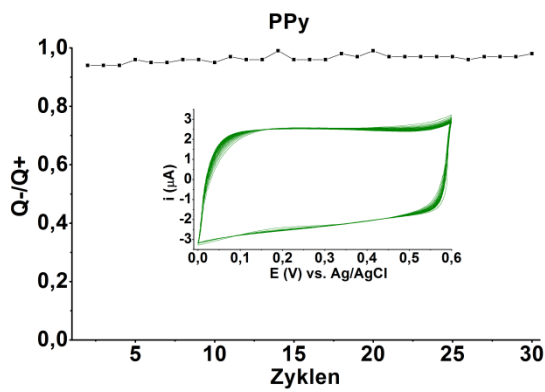
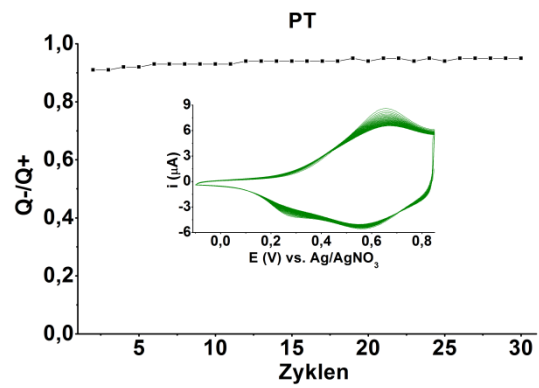
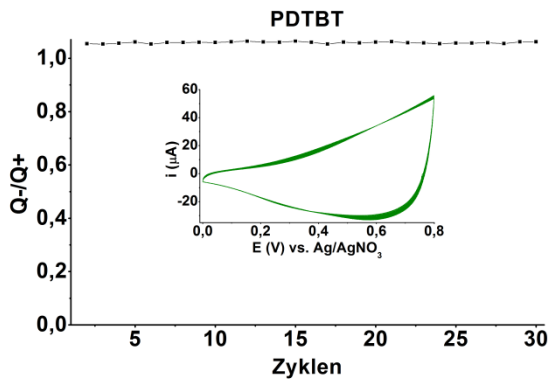


4.1.4 Oxidation und Überoxidation der Polymere

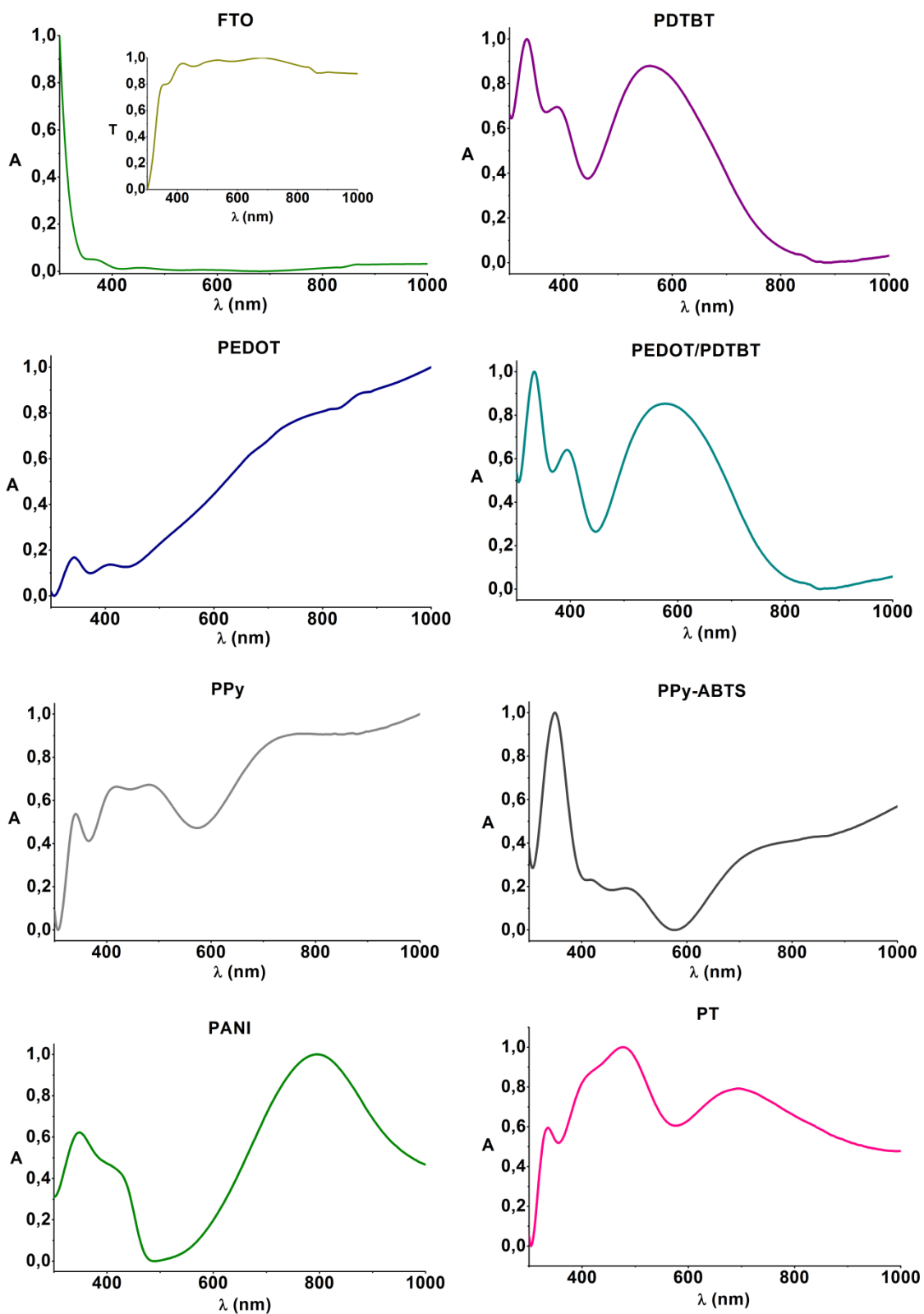
Die Bilder von PEDOT und PANI (Cyclovoltammogramm und Q-/Q+ Verhältnis) sind jeweilig in Abbildung 32 (S. 46) und Abbildung 33 (S. 47) dargestellt.



