

## 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



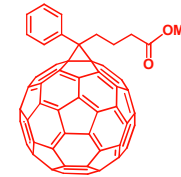
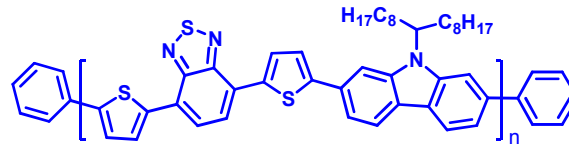
# Aufbau einer Donor/Akzeptor Solarzelle

Donor Polymer

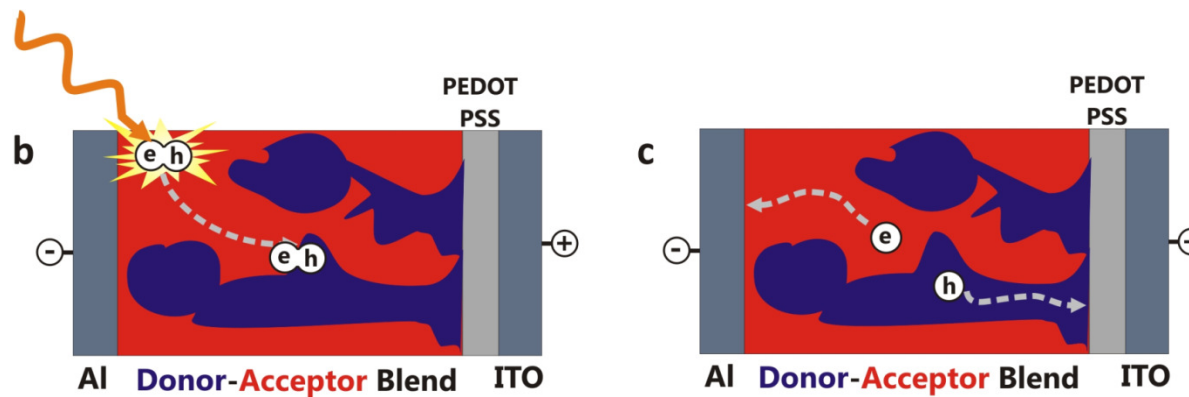
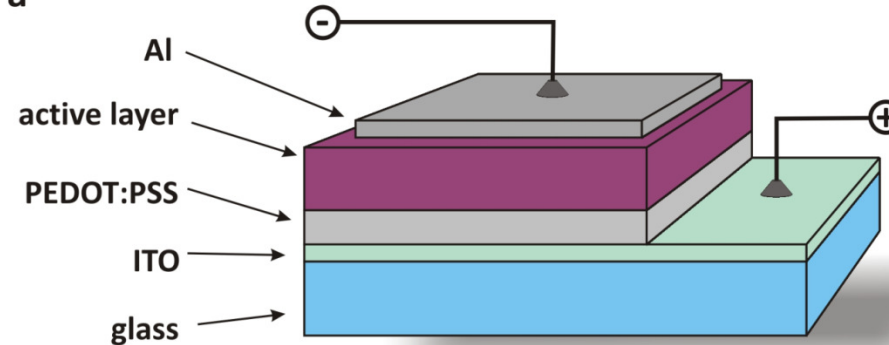
+

Akzeptor (Fulleren)

Bsp:



a



# Problematik

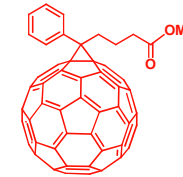
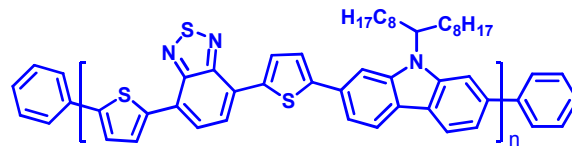
## Verarbeitung aus chlorierten Lösungsmitteln

Donor Polymer

+

Akzeptor (Fulleren)

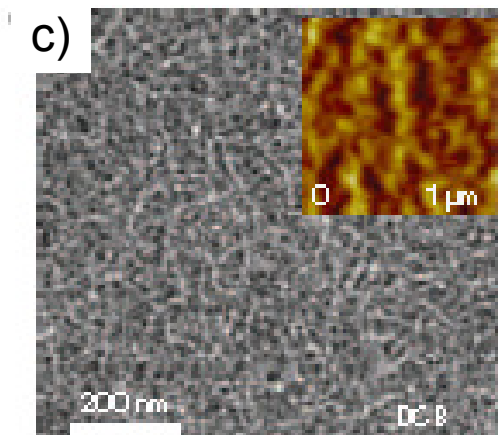
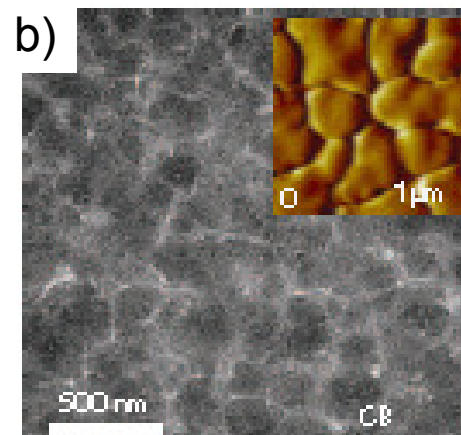
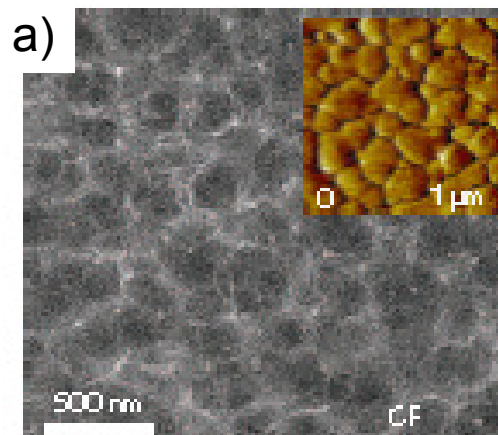
Bsp:



- 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

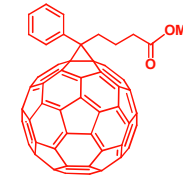
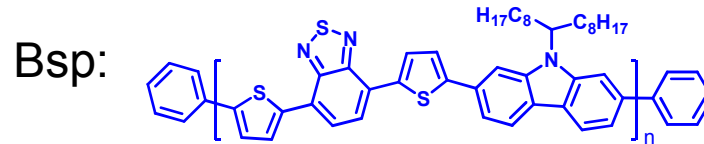
# Problematik

## Verarbeitung aus chlorierten Lösungsmitteln

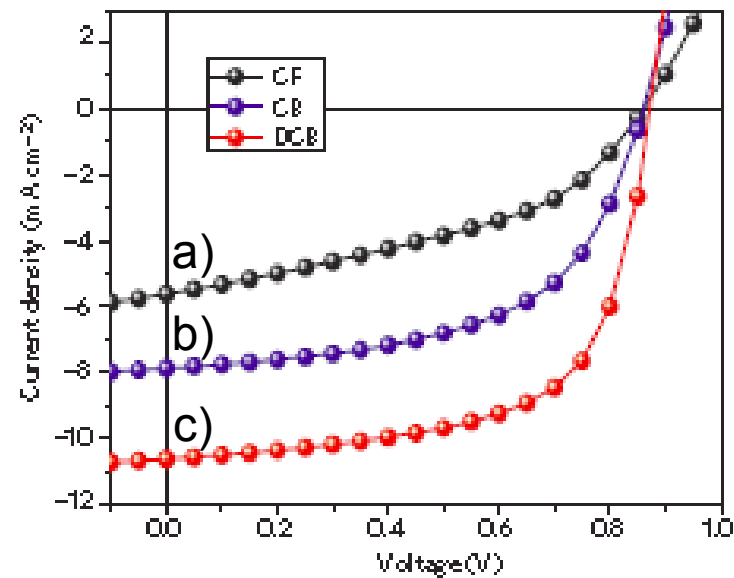
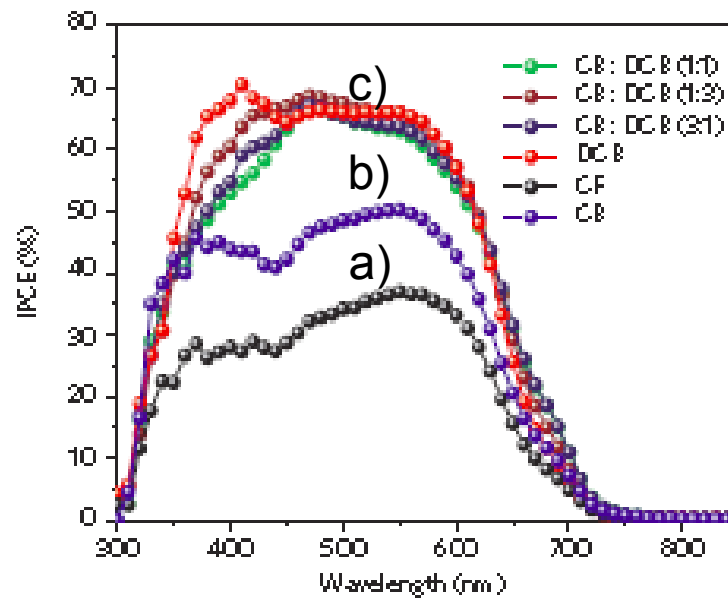
Donor Polymer

