## Bergische Science Labs **Chemie-Labothek**



# Intelligente Kunststoffe

#### In Kooperation mit:

Gefördert durch:









BERGISCHE UNIVERSITÄT WUPPERTAL



# Intelligente Kunststoffe

### Block 1

Der klassische Kunststoff (ein Isolator) & Fluoreszenz







#### Arbeitsmaterialien

50-mL-Becherglas, Pipette, 2 Glasscheiben, Silicon-Schlauch,  $\emptyset = 3$  mm mit einer Länge von ca. 15 cm, 2 Wäscheklammern, 2 UV-Handlampen,  $\lambda = 365$  nm, UV-Taschenlampe, Textmarker (nicht gelb), 2 PET-Folien in der Größe der Glasscheiben, Rundfilter,  $\emptyset = 55$  mm

#### Chemikalien

ca. 10 mL Methylmethacrylat, ca. 90 mg DMPA (2,2-Dimethoxy-α-phenylacetophenon)



#### Versuchsdurchführung – Herstellung eines Kunststoffes



V 1.1 Der Rundfilter wird auf einer Seite vollständig mit dem Textmarker eingefärbt. In das Becherglas werden ca. 10 mL Methylmethacrylat MMA gegeben, dann wird das Filterpapier in die Flüssigkeit getaucht und bewegt, bis die Flüssigkeit Farbe angenommen hat.

*Hinweis*: Alternativ kann auch ein Fluoreszenzfarbstoff wie 9,10-Diphenylanthracen DPA verwendet werden.

Es werden ca. 90 mg DMPA (Radikalstarter) in der Lösung gelöst. Die Lösung wird abgedeckt im Abzug gelagert, während V 1.2 durchgeführt wird.



V 1.2 Auf eine Glasplatte wird eine der PET-Folien gelegt und darauf der Silikon-Schlauch in U-Form. Auf der anderen Seite wird eine zweite PET-Folie gelegt und abschließend mit der zweiten Glasplatte fixiert. Die Wäscheklammern werden genutzt, um das Glas-Folie-Schlauch-Folie-Glas-Sandwich zusammenzuhalten.

Die Flachkammer wird auf ein Papiertuch gestellt und die gefärbte Lösung wird vorsichtig in die gebildete Kammer gegossen (vgl. Versuchsskizze).

Die Scheiben werden von außen mit einem mit Aceton befeuchteten Papier gesäubert. Die Flachkammer wird so zwischen zwei UV-Handlampen (Langwelle, LW,  $\lambda$  = 365 nm) gestellt, dass die Flüssigkeit vollständig beleuchtet wird und der Abstand zwischen Glas und Lampe ca. 5 mm beträgt.

Die Bestrahlung wird ca. 30 – 40 Minuten lang durchgeführt.

V 1.3 Verschiedene Gegenstände, wie Kleidung, Textmarker, ein weißes Blatt Papier, Geldscheine, Ausweise und anderes werden unter Tageslicht und im Dunkeln unter UV-Licht betrachtet.



#### Versuchsdurchführung – Chromatographie von Textmarkerfarbe

V 2.1 Ein Rundfilter wird zwei mal in der Mitte gefaltet, so dass vier gleich große Kreissegmente entstehen. In die Mitte des Filters wird ein Loch gestochen und auf den Durchmesser eines typischen Bleistifts vergrößert.

In jedes der vier Segmente wird etwa 0,5 cm vom mittleren Loch entfernt eine der vier Textmarkerfarben aufgetragen, indem die Ecke des Textmarkerfilzes mehrmals auf einen Punkt aufgesetzt wird.

Aus einem viertel Rundfilter wird durch Rollen ein Docht geformt. Dieser Docht wird in das Loch des ersten Rundfilters gesteckt.

Der Rundfilter wird mit dem Docht mittig auf eine halb mit Wasser gefüllte Petrischale gelegt, sodass nur der Docht in das Wasser reicht.

#### Auswertung

In dem Versuch wird Plexiglas über eine radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat hergestellt. Der Mechanismus kann vereinfacht, wie in Abbildung 1 gezeigt, dargestellt werden.



**Abbildung 1**: Mechanismus der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat MMA.

Die Startreaktion ist der UV-induzierte Zerfall von Initiator-Molekülen in zwei Starter-Radikale (hier vereinfacht als R—R bzw. als R• bezeichnet).

Der Radikalstarter ist in diesem Fall das DMPA, das im letzten Schritt in V 1.1 in der Lösung gelöst wird.

- A 1.1 Formulieren Sie einen weiteren Schritt der Kettenfortpflanzung (Polymerisationsschritt).
- A 1.2 Betrachten Sie Abbildung 2. Formulieren Sie mithilfe des dort abgebildeten Beispiels die Wiederholungseinheit (Strukturelement) einer Strukturformel von Polymethylmethacrylat PMMA.



■ Abbildung 2: Darstellungsweisen von Polyethylen PE. Links ist der Ausschnitt der Strukturformel eines Polyethylen-Moleküls dargestellt, rechts die Wiederholungseinheit (Strukturelement).