4.1.5 Stabilität (Umkehrbarkeit) und Adhäsion der Polymere

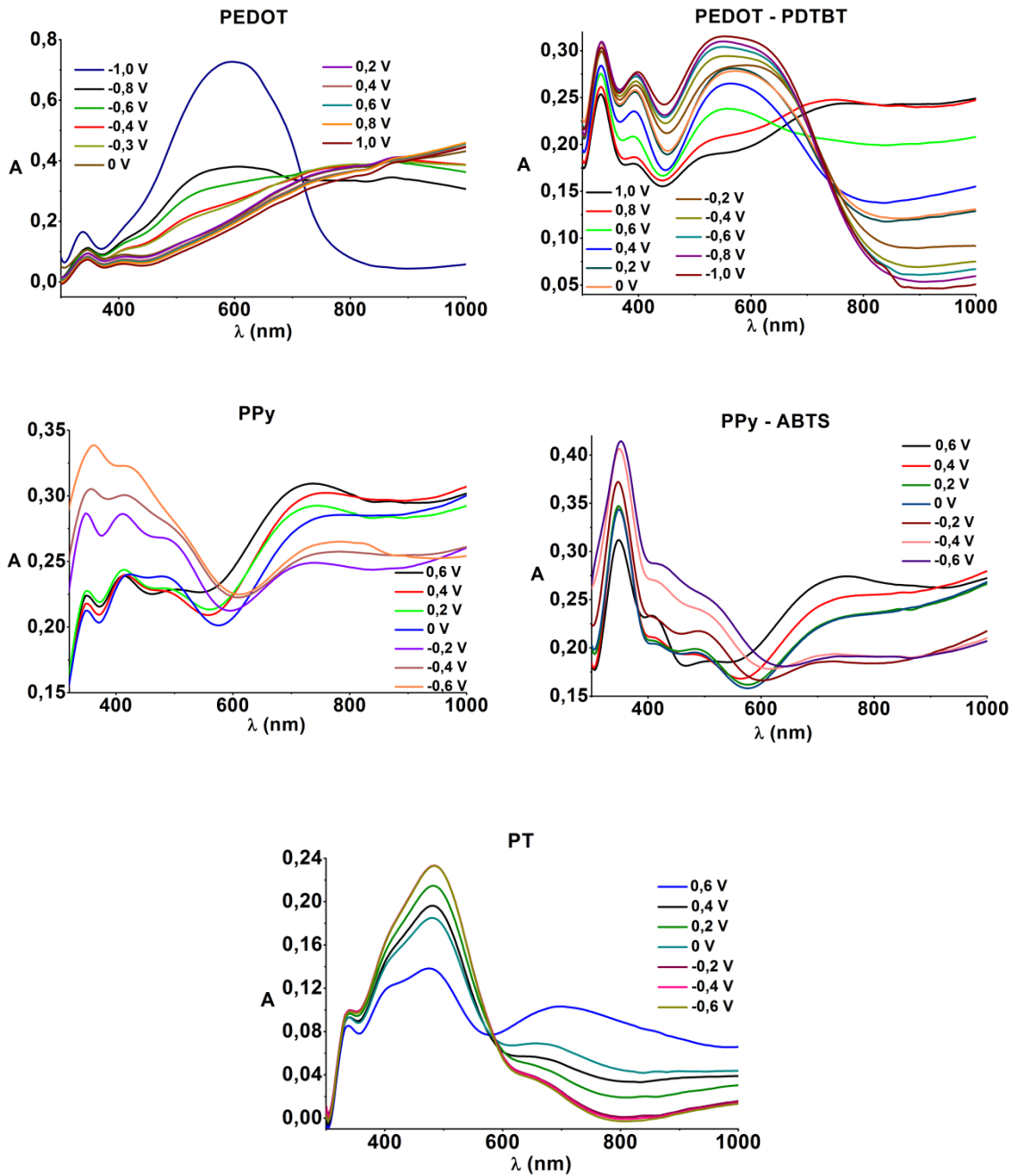


4.2 Absorptionsspektrum der Polymere



4.3 Elektrochromes Verhalten der Polymere

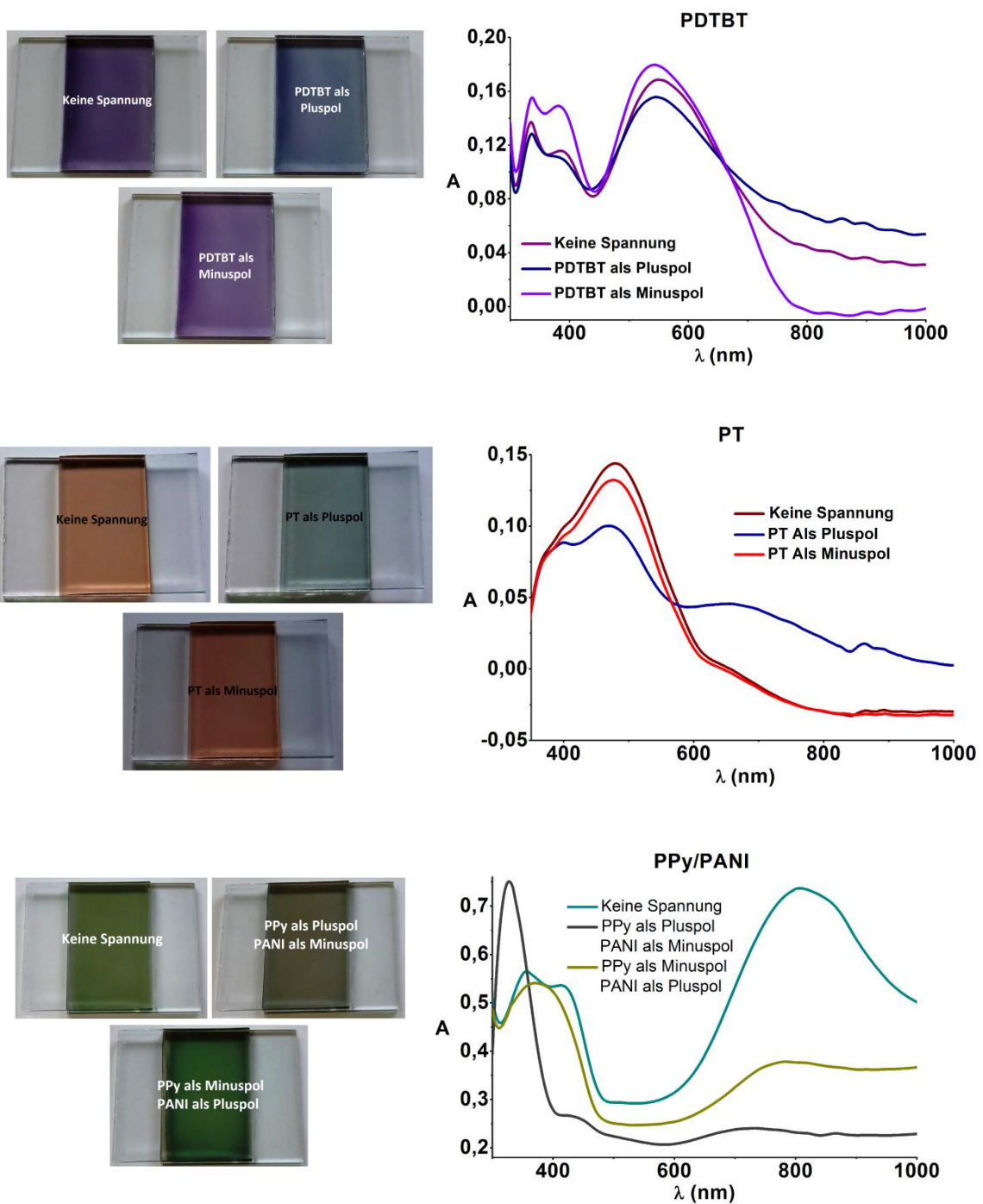
