

Dr. Ruth Lohwasser

Flexible Solarzellen
Chemie für erneuerbare Energien

Der vorliegende Beitrag wurde beim Deutschen Studienpreis 2013 mit einem 2. Preis in der Sektion Natur- und Technikwissenschaften ausgezeichnet. Er beruht auf der 2012 an der Universität Bayreuth eingereichten Dissertation »Chain-Growth Polymerization of 3-Hexylthiophene Towards Well-Defined Semiconductor Block Copolymers« von Dr. Ruth Lohwasser.

Flexible Solarzellen

Chemie für erneuerbare Energien

Wettbewerbsbeitrag zur Teilnahme am Deutschen Studienpreis 2013

Dr. Ruth Lohwasser

In der heutigen Gesellschaft spielt Energie eine entscheidende Rolle. Jeder braucht sie z. B. in Form von Akkus für das Smartphone oder den Laptop, zum Kochen zu Hause oder für die abendliche Beleuchtung in der Wohnung. Der Großteil der Energie wird heutzutage aus Kohle, Öl, Gas und Kernenergie bereitgestellt. In den letzten Jahren ist jedoch das Bewusstsein für CO₂-neutrale Energiequellen aufgrund des Klimawechsels gestiegen. Die Reserven für fossile Brennstoffe sind nicht unerschöpflich – die »Energiewende« ist zum Schlagwort der Politik und unserer Gesellschaft geworden. Zusätzlich haben Katastrophen wie im Atomreaktor in Fukushima die Risiken der Kernenergie vor Augen geführt und den Wunsch nach sichereren, erneuerbaren Energiequellen verstärkt. Neben der Wasserkraft, der Windenergie und anderen spielt dabei auch die Sonnenenergie eine entscheidende Rolle. Die Sonne produziert in nur einer Sekunde die Energie für 1 Million Jahre.¹ Rechnet man in anderen Einheiten, so entspricht die Sonnenenergie, die die Erde erreicht, dem Energieausstoß von 200 Millionen Atomkraftwerken. Damit übersteigt die jährliche Strahlungsenergie der Sonne den Weltjahresenergieverbrauch um das ca. 10 000-Fache und zeigt das enorme Potenzial für die effiziente Nutzung der Sonnenenergie. Doch wie und in welchem Umfang nutzen wir diese Energie heute schon?

Die heutigen Photovoltaikanlagen bestehen zum Großteil aus Silicium und zeigen gute Wirkungsgrade von ca. 20 %, d. h., ein Fünftel der Sonnenenergie, die auf die Solarzelle trifft, wird in Strom umgewandelt. Für diese Anwendungen muss das Silicium sehr rein sein, es dürfen nur ganz wenige Fremdatome enthalten sein. Die wissenschaftliche Bezeichnung für den Reinheitsgrad ist 1 ppb (parts per billion), also ein fremdes Teilchen pro einer Milliarde Silicium-Teilchen. Das ist so, wie wenn nur ein einziger Tourist in ganz China zu Besuch ist. Wenn man sich überlegt, dass das Ausgangsmaterial für reines Silicium einfacher Quarzsand ist, kann man sich vorstellen, wie aufwendig die Reinigung und Herstellung dieses Mate-

rials ist. Für die Produktion der Solarzellen wird daher viel Energie benötigt, und trotz der guten Effizienz sind mehrere Jahre Laufzeit nötig, um auf eine positive Energiebilanz zu kommen.

Könnte man Solarzellen nicht viel einfacher produzieren? Was wäre, wenn Solarzellen leicht und flexibel wären? Wenn man im Baumarkt eine Folie kaufen könnte, auf die mit einem einfachen Drucker eine Solarzelle gedruckt werden kann? Dies sind Themen, mit denen sich die Forschung zur organischen Photovoltaik beschäftigt. In Abbildung 1 sind ein paar Beispiele und Prototypen für solche organischen Solarzellen gezeigt. Bei dieser neuen Generation der organischen Photovoltaik geht es um die Herstellung von flexiblen Solarzellen in einfachen Druckverfahren.

