

Elektrochrome Fenster

Impulse für Jugend Forscht & Co

I. N. Rendón-Enríquez, U. Scherf und M. W. Tausch

Die Experimente aus diesem Beitrag sind nicht für den regulären Chemieunterricht geeignet, sehr wohl aber für Projektkurse, Jugend Forscht, Facharbeiten etc. Für Lehrerinnen und Lehrer liefert der Beitrag Informationen zu modernen Kunststoffen, unter denen die elektrisch leitenden und photoaktiven einen Spitzenplatz einnehmen.

Stichwörter: Elektrochromie, elektrochrome Fenster, elektrisch leitfähige Polymere, Potentiostat, Elektropolymerisation, Photopolymerisation, Cyclovoltametrie

1 Neue Experimente aus Wuppertal und Freiburg

Wenn es um neue Experimente geht, bei denen Licht und elektrische Energie beteiligt sind, überlappen sich die Forschungsgebiete der chemiedidaktischen Arbeitsgruppen aus Wuppertal und Freiburg. So ist es auch nicht verwunderlich, dass in jüngster Zeit einige Experimente zur Elektrochromie entstanden sind, die aus diesen beiden Standorten kommen und sehr ähnlich sind.

Beim GDCh-Wissenschaftsforum 2015 haben wir in einem Posterbeitrag erstmalig das elektrochrome Fenster aus Abb. 1 vorgestellt. Es war in Anlehnung an das literaturbekannte PEDOT-Fenster entstanden, jedoch in dieser neuen Zusammensetzung noch nicht bekannt [1, 2]. Es handelt sich um ein Fenster mit Doppelverglasung dessen elektro- und photoak-

tiven Schicht aus zwei Polymeren, PEDOT und PTBT (vgl. Abkürzungen und Formeln in Abb. 4) besteht. Sie wurden elektrochemisch aus ihren Monomeren synthetisiert. Zwischen die beiden FTO-Gläser wurden Ionen eines Leitsalzes in Poly(ethylenglykol)diacrylat PDA interkaliert, das durch Photopolymerisation erzeugt wurde. Unsere elektrochromen Fenster sind trocken.

M. Oetken und Mitarbeiter aus Freiburg berichten in Heft 3/2016 dieser Zeitschrift [3] über leitfähige Polymere, die sie ebenfalls elektrochemisch auf FTO-Glas abscheiden. Sie demonstrieren in flüssigen Elektrolyten sowohl die elektrochromen Eigenschaften der Polymere als auch ihre Fähigkeit, Ionen einzulagern und sich damit als Elektroden für Akkus anzubieten.

Die experimentellen Ergebnisse aus Freiburg und Wuppertal ergänzen und bestätigen sich gegenseitig. Sie induzieren aber auch weitere Fragen und treiben so die experimentell-konzeptionell orientierte Forschung in der Chemiedidaktik voran.

2 Equipment für elektrochemische Abscheidungen und Photopolymerisation

Zwei Hauptbestandteile unserer Ausrüstung für die Herstellung und Untersuchung elektrochromer Fenster sind der Potentiostat und die Synthesezelle aus Abb. 2 und Abb. 3. Der Potentiostat wurde im Wuppertaler Labor unter Anleitung von Prof. Dr. José Alejandro Baeza Reyes von der UNAM Mexico City entwickelt.

Durch die drei Anschlüsse AE, RE und GE (Arbeits-, Referenz und Gegenelektrode) gewährleistet der Potentiostat eine bessere Kontrolle und Justierung der elektrischen Parameter sowohl bei der elektrochemischen Polymersynthese als auch bei der Untersuchung der elektrochromen Eigenschaften der abgeschiedenen Polymere. Bauanleitungen für den Potentiostat und für die selbst konzipierte **Synthesezelle** sind in [1] veröffentlicht und werden auf Anfrage bereit gestellt.

Zum Equipment gehören weiterhin eine **UV-Lampe** (Laborhandlampe) oder **UV-LEDs** ($\lambda = 365 \text{ nm}$) für die Initiierung