Das elektrochromes Verhalten von PDTBT und PANI sind jeweilig in Abbildung 39 (S. 54) und in Abbildung 41 (S. 55) dargestellt.

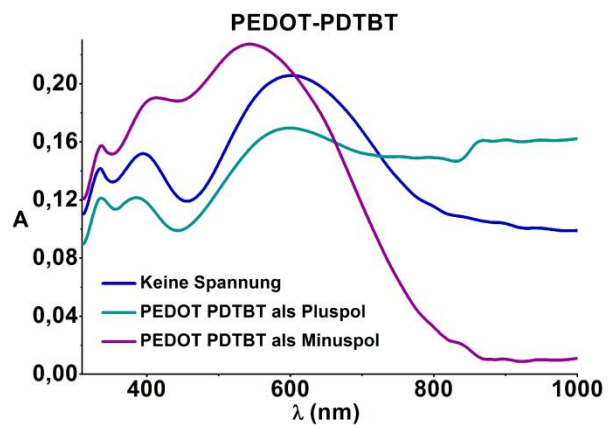
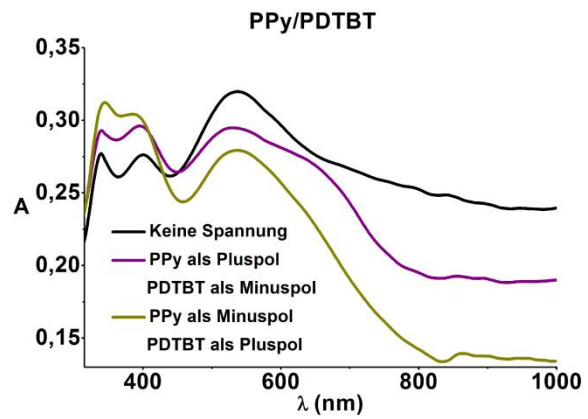
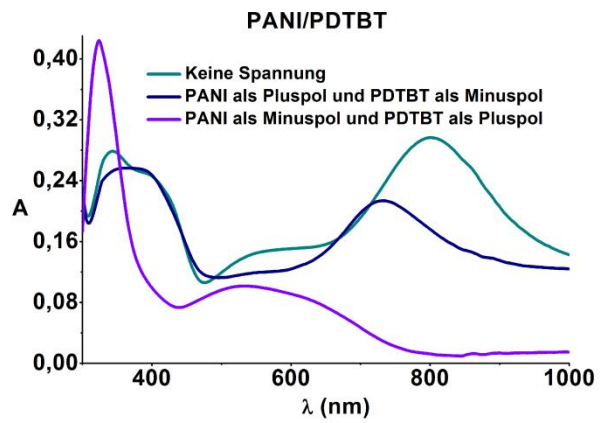


