

UMWELTnanoTECH

Projektverbund
Umweltverträgliche Anwendungen
der Nanotechnologie

Projektverbund Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie

Projektpräsentation

Bessere Effizienz und Stabilität organischer Halbleiterschichten

Prof. Dr. Mukundan Thelakkat

Universität Bayreuth

Angewandte Funktionspolymere



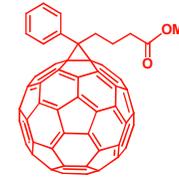
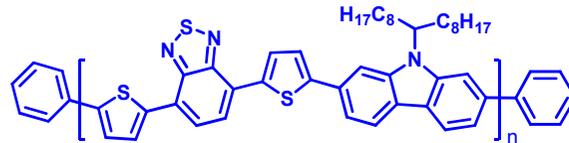
Aufbau einer Donor/Akzeptor Solarzelle

Donor Polymer

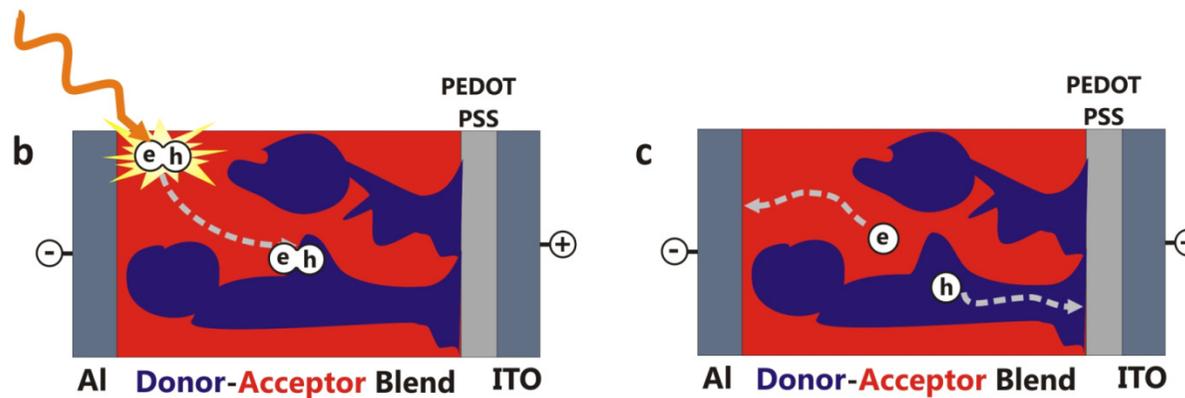
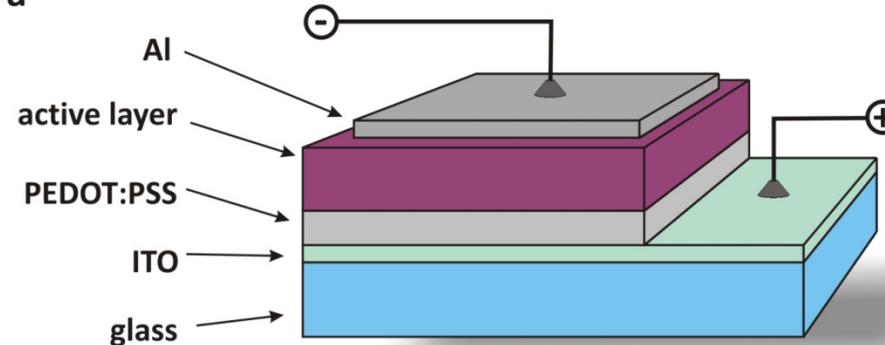
+

Akzeptor (Fulleren)

Bsp:



a



Problematik

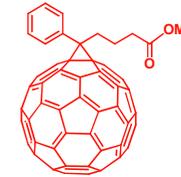
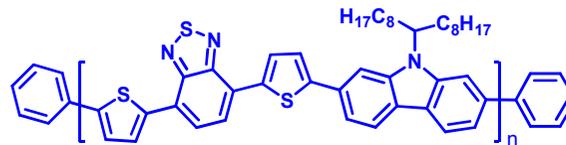
Verarbeitung aus chlorierten Lösungsmitteln

Donor Polymer



Akzeptor (Fulleren)

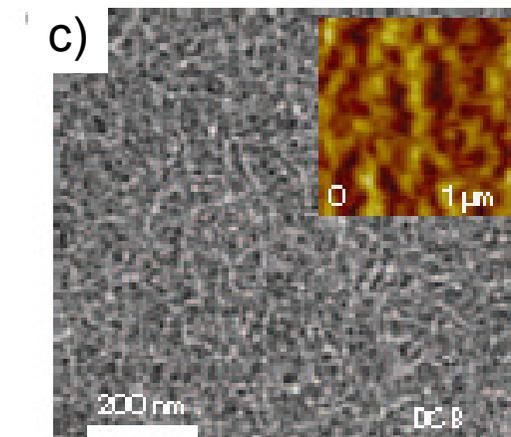
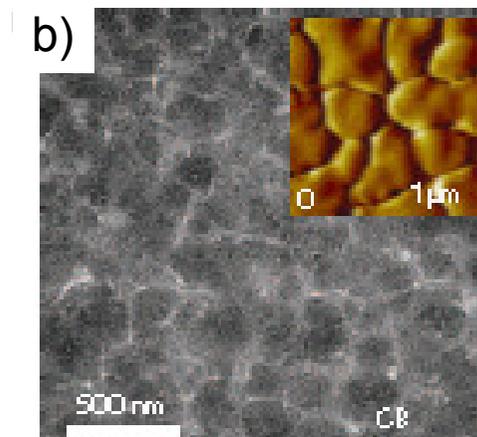
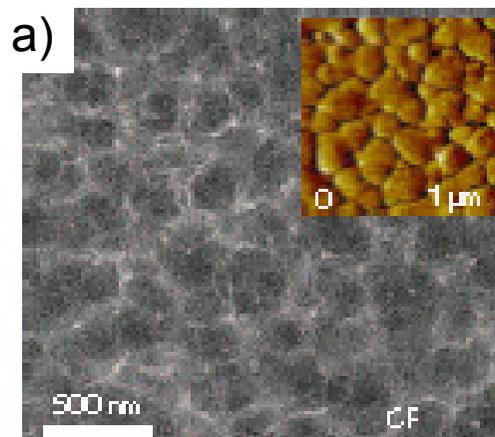
Bsp:



- a) Chloroform (CF)
- b) Chlorbenzol (CB)
- c) Dichlorbenzol (DCB)

TEM / AFM

Heeger et al. Nature Photonics 2009, 3, 297-303.



➤ Prozessbedingte Morphologie von D/A Komponenten abhängig

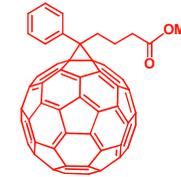
Problematik

Verarbeitung aus chlorierten Lösungsmitteln

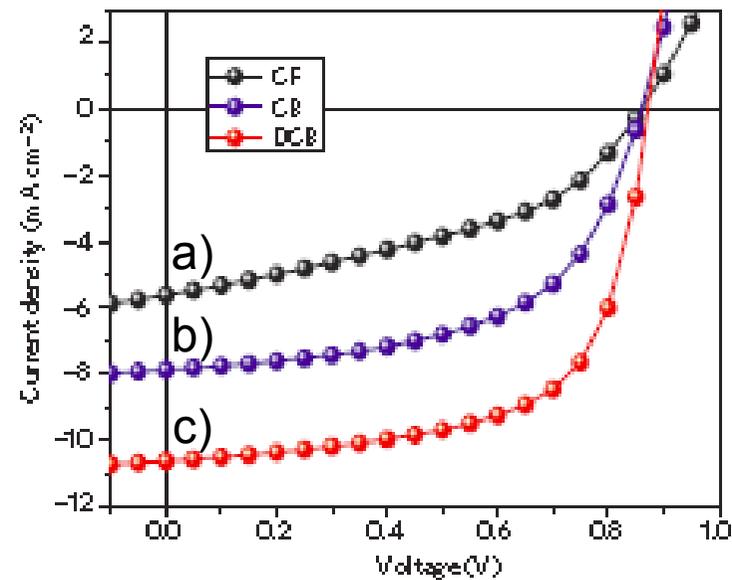
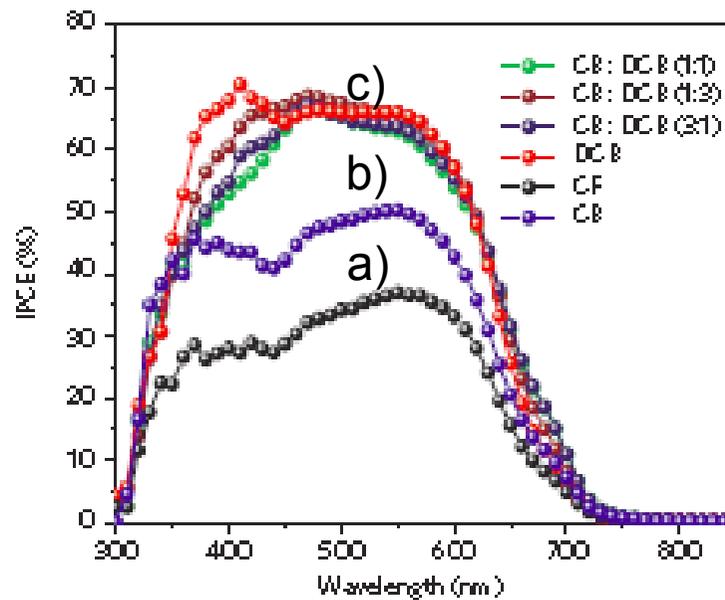
Donor Polymer