+

Akzeptor (Fulleren)



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



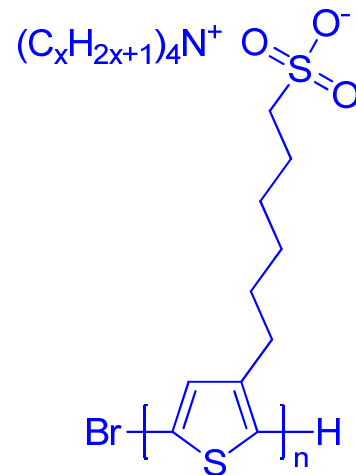
# Ziele dieser Projektarbeit

## I. Umweltverträgliche Verarbeitung

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

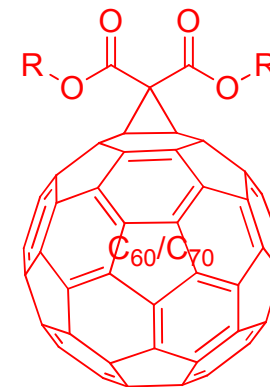
Zielmoleküle:

Donor polymer: PTHS

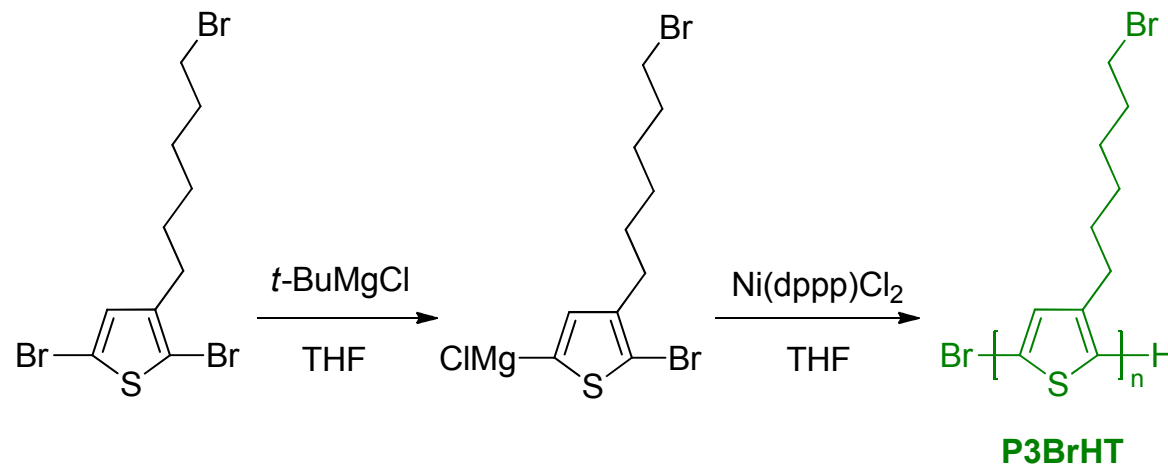


PTHS 1-3

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



## Kontrollierte Polymerisation: "Kumada Catalyst Transfer Polymerization"

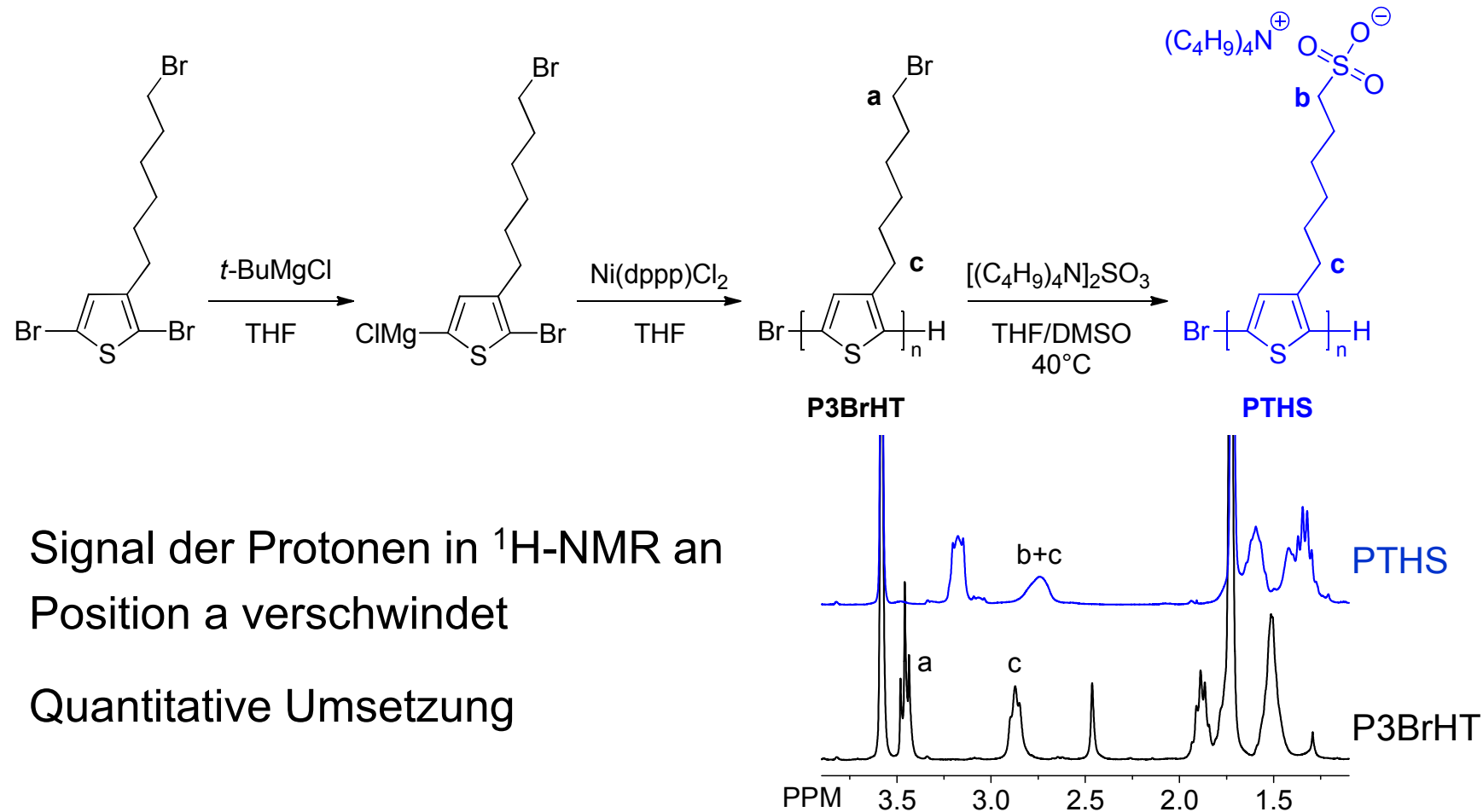


- Molekulargewicht einstellbar
- Enge Molekulargewichtsverteilung
- Regioregularität > 95 %