Durch die Flexibilität der Solarzellen ergeben sich neue Anwendungsgebiete, wie z. B. die Anbringung auf den gebogenen Flächen eines Sonnenschirms oder Gewächshauses. Das geringe Gewicht erlaubt das Einbauen in eine Tasche zum Laden des Smartphones für unterwegs. Während Silicium-Solarzellen auf die Farbe des Siliciums (blaugrau) beschränkt sind, kann man bei der neuen Generation auch andere Farben einstellen, was zusammen mit der Flexibilität die architektonische Integration in Häuserfassaden erlaubt. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, halb transparente Solarzellen herzustellen, die ein Teil des Lichtes durchlassen und somit z.B. in Fenster eingebaut werden könnten und keine extra Flächen benötigen.



Abbildung 1: Die Bilder zeigen die Eigenschaften und möglichen Anwendungsgebiete von organischen Solarzellen. Oben von links: eine Rolle einer gedruckten Solarzelle, eine farbige flexible Zelle und ein Gewächshaus mit integrierten gebogenen Zellen. Mitte von links: Bushaltestelle mit Solarzellen auf dem gewellten Dach, Tasche mit integriertem Solarmodul zum Laden des Handys. Unten von links: Sonnenschirm mit Solarpanel, semitransparente farbige Solarzellen als Architekturbeitrag und Hausfront mit integrierten Zellen.²⁻⁴

Während die Entwicklung von Silicium-Solarzellen schon bis auf das Jahr 1954 zurückgeht, ist die organische Photovoltaik noch ein sehr junges Forschungsgebiet. Bekanntlich ist aller Anfang schwer, wie bei jeder neuen Technologie muss erst eine gewisse Zeit verstreichen, bis eine zuverlässige und effiziente Nutzung möglich ist. Momentan liegen die Wirkungsgrade dieser neuartigen organischen Solarzellen im Bereich von 8–12 %. Das Ziel der Forschung im Bereich der organischen Photovoltaik ist es daher, die in diesen Solarzellen ablaufenden Prozesse im Detail zu verstehen, um neue Materialien und Technologien zur Verbesserung der Effizienz zu entwickeln und die Vision von »flexibler Energie« voranzutreiben. Was man dafür braucht und warum gerade die Chemie eine wichtige Rolle dabei spielt, soll im Folgenden gezeigt werden.

Wie funktionieren organische Solarzellen, und welches Material wird für ihre Herstellung benötigt?

Solarzellen wandeln Sonnenenergie in elektrischen Strom um. Da es sich bei Strom um den Transport von negativ geladenen Teilchen (den sogenannten Elektronen) handelt, muss die Sonnenenergie in der Solarzelle in sich bewegende Ladungen umgewandelt werden.

In einer organischen Solarzelle braucht man hierfür zwei Materialien: einen sogenannten Donor, der Elektronen abgibt, und einen Akzeptor, der Elektronen aufnimmt. Zusätzlich muss mindestens eine dieser beiden Komponenten Sonnenenergie aufnehmen (d.h. Licht absorbieren), und beide Materialien müssen Ladungen transportieren können. Der in der Solarzelle ablaufende Prozess kann in drei einfache Teilschritte zerlegt werden: Aufnahme der Sonnenenergie, Erzeugung von geladenen Teilchen an der Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor und Transport von geladenen Teilchen.