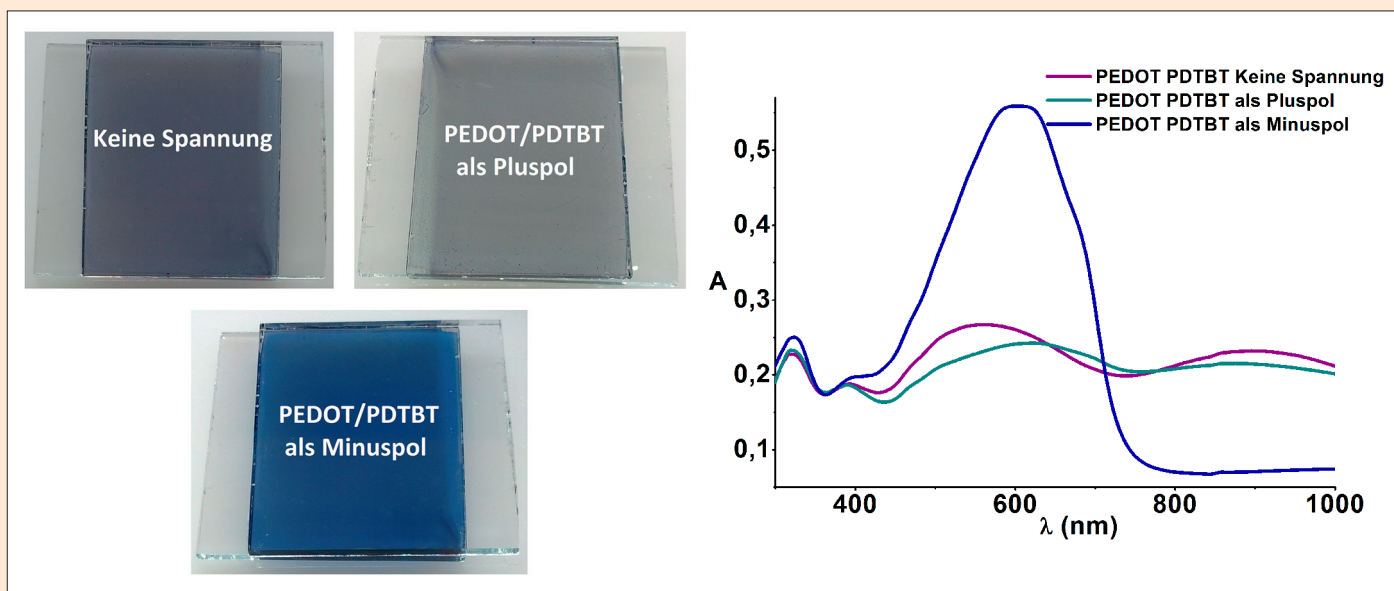


Abb. 1: Elektrochromes Fenster aus PEDOT/PTBT und seine Absorptionskurven [1]

Fotos: Autor

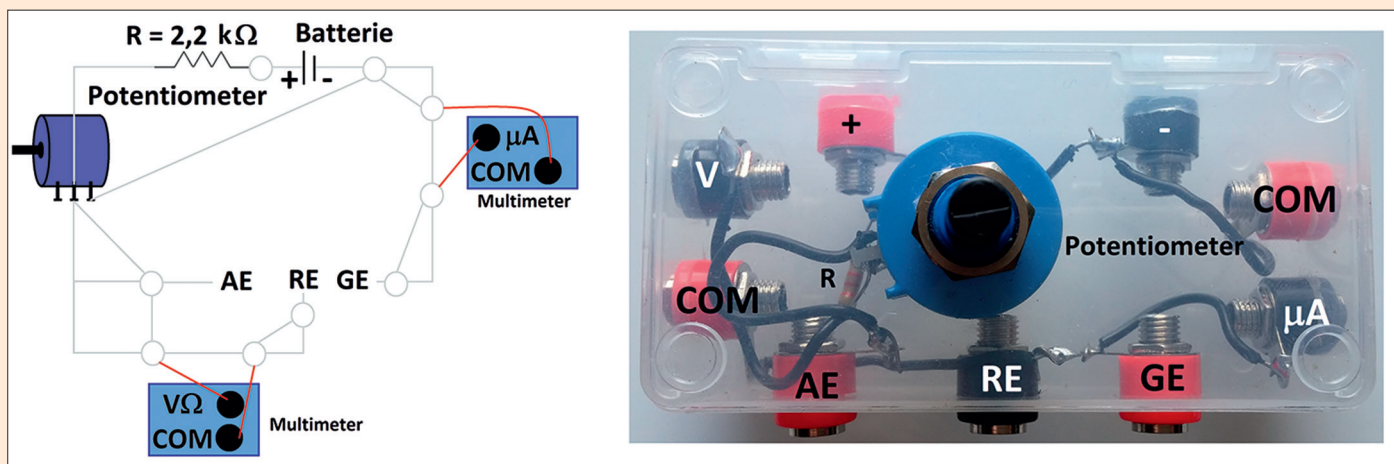


Abb. 2: Schaltschema und fertiger Potentiostat für elektrochemische Abscheidungen

Foto: Autor

der Photovernetzung und ein **UV-VIS-Photometer** für die Aufnahme der Absorptionsspektren.

Die große Anzahl der in Abb. 4 aufgelisteten Chemikalien darf nicht erschrecken. Hier ist eine Auswahl von Chemikalien angegeben, die für die Herstellung mehrerer verschiedener Fenster eingesetzt wurden. Dabei ist zu unterscheiden zwischen:

- Monomeren (DTBT; EDOT 06, Giftig und Py; 02, Entzündlich; 05, Ätzend; 05, Giftig), aus denen die leitfähigen elektrochromen Polymere (PDTBT, PEDOT und PPy) synthetisiert werden,
- dem Präpolymer DA (05, Ätzend; 07, Achtung), das mithilfe von UV-Licht und dem Radikalketteninitiator DMPA das Matrix-Polymer liefert, das die beiden FTO-Gläser miteinander verklebt,
- den Zusätzen (LITRIF 07, Achtung; ABTS 07, Achtung; TBAP 03, Brandfördernd; 07, Achtung; ZS 07, Achtung; PC 07, Achtung; Triton-X-100 07, Achtung; 09,

Umweltgefährlich) die Ladungsträger in und zwischen den Schichten den Fenster liefern.

3 Arbeitsschritte

1. Cyclovoltametrische Voruntersuchung¹: Bevor die Elektropolymerisation eines Monomers in Angriff genommen wird, ist es sinnvoll, zweckmäßig und wissenschaftlich akkurat, die *optimale Spannung* zu ermitteln, bei der die Elektropolymerisation durchgeführt werden sollte. Die in Abb. 4 angegebenen Monomere (und andere, z. B. Thiophen 05, Entzündlich; 06, Ätzend; 08, Giftig; 02, Gefahr und Anilin; 06, Ätzend; 08, Giftig; 09, Gefahr; 05, Umweltgefährlich) polymerisieren jeweils am Pluspol der Synthesezelle, wobei kationische Zwischenstufen, die durch anodische Oxidation gebildet werden, auftreten. Ist die Spannung zu niedrig, läuft die Polymerisa-

tion nicht oder nur bis zu Oligomeren ab, ist sie zu hoch, so kommt es zu einer „Überoxidation“ der gebildeten Polymerschichten. Die cyclovoltametrischen Strom-Spannungskurven in Abb. 5 wurden bei der Polymerisation des Monomers DTBT zu PDTBT (vgl. Abkürzungen und Formeln in Abb. 4) aufgenommen. Die bunten Kurven stellen die Stromverläufe in den Zyklen dar, die sich bei der wiederholten Änderung der Spannung an der Arbeitselektrode von 0 V auf 1 V und zurück ergeben. Im vorliegenden Diagramm stellt das Verhältnis Q^-/Q^+ aus der Summe der negativen und positiven Ladungsträger in einem Zyklus dar. Das Verhältnis Q^-/Q^+ berechnet sich aus dem Verhältnis der Integrale zwischen der Kurve des jeweiligen Zyklus und einer parallelen Gerade zur Abszisse entsprechend der Stromstärke $i = 0 \mu\text{A}$. Die Auswertung der cyclovoltametrischen Messungen ergibt in diesem Fall, dass die Polymerisation bei einer Spannung von 0,8 V vs. Ag/AgNO_3 am besten abläuft [4, 5].