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

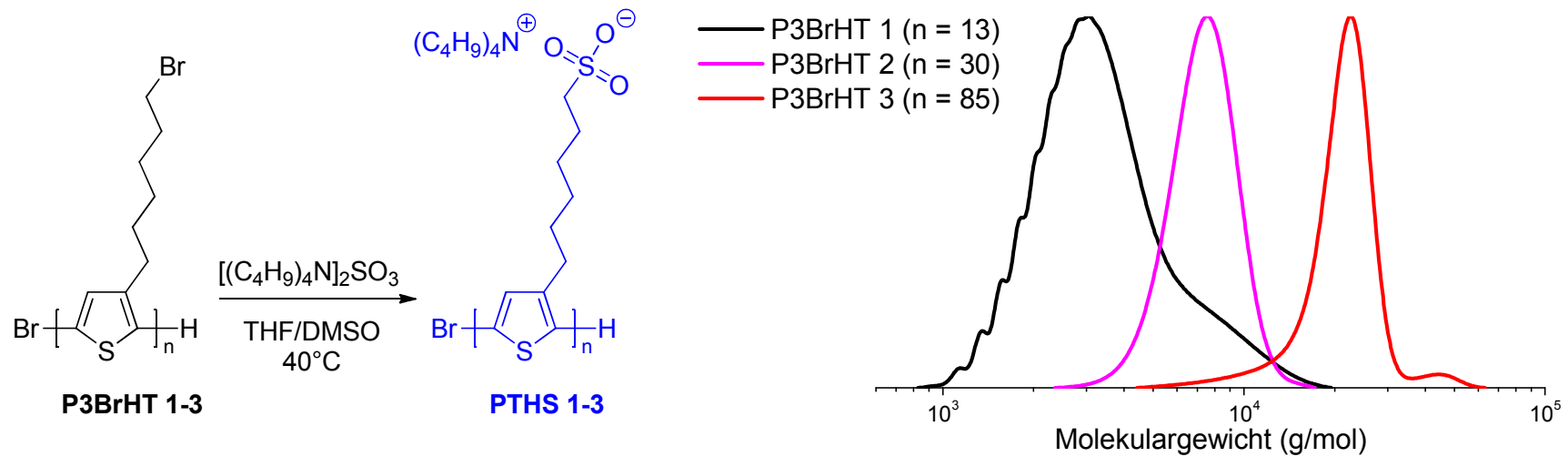
# Donor Polymer: PTHS

## Kontrollierte Polymerisation: "Kumada Catalyst Transfer Polymerization"



- Signal der Protonen in  $^1\text{H-NMR}$  an Position a verschwindet
- Quantitative Umsetzung

# Donor Polymer: PTHS



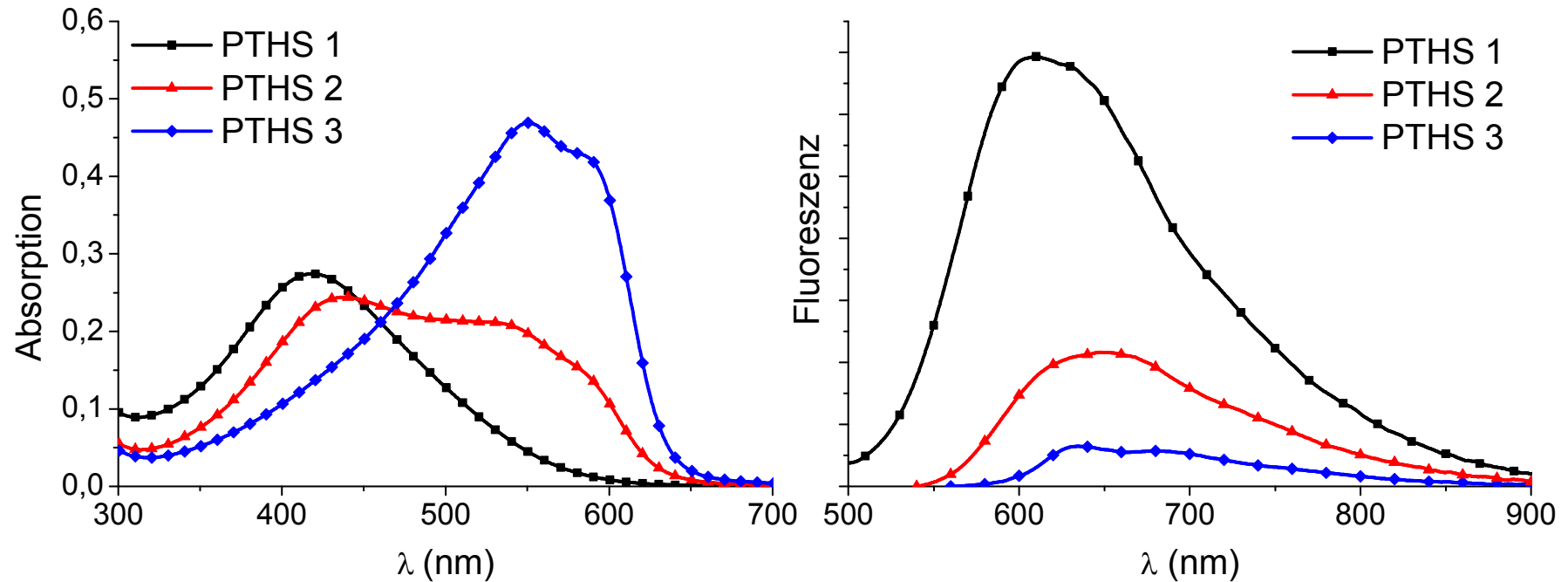
Precursor Polymer	$M_n$ kg/mol (MALDI)	$M_n$ kg/mol (SEC)	PDI (SEC)	n (MALDI)	PTHS	MW* kg/mol
P3BrHT 1	3.1	2.9	1.27	13	PTHS 1	6.3
P3BrHT 2	7.3	7.0	1.07	30	PTHS 2	14.6
P3BrHT 3	20.7	20.0	1.09	84	PTHS 3	41.0

\* berechnet aus n und des MW der Wiederholeinheit von PTHS



# Donor Polymer: PTHS

## Aggregation in Lösung

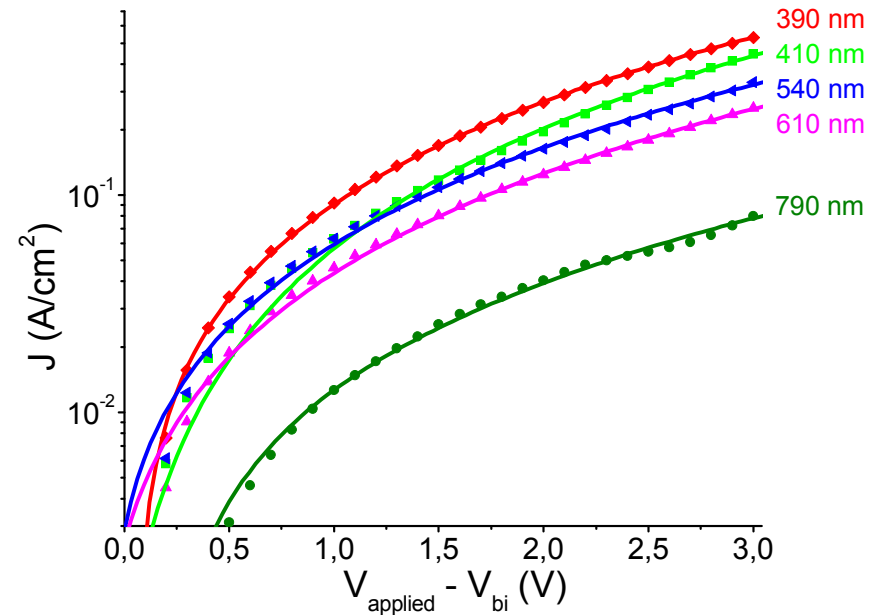
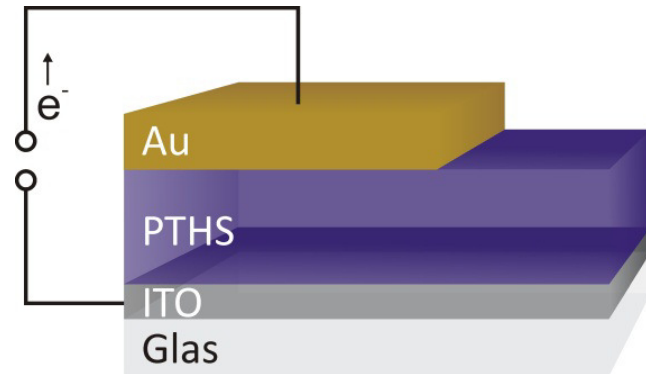