A 2.1 In Abbildung 3 ist die Relation von Lichtfarbe zu Wellenlänge und zur Energie, die in den Photonen des Lichts enthalten ist, dargestellt. Vergleichen Sie die Energie des Lichts, das von der UV-Lampe ausgesendet wird, mit der Energie des Lichts, das die Gegenstände aussenden, die im Licht der UV-Lampe leuchten.

| ←                                    | IR-Strahlung —— |            |            |            |            |            |            |  |
|--------------------------------------|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|
| Lichtfarbe                           |                 |            |            |            |            |            |            |  |
| Wellenlänge λ [nm]<br>Energie E [eV] | 400<br>3,1      | 450<br>2,8 | 500<br>2,5 | 550<br>2,3 | 600<br>2,1 | 650<br>1,9 | 700<br>1,8 |  |

■ Abbildung 3: Korrelation zwischen wahrgenommener Lichtfarbe, Wellenlänge und Energie. Dargestellt ist der für das menschliche Auge sichtbare Bereich der elektromagnetischen Strahlung. Weißes Licht enthält alle Lichtfarben.

- A 2.2 Leiten Sie aus Ihren Beobachtungen und Erkenntnissen aus A 2.1 einen Zusammenhang zwischen absorbiertem und emittiertem Licht bei der Fluoreszenz her.
- A 3.1 Betrachten Sie das Chromatogramm der Textmarker-Farben unter Tages- und unter UV-Licht. Stellen Sie eine Vermutung darüber auf, ob die Farben des grünen, gelben, orangenen und blauen Textmarkers Reinstoffe (bestehend aus nur einer Farbe) oder Stoffgemische (bestehend aus mehreren Farben) sind.



Abbildung 4: Molekülstrukturen der Farbstoffe in orangefarbenen und gelben Textmarkern.

Oben: Orange (Basonyl Red 485 und Fluorescent Yellow AA216) Unten: Gelb (Pyranin).

A 3.2 In Abbildung 4 sind die Molekülstrukturen der Farbstoff-Moleküle des orangen und des gelben Textmarkers abgebildet. Entscheiden Sie anhand der Molekülstrukturen, ob der gelbe oder der orange Textmarker besser dazu geeignet ist, um die MMA-Lösung (vgl. Abbildung 1) anzufärben.

#### Versuchsdurchführung – Lösen der Kunststoffscheibe und Untersuchung

- V3.1 Die Kammer wird vorsichtig angehoben. Durch schwaches Kippen wird geprüft, ob die Masse noch flüssig, dickflüssig oder fest geworden ist. Ist die Masse noch nicht fest, wird die Kammer wieder zwischen die Lampen gestellt. Der Test wird nach 5 bis 10 Minuten wiederholt.
- V 3.2 Ist die Masse fest geworden, werden die Lampen ausgeschaltet und die Klammern entfernt. Der Kunststoff wird vorsichtig von der Folie abgezogen.
- V 4.1 Die Kunststoffscheibe wird anfangs in einem gut belüfteten Raum näher untersucht.
- V 4.2 Der elektrische Widerstand der Kunststoffscheibe wird mithilfe eines Multimeters bestimmt.
- V 4.3 Die Scheibe wird im Dunkeln mithilfe einer UV-Taschenlampe auf ihr Fluoreszenz-Verhalten überprüft. Dabei wird auf die Kanten geachtet.



#### Auswertung

- A 4.1 Markieren Sie die konjugierten Doppelbindungen in der Strukturformel des Pyranin-Moleküls (vgl. Abbildung 4).
- *Hinweis:* Unter konjugierten Doppelbindungen versteht man die abwechselnde Abfolge von -C-C-Einfachbindungen und -C=C-Doppelbindungen.



Abbildung 5: Das Energiestufen-Modell: Die Erzeugung von Fluoreszenz.

Die kleinen blauen Kugeln () stellen Elektronen dar. Wird ein Elektron von der höchsten besetzten Energiestufe in die niedrigste unbesetzte Energiestufe angehoben, so bleibt in der höchsten besetzten Energiestufe ein Elektronen-"Loch" () übrig. Dieses ist, vereinfacht ausgedrückt, durch das Fehlen der negativen Ladung, positiv.

NUE: Niedrigste Unbesetzte Energiestufe
 HBE: Höchste Besetzte Energiestufe
 SR: Schwingungsrelaxationen

A 4.2 In Abbildung 5 ist das Energiestufenmodell für ein Molekül im Grundzustand und im angeregten Zustand dargestellt. Die Linien innerhalb der Energiestufen stellen einzelne Schwingungszustände dar, die sich in ihrer Energie unterscheiden.

Die unterste Linie stellt den Schwingungsgrundzustand der jeweiligen Energiestufe dar. Innerhalb der Schwingungszustände können sich die Elektronen durch Wärmeaustausch bewegen.