¹ Die Grundlagen der Cyclovoltametrie wurden kürzlich von A. Habekost in PdN-ChiS, Heft 2/2016 erläutert.

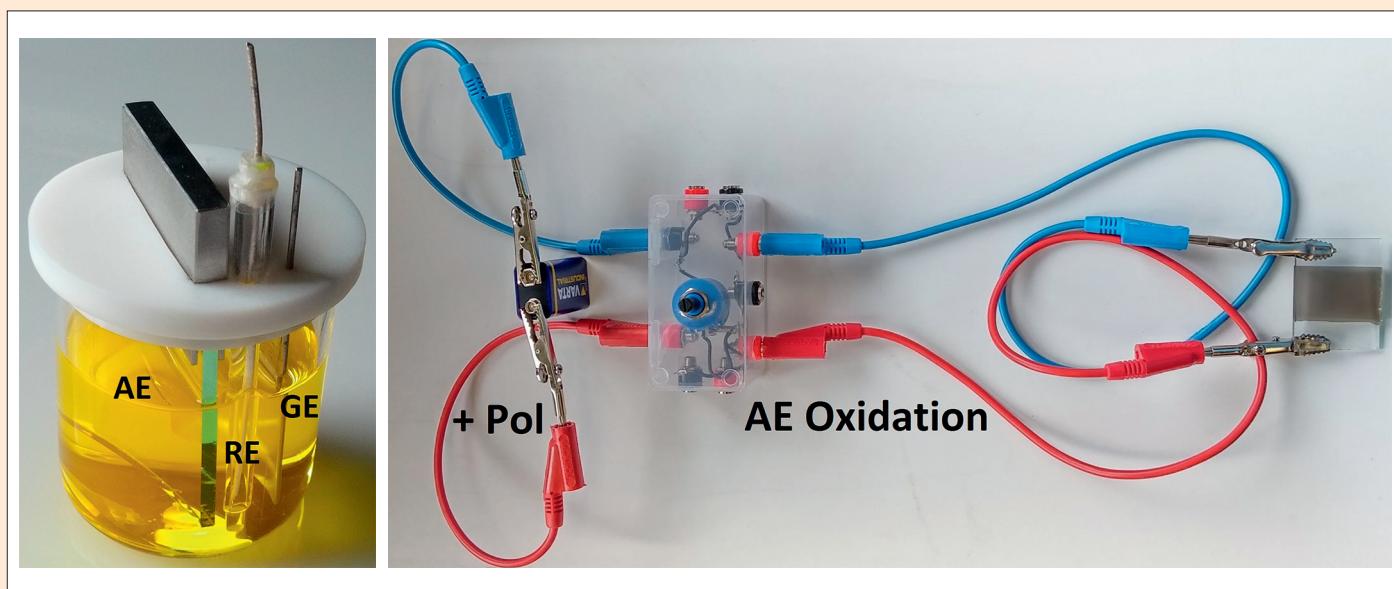


Abb. 3: Synthesezelle für elektrochemische Polymerisationen und Messvorrichtung für die Untersuchung elektrochromer Fenster