- Mit zunehmendem Mol.Gewicht nimmt die Aggregation zu und Fluoreszenz ab

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

# Donor Polymer: PTHS

## Lochmobilität (SCLC)



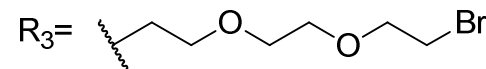
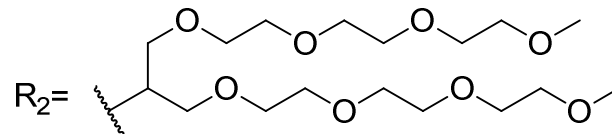
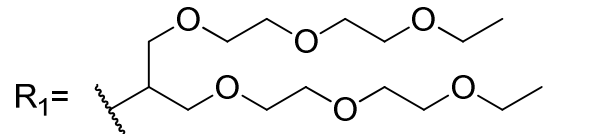
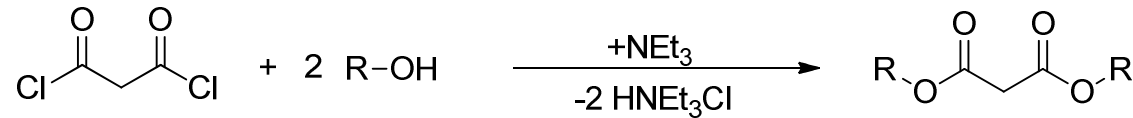
Mott Gurneys Gesetz:  $J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3}$

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

➤ Sehr hohe Lochmobilität

# Akzeptor: Fullerenderivate

## Synthese

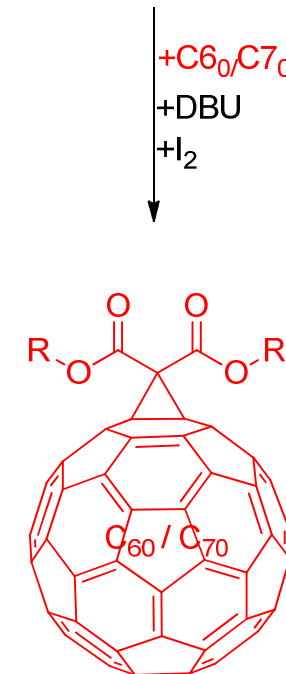


R<sub>1</sub> + C<sub>60</sub>: C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1

R<sub>2</sub> + C<sub>60</sub>: C<sub>60</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-2

R<sub>3</sub> + C<sub>60</sub>: C<sub>60</sub>-OEG-Br

R<sub>1</sub> + C<sub>70</sub>: C<sub>70</sub>-(OEG)<sub>2</sub>-1



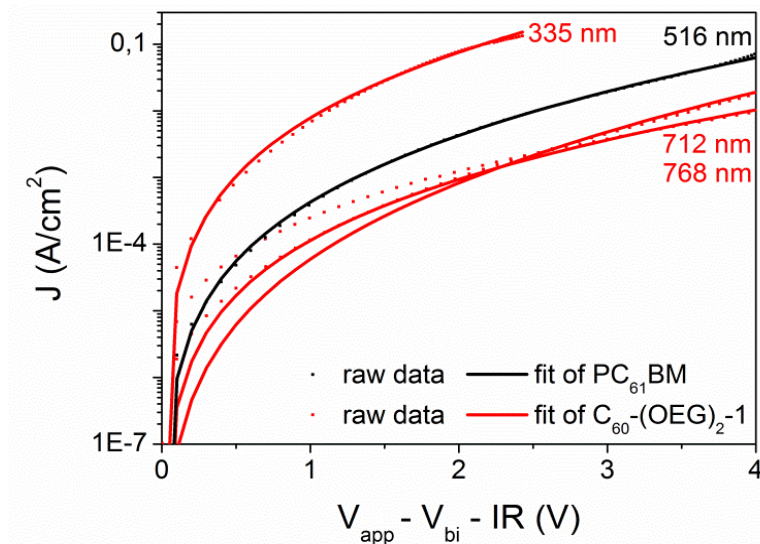
- Optimierte Synthesebedingungen
- Monoaddukte zur Erhaltung der elektronischen Eigenschaften

# Akzeptor: C<sub>60/70</sub>-(OEG)<sub>2</sub>

## Löslichkeit

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

## SCLC Elektronenmobilität (Aufbau: ITO/ZnO/C<sub>60/70</sub>-(OEG)<sub>2</sub>/Ca/Al)



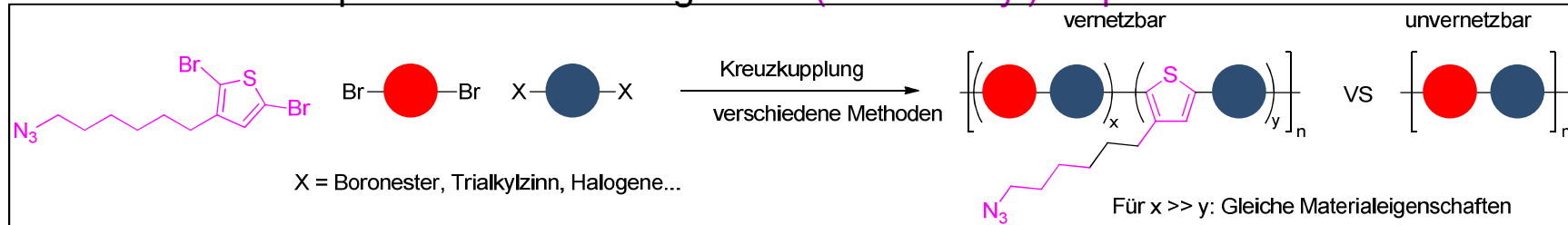
### Verglichen mit PC<sub>61</sub>BM:

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

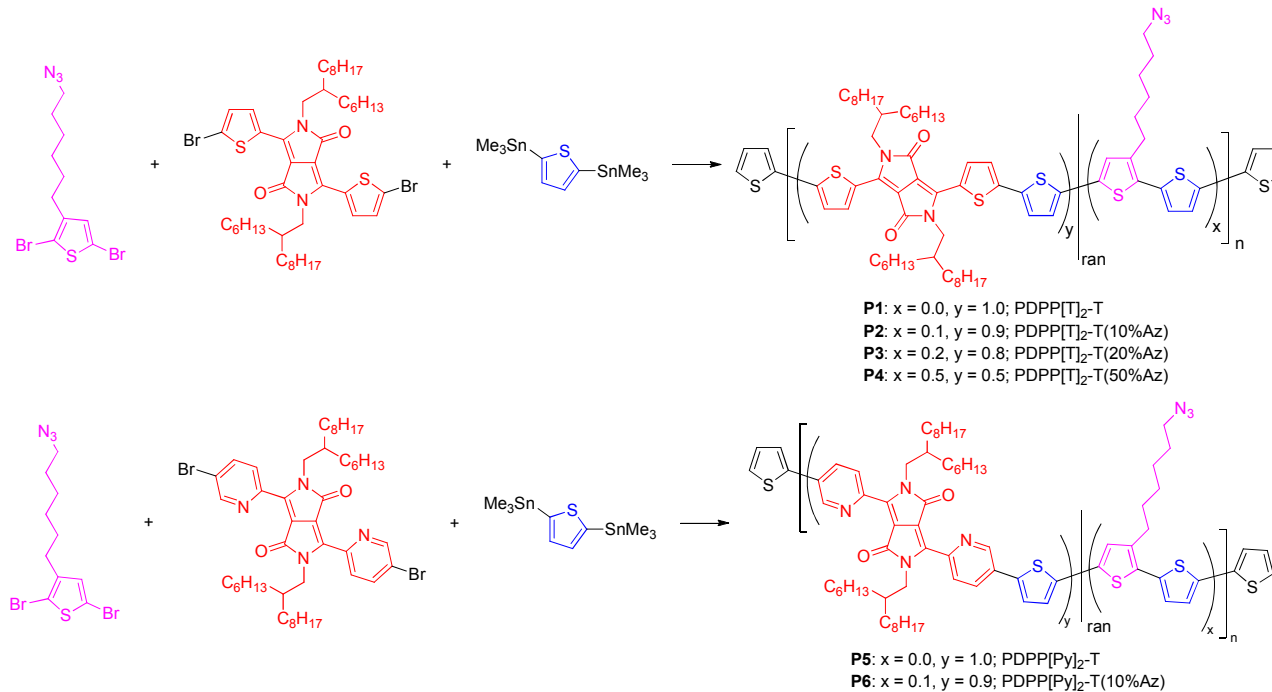
# II. Langzeitstabile Morphologie

## Stabilisierung der Morphologie durch Vernetzung

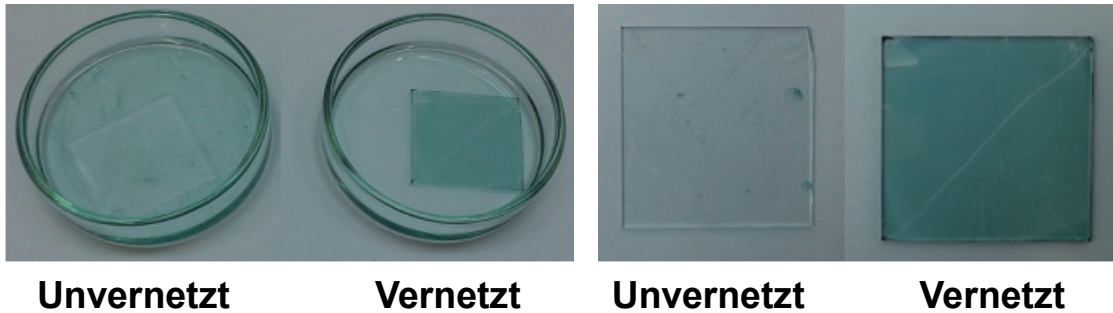
→ Modulares Konzept unter Verwendung von 3-(6-Azidhexyl)thiophen