Beschreiben Sie mit Hilfe Ihrer Beobachtungen aus Versuch 1.3 und den Informationen aus Abbildung 4 den Vorgang der Fluoreszenz. Gehen Sie dabei auch auf das folgende Phänomen ein:

Das eingestrahlte UV-Licht ist energiereicher als das emittierte Fluoreszenz-Licht.



**Abbildung 6**: Prinzip eines Fluoreszenz-Kollektors.

Das emittierte Fluoreszenzlicht (dünne Pfeile) verlässt den Kunststoff erst, wenn es in einem steilen Winkel auf die Grenzfläche trifft. Bei einem zu flachen Winkel kommt es zur sogenannten Totalreflektion.

- A 4.3 Erklären Sie mithilfe von Abbildung 6, weshalb die Kanten bei der hergestellten Kunststoffscheibe stärker fluoreszieren als die Fläche.
- A 4.4 Betrachten Sie das Energiestufenmodell f
  ür den angeregten Zustand f
  ür Abbildung 4. Stellen Sie eine Vermutung dar
  über auf, welche Ladung das Molek
  ül hat, wenn das Elektron aus der niedrigsten unbesetzten Energiestufe auf ein anderes Molek
  ül übertragen w
  ürde.



# Intelligente Kunststoffe

Block 2

Elektrisch leitfähige Polymere

#### Arbeitsmaterialien

200-mL-Becherglas, 2 Edelstahlelektroden, 2 Kabel, 2 Krokodilklemmen, Spannungsquelle, Spatel, Glasstab, Pipette, Waage, pH-Indikatorpapier

#### Chemikalien

Natriumlaurylsulfat, Pyrrol, dest. Wasser



#### Versuchsdurchführung



#### V 1.1 IM ABZUG!!!

Im Becherglas wird eine Lösung aus ca. 120 mL dest. Wasser und ca. 2 g Natriumlaurylsulfat hergestellt. Im Abzug wird vom Betreuer mit einer Pipette 1 mL Pyrrol in die Lösung gegeben und durch Rühren mit dem Glasstab gelöst.

Zwei Edelstahl-Elektroden werden mithilfe von Krokodilklemmen und Kabeln mit der Gleichspannungsquelle verbunden. Die Elektroden werden mit einem Abstand von 2 – 3 cm so in die Lösung getaucht, dass die Krokodilklemmen nicht in die Lösung eintauchen. Die Elektroden sollten möglichst parallel ausgerichtet sein.

Die Spannungsquelle wird auf 3 V eingestellt und es wird für ca. 30 Minuten elektrolysiert.

Die Elektroden werden in den ersten 5 – 10 Minuten der Elektrolyse beobachtet und die Beobachtungen werden notiert.

V 1.2 Nach den ersten 5 - 10 Minuten wird der pH-Wert im Bereich der Kathode und im Bereich der Anode jeweils mithilfe eines pH-Indikatorpapiers bestimmt.



#### Auswertung

Bei V1 findet an der Anode die Polymerisation von Pyrrol statt. In Abbildung 1 ist der vereinfachte Mechanismus dargestellt.



Abbildung 1: Vereinfachter Mechanismus der anodischen Polymerisation von Pyrrol.

- A 1.1 Formulieren Sie mithilfe Ihrer Beobachtungen aus V 1 die Reaktion, die an der Kathode abläuft.
- A 1.2 Betrachten Sie Abbildung 2. Formulieren Sie anhand des Beispiels zu Polyethylen PE (ganz oben), die Strukturelemente der weiteren abgebildeten Polymermoleküle.

A 1.3 Markieren Sie in den Polymeren das konjugierte Doppelbindungssystem.

*Hinweis:* Als konjugierte Doppelbindungen bezeichnet man die wechselnde Abfolge von Einfach- und Doppelbindungen.



Abbildung 2: Ausschnitte aus den Strukturformeln der Polymermoleküle Polyethylen PE, Polypyrrol, Polyethylentherephthalat PET und Polymethylmethacrylat PMMA.

Für PE ist zusätzlich die verkürzte Schreibweise als sich wiederholendes Strukturelement dargestellt.

#### Arbeitsmaterialien

Rasierklinge, Fön, Objektträger, Krokodilklemmen, Kabel, Multimeter, 4,5-V-Flachbatterie, Spannungsquelle, LED

#### Chemikalien

Polypyrrol (aus V 1), dest. Wasser



#### Versuchsdurchführung



#### V 2.1 IM ABZUG!!!

Die Spannungsquelle wird nach 30 Minuten ausgeschaltet und die Elektrode mit der schwarzen Schicht wird abgeklemmt. Die Elektrode wird vorsichtig mit dest. Wasser abgespült und mit dem Fön getrocknet.

Die schwarze Schicht wird vorsichtig von der Elektrode gelöst, indem sie mit einer Rasierklinge in einem flachen Winkel abgetragen wird.