Akzeptor (Fulleren)



- a) Chloroform (CF)
- b) Chlorbenzol (CB)
- c) Dichlorbenzol (DCB)



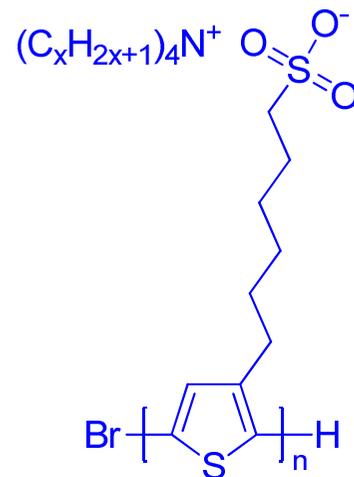
Ziele dieser Projektarbeit

I. Umweltverträgliche Verarbeitung

- Synthese von alkohol- oder wasserlöslichen Halbleitermaterialien
- Untersuchung des Einflusses der ionischen/polaren Gruppen auf die Ladungsträgermobilität, Morphologie und Effizienz

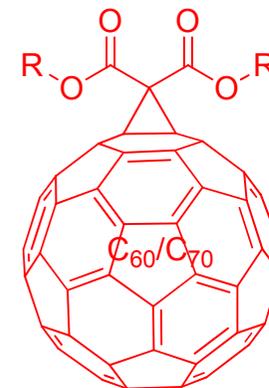
Zielmoleküle:

Donor polymer: PTHS

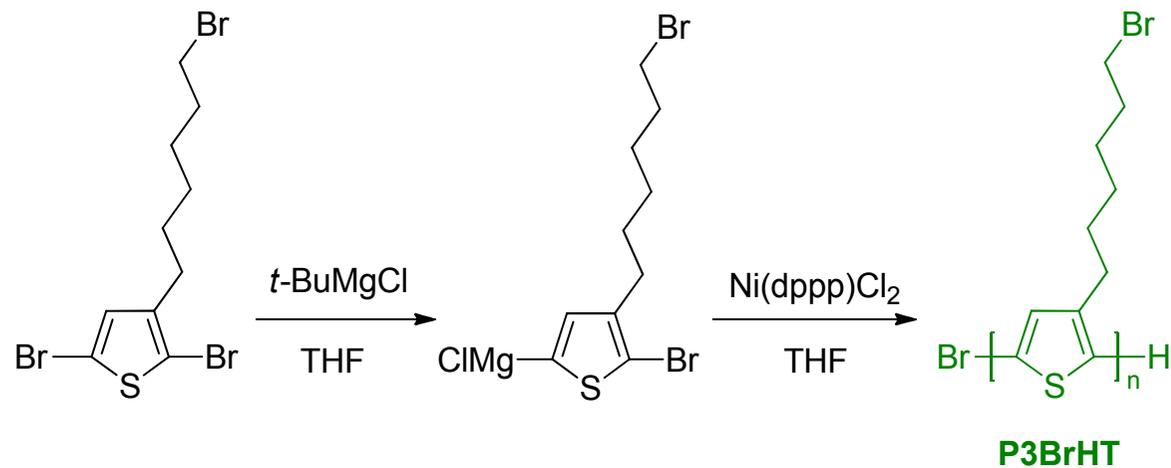


PTHS 1-3

Akzeptor: $C_{60/70}-(OEG)_2$



Kontrollierte Polymerisation: "Kumada Catalyst Transfer Polymerization"

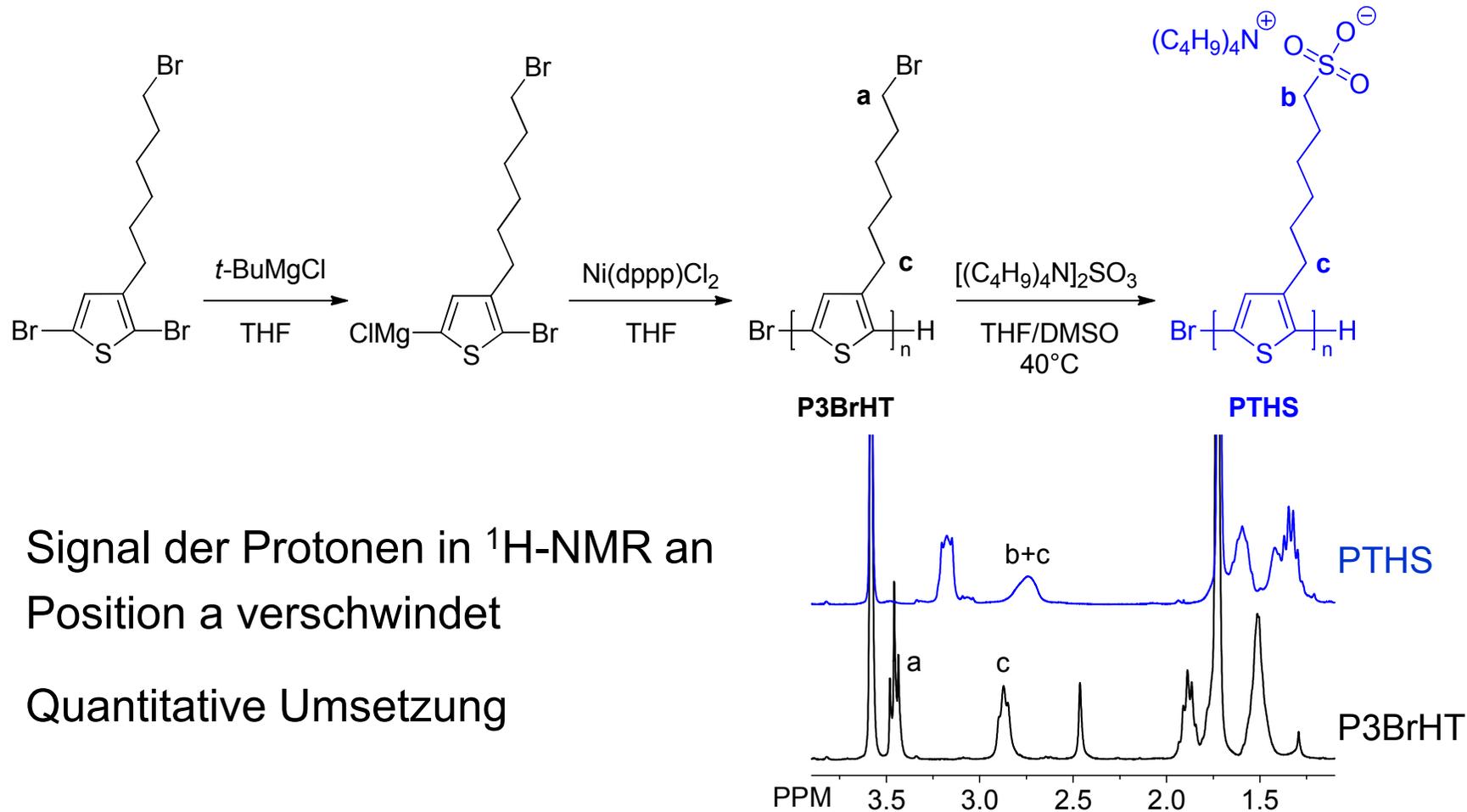


- Molekulargewicht einstellbar
- Enge Molekulargewichtsverteilung
- Regioregularität > 95 %

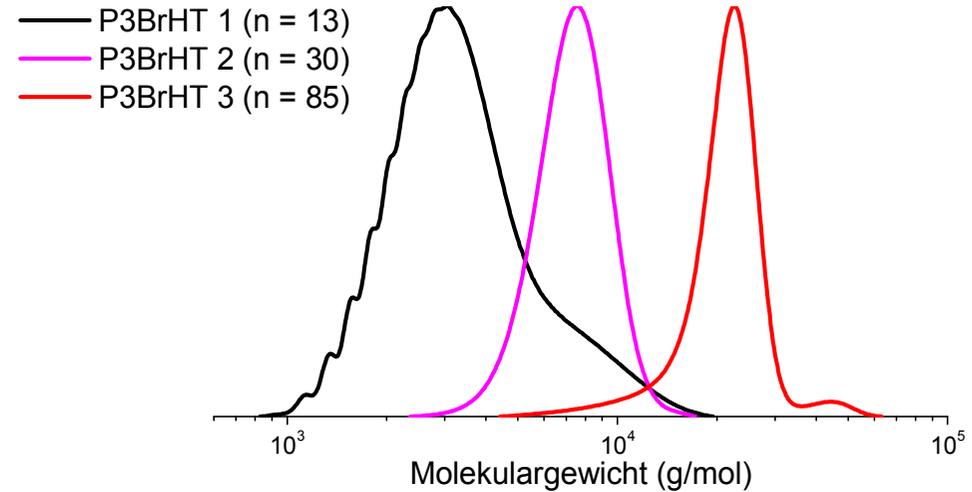
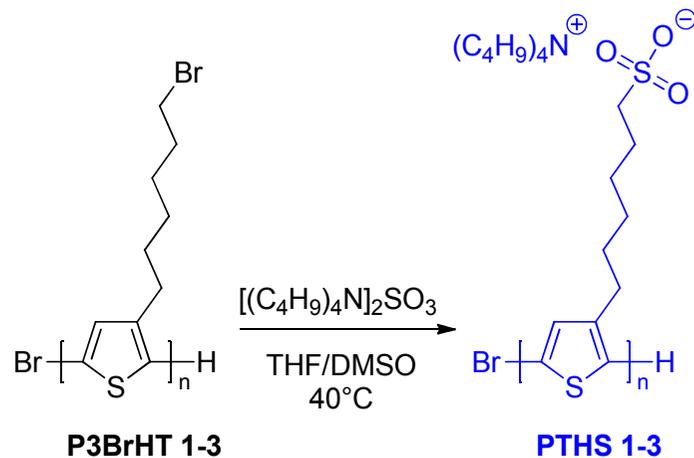
J. C. Brendel, M. M. Schmidt, G. Hagen, R. Moos, M. Thelakkat, Chem. Mater. 2014, 26, 1992