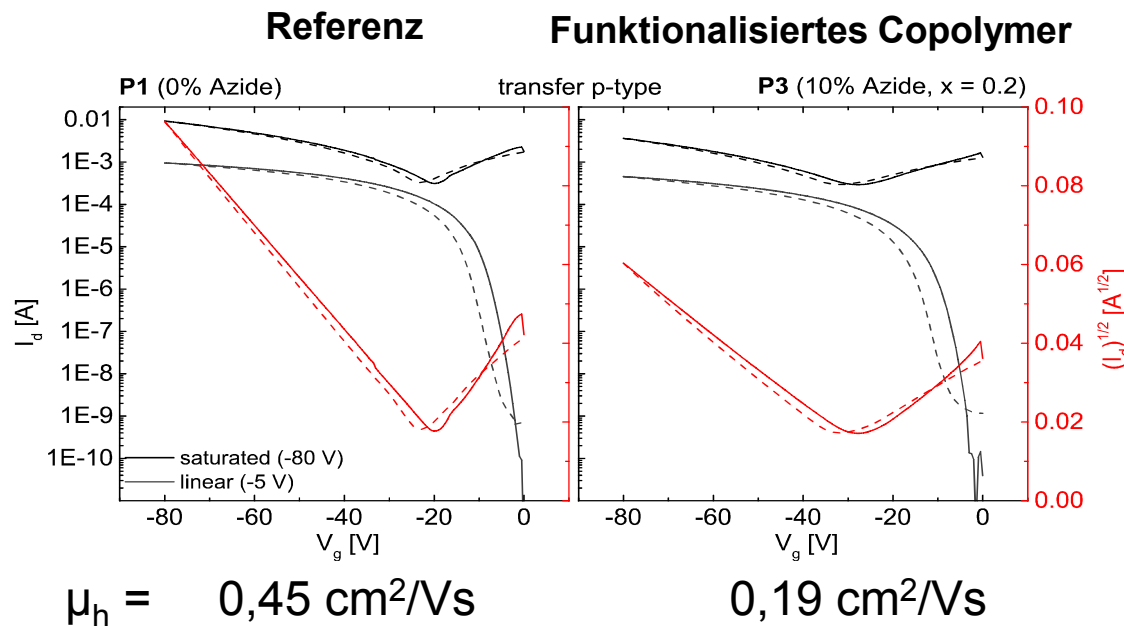
Bsp: Stille Polykondensationen von Low-Bandgap Polymeren



# Vernetzte vs Unvernetzte



- Lösungsmittelbeständigkeit wurde durch Spülen mit Chloroform untersucht

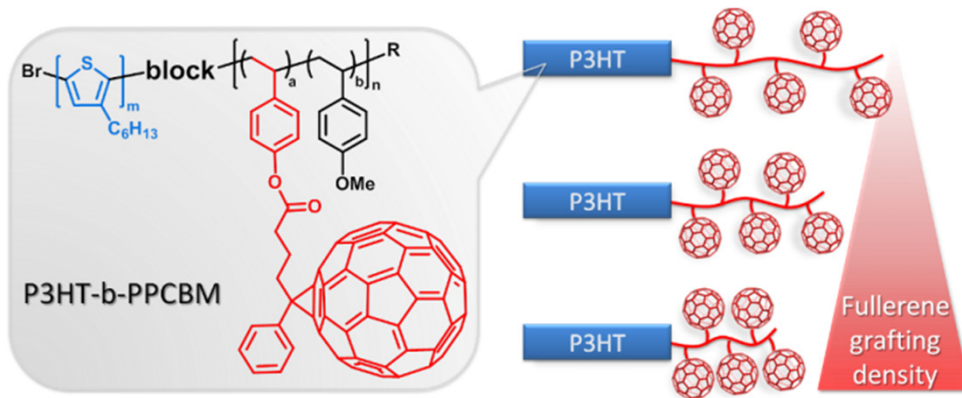


- Vergleichbar hohe Lochmobilität von Referenz und funktionalisiertem ter-Copolymer

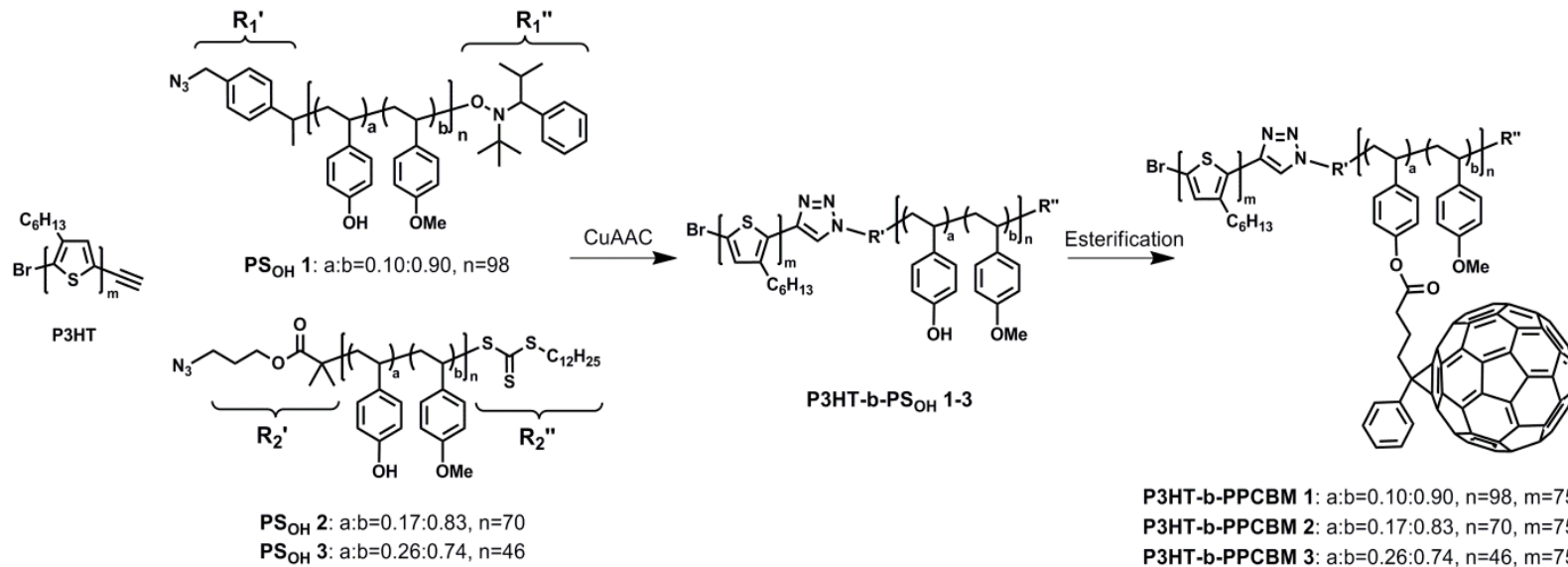
C. J. Mueller, T. Klein, E. Gann, C. R. McNeill, M. Thelakkat, *Macromolecules* **2016**, 49 (10), 3749

# Langzeitstabile Morphologie

## Stabilisierung mittels Blockcopolymeren



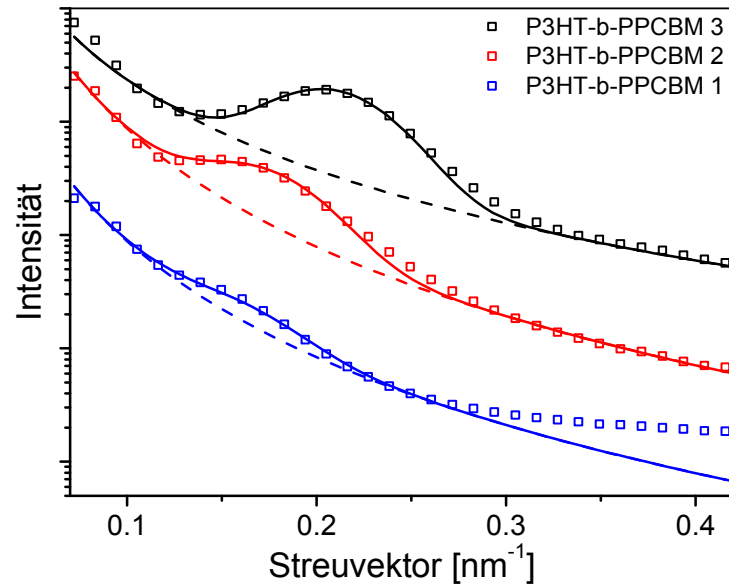
- Synthese von P3HT-*b*-PCBM-Blockcopolymeren
- Selbstorganisation in Block-Copolymeren
- Untersuchung des Einflusses von Fulleren Ppropfdichte (26 - 60 Gew.%)