- V 2.2 Die Polypyrrolfolie wird vorsichtig auf einen Objektträger gelegt und mit zwei Krokodilklemmen fixiert. Es wird darauf geachtet, dass sich die Klemmen nicht berühren. Es wird ein Stromkreis aus einer Spannungsquelle, einer LED und der Folie aufgebaut (vgl. Versuchsskizze).
- *Hinweis:* Achten Sie auf die Polung der LED: Das längere Bein oder die Stelle mit der Rundung wird an den Plus-Pol, das kürzere Bein oder die Stelle mit der flachen Einkerbung wird an den Minuspol angeschlossen.
- V 2.3 Die LED wird aus dem Stromkreis entfernt und ein Multimeter zur Messung der Stromstärke wird an deren Stelle platziert. Die Batterie wird durch eine regulierbare Gleichstromquelle ausgetauscht.

Die Spannung wird in 1-V-Schritten von 0 V bis auf 6 V reguliert und es wird jeweils die Stromstärke I notiert, die von dem Multimeter gemessen wird. Die Messung wird abgebrochen, falls die Stromstärke über 400 mA steigt.

Tragen Sie Ihre Messwerte in das Diagramm auf der nächsten Seite ein, um eine Stromstärke-Spannungs-Kennline zu erhalten.



#### Auswertung

A 2.1 In Abbildung 3 sind verschiedene Stromstärke-Spannungs-Kennlinen für drei Leitertypen dargestellt. Ordnen Sie Polypyrrol anhand Ihrer in V 2.3 aufgenommenen Daten einem dieser Leitertypen zu.



A 2.2 In Abbildung 4 (nächste Seite) sind verschiedene Molekülausschnitte dargestellt. Lesen Sie sich die Beschreibungen durch und ordnen Sie anschließend die Modelle den folgenden Kunststoffen aus Abbildung 2 zu:

| Polypyrrol                      |  |
|---------------------------------|--|
| Polyethylentherephthalat<br>PET |  |
| Polymethylmethacrylat<br>PMMA   |  |



A 2.3 Das Naphthalin-Molekül ist über die gesamte Moleküllänge durchkonjugiert. Stellen Sie mithilfe der Informationen aus Abbildung 5 eine Vermutung darüber auf, ob Naphthalin elektrischen Strom besser oder schlechter leitet als Polypyrrol.



**Abbildung 4**: Vereinfachte Modelle von Ausschnitten von Polymeren.

#### Oben: nicht konjugiert.

In Polymer-Molekülen ohne konjugierte Doppelbindungen sind alle Elektronen lokalisiert. Diese Moleküle sind nicht dazu in der Lage, elektrische Ladungen zu transportieren.

#### Mitte: teilkonjugiert.

In teilkonjugierten Polymer-Molekülen sind Doppelbindungs-Elektronen lediglich über die konjugierten Abschnitte delokalisiert. Solche Moleküle zeigen eine so gut wie nicht messbare elektrische Leitfähigkeit.

#### Unten: durchkonjugiert.

Durchkonjugierte Polymer-Moleküle sind intrinsisch leitfähig, da hier Doppelbindungs-Elektronen ähnlich wie ein Elektronengas über das gesamte Molekül hinweg delokalisiert sind.

- 🔳 🤤 Lokalisiertes Elektron
- Delokalisiertes Elektron
- Bereich der Delokalisation



**Abbildung 5**: Modelle des Stromflusses in Metallen und leitenden Polymeren.

#### Oben: Metall.

Zwischen den positiv geladenen Atomrümpfen können sich die Elektronen frei durch die gesamte Stoffportion bewegen Dies ist der Bereich der Delokalisation und grün dargestellt.

#### Unten: leitendes Polymer.

Nur innerhalb der Moleküle sind die Elektronen delokalisiert. Zwischen den Molekülen müssen die Elektronen über Hüpfprozesse (rote Pfeile) von einem Molekül auf ein anderes "springen". Dies stellt eine hohe Energiebarriere dar. Daher ist die Leitfähigkeit umso schlechter, je mehr Hüpfprozesse zwischen Plus- und Minus-Pol erforderlich sind.



# Intelligente Kunststoffe

Block 3

Halbleitende Polymere für OLEDs

#### Halbleitende Polymere für OLEDs

#### Arbeitsmaterialien

FTO-Glas, Glas mit Gummistreifen, 2 Foldbackklammern, Spincoater mit Spritzschutz, 1 mL Einwegspritze mit Kanüle, Klebefilm, Zellstofftuch, Multimeter, Kabel

#### Chemikalien

Superyellow® in Toluol, Galinstan, selbstklebende Kupferfolien, Aceton



#### Versuchsdurchführung

V 1.1 Das FTO-Glas (FTO: Fluor-Zinn-Oxid — eine transparente, leitfähige Beschichtung) wird mithilfe von Aceton und einem Zellstofftuch gereinigt. Anschließend wird vermieden, die FTO-Fläche des Glases mit den Fingern zu berühren.

Der elektrische Widerstand beider Glasseiten wird gemessen, indem die Kabelenden des Multimeters in einem Abstand von 1 cm auf die Glasoberfläche gehalten werden. Auf der leitfähigen Seite sollte das Multimeter einen Wert von ca 20 – 40  $\Omega$  messen.