Fotos: Autor

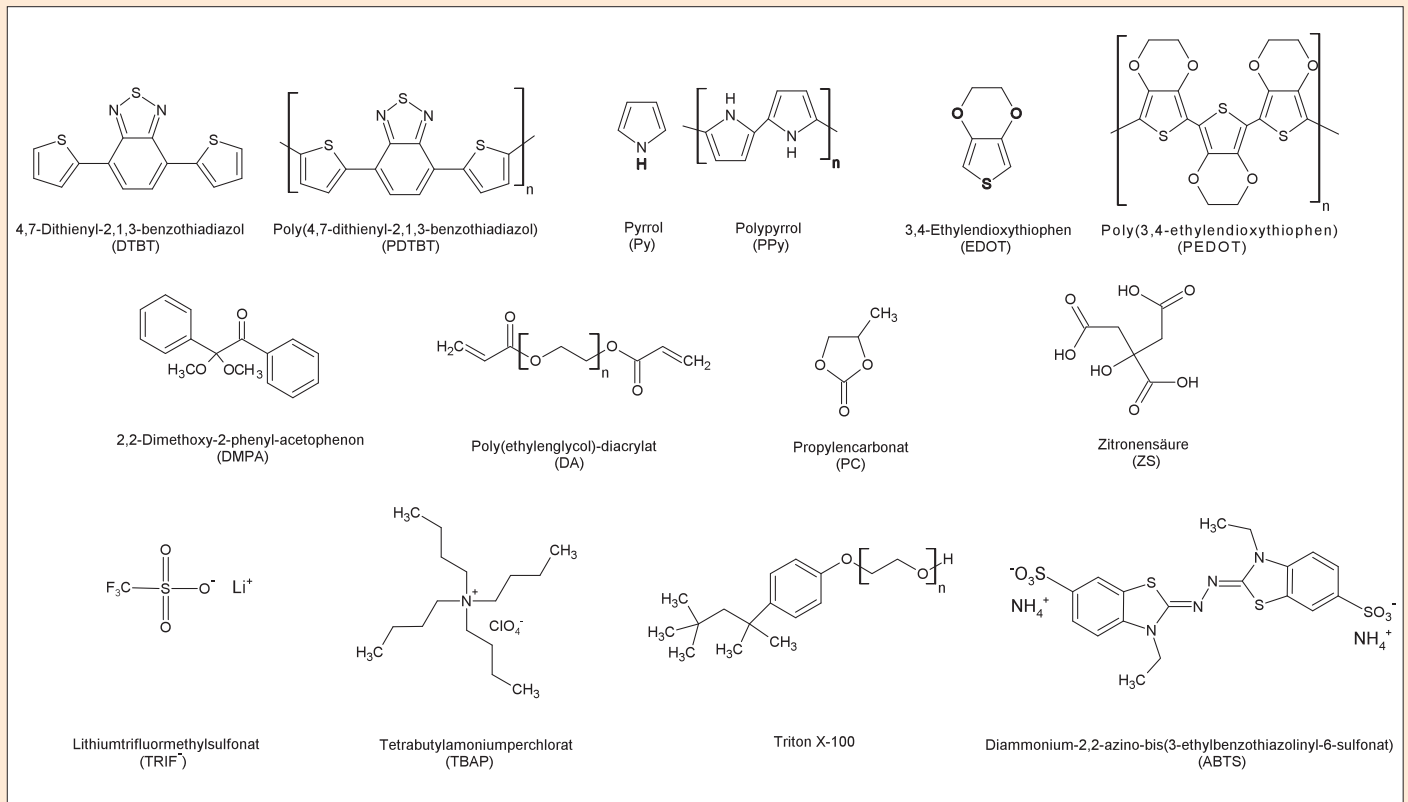


Abb. 4: Chemikalien für die Herstellung elektrochromer Fenster. Weitere Chemikalien wie beispielsweise Ethanol, Anilin oder Natriumphosphat fehlen hier, weil ihre Formeln allgemein bekannt sind

2. Elektropolymerisation: DTBT, EDOT, Pyrrol, Anilin und andere Monomere wurden jeweils in der Zelle aus Abb. 3 polymerisiert. Die FTO-Gläser müssen vor dem Einsatz als Arbeitselektroden jeweils gründlich gereinigt werden. Dazu werden sie jeweils nacheinander in folgende Flüssigkeiten eingetaucht und 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt: a) Triton X-100

in Wasser (1:100), b) destilliertes Wasser und c) Ethanol (02, Entzündlich: 07, Achtung). Die Synthesevorschriften für drei ausgewählte Polymere lauten (vgl. die Abkürzungen und Formeln in Abb. 4):

Polymerisation von DTBT: Die elektrochemische Zelle wird mit einer Lösung aus 30 mL Acetonitril H_3CCN (02, Entzündlich; 07, Achtung), 1 g TBAP als Leitsalz und

5 mg DTBT beschickt. Die Abscheidung wird mit 0,8 V vs. Ag/AgNO₃-Referenzelektrode 2 Minuten lang durchgeführt. Das abgeschiedene PDTBT wird mit Acetonitril abgespült und bei Raumtemperatur getrocknet.

Polymerisation von EDOT: Die elektrochemische Zelle wird mit einer Lösung aus 30 mL Acetonitril H_3CCN , 1 g TBAP als Leitsalz und 0,3 mL EDOT aus einer vorbereitenden EDOT-Lösung ($c = 0,01 \text{ mol/L}$) beschickt. Die Abscheidung wird mit 1,0 V vs. Ag/AgNO₃-Referenzelektrode 5 Minuten lang durchgeführt. Das abgeschiedene PEDOT wird mit Acetonitril abgespült und bei Raumtemperatur getrocknet.

Polymerisation von Pyrrol: Zunächst wird eine wässrige Lösung mit pH = 3 hergestellt. Dazu werden eine Lösung aus 15 g Zitronensäure in 100 mL Wasser und eine Lösung aus 0,7 g Dinatriumhydrogenphosphat Na_2HPO_4 in 100 mL Wasser vereinigt. Die elektrochemische Zelle wird 30 mL dieser Pufferlösung, 0,2 g festem Natriumnitrat, 0,2 mL Salpetersäure (03, Brandfördernd; 05, Ätzend) ($w = 70\%$) und 0,1 mL Pyrrol beschickt. Die Abscheidung wird mit 0,6 V gegen die Ag/AgCl-Referenzelektrode 5 Minuten lang durchgeführt. Das abgeschiedene Polypyrrol wird mit Ethanol abgespült und bei Raumtemperatur getrocknet.

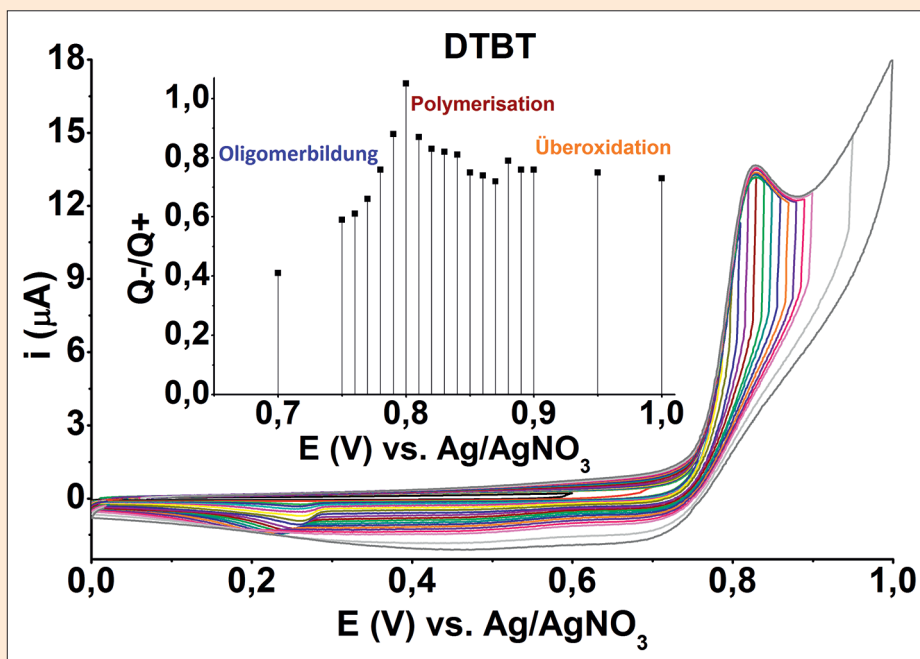


Abb. 5: Cyclovoltametrische Messungen zur Ermittlung der optimalen Arbeitsspannung bei elektrochemischen Abscheidungen