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

# Morphologie von Blockcopolymeren

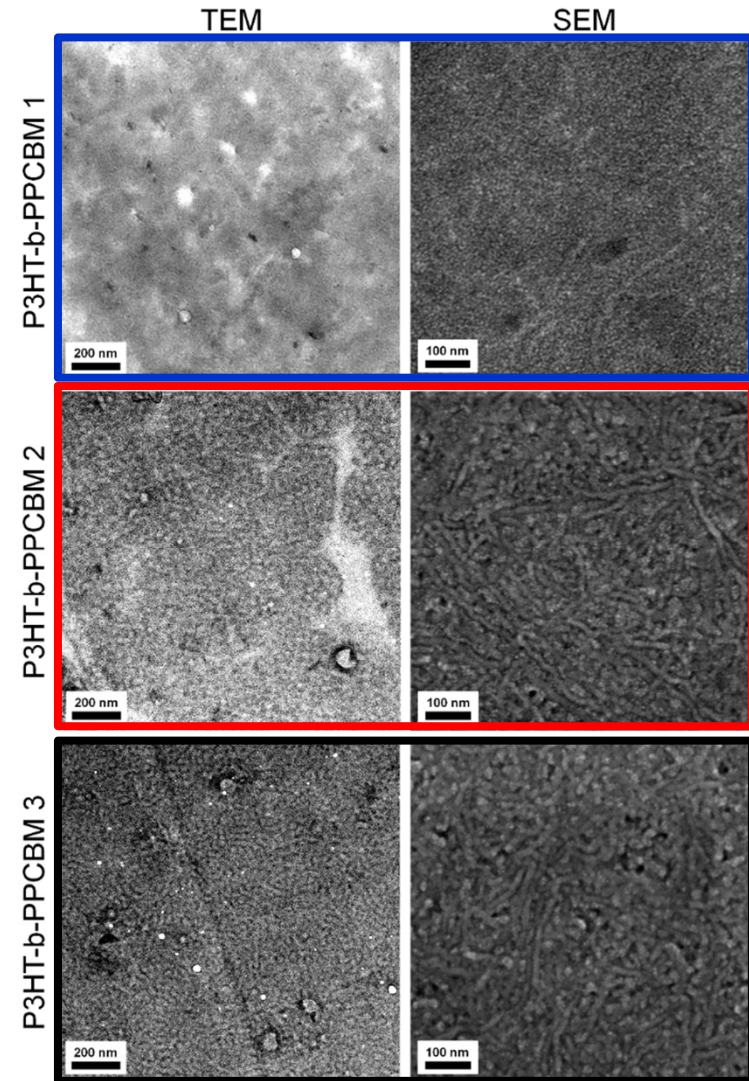
## Nanoskalige Phasentrennung in Block-Copolymeren



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

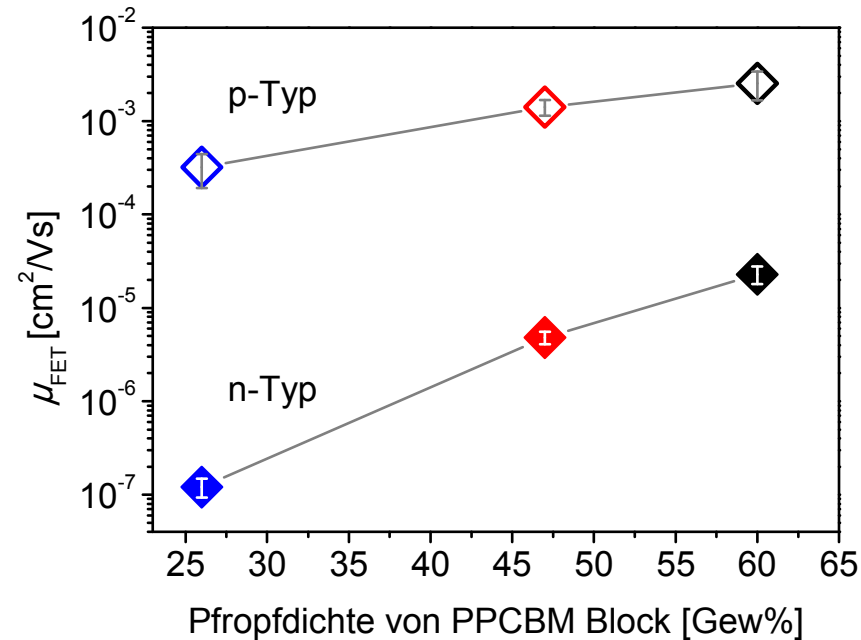
„Long period“ der Nanostruktur von SAXS

BCP	q (nm <sup>-1</sup> )	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

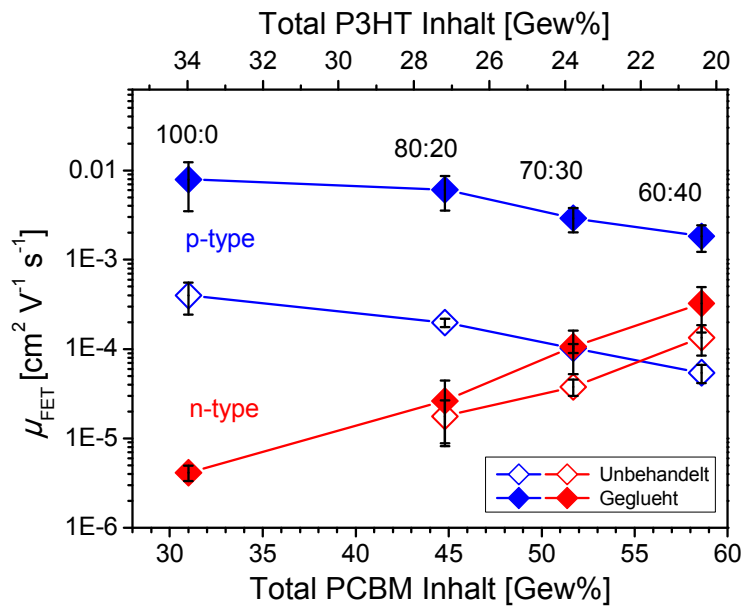
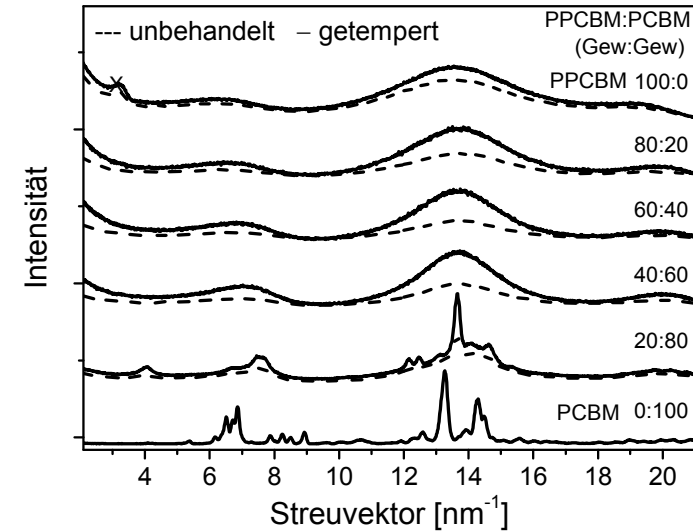
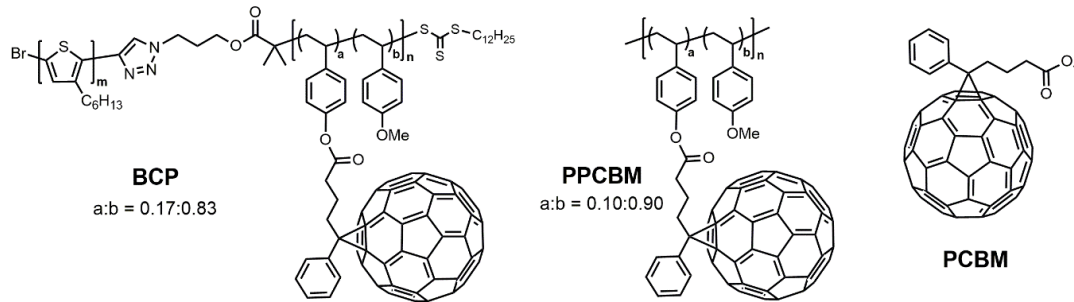