Donor Polymer: PTHS

Kontrollierte Polymerisation: "Kumada Catalyst Transfer Polymerization"



Donor Polymer: PTHS

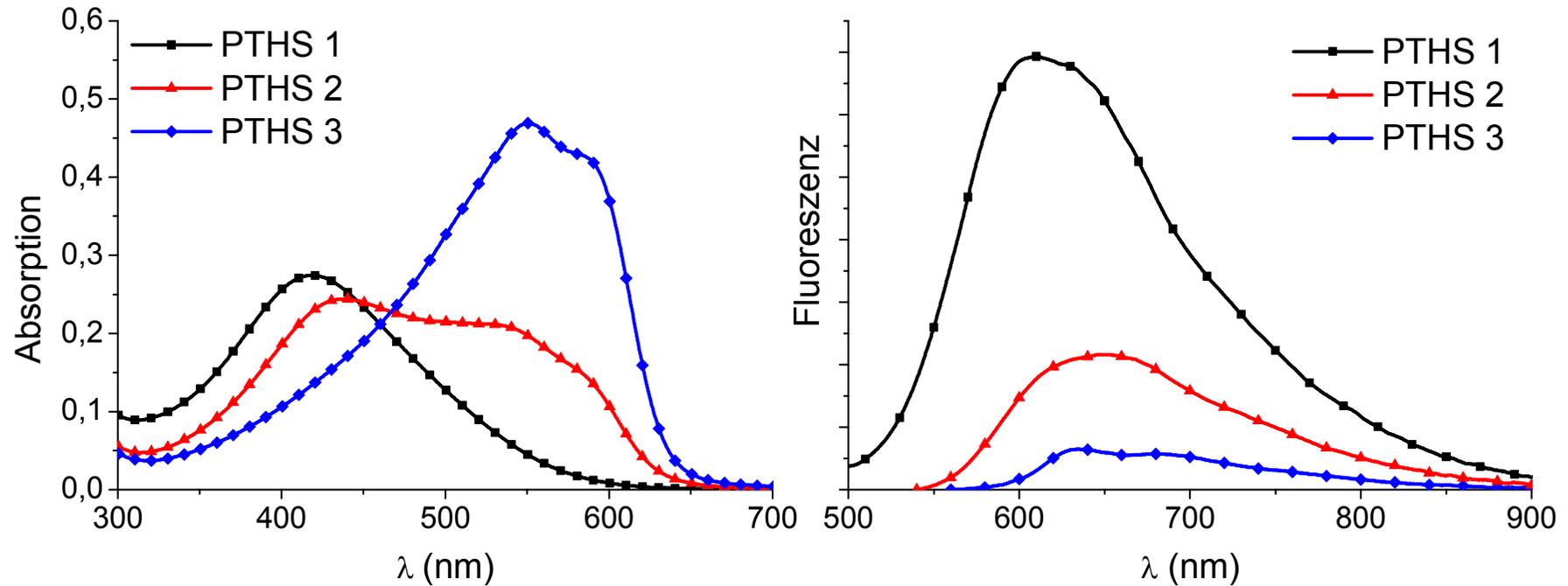


| Precursor Polymer | M_n kg/mol (MALDI) | M_n kg/mol (SEC) | PDI (SEC) | n (MALDI) | PTHS | MW* kg/mol |
|-------------------|----------------------|--------------------|-----------|-----------|--------|------------|
| P3BrHT 1 | 3.1 | 2.9 | 1.27 | 13 | PTHS 1 | 6.3 |
| P3BrHT 2 | 7.3 | 7.0 | 1.07 | 30 | PTHS 2 | 14.6 |
| P3BrHT 3 | 20.7 | 20.0 | 1.09 | 84 | PTHS 3 | 41.0 |

* berechnet aus n und des MW der Wiederholeinheit von PTHS

Donor Polymer: PTHS

Aggregation in Lösung

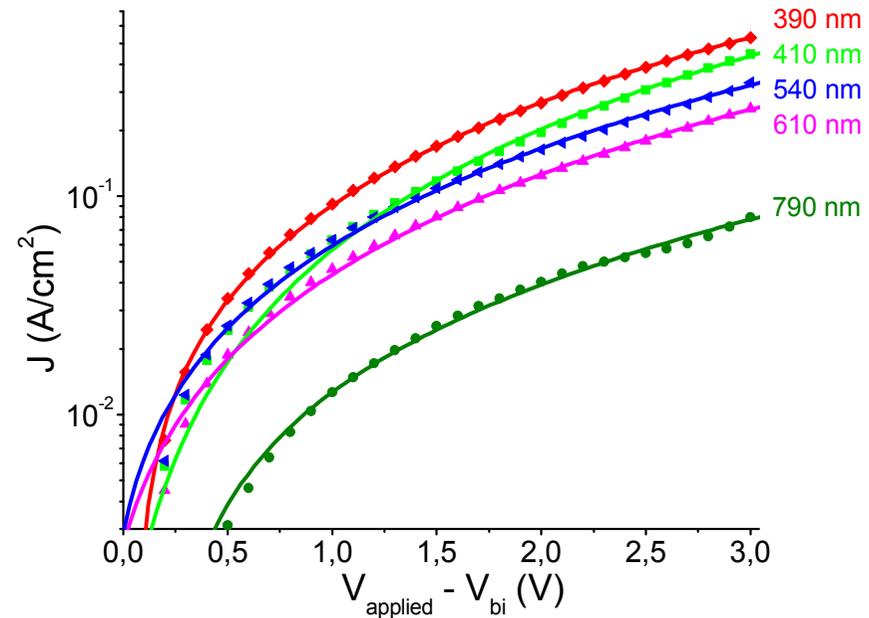
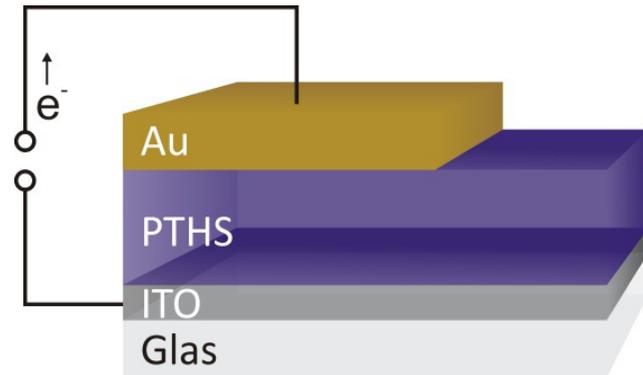


➤ Mit zunehmendem Mol.Gewicht nimmt die Aggregation zu und Fluoreszenz ab

J. C. Brendel, M. M. Schmidt, G. Hagen, R. Moos, M. Thelakkat, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1992

Donor Polymer: PTHS

Lochmobilität (SCLC)



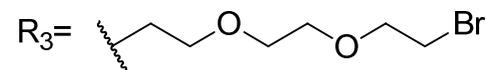
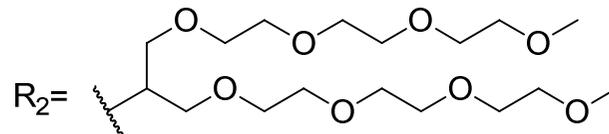
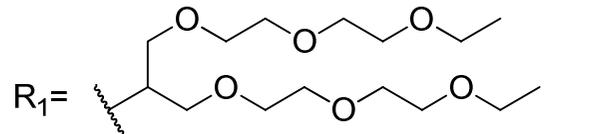
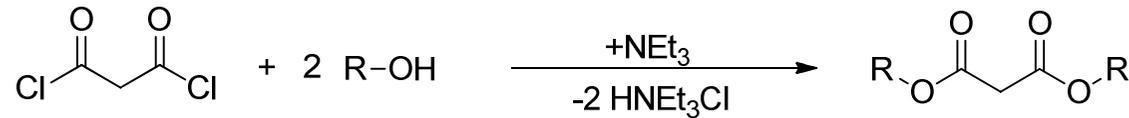
Mott Gurneys Gesetz: $J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3}$