Eine Kante der leitfähigen Seite wird bündig mit Klebefilm abgeklebt (Versuchsskizze oben links).



#### IM ABZUG!!!

Der Spincoater sollte auf Stufe 3 eingestellt sein (dies entspricht 3000 U/min). Das FTO-Glas wird mithilfe eines kleinen Stücks doppelseitigen Klebebands mittig auf dem Drehkopf des Spincoaters fixiert. Es wird darauf geachtet, dass die leitfähige Seite oben ist.

Mit der Spritze werden ca. 0,2 mL Superyellow<sup>®</sup>-Lösung genau auf die Mitte des FTO-Glases gegeben. Die Spritze wird dafür senkrecht zum Glas gehalten und die Lösung zügig auf das Glas gegeben. Sie darf ruhig auch auf das Klebeband laufen.

Der Spritzschutz wird zügig über den Spincoater gestülpt, der Abzug geschlossen und der Spincoater für ca. 20 s eingeschaltet. Dies sollte zu einer dünnen, durchgehenden Schicht aus Superyellow<sup>®</sup> auf dem FTO-Glas führen.

#### Halbleitende Polymere für OLEDs

V 1.2 Von der Kupferfolie werden drei schmale Streifen der Länge 3 cm abgeschnitten. Die rückseitigen Schutzfolien werden entfernt und die Kupferstreifen werden auf die Seite des Gläschens geklebt, auf der sich die Gummistreifen befinden. Sie sollten bis zur Hälfte der Glasfläche reichen (Versuchsskizze oben rechts).

Die auf diese Weise vorbereitete Fassung wird mit der beklebten Seite nach oben auf ein Zellstofftuch gelegt. Mit der Galinstan-Spritze wird auf jeden Kupferstreifen ein streichholzkopfgroßer Galinstan-Tropfen gegeben.

V 1.3 Das Klebeband wird vom FTO-Glas entfernt. Das Glas wird dann mit der beschichteten Seite nach unten auf die Galinstan-Fassung gelegt. Dies führt zu einem engen Kontakt zwischen Galinstan und der Superyellow<sup>®</sup>-Schicht. Es wird darauf geachtet, dass der unbeschichtete Teil des FTO-Glases auf der den Kupferstreifen gegenüberliegenden Seite herausragt (Versuchsskizze unten).

Das so erstellte "Sandwich" wird vorsichtig in die Hand genommen und mithilfe der beiden Foldbackklammern fixiert.



#### Versuchsdurchführung

V 2.1 Zwei Kabel werden mit Krokodilklemmen an die Pole einer 9-V-Batterie angeschlossen. Der Plus-Pol der Batterie wird mit der freiliegenden Seite des FTO-Glases verbunden, der Minus-Pol an einen der Kupferstreifen (vg. Versuchsskizze). Es wird darauf geachtet, dass sich die Klemmen nicht berühren.

In einem abgedunkelten Raum werden die Leuchtpunkte der OLED auf Funktion getestet. Es wird einige Sekunden gewartet, da die OLEDs bei der ersten Inbetriebnahme träge reagieren. Dies wird mit allen drei OLEDs durchgeführt. V 2.2 Die OLED wird mit einer regulierbaren Versuchsskizze Gleichspannungsquelle und einem Multimeter in Reihe geschaltet (siehe rechts). Für jeden der Leuchtkreise wird eine Stromstärke-Spannungs-Kennlinie aufgenommen: Die Spannung wird auf 0 reguliert und das Messgerät auf Stromstärke-Messung (Gleichspannung DC, Messbereich mA) eingestellt. Die Spannung wird in 2-V-Schritten von 0 auf 12 V erhöht und es wird ieweils die gemessene Stromstärke notiert. Die Messung wird vorzeitig beendet, wenn die Stromstärke 150 mA überschreitet.



| U [V]               | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|---------------------|---|---|---|---|---|----|----|
| l <sub>1</sub> [mA] |   |   |   |   |   |    |    |
| l <sub>2</sub> [mA] |   |   |   |   |   |    |    |
| l <sub>3</sub> [mA] |   |   |   |   |   |    |    |
| Mittelwerte         |   |   |   |   |   |    |    |

 V 2.3 Zum Abbau der OLED werden die Klemmen entfernt und die Gläser voneinander gelöst. Das Galinstan wird vorsichtig in die Abfallspritze gesaugt und die Gläser werden unter fließendem Wasser gereinigt.
 Das Superyellow wird mithilfe eines Zellstofftuchs und Aceton entfernt.
 Der Objektträger mit den Kupferstreifen kann wiederverwendet werden. Die gebrauchten FTO-Gläser werden in den dafür vorgesehenen Behälter gelegt.