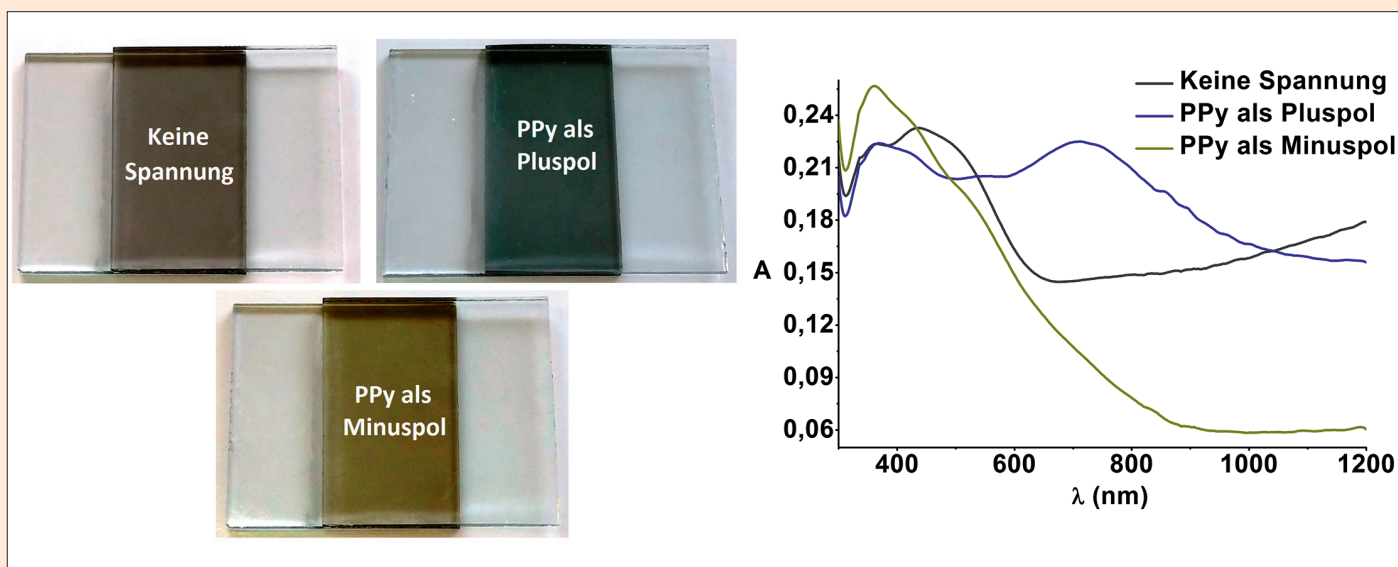


Abb. 6: Elektrochrome Farben von Polypyrrol-Fenstern und ihr Absorptionskurven

Fotos: Autor

Der Reaktionsmechanismus, nach dem diese Elektropolymerisationen verlaufen, wird in [1] und [3] unter Bezug auf unterschiedliche Originalquellen in Formelschreibweise dargestellt. Charakteristisch sind in [1] konsekutive Zyklen. In jedem Zyklus bilden sich zuerst durch anodische Oxidation von Monomer- oder Oligomer-Molekülen Radikal-Kationen, die sofort dimerisieren und anschließend deprotonieren. So können nacheinander Dimere, Trimere, Tetramere usw. bis hin zu höheren Polymeren aufgebaut werden, die sich als Schicht an der Anode abscheiden. Es handelt sich bei diesen Polymerisationen nicht um einen radikalischen Kettenmechanismus, weil jeder Zyklus, durch den das Polymer weiter wächst, durch einen erneuten Elektronentransfer an die Anode initiiert werden muss.

3. Photopolymerisation: Zunächst wird in einem braunen Rollrandglas ein Gelelektrolyt aus 1 mL PC, 1 mL DA, 5 mg DMPAT und 0,2 g LITRIF hergestellt. Zur besseren Durchmischung der Komponenten wird das Glas 15 Minuten lang in ein Ultraschallbad gestellt. 2 Tropfen dieses Gelelektrolyts werden auf ein FTO-Glas, das bereits mit elektroaktiven Polymer aus Schritt 2 beschichtet ist, gegeben. Dieses beschichtete FTO-Glas wird entweder mit einem anderen unbeschichteten FTO-Glas oder mit einem FTO-Glas, das mit einem anderen elektroaktiven Polymer beschichtet wurde, abgedeckt. An den Kanten der beiden FTO-Gläser wird jeweils ein ca. 3 mm breiter Rand frei gelassen. Um die Photovernetzung des Gelelektrolyts anzutreiben wird beispielsweise 15 Minuten lang mit einer UV-Laborhandlampe ($\lambda =$

365 nm) bestrahlt. Während der ersten Minute sollte durch Festhalten verhindert werden, dass die Gläser verrutschen. Danach ist das Gel bereits so viskos, dass die FTO-Gläser nicht mehr gegeneinander verrutschen.

Die Photopolymerisation verläuft nach dem Radikalkettenmechanismus [1]. Die Starter-Radikale werden in diesem Fall durch Photolyse von UV-labilen DMBAT-Molekülen gebildet. Sie lösen an den endständigen Acrylat-Gruppen in den Poly(ethylenglykol)acrylat-Molekülen DA in der gleichen Weise wie bei den schulbekannten Vinyl-Monomeren Kettenpolymerisationen aus.