$\mu_h = (1.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

➤ Sehr hohe Lochmobilität

Akzeptor: Fullerenderivate

Synthese

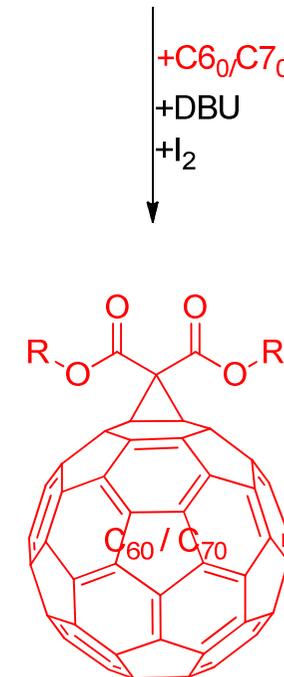


R₁ + C₆₀: C₆₀-(OEG)₂-1

R₂ + C₆₀: C₆₀-(OEG)₂-2

R₃ + C₆₀: C₆₀-OEG-Br

R₁ + C₇₀: C₇₀-(OEG)₂-1



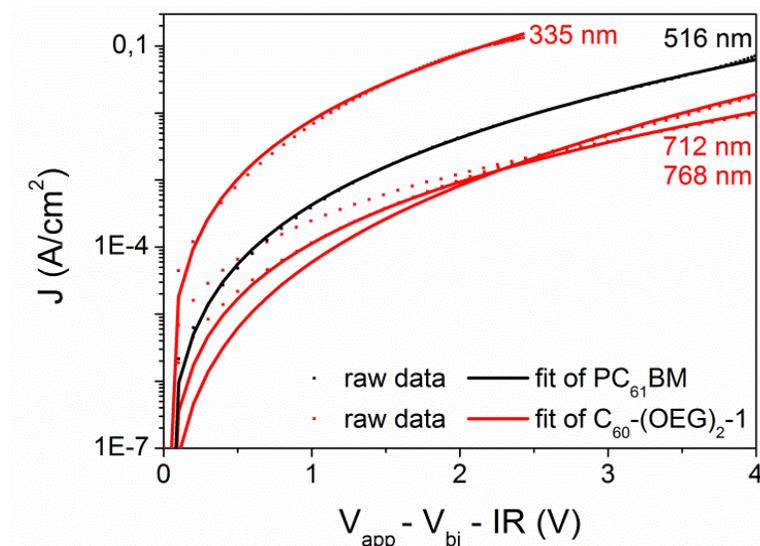
- Optimierte Synthesebedingungen
- Monoaddukte zur Erhaltung der elektronischen Eigenschaften

Akzeptor: $C_{60/70}-(OEG)_2$

Löslichkeit

| Fullerenderivat | Isopropanol | Aceton | Ethylester | THF |
|--|-------------|------------|------------|------------|
| PC ₆₁ BM | 0,7 mg/mL | 0,5 mg/mL | 1,04 mg/mL | 2,72 mg/mL |
| C ₆₀ -(OEG) ₂ -1 | 5,4 mg/mL | >100 mg/mL | >100 mg/mL | >100 mg/mL |
| C ₆₀ -(OEG) ₂ -2 | 3,5 mg/mL | >100 mg/mL | >100 mg/mL | >100 mg/mL |
| C ₇₀ -(OEG) ₂ | 2,0 mg/mL | - | >100 mg/mL | >100 mg/mL |

SCLC Elektronenmobilität (Aufbau: ITO/ZnO/C_{60/70}-(OEG)₂/Ca/Al)



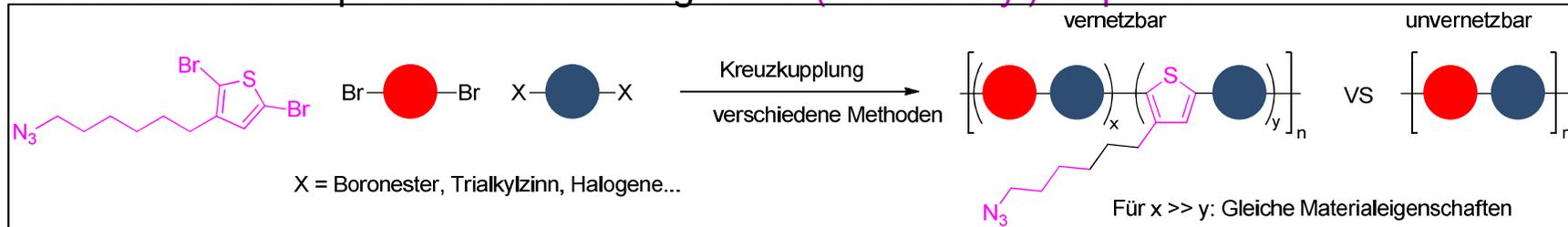
Verglichen mit PC₆₁BM:

- Verbesserte Löslichkeit
- Ähnliche Elektronenmobilität im Bulk ($\mu_e = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)

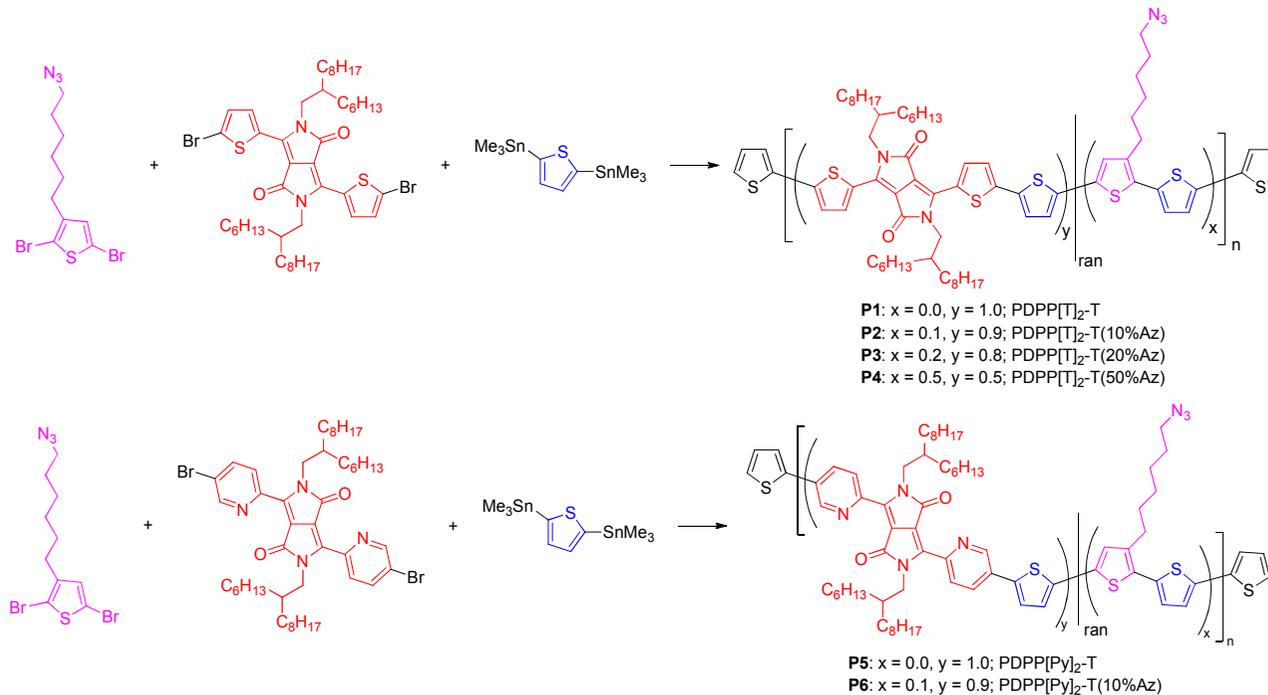
II. Langzeitstabile Morphologie

Stabilisierung der Morphologie durch Vernetzung

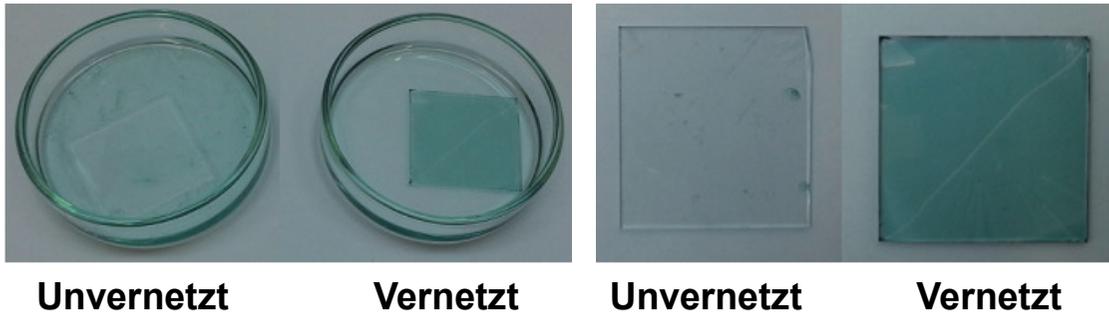
→ Modulares Konzept unter Verwendung von 3-(6-Azidhexyl)thiophen