#### Auswertung

- A 1.1 In Abbildung 1 (nächste Seite) ist das Polymermolekül des Emitters Superyellow® abgebildet. Markieren Sie in dem Molekül den Bereich, in dem Einfach- und Doppelbindungen konjugiert vorliegen, d.h. sich stets abwechseln.
- A 1.2 Im von Ihnen markierten Bereich können sich zusätzliche Elektronen oder Elektron-Fehlstellen, sogenannte Löcher, frei bewegen. Begründen Sie, ob ein Stoff, der aus solchen Molekülen besteht, in der Lage ist, elektrischen Strom zu leiten.

#### Halbleitende Polymere für OLEDs



**Abbildung 1**: Strukturausschnitt des Superyellow®-Moleküls.

Die in eckigen Klammern gesetzten Einheiten wiederholen sich unterschiedlich oft. Dies ist durch die Angabe von x, y und z an der unteren Ecke der Klammern ersichtlich.

A 2.1 Zeichnen Sie die Mittelwerte Ihrer Messungen aus V 2.2 im nebenstehenden Diagramm ein und vergleichen Sie Ihre Stromstärke-Spannungskennline mit denen eines Leiters und einer Diode:



A 2.2 Bei der Elektrolumineszenz finden insgesamt fünf relevante Elementarschritte statt, die sie im Detailmodell der Flash-Animation "Elektrolumineszenz in der OLED" nacheinander untersuchen können. Benennen Sie die fünf Schritte und ordnen Sie die entsprechenden Nummern den Schritten in den Abbildungen 2 und 3 zu.



#### Halbleitende Polymere für OLEDs

A 3.1 Die Effizienz einer OLED wird unter anderem durch Kurzschlüsse gesenkt oder dadurch, dass die Polymerschicht nicht so gut leitfähig ist für Elektronen wie für Löcher oder umgekehrt. Ist die Leitung von Elektronen und Löchern in einem Stoff gleichermaßen gut möglich kann man dies als ausgeglichene Ladungsträgerbalance bezeichnen.

Begründen Sie, welche Elementarschritte wegfallen, wenn es a) zu einem Kurzschluss oder b) zu einer unausgeglichenen Ladungsträgerbalance kommt und wieso sich dies auf die Effizienz (Umsetzung von elektrischer Energie in Lichtenergie) der OLED auswirkt.

A 3.2 Tabelle 1 zeigt die Grundstrukturen einiger konjugierter Polymere, die unter anderem in OLEDs eingesetzt werden. Angegeben ist auch die entsprechende Bandlücke E<sub>g</sub> – der energetische Abstand zwischen der Höchsten Besetzten Energiestufe HBE und der Niedrigsten Unbesetzten Energiestufe NUE in der Energieeinheit Elektronenvolt eV.

Berechnen Sie mithilfe der Formel in Abbildung 4 die entsprechende Wellenlänge der emittierten Strahlung und ordnen Sie dieser die passende Farbe aus dem Spektrum von Abbildung 5 zu.

| Strukturformel    | Name  | Eg     |
|-------------------|---|--------|
| -s-s-s-s-s-s-s-s- | Polythiophen PT                               | 1,8 eV |
|                   | Poly( <i>para</i> -pheny-<br>len-vinylen) PPV | 2,2 eV |
|                   | Polyfluoren PF                                | 3,0 eV |

**Tabelle 1**: Grundstrukturen und Bandlücken einiger konjugierter Polymere für die Lichtemission.



Abbildung 4: Zusammenhang zwischen Bandlücke E<sub>g</sub> und der Wellenlänge λ.

| ← UV-Licht                 |     |     |     |     |     | IR-Strahlung |     |  |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|--------------|-----|--|
| Lichtfarbe                 |     |     |     |     |     |              |     |  |
| Wellenlänge $\lambda$ [nm] | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 | 650          | 700 |  |

Abbildung 5: Korrelation zwischen wahrgenommener Lichtfarbe und Wellenlänge. Dargestellt ist der für das menschliche Auge wahrnehmbare sichtbare Bereich der elektromagnetischen Strahlung.



# Intelligente Kunststoffe

### Block 4

Solarzelle auf Basis halbleitender organischer Verbindungen

#### Arbeitsmaterialien

FTO-Glas, Glas mit Gummistreifen, 2 Foldbackklammern, Spincoater mit Spritzschutz, 1-mL-Einwegspritze mit Kanüle, Pipette, Klebefilm, Reinigungstücher, Objektträger, Pinzette, Heizplatte

#### Chemikalien

PEDOT:PSS in H<sub>2</sub>O, P3HT/PCBM in *o*-Dichlorbenzol, Galinstan, Kupferfolie, Aceton



#### Versuchsdurchführung

V 1.1 Das FTO-Glas wird mit Aceton gereinigt und es wird anschließend vermieden, die Glasflächen mit den Fingern zu berühren. Der elektrische Widerstand beider Glasseiten wird mithilfe eines Multimeters bestimmt, indem die Kabelenden in einem Abstand von ca. 1 cm auf die Glasoberfläche gehalten werden. Die leitfähige Seite weist einen Widerstand von ca. 20 – 40 Ω auf.

Eine Kante der leitfähigen Seite wird mit einem Klebestreifen versehen.