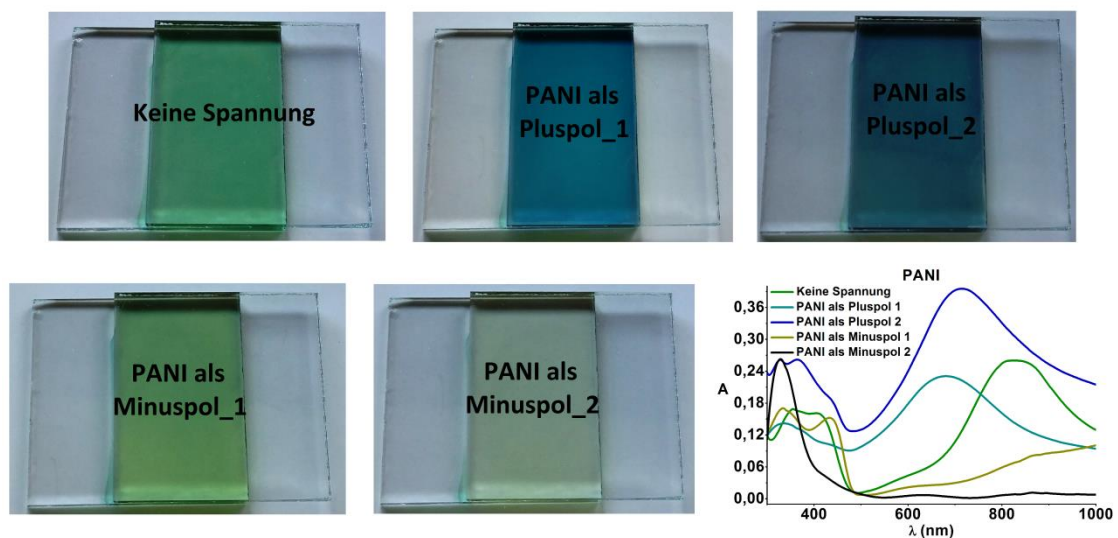
4.4 Anwendungen mit der leitenden Polymeren

4.4.1 Absorptionsspektrum der elektrochromen Fenstern

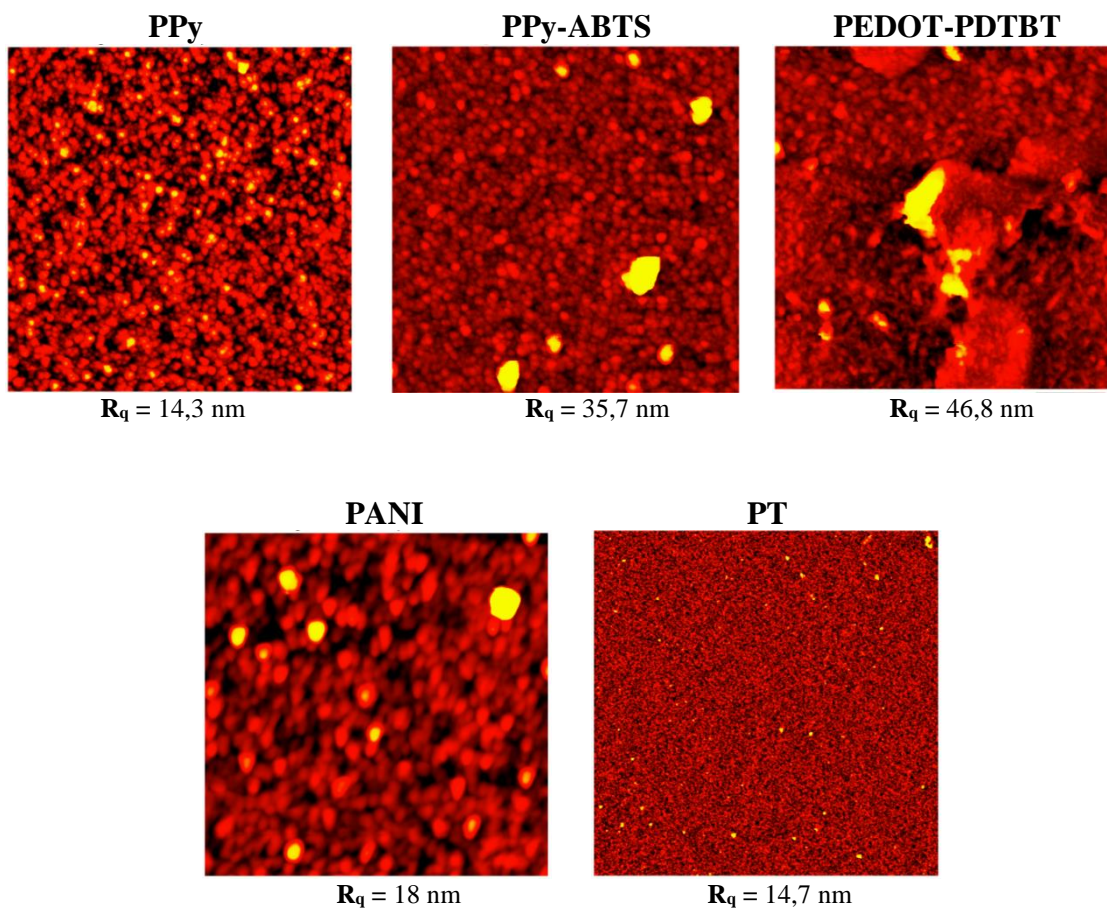
Die Anderen Fenster sind in folgenden Abbildung dargestellt: PEDOT-Fenster Abbildung 52 (S. 63), PEDOT/PDTBT-Fenster Abbildung 53 (S. 64), PPy-Fenster Abbildung 48 (S. 60), PPy-ABTS-Fenster Abbildung 55 (S. 65) und PPy/PEDOT-Fenster Abbildung 51 (S. 63).







4.5 AFM-Bilder der Polymere



Perspektiven

Weitere elektrochrome Fenster können beispielweise mit Furan- [115], Pyrrol-, Bithiophen-, Thiophen Derivaten [13, 49, 116, 117], Toluidine (o-Toluidin, m-Toluidin) [118] sowie aromatischen Amininen [119, 120] durch oxidativ elektrochemische Abscheidung und mit Pyridin [121], Viologene [122, 123] und deren Derivaten durch reduktiv elektrochemische Abscheidung gebaut werden.