Wie diese Prozesse im Detail auf der Material- und Molekülebene funktionieren, soll im Folgenden erläutert werden. In Abbildung 2 sind schematisch die Energieniveaus eines Donor- und eines Akzeptor-Moleküls gezeigt. Die beiden Kästchen beschreiben Energiezustände, die von Elektronen besetzt sind (HOMO = highest occupied molecular orbital), und leere Zustände, in denen keine Elektronen sitzen (LUMO = lowest unoccupied molecular orbital). Entspricht der Energieunterschied zwischen diesen beiden Zuständen der Energie des Sonnenlichtes, kann dieses absorbiert werden (Schritt 1). Die Sonnenenergie wird im Material genutzt, um ein Elektron des Donor-Moleküls aus dem besetzten Zustand (HOMO) in einen unbesetzten Zustand (LUMO) anzuheben. Genau wie man im Alltag Energie braucht, um eine Kiste in ein hohes Regal zu heben, braucht man die Sonnenenergie zum Heben der Elektronen in einen höheren Energiezustand. An der Stelle, wo das negativ geladene Elektron angehoben wurde, bleibt eine positiv geladene Stelle – ein sogenanntes Loch oder Defektelektron – zurück. Da positiv und negativ geladene Teilchen sich anziehen, ist das Elektron noch nicht frei, sondern an das Loch gebunden. Dieses entstandene Elektronen-Loch-Paar wird als Exciton bezeichnet (Schritt 2). Das Exciton kann sich im Mate-

rial nur einige 10–15 Nanometer (nm) bewegen, d.h. diffundieren (Schritt 3), bevor das Elektron in den Grundzustand zurückfallen würde. Dieser Bewegungsradius ist sehr klein, 1 nm ist 50 000-mal kleiner als ein menschliches Haar. Trifft das Exciton innerhalb dieses Radius auf eine Grenzfläche zu einem Akzeptor-Molekül, kommt es zur Trennung des Elektronen-Loch-Paares in einzelne Ladungen (Schritt 4). Für das Elektron ist es energetisch günstiger, einen Schritt nach unten zu machen und in das freie Energieniveau (LUMO) des Akzeptors überzugehen. Man kann sich das wie bei einem Ball am Berg vorstellen: Man braucht Energie, um ihn hochzurollen, herunter rollt er wieder von ganz alleine. Nach der Trennung der Ladungen an der Grenzfläche werden die Löcher im Donor (= Lochleiter) und die negativen Elektronen im Akzeptor (= Elektronenleiter) zu den Elektroden transportiert (Schritt 5) – es fließt Strom.

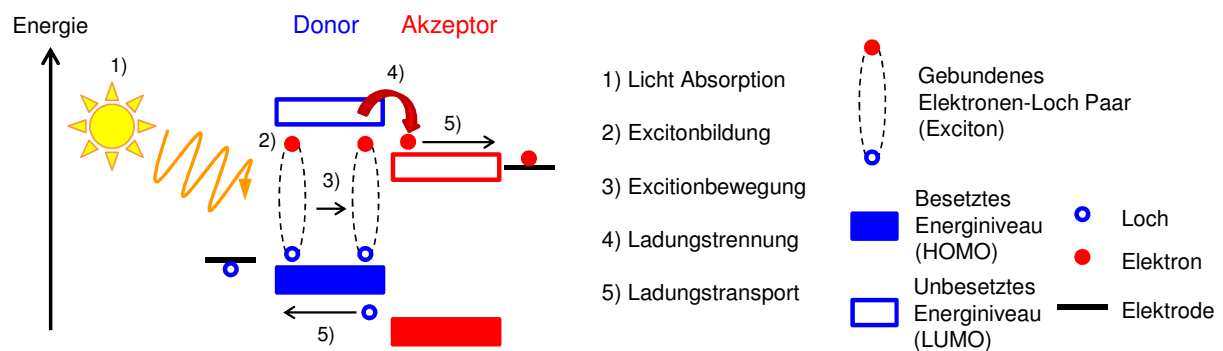


Abbildung 2: Funktionsprinzip einer organischen Solarzelle aus einem Donor-Material in Blau und einem Akzeptor-Material in Rot.