V 1.2 Das vorbereitete FTO-Glas wird auf ein Papiertuch gelegt und es werden drei Tropfen der PEDOT:PSS-Lösung an die Kante des Klebefilms gegeben. Der Objektträger wird an die Kante gestellt und langsam auf das Glas gekippt, sodass sich die Lösung zwischen den Gläsern gleichmäßig verteilt.

Der Objektträger wird langsam über das FTO-Glas zu der nicht abgeklebten Seite gezogen. Daraufhin bleibt eine hauchdünne Schicht der PEDOT:PSS-Lösung auf dem Glas zurück.

Das Glas wird mit der beschichteten Seite nach oben für ca. 5 – 10 Minuten auf eine 140 °C heiße Heizplatte gelegt, um das Lösemittel zu verdampfen. Das Ende mit dem Klebefilmstreifen sollte über die Heizplatte hinausragen, damit das Klebeband nicht schmilzt.

Anschließend wird das Glas mithilfe einer Pinzette von der Heizplatte genommen und abkühlen gelassen.

V 1.3 Das FTO-Glas wird mit der beschichteten Seite nach oben mithilfe eines doppelseitigen Klebebands mittig auf dem Drehteller des Spincoaters befestigt und der Spritzschutz wird übergestülpt.

# Versuchsskizze

Mithilfe der Spritze werden ca. 0,15 mL der P3HT/PCBM-Lösung mittig auf das FTO-Glas gegeben und der Spincoater wird für ca. 20 Sekunden betrieben. Dies sollte zu einer gleichmäßigen dünnen Schicht führen.

Der Klebefilmstreifen wird entfernt und das Glas wird erneut bei 140 °C auf der Heizplatte für ca. 10 Minuten erhitzt. Während der Wartezeit wird mit der Durchführung des nächsten Versuchs fortgefahren.

V 1.4 Von der Kupferfolie werden drei schmale Streifen (ca. 3 cm lang) abgeschnitten, die Schutzfolie wird entfernt und die Kupferstreifen werden so auf den Objektträger mit den Gummistreifen geklebt,



dass sie auf beiden Glasseiten bis zur Hälfte der Glasflächen ragen.

Die auf diese Weise vorbereitete Fassung wird auf ein Papiertuch mit den Gummistreifen nach oben gelegt und auf jeden der Kupferstreifen wird ein Streichholzkopfgroßer Galinstan-Tropfen gegeben.

V 1.5 Das FTO-Glas wird mit der beschichteten Seite nach unten auf die in V 1.4 vorbereitete Fassung gelegt, sodass die organische Schicht engen Kontakt mit dem Galinstan hat. Es wird darauf geachtet, dass der unbeschichtete Teil des FTO-Glases auf der gegenüberliegenden Seite der Kupferstreifen herausragt.

> Das Bauteil wird vorsichtig in die Hand genommen und mithilfe der Foldbackklammern fixiert.





#### Versuchsdurchführung

V 2.1 Die selbstgebaute Solarzelle wird zur Messung der Stromstärke und der Spannung an ein Multimeter angeschlossen. Der Minuspol der Solarzelle (die Kupferzuleitungen) wird an COM angeschlossen, der Pluspol der Solarzelle (das ITO-Glas) an den für die Messung entsprechenden Anschluss.

Zuerst wird die Leerlaufspannung U<sub>OC</sub> jeder der drei aktiven Flächen bei Raumbeleuchtung gemessen. Danach wird der Kurzschlussstrom I<sub>SC</sub> der aktiven Flächen gemessen.

Zuletzt werden Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom für die gekoppelten Flächen gemessen. Dazu werden die drei Kupferstreifen mit einem weiteren Kupferstreifen, der quer über sie gelegt und mit einer Foldbackklammer festgehalten wird, verbunden.

V 2.2 Die Messungen aus V 2.1 werden mit einer Ultravitalux-Lampe (Abstand von 20 cm) wiederholt. Der Abstand der Lampe wird auf 10 cm verringert und die Messungen werden erneut wiederholt. Legen Sie dazu die OPV auf eine Laborhebebühne.

|        | Raumbeleuchtung      |                      | 📕 Ultravitalu        | x (20 cm)            | Ultravitalux (10 cm) |                      |  |
|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|
|        | U <sub>oc</sub> [mV] | l <sub>sc</sub> [mA] | U <sub>oc</sub> [mV] | l <sub>sc</sub> [mA] | U <sub>oc</sub> [mV] | l <sub>sc</sub> [mA] |  |
| 1      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
| 2      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
| 3      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
| alle 3 |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |

- V 2.3 Die Solarzelle wird, mit allen drei aktiven Flächen verbunden, mit der (kalt-)weißen LED der LED-Taschenlampe bestrahlt. Es werden die Leerlaufspannung und der Kurzschlussstrom gemessen. Dies wird mit den farbigen LEDs Blau, Grün und Rot wiederholt.
- V 2.4 Schließen Sie einen Motor anstelle des Multimeters an der Solarzelle an und bestrahlen Sie die Solarzellen mit verschiedenen Lichtquellen bzw. Farben.