- Ambipolarer Ladungstransport in allen Block-Copolymeren (BCPs)
- Anstieg der Elektronenmobilität durch die Erhöhung der Pfropfdichte um 2 Größenordnungen

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

# Ladungstransportoptimierung

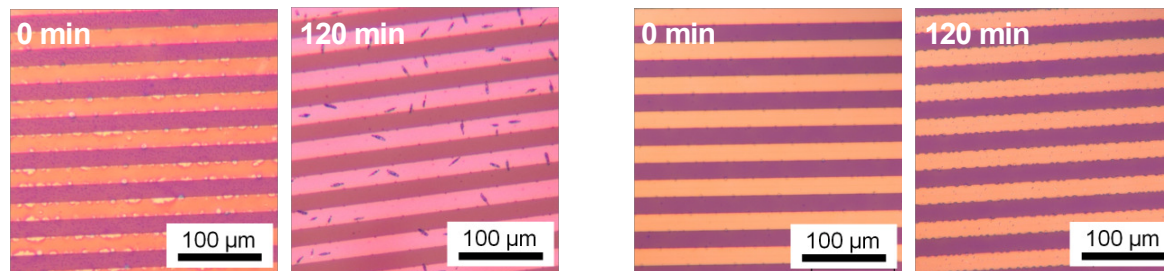
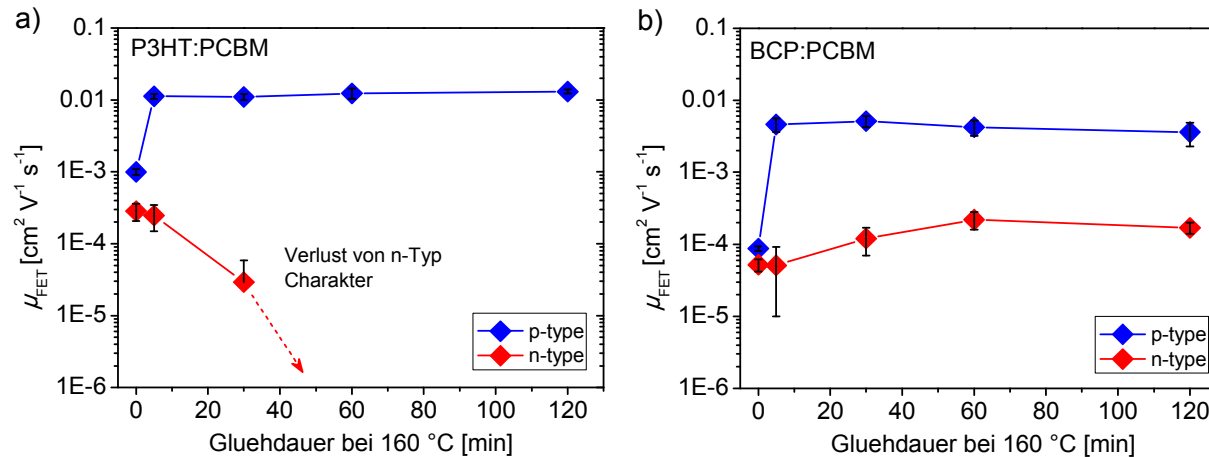
## Optimierung der Mobilität durch Zugabe von PCBM



- 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

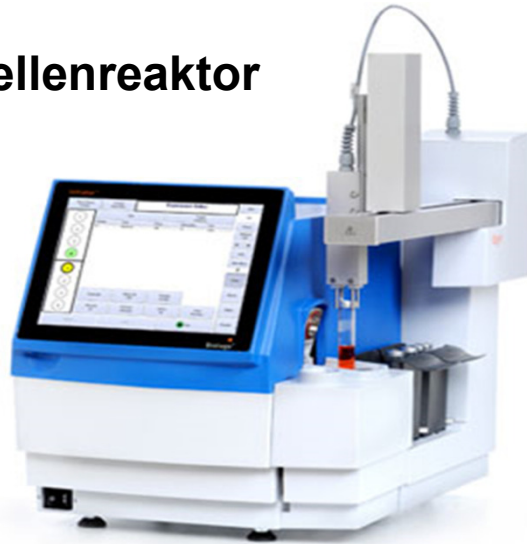


- Phasentrennung in P3HT: PCBM nach 120 min Tempern bei 160 ° C
- Kein Einfluss des Temperns auf Ladungstransport und Morphologie in BCP:PCBM Mischung

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

# III. „Scale up“ der Materialproduktion

**Mikrowellenreaktor**



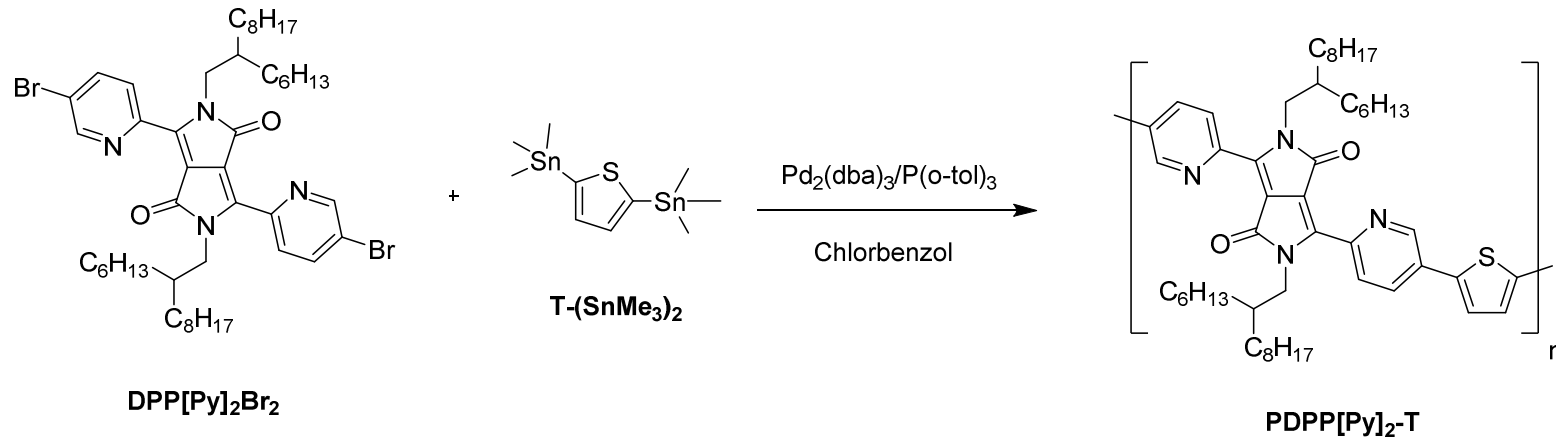
**Flow-Reaktor**



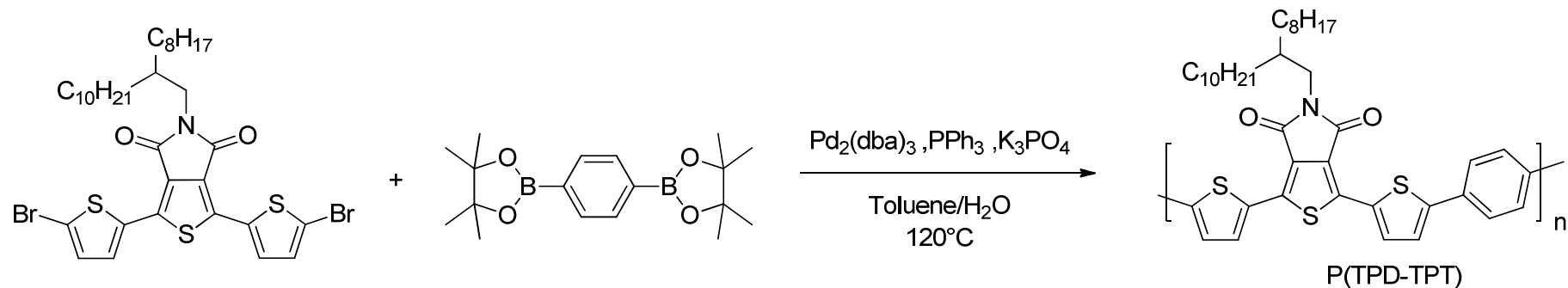
- Mikrowellenreaktor und Flow-Reaktor in Betrieb genommen
- Optimierung der Reaktionsbedingungen im Mikrowellenreaktor
- Anschließende Übertragung der Reaktion auf Flow-Reaktor