Ebenfalls können elektrochrome Fenster mit anorganischen Materialien wie z.B. Preußischblau, MoO_3 , V_2O_5 u.a. [14, 124], die durch reduktiv elektrochemische Abscheidung als dünne Schichten auf ITO oder FTO entwickelt werden.

Interessant wäre auch der Bau von flexiblen elektrochromen Fenstern auf ITO-Folie [122] und Verbesserung der elektrochromen Fenster auf FTO-Glas , wobei das Fenster vollständig versiegelt wird [125].



Literaturverzeichnis

- [1] F. Scholz, *Electroanalytical Methods*, Second ed., Springer 2010.
- [2] J.A. Bard, R.L. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2001.
- [3] V.M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik* 2003.
- [4] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge University Press, United States, 2007.
- [5] E. Brillas, P.L. Cabot, *Trends in Electrochemistry and Corrosion at the beginning of the 21st century*, Universidad de Barcelona 2004.
- [6] S. Hassissene, E. Chainet, B. Nguyen, *Corrosion potential analysis during electrochemical cementation experiments*. *Electrochim Acta*. 39(1), 151 (1994).
- [7] P.M. Beaujuge, S. Ellinger, J.R. Reynolds, *The donor-acceptor approach allows a black-to-transmissive switching polymeric electrochrome*. *Nat Mater*. 7(10), 795 (2008).
- [8] G. Dennler, M.C. Scharber, C.J. Brabec, *Polymer–fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells*. *Adv Mater*. 21(13), 1323 (2009).
- [9] L. Chang, H.W.A. Lademann, J.-B. Bonekamp, K. Meerholz, A.J. Moulé, *Effect of Trace Solvent on the Morphology of P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells*. *Adv Funct Mater*. 21(10), 1779 (2011).
- [10] A. Dhanabalan, J.K.J. van Duren, P.A. van Hal, J.L.J. van Dongen, R.A.J. Janssen, *Synthesis and Characterization of a Low Bandgap Conjugated Polymer for Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells*. *Adv Funct Mater*. 11(4), 255 (2001).
- [11] V.S. Gevaerts, L.J.A. Koster, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen, *Discriminating between Bilayer and Bulk Heterojunction Polymer:Fullerene Solar Cells Using the External Quantum Efficiency*. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 3(9), 3252 (2011).
- [12] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells*. *Chem Rev*. 107(4), 1324 (2007).
- [13] A. Balan, D. Baran, L. Toppare, *Benzotriazole containing conjugated polymers for multipurpose organic electronic applications*. *Polymer Chemistry*. 2(5), 1029 (2011).
- [14] R.J. Mortimer, *Electrochromic materials*. *Chem Soc Rev*. 26(3), 147 (1997).
- [15] H. Bircan, V. Seshadri, J. Padilla, M. Invernale, T.F. Otero, G.A. Sotzing, *Use of polymer/ionic liquid plasticizers as gel electrolytes in electrochromic devices*. *Journal of Physics: Conference Series*. 127(1), 012011 (2008).
- [16] A. Banerji, M.W. Tausch, U. Scherf, *Fantastic Plastic*. *CHEMKON*. 19(1), 7 (2012).
- [17] M. Zepp, M.W. Tausch, *Eigenbau-Plastiksolarzelle mit interaktiver Flash-Lernanimation*. *Chemie in der Schule*. 64(1), 18 (2015).
- [18] A.C.T. Alves, D.J.C. Gomes, J.R. Silva, G.B. Silva, *Fluorine-doped tin oxide surfaces modified by self-assembled alkanethiols for thin-film devices*. *Appl Surf Sci*. 279(0), 67 (2013).
- [19] Z. Banyamin, P. Kelly, G. West, J. Boardman, *Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering*. *Coatings*. 4(4), 732 (2014).
- [20] S.H. Brewer, S. Franzen, *Optical properties of indium tin oxide and fluorine-doped tin oxide surfaces: correlation of reflectivity, skin depth, and plasmon frequency with conductivity*. *J Alloys Compd*. 338(1–2), 73 (2002).
- [21] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, H.A. Ramazaniyan, *Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films*. *J Appl Phys*. 83(2), 1049 (1998).

- [22] Z. He, J. Liu, S.Y. Khoo, T.T.Y. Tan, *Electropolymerization of Uniform Polyaniline Nanorod Arrays on Conducting Oxides as Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells*. ChemSusChem. 9(2), 172 (2016).
- [23] D.S. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, *Handbook of Transparent Conductors*. Springer, (2010).
- [24] H. Lund, O. Hammerich, *Organic Electrochemistry*, Fourth Edition ed., Marcel Dekker, Inc.2001.
- [25] O. Atwani, C. Baristiran, A. Erden, G. Sonmez, *A stable, low band gap electroactive polymer: Poly(4,7-dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazole)*. Synth Met. 158(3–4), 83 (2008).
- [26] A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, W.-Y. Lee, *Electrochemistry of conducting polypyrrole films*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 129(1), 115 (1981).
- [27] M. Rehahn, *Elektrisch leitfähige Kunststoffe: Der Weg zu einer neuen Materialklasse*. Chemie in unserer Zeit. 37(1), 18 (2003).
- [28] H. Naarmann, *Die elektrochemische Polymerisation. Ein interessantes Prinzip zur Synthese von elektrisch leitfähigen Polymeren*. Angew Makromol Chem. 162(1), 1 (1988).
- [29] J. Heinze, B.A. Frontana-Urbe, S. Ludwigs, *Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts*. Chem Rev. 110(8), 4724 (2010).
- [30] J. Heinze, *Electrochemistry IV*, in: E. Steckhan (Ed.) Top Curr Chem, Springer-Verlag1990.
- [31] J. Leger, M. Berggren, S. Carter, *Iontronics Ionic Carriers in Organic Electronic Materials and Devices*. CRC Press Taylor & Francis Group, (2011).
- [32] M. Wan, *Conducting Polymers with Micro or Nanometer*, Springer2008.
- [33] S.-A. Chen, C.-C. Lee, *Processable low band gap π -conjugated polymer, poly(isothianaphthene)*. Polymer. 37(3), 519 (1996).
- [34] A.J. Hagan, S.C. Moratti, I.C. Sage, *Proceedings of the International Conference on Science and technology of Synthetic Metals*Synthesis of low band gap polymers: Studies in polyisothianaphthene. Synth Met. 119(1), 147 (2001).
- [35] X. Wang, Z. Wang, *High-Efficiency Solar Cells*, Springer2014.
- [36] K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light-Emitting Devices Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim2006.
- [37] M. D'Alessandro, A. Amadei, I. Daidone, R. Po', A. Alessi, M. Aschi, *Toward a Realistic Modeling of the Photophysics of Molecular Building Blocks for Energy Harvesting: The Charge-Transfer State in 4,7-Dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazole As a Case Study*. The Journal of Physical Chemistry C. 117(27), 13785 (2013).
- [38] L. Han, X. Bao, T. Hu, Z. Du, W. Chen, D. Zhu, Q. Liu, M. Sun, R. Yang, *Novel Donor–Acceptor Polymer Containing 4,7-Bis(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole for Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 6.21%*. Macromol Rapid Commun. 35(12), 1153 (2014).
- [39] M. Turbiez, P. Frère, M. Allain, C. Videlot, J. Ackermann, J. Roncali, *Design of Organic Semiconductors: Tuning the Electronic Properties of π -Conjugated Oligothiophenes with the 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) Building Block*. Chemistry – A European Journal. 11(12), 3742 (2005).
- [40] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future*. Adv Mater. 12(7), 481 (2000).