V 2.5 Zum Abbau der Solarzelle werden die Gläser voneinander gelöst und das Galinstan wird in die separate Abfallspritze gesogen. Die Gläser werden unter fließendem Leitungswasser gereinigt und die Reste der organischen Schicht werden mit Aceton entfernt.

#### Auswertung

- A 1 Abbildung 1 zeigt die Strukturen der Verbindungen P3HT und PCBM, die gemeinsam die photoaktive Komponente der Solarzelle bilden.
- A 1.1 Eine wesentliche Voraussetzung für den Einsatz in organischen Solarzellen ist, dass die Verbindungen Halbleiter-Eigenschaften aufweisen. Diese Eigenschaft wird durch ein ausgedehntes konjugiertes Doppelbindungssystem (eine abwechselnde Abfolge von C–C-Einfachbindungen und C=C-Doppelbindungen) hervorgerufen. Markieren Sie dieses Doppelbindungssystem in den Strukturen von P3HT und PCBM in Abb. 1 mit einem Textmarker.
- A 1.2 Die organischen Seitenketten der Moleküle, die nicht Teil des konjugierten Doppelbindungssystems sind, tragen zwar nicht zu den elektrischen Eigenschaften bei, haben aber dennoch eine wichtige Funktion. Stellen Sie Vermutungen über diese Funktion auf.

Hinweis: Die Verbindungen werden aus einer Lösung verarbeitet.



■ Abbildung 1: Strukturausschnitte des Polymers P3HT (Poly-(3-hexylthiophen) und des Fulleren-Derivats PCBM (Phenyl-C<sub>61</sub>-Butansäuremethylester).

- A 2 Abbildung 2 zeigt einen Strukturausschnitt der Verbindung PEDOT:PSS. Es handelt sich dabei um ein Polymergemisch der beiden Ionomere PEDOT (Poly-(3,4-ethylendioxythiophen)) und PSS (Polystyrolsulfonat). Zusammen bilden sie ein makromolekulares Salz.
- *Hinweis:* Als lonomer bezeichnet man ein Makromolekül, in dem ein kleiner aber signifikanter Anteil der Monomereinheiten ionisch vorliegt.
- A 2.1 Entscheiden Sie, durch welche der beiden Komponenten die elektrische Leitfähigkeit hervorgerufen wird, indem Sie das ausgedehnte konjugierte Doppelbindungssystem farbig markieren.
- A 2.2 Erkunden Sie das Flash-Lerntool "Organische Photovoltaik" bezüglich der PEDOT:PSS-Schicht und nennen sie zwei wichtige Funktionen, die sie in der Solarzelle besitzt.



Abbildung 2: Strukturausschnitt des Polymergemischs PEDOT:PSS.

A 3.1 Die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie in organischen Solarzellen kann in vier Elementarschritte unterteilt werden. Erkunden Sie die beiden Funktionsmodelle in der Flash-Animation "Organische Photovoltaik" und kennzeichnen Sie die Elementarschritte in beiden Modelldarstellungen der Abbildung 3.



A 4.1 Die Erzeugung von freien Ladungsträgern kann nur an der Grenzfläche zwischen Donor (P3HT) und Akzeptor (PCBM) stattfinden. Die durch die Lichtabsorption in der Donor-Komponente gebildeten Elektronen-Loch-Paare (Excitonen) haben aber nur eine begrenzte Lebensdauer von etwa 10 ns und rekombinieren durch ihre schlechte Beweglichkeit innerhalb der P3HT-Moleküle nachdem sie eine Strecke von durchschnittlich 10 nm zurückgelegt haben. Die absorbierte Lichtenergie steht dann nicht mehr zur Erzeugung von elektrischer Energie zur Verfügung und geht als Wärmeenergie verloren.

Erklären Sie mit Hilfe dieser Informationen, warum sich die sogenannte Bulk-Heterojunction-Bauweise als vorteilhaft gegenüber der Bilayer-Bauweise erwiesen hat.



**Abbildung 4**: Vergleich zwischen Bulk-Heterojunction- (links) und Bilayer-Bauweise (rechts).

A 5.1 Abbildung 5 zeigt das Absorptionsspektrum der P3HT/PCBM-Schicht. Die Absorptionen im sichtbaren Bereich stammen von den P3HT-Molekülen, die Absorptionen im UV-Bereich sind auf die PCBM-Moleküle zurückzuführen.

Erklären Sie mithilfe der Informationen aus Abbildung 6 Ihre Messwerte bei Bestrahlung der Solarzelle mit der blauen, grünen und roten LED.



**Abbildung 5**: Absorptionsspektrum der P3HT/PCBM-Schicht.

■ Abbildung 6: Korrelation zwischen wahrgenommener Lichtfarbe und Wellenlänge. Dargestellt ist der für das menschliche Auge wahrnehmbare sichtbare Bereich der elektromagnetischen Strahlung.