4 Elektrochrome Fenster unter Spannung

Zur Überprüfung des elektrochromen Verhaltens eines Fensters werden die beiden Buchsen für die RE und GE des Potentiostats jeweils über ein Kabel kurzgeschlossen. Die 9 V Batterie wird wie in Abb. 3 gezeigt an den Potentiostat angeschlossen. Der Anschluss der polymerbeschichteten Fensterscheibe an den Pluspol bewirkt im elektroaktiven Polymer Oxidationsvorgänge; der Anschluss an den Minuspol Reduktionsvorgänge. Durch ganz leichtes Drehen am Drehknopf des Potentiometers wird eine Spannung erzeugt, unter der jetzt die beiden Fensterscheiben stehen (Abb. 3). Um die Polarität zu wechseln, ist es am einfachsten, die Anschlüsse des Pluspols und des Minuspols der Batterie am Potentiostat zu vertauschen.

Ein **Polypyrrol-Fenster**, bei dem das zweite FTO-Glas nicht mit einem leitfähigen Polymer beschichtet ist, zeigt je nach

Schichtdicke des Polypyrrols eine graue bis schwarze Farbe. Wenn das Polypyrrol durch Verbindung mit dem Minuspol reduziert wird, verändert sich die Farbe nach Gelbbraun. Die Lichtabsorption erfolgt jetzt vorwiegend bei Wellenlängen unterhalb 500 nm (Abb. 6). Bei Oxidation des Polypyrrols am Pluspol ändert sich die Farbe dagegen nach Dunkelblau. Die Absorptionskurve zeigt jetzt ein Maximum bei ca. 370 nm mit einer Schulter bei ca. 470 nm sowie ein neues Maximum bei ca. 770 nm (Abb. 6).

Prinzipiell analog wie das Polypyrrol-Fenster verhalten sich auch die von uns hergestellten und untersuchten Fenster aus Polythiophen und Polyanilin. Auf Nachfrage stellen wir die Ergebnisse elektronisch zur Verfügung.

Folgende Überlegungen liefern eine plausible Erklärung für die Farben und Absorptionskurven beim Polypyrrol-Fenster aus Abb. 5, die auch mit den Beobachtungen der Freiburger Kollegen [3] in flüssigen Elektrolyten übereinstimmen:

- Wir nehmen an, dass es in den Kettenabschnitten der Polymer-Moleküle zur Ausbildung von delokalisierten π -Molekülorbitalen kommt. Diese liegen energetisch sehr eng beieinander und können näherungsweise wie Valenzband VB und Leitungsband LB in einem Halbleiter betrachtet werden. Die Energiedifferenz zwischen der Oberkante des VB (entsprechend dem HOMO) und der Unterkante des LB (entsprechend dem LUMO) hängt davon ab, wie gut die elektronischen und sterischen Bedingungen für die Ausbildung von delokalisierten Molekülorbitalen sind. Sie können durch *doping-undoping* [7] be-

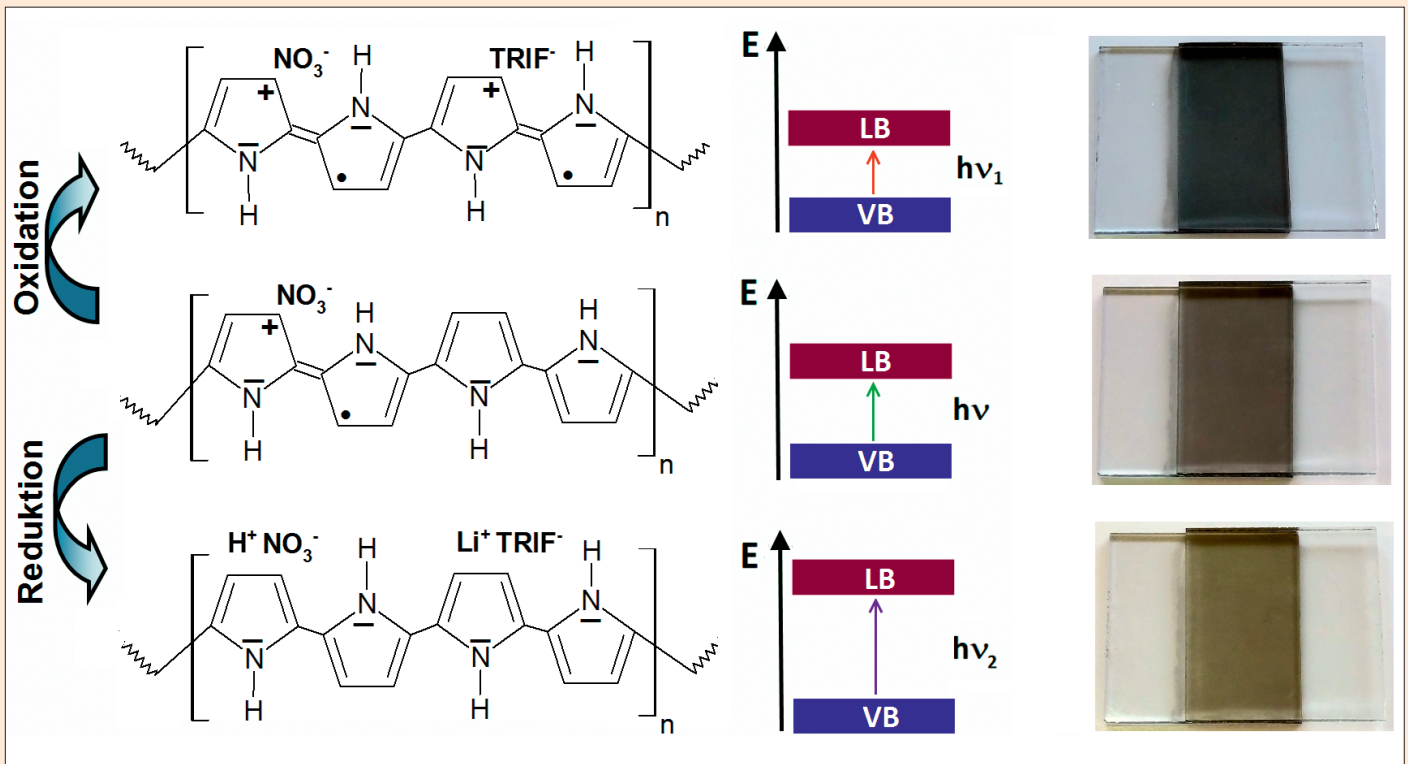


Abb. 7: Doping und undoping von Polypyrrol (vgl. Text) vier mittlere Ringe in eckige Klammern mit n ; in E-Diagramm VB und LB; N-H Bindung; freies e-Paar beim N nicht so dick

Fotos: Autor

einflusst werden. In Abb. 7 wird der Zusammenhang zwischen den Strukturen in PPy-Kettenabschnitten, den Miniestenergien der absorbierten Photonen und den Farben des elektrochromen Fensters dargestellt.