- [41] J. Roncali, P. Blanchard, P. Frere, *3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional [small pi]-conjugated systems*. J Mater Chem. 15(16), 1589 (2005).
- [42] C. Kvarnström, H. Neugebauer, S. Blomquist, H.J. Ahonen, J. Kankare, A. Ivaska, *In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. Electrochim Acta. 44(16), 2739 (1999).
- [43] A. Gossauer, *Die Chemie der Pyrrole*, 1974.
- [44] G.G. Wallace, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, P.R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers*, Third Edition ed., CRC Press Taylor & Francis Group 2009.
- [45] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *The mechanisms of pyrrole electropolymerization*. Chem Soc Rev. 29(5), 283 (2000).
- [46] W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, *Optical properties of polyaniline*. Polymer. 34(9), 1833 (1993).
- [47] M.K. Molapo, M.P. Ndingili, F.R. Ajayi, G. Mbambisa, M.S. Milu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, I.E. Iwuoha, *Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline*. International Journal of Electrochemical Science. 7(12), 11859 (2012).
- [48] W. C., F. J., O. M., *Leitfähige Polymere "elektrochemische Alleskönner"*. Chemie in der Schule. 6(65), 9 (2016).
- [49] J. Roncali, *Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications*. Chem Rev. 92(4), 711 (1992).
- [50] C. Wagner, F. J., M. Oetken, *Leitfähige Polymere-elektrochemische Alleskönner*. Chemie in der Schule 65(3), 34 (2016).
- [51] A. Palma-Cando, U. Scherf, *Electrogenerated Thin Films of Microporous Polymer Networks with Remarkably Increased Electrochemical Response to Nitroaromatic Analytes*. ACS Applied Materials & Interfaces. 7(21), 11127 (2015).
- [52] R. John, G.G. Wallace, *The use of microelectrodes to probe the electropolymerization mechanism of heterocyclic conducting polymers*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 306(1), 157 (1991).
- [53] O. Mann, *Nanoscale Electrodeposition of Ultrathin Magnetic Ni Films and of the Compound Semiconductors AlSb and ZnSb from Ionic Liquids* Cuvillier Verlag Göttingen 2008.
- [54] D.B. Hall, P. Underhill, J.M. Torkelson, *Spin coating of thin and ultrathin polymer films*. Polymer Engineering & Science. 38(12), 2039 (1998).
- [55] F.S. Kistler, M.P. Schweizer, *Liquid Film Coating*, Springer-Science+Business Media, B.V. 1997.
- [56] P.C. Braga, D. Ricci, *Atomic Force microscopy Biomedical Methods and Applications*, HUMANA PRESS 2004.
- [57] P. Eaton, P. West, *Atomich Force Microscopy*. Oxford University, (2010).
- [58] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys Rev Lett. 49(1), 57 (1982).
- [59] M. Wright, A. Uddin, *Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review*. Sol Energy Mater Sol Cells. 107(0), 87 (2012).
- [60] M. Jørgensen, J.E. Carlé, R.R. Søndergaard, M. Lauritzen, N.A. Dagnæs-Hansen, S.L. Byskov, T.R. Andersen, T.T. Larsen-Olsen, A.P.L. Böttiger, B. Andreasen, L. Fu, L. Zuo, Y. Liu, E. Bundgaard, X. Zhan, H. Chen, F.C. Krebs, *The state of organic solar cells—A meta analysis*. Sol Energy Mater Sol Cells. 119(0), 84 (2013).