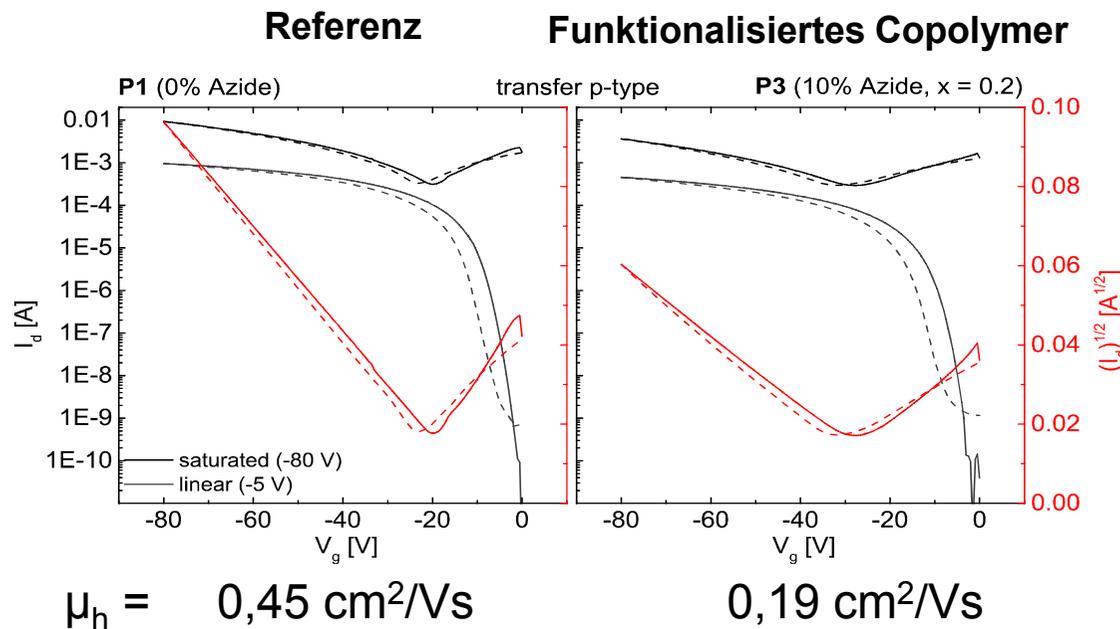
Bsp: Stille Polykondensationen von Low-Bandgap Polymeren



Vernetzte vs Unvernetzte



- Lösungsmittelbeständigkeit wurde durch Spülen mit Chloroform untersucht

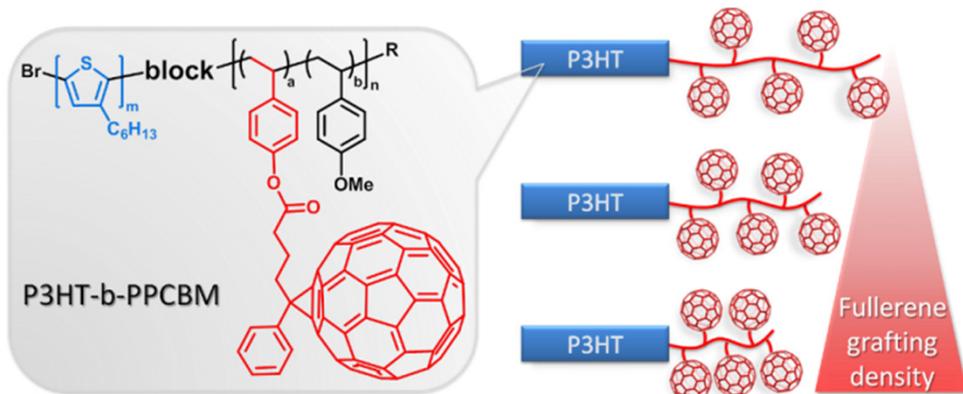


- Vergleichbar hohe Lochmobilität von Referenz und funktionalisiertem ter-Copolymer

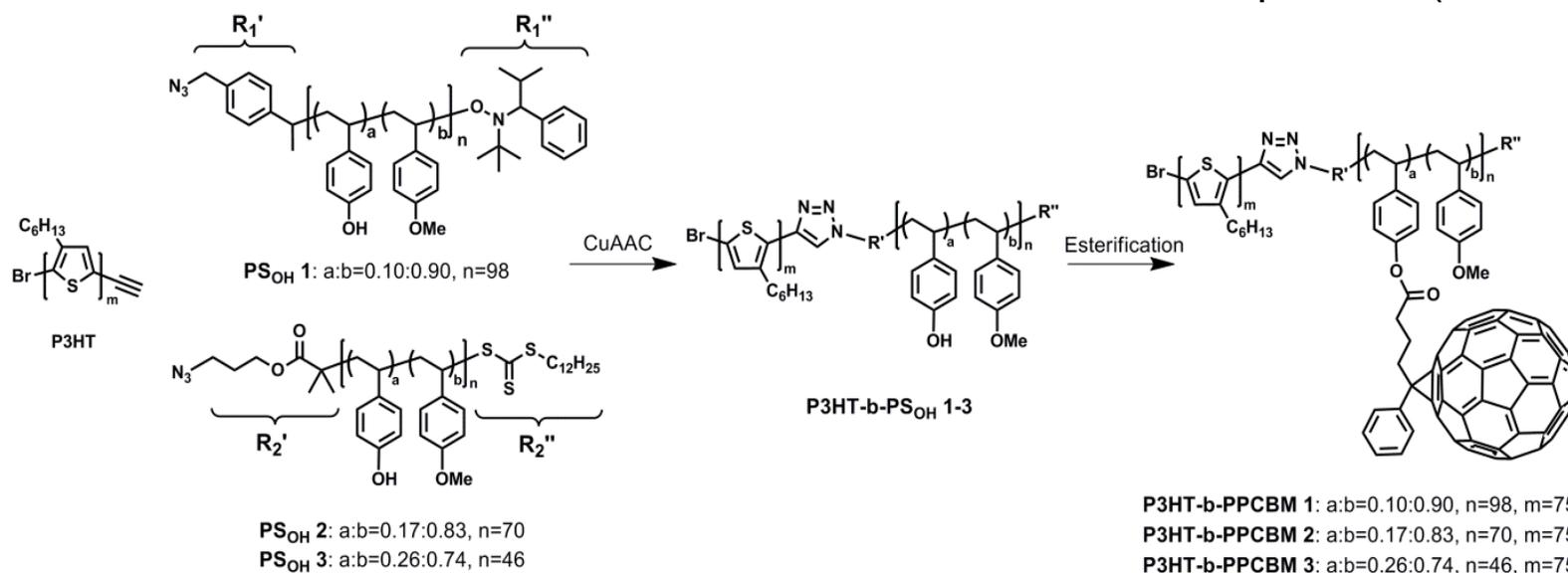
C. J. Mueller, T. Klein, E. Gann, C. R. McNeill, M. Thelakkat, *Macromolecules* **2016**, 49 (10), 3749

Langzeitstabile Morphologie

Stabilisierung mittels Blockcopolymeren



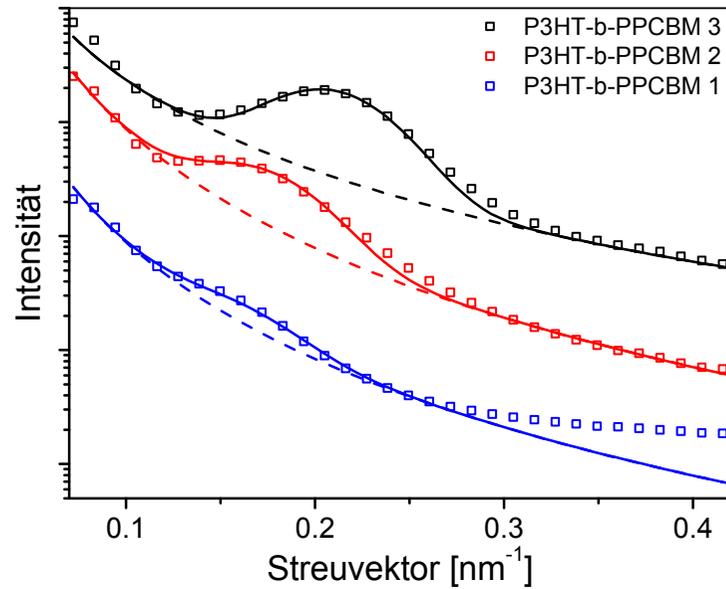
- Synthese von P3HT-*b*-PCBM-Blockcopolymeren
- Selbstorganisation in Block-Copolymeren
- Untersuchung des Einflusses von Fulleren Ppropfdichte (26 - 60 Gew.%)



M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thum-Albrecht, M. Thelakkat, *Macromolecules* **2016**, 49 (5), 1637