Betrachtet man die einzelnen Schritte der Stromerzeugung, so ergeben sich unterschiedliche Anforderungen an die Strukturierung von Donor und Akzeptor: Für die komplette Absorption des Sonnenlichtes (Schritt 1) werden auf Molekülebene relativ dicke Schichten > 200 nm benötigt, um möglichst viel Energie aufzunehmen. Im Gegensatz dazu werden zur Trennung von Ladungen (Schritt 4) Grenzflächen im Abstand von 10–15 nm benötigt. Findet man in diesem Abstand keine Grenzfläche, können die Excitonen nicht in Ladungen getrennt werden, und die Sonnenenergie geht in Form von Wärme verloren. Wurden die Excitonen an den Grenzflächen in Ladungen getrennt, werden innerhalb der Materialien Transportbahnen zu den Elektroden benötigt (Schritt 5). Aufgrund der unterschiedlichen Abstände für gute Absorption (dickere Schichten > 200 nm) und Ladungstrennung (Grenzflächen im Abstand von 10–15 nm) kommt es bei den heutigen Zellen oft zu einem Kompromiss für beide Schritte.

Diese Bedingungen für die einzelnen Schritte der Stromerzeugung stellen hohe Anforderungen an die Strukturierung von Materialien auf der Nanoskala. Damit stehen Chemiker vor einer großen Herausforderung – welche Struktur benötigt man, um alle diese Bedingungen optimal zu erfüllen?

In Abbildung 3 sind der schematische Aufbau einer Solarzelle und einige mögliche Anordnungen des Donor-Materials (blau) und des Akzeptor-Materials (rot) gezeigt, die in Hinblick auf die optimalen Strukturen für die einzelnen Prozesse der Stromerzeugung betrachtet werden sollen.

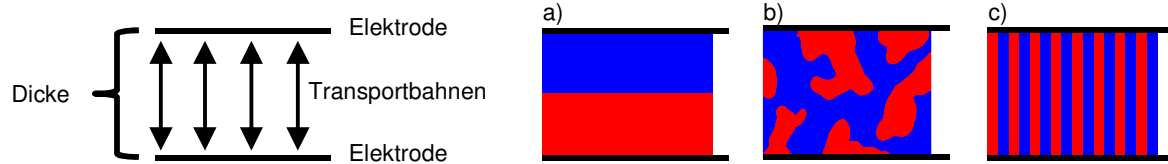


Abbildung 3: Links) Schematische Darstellung der Elektroden einer Solarzelle mit den nötigen Transportbahnen und der Dicke der Donor/Akzeptor-Schicht. Verschiedene Anordnungsmöglichkeiten für Donor- (blau) und Akzeptor-Materialien (rot). a) Zweischichtsystem, b) Blend- oder Mischstruktur, c) Nanostruktur.

Auf der linken Seite (a) ist ein Zweischichtaufbau gezeigt, bei dem Donor und Akzeptor in dünnen Schichten übereinandergestapelt werden. Bringt man auf Ober- und Unterseite noch die jeweiligen Elektroden auf, so können die Löcher und Elektronen gut abtransportiert werden, weil die jeweiligen Bereiche direkten Kontakt zu einer Elektrode haben. Wenn es jedoch um die optimalen Bedingungen für Absorption und Grenzfläche geht, kommt es zu einem Konflikt – es gibt nur eine Donor-Akzeptor-Grenzfläche. Um eine Grenzfläche im Abstand von 10–15 nm zu haben, müssen die Donor- und Akzeptor-Schichten sehr dünn sein. Dies bedeutet jedoch, dass nicht das gesamte Licht absorbiert werden kann. Es muss hier ein Kompromiss zwischen dünnen Schichten für die optimale Ladungstrennung und dicken Schichten für gute Lichtabsorption gefunden werden.

In der Mitte (b) ist eine in der Fachsprache als »Blend«-Struktur bezeichnete Geometrie gezeigt. Die Donor- und Akzeptor-Materialien werden einfach gemischt, wodurch sich Strukturen in einem Größenskalenbereich von Nanometern bis Mikrometern (millionstel Meter = 1000-mal größer als Nanometer) ergeben. Hier wird durch Prozessoptimierung versucht, möglichst kleine Strukturen zu erreichen. Auch diese Strukturen werden bereits für Solarzellen verwendet. Man kann hier dickere Schichten herstellen, um mehr Licht absorbieren zu können, ohne Grenzfläche zu verlieren, d.h. ohne dass sich dadurch der Abstand zwischen Donor- und Akzeptor-Bereichen stark ändert. Wenn jedoch der Abstand zwischen den blauen Donor- und den roten Akzeptor-Bereichen größer als die idealen 10–15 nm ist, dann geht ein Teil der Energie in Form von Wärme verloren. Da keine Kontrolle über die Ausrichtung der Donor- und Akzeptor-Bereiche möglich ist, gibt es Bereiche, die keinen Kontakt zu den Elektroden haben, und nicht alle getrennten Ladungen können somit zum Strom beitragen. Ein Teil der aufgenommenen Sonnenenergie geht also aufgrund der Struktur bei den Schritten Ladungstrennung und Ladungstransport verloren.