- [61] R. Giridharagopal, D.S. Ginger, *Characterizing Morphology in Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Systems*. The Journal of Physical Chemistry Letters. 1(7), 1160 (2010).
- [62] T. Kietzke, *Recent Advances in Organic Solar Cells*. Hindawi Publishing Corporation. 2007, 1 (2007).
- [63] <http://www.heliatek.com/de/heliafilm/technische-daten>, 2016.
- [64] H. Spanggaard, F.C. Krebs, *A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics*. Sol Energy Mater Sol Cells. 83(2–3), 125 (2004).
- [65] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, *Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells*. Prog Polym Sci. 38(12), 1929 (2013).
- [66] M. Horie, J. Kettle, C.-Y. Yu, L.A. Majewski, S.-W. Chang, J. Kirkpatrick, S.M. Tuladhar, J. Nelson, B.R. Saunders, M.L. Turner, *Cyclopentadithiophene-benzothiadiazole oligomers and polymers; synthesis, characterisation, field-effect transistor and photovoltaic characteristics*. J Mater Chem. 22(2), 381 (2012).
- [67] C. Jonda, A.B.R. Mayer, U. Stolz, A. Elschner, A. Karbach, *Surface roughness effects and their influence on the degradation of organic light emitting devices*. Journal of Materials Science. 35(22), 5645 (2000).
- [68] T.M. Clarke, J.R. Durrant, *Charge Photogeneration in Organic Solar Cells*. Chem Rev. 110(11), 6736 (2010).
- [69] P.W.M. Blom, V.D. Mihailetschi, L.J.A. Koster, D.E. Markov, *Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells*. Adv Mater. 19(12), 1551 (2007).
- [70] J. Nelson, *Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells*. Mater Today. 14(10), 462 (2011).
- [71] C.J. Brabec, V. Dyakonov, U. Scherf, *Organic Photovoltaics*, Wiley-VCH 2008.
- [72] S.-S. Sun, N.S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics*, Taylor & Francis 2005.
- [73] S. Cosnier, A.A. Karyakin, *Electropolymerization*, Wiley-VCH 2014.
- [74] M.D. Irwin, D.B. Buchholz, A.W. Hains, R.P.H. Chang, T.J. Marks, *p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells*. Proceedings of the National Academy of Sciences. 105(8), 2783 (2008).
- [75] A.D. Pasquier, H.E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, M. Chhowalla, *Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells*. Appl Phys Lett. 87(20), 203511 (2005).
- [76] H. Zhou, L. Yang, S. Stoneking, W. You, *A Weak Donor–Strong Acceptor Strategy to Design Ideal Polymers for Organic Solar Cells*. ACS Applied Materials & Interfaces. 2(5), 1377 (2010).
- [77] H. Zhou, L. Yang, W. You, *Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells*. Macromolecules. 45(2), 607 (2012).
- [78] A. Banerji, J. Dörschelln, M. Tausch W., M. Zepp, *Organic Photo Electronics*, Bergische Universität Wuppertal - Universität zu Köln, 2014.
- [79] A. Baeza Reyes, A. García Mendoza, *Principios de electroquímica analítica*, 2011.
- [80] E.P. Toups, A.R. Basman, S.B. Adeloju, *Build your own potentiostat*. Educ Chem, 77 (June, 1994).
- [81] J.A. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, *Electrochemical Dictionary*, Springer 2008.
- [82] S.N. Inamdar, M.A. Bhat, S.K. Haram, *Construction of Ag/AgCl Reference Electrode from Used Felt-Tipped Pen Barrel for Undergraduate Laboratory*. J Chem Educ. 86(3), 355 (2009).

- [83] M.V. Vázquez, D.A. Tobón, *Potenciometría con electrodos de referencia económicos "tipo-jeringa". Electrodo de referencia Ag/AgCl_(s)*. Educación Química. 13(1), 37 (2002).
- [84] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *Cyclic voltammetry*. J Chem Educ. 60(9), 702 (1983).
- [85] C.G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier 2007.
- [86] S. Shimoda, E. Smela, *The effect of pH on polymerization and volume change in PPy(DBS)*. Electrochim Acta. 44(2–3), 219 (1998).
- [87] S.B. Saidman, *The effect of pH on the electrochemical polymerisation of pyrrole on aluminium*. J Electroanal Chem. 534(1), 39 (2002).
- [88] S. Asavapiriyant, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena, D. Pletcher, *The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 177(1), 229 (1984).
- [89] Q. Pei, R. Qian, *An International Journal Devoted to all Aspects of Electrode Kinetics, Interfacial Structure, Properties of Electrolytes, Colloid and Biological Electrochemistry* Electrochemical polymerization of pyrrole in aqueous buffer solutions. J Electroanal Chem. 322(1), 153 (1992).
- [90] G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, *Electrodeposition of polythiophene, polypyrrole and polyaniline by the cyclic potential sweep method*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 235(1–2), 259 (1987).
- [91] G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, *Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline: The role of anions in the polymerization mechanism*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 239(1–2), 387 (1988).
- [92] R. Córdova, M.A. del Valle, A. Arratia, H. Gómez, R. Schrebler, *Effect of anions on the nucleation and growth mechanism of polyaniline*. J Electroanal Chem. 377(1), 75 (1994).
- [93] A.F. Diaz, J.A. Logan, *Electroactive polyaniline films*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 111(1), 111 (1980).
- [94] M. Skompska, M.J. Chmielewski, A. Tarajko, *Poly(1,8-diaminocarbazole) – A novel conducting polymer for sensor applications*. Electrochem Commun. 9(4), 540 (2007).
- [95] M. Skompska, M.A. Vorotyntsev, M. Refczynska, J. Goux, E. Lesniewska, G. Boni, C. Moise, *Electrosynthesis and properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films functionalized with titanocene dichloride complex*. Electrochim Acta. 51(11), 2108 (2006).
- [96] G. Inzelt, *Conducting Polymers A New Era in Electrochemistry*, 2008.
- [97] R.H.J. Schmitz, K. Jüttner, *Characterisation of the electronic and ionic properties of poly(3-methylthiophene) films*. Electrochim Acta. 44(10), 1627 (1999).
- [98] M. Wan, *Absorption spectra of thin film of polyaniline*. J Polym Sci, Part A: Polym Chem. 30(4), 543 (1992).
- [99] A. Malinauskas, *Chemical deposition of conducting polymers*. Polymer. 42(9), 3957 (2001).
- [100] M.A. Invernale, Y. Ding, D.M.D. Mamangun, M.S. Yavuz, G.A. Sotzing, *Preparation of Conjugated Polymers Inside Assembled Solid-State Devices*. Adv Mater. 22(12), 1379 (2010).
- [101] Y. Ding, M.A. Invernale, D.M.D. Mamangun, A. Kumar, G.A. Sotzing, *A simple, low waste and versatile procedure to make polymer electrochromic devices*. J Mater Chem. 21(32), 11873 (2011).