Morphologie von Blockcopolymeren

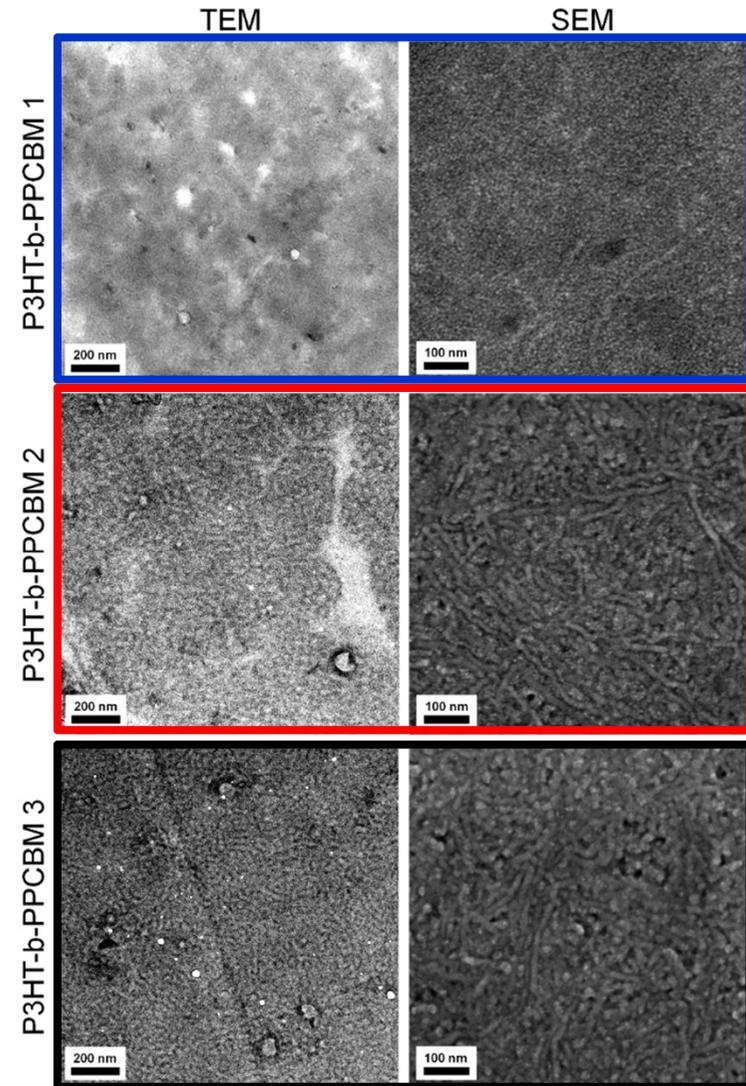
Nanoskalige Phasentrennung in Block-Copolymeren



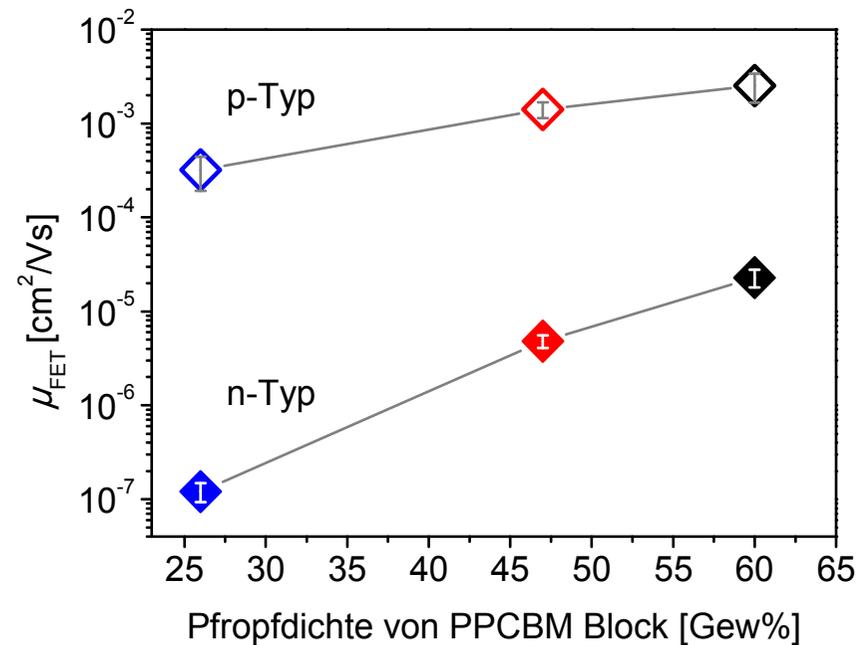
SAXS Daten von P3HT-*b*-PCBM 1-3

„Long period“ der Nanostruktur von SAXS

| BCP | q (nm ⁻¹) | Long period (d = 2π/q) (nm) |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| P3HT- <i>b</i> -PPCBM 1 | 0,150 | 42 |
| P3HT- <i>b</i> -PPCBM 2 | 0,165 | 38 |
| P3HT- <i>b</i> -PPCBM 3 | 0,205 | 31 |



Ladungstransport in Block-Copolymeren

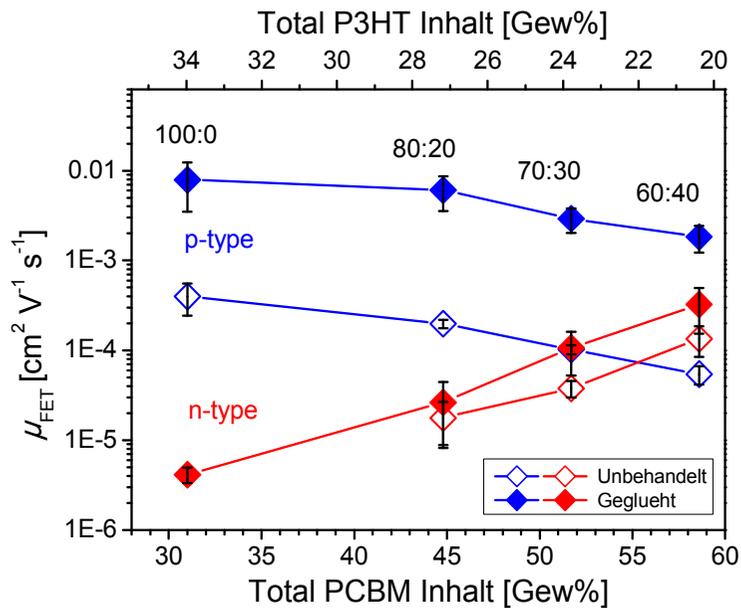
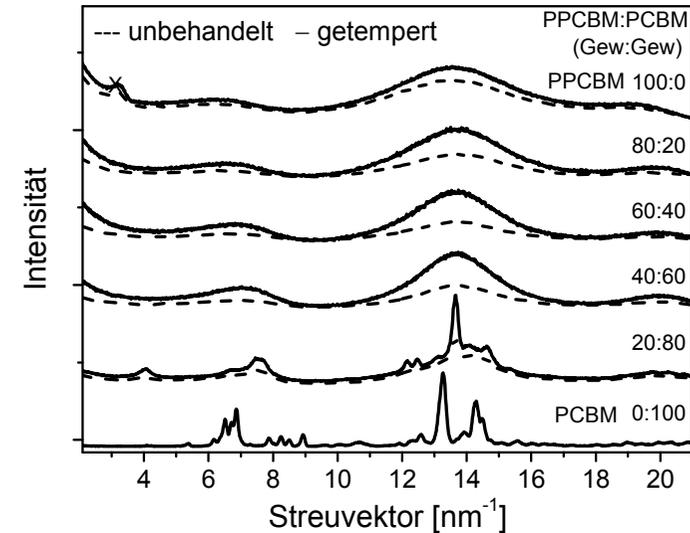
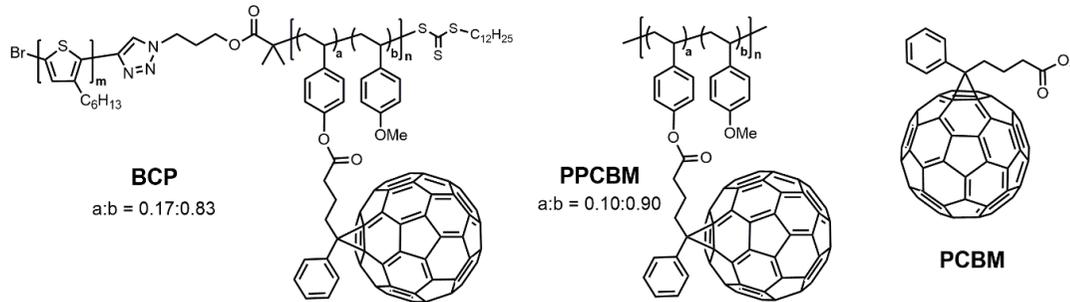


- Ambipolarer Ladungstransport in allen Block-Copolymeren (BCPs)
- Anstieg der Elektronenmobilität durch die Erhöhung der Pfropfdichte um 2 Größenordnungen

M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thum-Albrecht, M. Thelakkat, *Macromolecules* **2016**, 49 (5), 1637