# „Scale up“ der Materialproduktion

## I. Stille Polykondensation

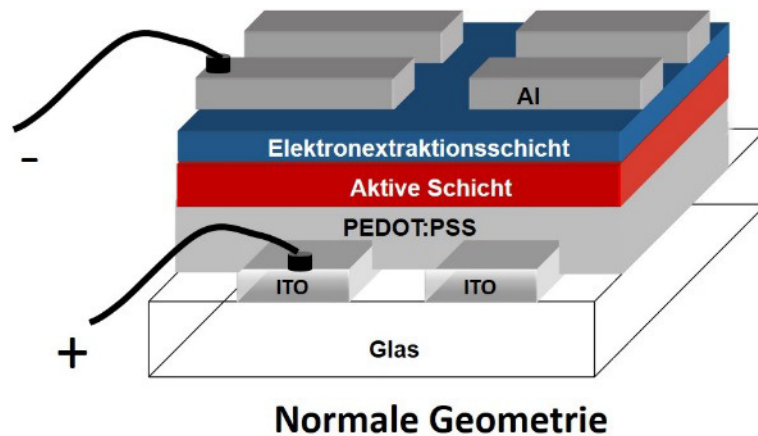


## II. Suzuki Polykondensation

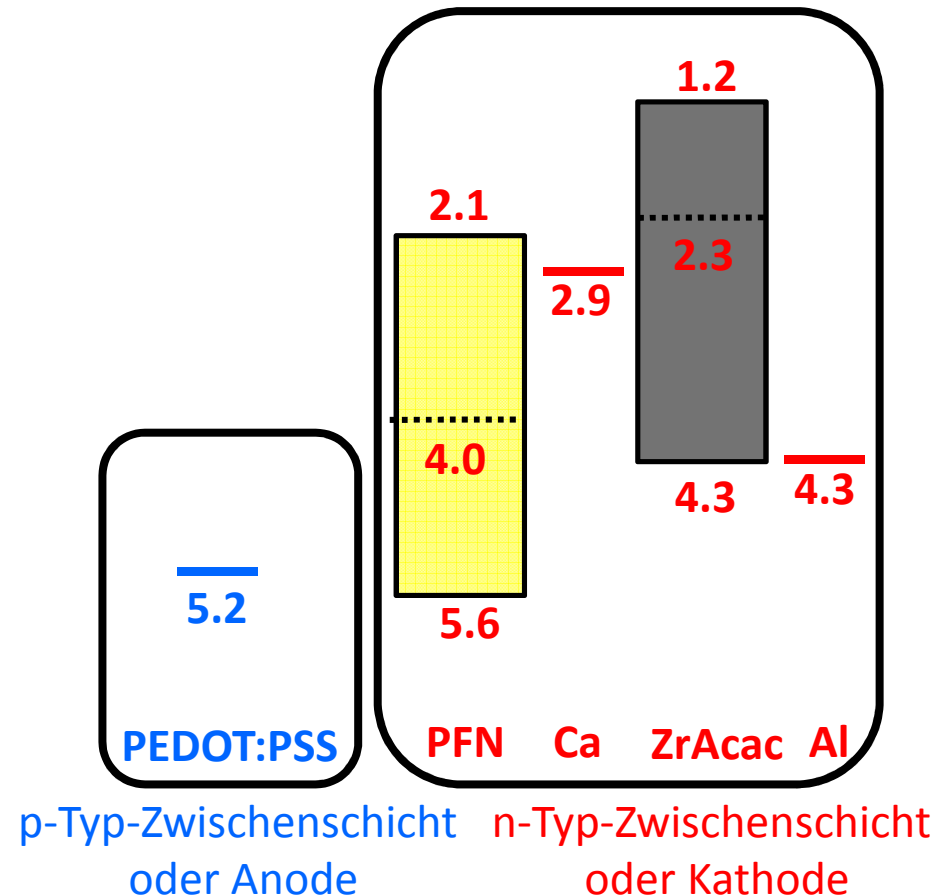


➤ Kontinuierliche Synthese und „scale up“ für diverse Polymere durchgeführt

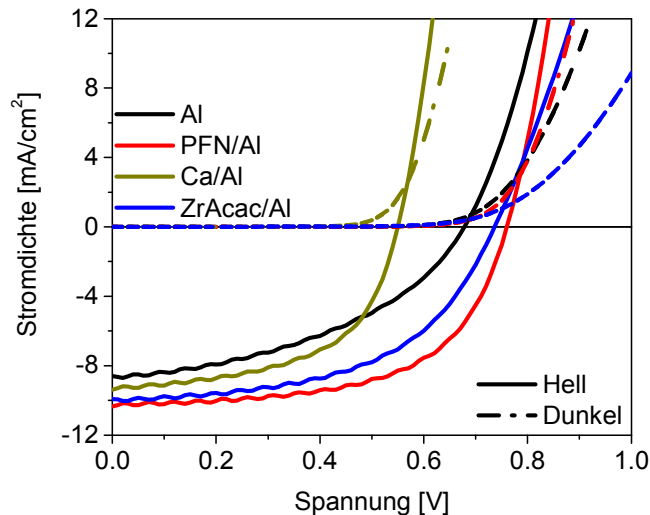
## Identifizierung der luftstabilen Ladungsextraktionsschichten



- 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



## Vergleich der Ladungsextraktionsschichten



Aktive Schicht: PDDPTPT:PC<sub>71</sub>BM

- 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 ( $\eta$ )	„Built-in“ Spannung ( $V_{bi}$ )
	(mA/cm <sup>2</sup> )	(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

---

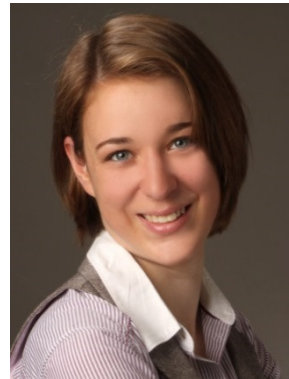
**UMWELT**nanoTECH

Projektverbund  
Umweltverträgliche Anwendungen  
der Nanotechnologie

---



Chetan Raj Singh



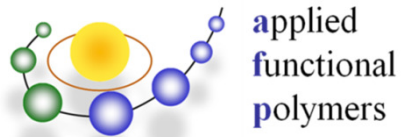
Martina Schmidt



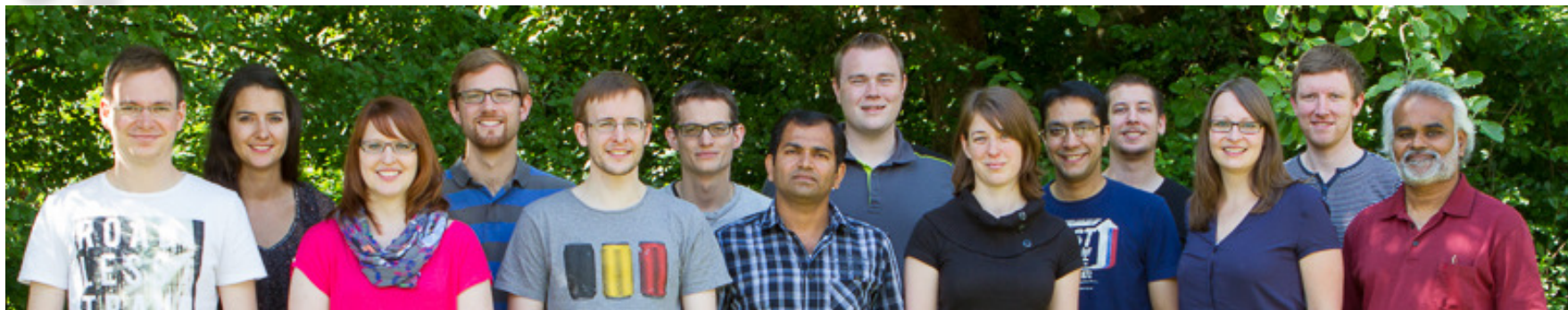
Christian Müller



Martin Hufnagel



[www.afupo.de](http://www.afupo.de)



Mukundan Thelakkat, Universität Bayreuth