- Aus der anodischen Polymerisation resultiert zunächst ein Polymer, dessen wahrscheinliche Struktur durch den Formelausschnitt aus der Mitte in Abb. 7 angegeben ist.
- Beim *doping* durch *Oxidation* am Pluspol werden zusätzliche radikalisch-kationische Einheiten erzeugt, sodass in den

nun längeren planaren Kettenabschnitten die Bindungsdelokalisation optimiert wird (Abb. 7, oben). Valenz- und Leitungsband rücken dadurch energetisch näher, es werden auch energieärmerer Photonen absorbiert, die Farbe des Materials verschiebt sich in Richtung Dunkelblau.

- Beim *undoping* durch *Reduktion* am Minuspol werden die radikalisch-kationischen Einheiten aufgehoben (Abb. 7, 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, Valenz- und Leitungsband rücken energetisch auseinander, es werden energiereichere Photonen absorbiert, die Farbe des Materials verschiebt sich in Richtung Gelbbraun.

Bei dem **Polypyrrol-PEDOT Fenster** aus Abb. 8 wurde ein mit Polypyrrol beschichtetes FTO-Glas mit einem zweiten, mit PEDOT beschichteten FTO-Glas zu einem

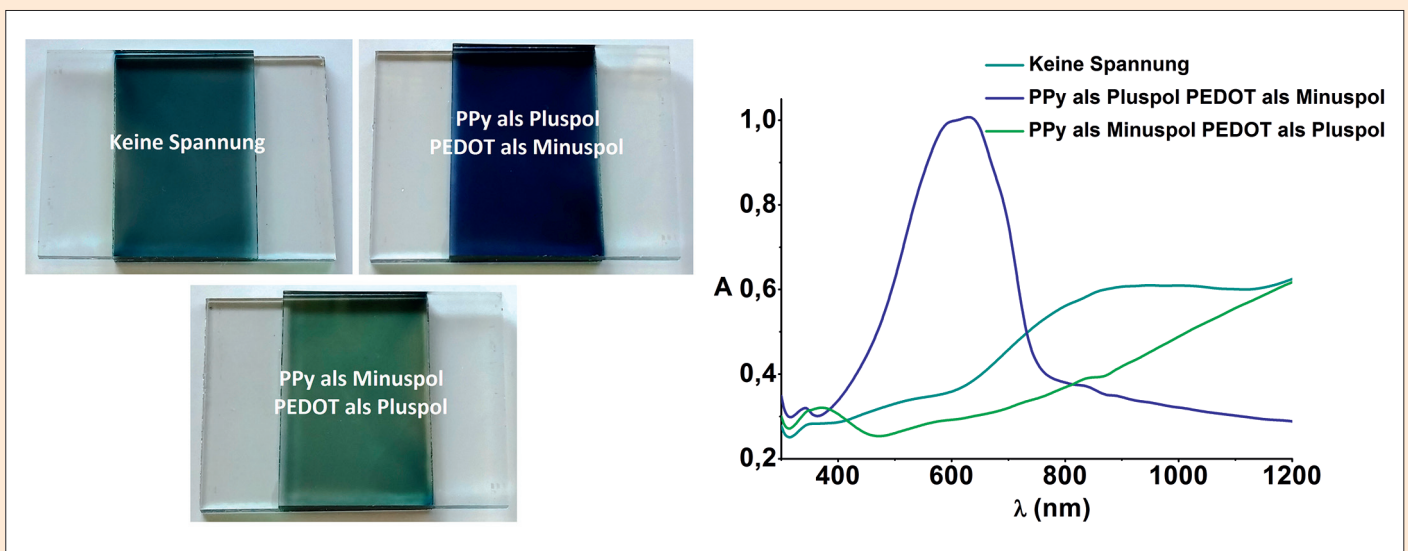


Abb. 8: Elektrochrome Farben von Polypyrrol-PEDOT Fenstern und ihr Absorptionskurven