Ladungstransportoptimierung

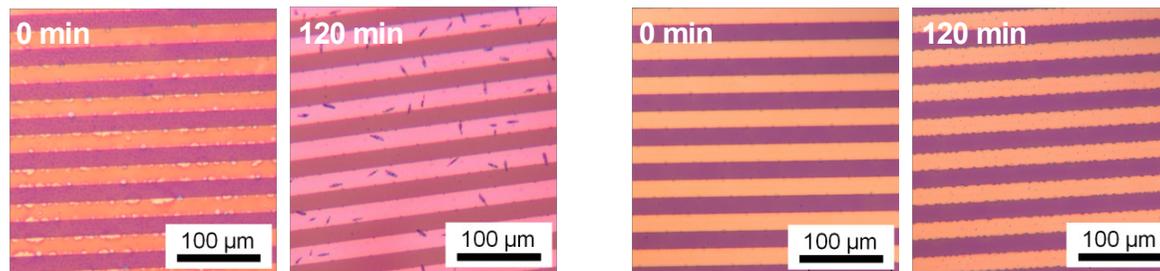
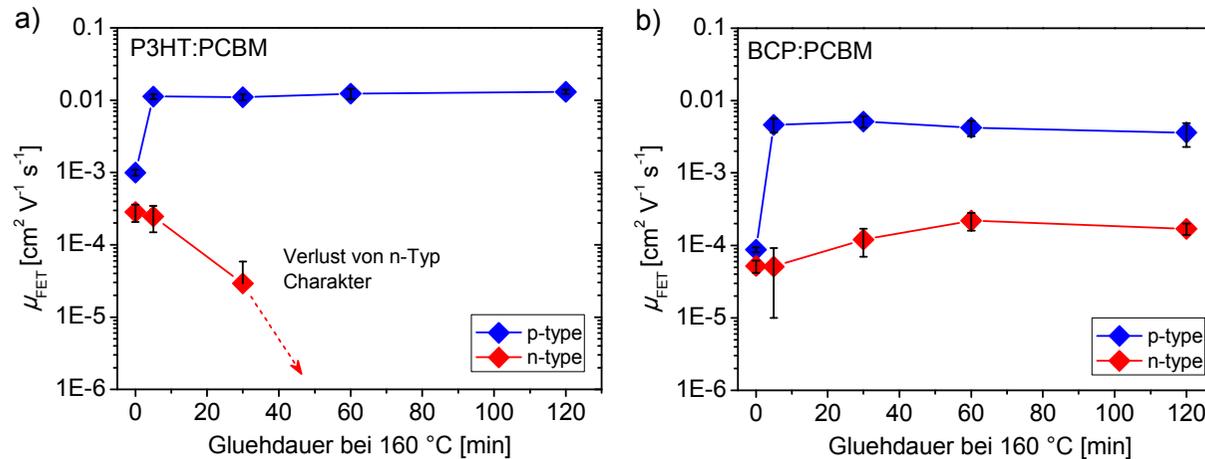
Optimierung der Mobilität durch Zugabe von PCBM



- Hohe Mischbarkeit von PCBM in PPCBM-Phase und Nanostrukturen beibehalten
- Verbesserung der OFET-Elektronenbeweglichkeit um zwei Größenordnungen
- Angleichung der Loch- und Elektronenmobilität ($\mu_e = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)

Stabile BCP:PCBM Morphologie

Beim Tempern bei 160°C

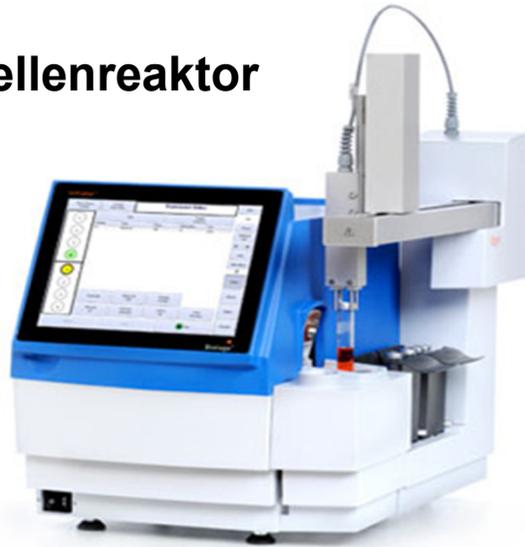


- Phasentrennung in P3HT: PCBM nach 120 min Tempern bei 160 ° C
- Kein Einfluss des Temperns auf Ladungstransport und Morphologie in BCP:PCBM Mischung

M. Hufnagel, M. Thelakkat, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **2016**, 54 (12), 1125

III. „Scale up“ der Materialproduktion

Mikrowellenreaktor



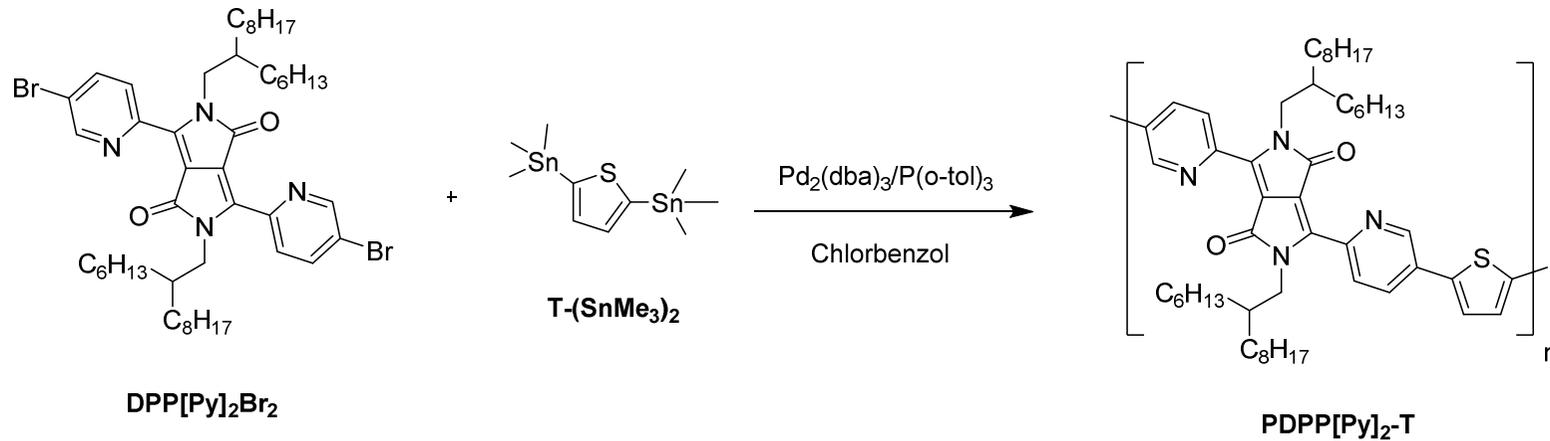
Flow-Reaktor



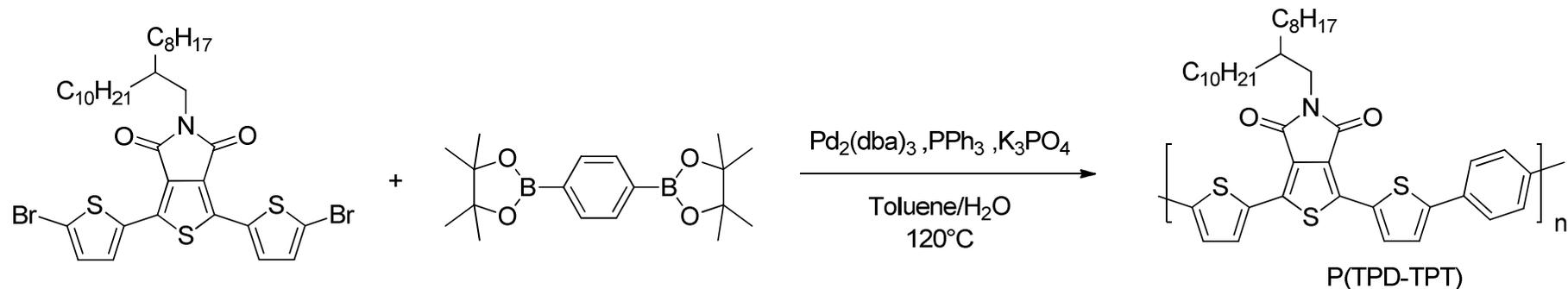
- Mikrowellenreaktor und Flow-Reaktor in Betrieb genommen
- Optimierung der Reaktionsbedingungen im Mikrowellenreaktor
- Anschließende Übertragung der Reaktion auf Flow-Reaktor