- [102] I.N. Rendón-Enríquez, M.W. Tausch, U. Scherf, *Elektrochrome Fenster mit leitenden Polymeren*. Chemie in unserer Zeit, n/a (2016).
- [103] I.N. Rendón-Enríquez, U. Scherf, M. Tausch W., *Elektrochrome Fenster*. Chemie in der Schule. 65(8), 34 (2016).
- [104] G. Oster, N.-L. Yang, *Photopolymerization of vinyl monomers*. Chem Rev. 68(2), 125 (1968).
- [105] D.L. Kurdikar, N.A. Peppas, *Method of determination of initiator efficiency: application to UV polymerizations using 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone*. Macromolecules. 27(3), 733 (1994).
- [106] S. Little, S.F. Ralph, C.O. Too, G.G. Wallace, *Solvent dependence of electrochromic behaviour of polypyrrole: Rediscovering the effect of molecular oxygen*. Synth Met. 159(19–20), 1950 (2009).
- [107] S. Kuwabata, H. Yoneyama, H. Tamura, *Redox Behavior and Electrochromic Properties of Polypyrrole Films in Aqueous Solutions*. Bull Chem Soc Jpn. 57(8), 2247 (1984).
- [108] A. Lakshmi, A.R. J, G. Gopu, P. Arumugam, C. Vedhi, *Electrochemical, electrochromic behaviour and effects of supporting electrolyte on nano-thin film of poly(3,4-ethylenedioxy thiophene)*. Electrochim Acta. 92, 452 (2013).
- [109] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, K. Reuter, PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer, CRC Press Taylor & Francis Group 2011.
- [110] H.-K. Song, E.J. Lee, S.M. Oh, *Electrochromism of 2,2'-Azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) Incorporated into Conducting Polymer as a Dopant*. Chem Mater. 17(9), 2232 (2005).
- [111] J. Pei, S. Wen, Y. Zhou, Q. Dong, Z. Liu, J. Zhang, W. Tian, *A low band gap donor-acceptor copolymer containing fluorene and benzothiadiazole units: synthesis and photovoltaic properties*. New J Chem. 35(2), 385 (2011).
- [112] X. Lin, J. Seok, S. Yoon, T. Kim, B. Kim, K. Kim, *Morphological investigation of P3HT/PCBM heterojunction and its effects on the performance of bilayer organic solar cells*. Synth Met. 196, 145 (2014).
- [113] A.U. Palma-Cando, *Electrodepositos de Poli-3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT) sobre electrodos transparentes de óxido de indio y estaño como ánodos en celdas fotovoltaicas orgánicas de heterounión en el bulto*, Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, 2013.
- [114] A.U. Palma-Cando, B.A. Frontana-Uribe, J.L. Maldonado, M.R. Hernández, *Control of Thickness of PEDOT Electrodeposits on Glass/ITO Electrodes from Organic Solutions and its Use as Anode in Organic Solar Cells*. Procedia Chemistry. 12, 92 (2014).
- [115] B. Demirboğa, A.M. Önal, *Electrochemical polymerization of furan and 2-methylfuran*. Synth Met. 99(3), 237 (1999).
- [116] Y. Wei, C.C. Chan, J. Tian, G.W. Jang, K.F. Hsueh, *Electrochemical polymerization of thiophenes in the presence of bithiophene or terthiophene: kinetics and mechanism of the polymerization*. Chem Mater. 3(5), 888 (1991).
- [117] R.J. Waltman, J. Bargon, A.F. Diaz, *Electrochemical studies of some conducting polythiophene films*. The Journal of Physical Chemistry. 87(8), 1459 (1983).
- [118] M. Leclerc, J. Guay, L.H. Dao, *Synthesis and properties of electrochromic polymers from toluidines*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 251(1), 21 (1988).

- [119] P. Mungkalodom, N. Paradee, A. Sirivat, P. Hormnirun, *Synthesis of Poly (2,5-dimethoxyaniline) and Electrochromic Properties*. *Materials Research*. 18(4), 669 (2015).
- [120] A. Volkov, G. Tourillon, P.-C. Lacaze, J.-E. Dubois, *Electrochemical polymerization of aromatic amines*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 115(2), 279 (1980).
- [121] S.N. Bhadani, G. Parravano, *Electrochemical anionic polymerization of 4-vinylpyridine in pyridine*. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 8(1), 225 (1970).
- [122] J. Palenzuela, A. Viñuales, I. Odriozola, G. Cabañero, H.J. Grande, V. Ruiz, *Flexible Viologen Electrochromic Devices with Low Operational Voltages Using Reduced Graphene Oxide Electrodes*. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 6(16), 14562 (2014).
- [123] K.W. Willman, R.W. Murray, *Viologen homopolymer, polymer mixture and polymer bilayer films on electrodes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 133(2), 211 (1982).
- [124] E. Redel, J. Mlynarski, J. Moir, A. Jelle, C. Huai, S. Petrov, M.G. Helander, F.C. Peiris, G. von Freymann, G.A. Ozin, *Electrochromic Bragg Mirror: ECBM*. *Adv Mater*. 24(35), OP265 (2012).
- [125] V. Seshadri, J. Padilla, H. Bircan, B. Radmard, R. Draper, M. Wood, T.F. Otero, G.A. Sotzing, *Optimization, preparation, and electrical short evaluation for 30cm² active area dual conjugated polymer electrochromic windows*. *Org Electron*. 8(4), 367 (2007).