Fotos: Autor

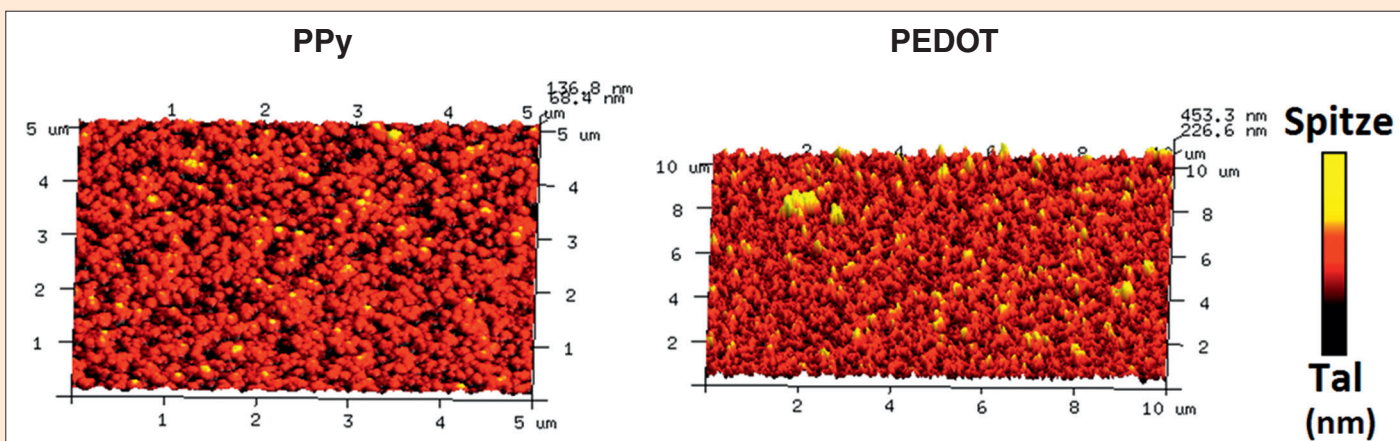


Abb. 9: Dreidimensionale AFM Bilder (Atomic Force Microscopy) der Oberflächen von PPy und PEDOT

Fotos: Autor

Fenster kombiniert. Das Fenster färbt sich bei Oxidation des PEDOT am Pluspol grün und das Absorptionsmaximum verschiebt sich hypsochrom. Wenn die PEDOT-Schicht am Minuspol reduziert wird, färbt sich das Fenster dunkelblau bis violett und die Absorption verschiebt sich bathochrom.

Zur Erklärung dieses elektrochromen Verhaltens müssen beide Polymere, das PPy und das PEDOT (vgl. Abb. 4), berücksichtigt werden. Der Vergleich unserer in [1] publizierten Ergebnisse mit einem reinen PEDOT-Fenster mit den PEDOT-haltigen Fenstern aus Abb. 1 und Abb. 8 legt die Vermutung nahe, dass sich beim elektrochromen Verhalten des PPy-PEDOT Fensters das PEDOT gegenüber dem Polypyrrol durchsetzt. Das kann daran liegen, dass die Extinktionskoeffizienten von PEDOT sowohl in der oxidierten als auch in der reduzierten Form größer als die des Polypyrrols sind. Diese Aussage ist allerdings mit Vorsicht zu betrachten, denn die Farben werden auch durch die Schichtdicken der beiden Polymere, ihre Morphologie und die Ionen des eingesetzten Leitsalzes nicht unwesentlich beeinflusst [8–10]. Das zeigen auch unsere Ergebnisse mit anderen elektrochromen Fenstern, u. a. mit einem PPy-PDTBT Fenster und einem PPy-ABTS Fenster.

Auch die AFM-Aufnahmen aus Abb. 9 zeigen, dass die von uns auf FTO-Gläsern elektrochemisch synthetisierten Polymerschichten morphologische Unterschiede aufweisen. An den Bildern wird deutlich, dass an der Oberfläche der Polypyrrol-Schicht die Differenz zwischen der höchsten Spitze und dem tiefsten Tal wesentlich geringer ist als an der Oberfläche der PEDOT-Schicht. Aus den AFM-Messergebnissen berechnen sich mittlere Rauheiten von 14,3 nm beim Polypyrrol und beim 48,4 nm beim PEDOT.

5 Ausblick

Die polymerbeschichteten FTO-Gläser sind nicht nur elektrochrom, sondern auch in erweitertem Sinn photoaktiv, beispielsweise in photogalvanischen und photovoltaischen Zellen. Sie können also prinzipiell die zentrale Funktion bei der Umwandlung von Licht in elektrische Energie übernehmen. Über entsprechende Experimente werden wir in Zukunft berichten.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG wird für die Förderung des Forschungsvorhabens TA 228/4-1 Photo-LeNa (Photoprozesse in der Lehre der Naturwissenschaften) gedankt.

Literatur

- [1] M. Tausch W., U. Scherf and I. Rendon-Enriquez, „Elektrochrome Fenster mit leitenden Polymeren“, ChiuZ im Druck; angereicht: Okt. 2015, ausgenommen: Dez. 2015.
- [2] Y. Ding, M. A. Invernale, D. M. D. Maman-gun, A. Kumar and G. A. Sotzing, „A simple, low waste and versatile procedure to make polymer electrochromic devices“, *J. Mater. Chem.* **21** (32), 11873 (2011).
- [3] C. Wagner, F. J. and M. Oetken, „Leitfähige Polymere-elektrochemische Alleskönner“, *PdN-ChiS* **65** (3), 34 (2016).
- [4] M. Skompska, M. A. Vorotyntsev, M. Refczynska, J. Goux, E. Lesniewska, G. Boni and C. Moise, „Electrosynthesis and properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films functionalized with titanocene dichloride complex“, *Electrochim. Acta* **51** (11), 2108 (2006).
- [5] M. Skompska, M. J. Chmielewski and A. Tarajko, „Poly(1,8-diaminocarbazole) – A novel conducting polymer for sensor applications“, *Electrochem. Commun.* **9** (4), 540 (2007).
- [6] D. Wöhrle, M. Tausch W. and W.-D. Stohrer, „Photochemie Konzepte, Methoden, Experimente“, Wiley-VCH, Weinheim, (1998).

[7] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer and D. R. Rosseinsky, „Electrochromism and Electrochromic Devices“, Cambridge University Press, United States, (2007).

[8] M. Turbiez, P. Frère, M. Allain, C. Videt, J. Ackermann and 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).

[9] L. Han, X. Bao, T. Hu, Z. Du, W. Chen, D. Zhu, Q. Liu, M. Sun and 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).

[10] M. D'Alessandro, A. Amadei, I. Daidone, R. Po', A. Alessi and 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).

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. Michael W. Tausch*

Prof. Dr. Ullrich Scherf

Ibeth Nathaly Rendon-Enriquez

Bergische Universität Wuppertal

FB C – L13.01/04

Gaußstr. 20, 42119-Wuppertal

mtausch@uni-wuppertal.de

scherf@uni-wuppertal.de

ibeth.rendon_enriquez@uni-wuppertal.de