„Scale up“ der Materialproduktion

I. Stille Polykondensation

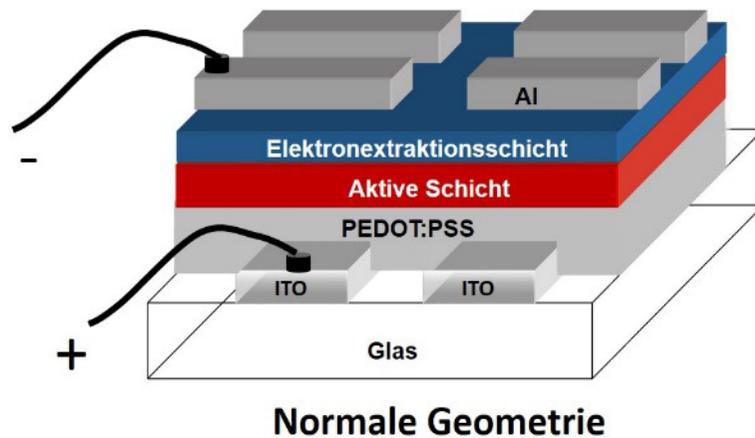


II. Suzuki Polykondensation

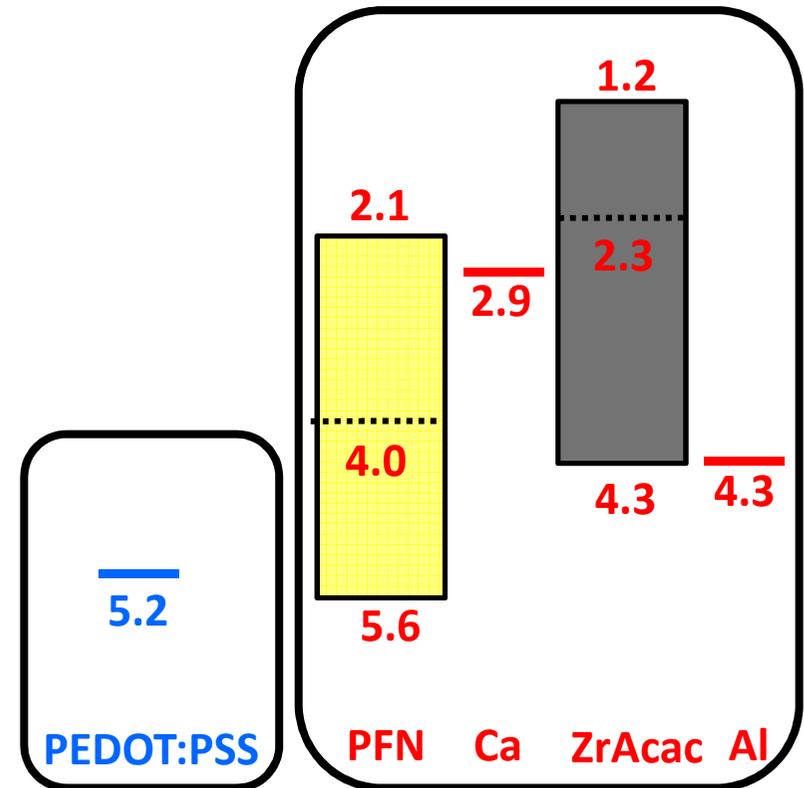


➤ Kontinuierliche Synthese und „scale up“ für diverse Polymere durchgeführt

Identifizierung der luftstabilen Ladungsextraktionsschichten



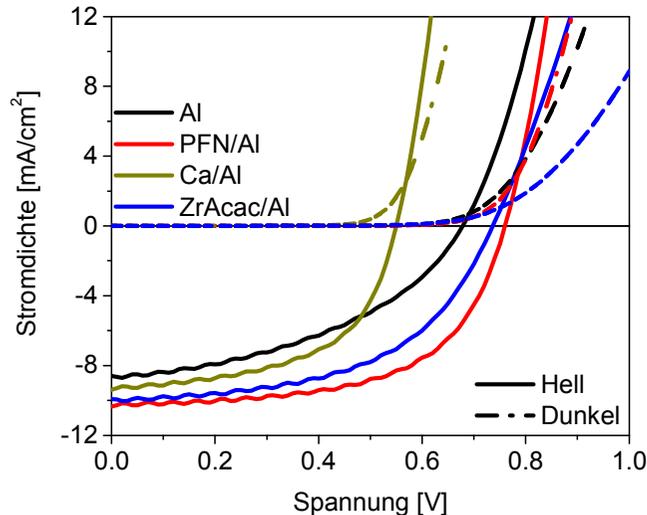
- Ca-Kathode ist für Extraktion von Elektronen am besten, aber nicht luftstabil
- Austausch von Ca-Kathode ist für stabile Solarzellen nötig
- Vergleich von verschiedenen Kathoden



p-Typ-Zwischenschicht oder Anode n-Typ-Zwischenschicht oder Kathode

Aktive Schicht: PDDPTPT:PC₇₁BM

Vergleich der Ladungsextraktionsschichten



Aktive Schicht: PDDPTPT:PC₇₁BM

- Hohe J_{sc} mit Kathoden mit niedriger Austrittsarbeit
- niedrige V_{oc} mit Ca aufgrund der hohen Elektroneninjektion
- Built-in-Spannung (V_{bi}) wurde durch Elektro-Absorptions-Spektroskopie bestimmt
- Vergleichbare V_{bi} für allen Solarzellen
- Die beste Leistung mit PFN/ Al-Kathode

| Elektrode | Kurzschluss Strom (J_{sc}) | Leerlaufspannung (V_{oc}) | Füllfaktor (FF) | Effizienz (η) | „Built-in“ Spannung (V_{bi}) |
|-----------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------------------|
| | (mA/cm ²) | (V) | (%) | (%) | (V) |
| Al | 8,6 (8,5) | 0,68 (0,67) | 44 (43) | 2,6 (2,5) | 1,05 ± 0,05 |
| PFN/Al | 10,3 (10,2) | 0,76 (0,75) | 59 (58) | 4,7 (4,5) | 1,11 ± 0,08 |
| Ca/Al | 9,4 (9,1) | 0,55 (0,55) | 56 (56) | 2,9 (2,8) | 1,25 ± 0,10 |
| Zracac/Al | 9,9 (9,9) | 0,74 (0,74) | 53(53) | 3,9 (3,9) | 1,09 ± 0,20 |

C. R. Singh, C. Li, C. J. Mueller, S. Hüttner, M. Thelakkat, *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1500422

- Synthese und Charakterisierung von wasserlöslichen konjugierten Polymeren als Donormaterial
- Synthese und Charakterisierung von in THF, Aceton und Ethylacetat löslichen Fullerenderivaten als Akzeptormaterialien
- Synthese von stabilen vernetzbaren Polymeren durch einen neuartigen Ansatz
- Synthese von neuen mit Fulleren gepropften Donor-Akzeptor-Block-Copolymeren als Verträglichkeitsvermittler für Morphologie Kontrolle
- Hohe thermische Stabilität und Ladungsträgermobilitäten in BCP:PCBM-Mischungen
- Optimierung der Reaktionen auf Flowreaktor zum "Scale-up" der Materialien
- Identifizierung von Kathoden für hohe Leistung und stabile Solarzellen

Publikationen im Rahmen des Projektes

- 1) J. C. Brendel, M. M. Schmidt, G. Hagen, R. Moos, M. Thelakkat, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1992
- 2) C. R. Singh, C. Li, C. J. Mueller, S. Hüttner, M. Thelakkat, *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, 3, 1500422
- 3) C. J. Mueller, T. Klein, E. Gann, C. R. McNeill, M. Thelakkat, *Macromolecules* **2016**, 49 (10), 3749
- 4) M. Hufnagel, M. Fischer, T. Thum-Albrecht, M. Thelakkat, *Macromolecules* **2016**, 49 (5), 1637
- 5) M. Hufnagel, M. Thelakkat, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **2016**, 54 (12), 1125

Danksagung

UMWELTnanoTECH

Projektverbund
Umweltverträgliche Anwendungen
der Nanotechnologie



Chetan Raj Singh



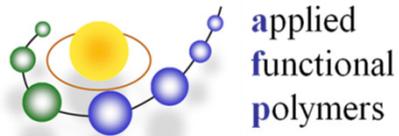
Martina Schmidt



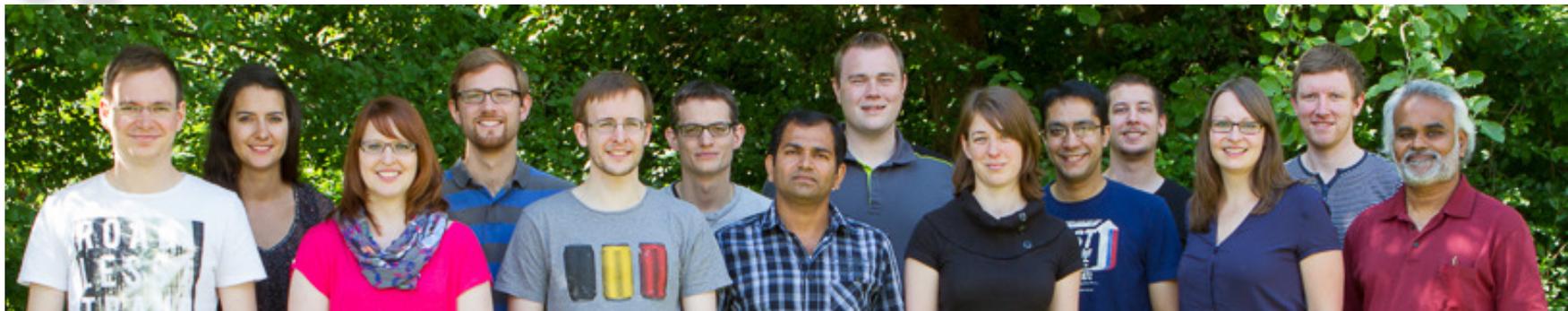
Christian Müller



Martin Hufnagel



www.afupo.de



Mukundan Thelakkat, Universität Bayreuth