Auf der rechten Seite (c) ist eine der diskutierten Idealstrukturen für die einzelnen Prozesse gezeigt. Man hat hier stehende Lamellen aus Donor- und Akzeptor-Material, die einen Abstand von 10–15 nm haben,

d.h. ideal für die Ladungstrennung. Auch wenn man die Schichten dicker macht, gehen diese Grenzflächen nicht verloren, und man kann eine optimale Lichtabsorption einstellen. Da die Strukturen zwischen den Elektroden verlaufen, hat man zusätzlich Transportwege von jedem Donor- und Akzeptor-Bereich zu den Elektroden und somit die scheinbar perfekte Geometrie für alle drei Teilschritte zur Stromerzeugung. Doch wie kann man auf so einer Nanoskala strukturieren, sprich, eine solche Struktur »bauen«? Ein millionstel Meter ist zu klein für die einfache Strukturierung mit bekannten Methoden, jede Pinzette wäre zu groß.

Wie man dennoch zu solchen Strukturen gelangen kann und wie man das passende Material designt, soll anhand der Themen meiner Promotion gezeigt werden.

Herstellung von halbleitenden Kunststoffen und Untersuchung der Eigenschaften

Bevor man Donor und Akzeptor strukturieren kann, müssen zunächst die einzelnen Materialien hergestellt und deren Eigenschaften verstanden werden. Die Materialien müssen Licht absorbieren können und in der Lage sein, Löcher oder Elektronen zu transportieren. Der Name »organische Solarzellen« kommt daher, dass die Materialien hauptsächlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff und nur wenigen Fremdatomen wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel bestehen, was man als organisches Material bezeichnet. Im Rahmen meiner Promotion wurden dafür halbleitende Kunststoffe verwendet und vor allem das Donor-Material (der sogenannte Lochleiter) genauer betrachtet. Die meisten kennen Kunststoffe als Isolatoren, wie sie zum Beispiel bei der Ummantelung von Stromkabeln verwendet werden. Das Besondere an halbleitenden Kunststoffen ist, dass sie durch Einwirkung von Sonnenlicht in der Lage sind, Strom zu transportieren, und somit leitend werden. Kunststoffe werden in der Fachsprache Polymere genannt, was deren Aufbau sehr gut beschreibt: Polymer kommt aus dem Griechischen und heißt »viele Teilchen« (poly = viel, meros = Teil). Die Synthese von Polymeren kann man mit der Herstellung einer Perlenkette vergleichen: Einzelne Perlen – sogenannte Monomere – werden zu einer Kette aufgefädelt (siehe schematische Darstellung eines Monomers und einer Polymerkette in Abbildung 4). Der Kunststoff, wie man ihn im Alltag kennt, besteht aus einer großen Anzahl an Ketten mit unterschiedlicher Länge. Die halbleitenden Eigenschaften des Materials werden über die Art der einzelnen Monomere, die Länge der Ketten und die Ordnung der Ketten zueinander kontrolliert. Bei sogenannten konjugierten Polymeren, einer speziellen Klasse der halbleitenden Polymere, findet man in der Kette immer abwechselnd eine Einfach- und eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen. Diese spezielle Anordnung ermöglicht, dass die Elektronen entlang der Kette transportiert werden können. Neben der Anwendung für organische Solarzellen spielen diese halbleitenden Polymere auch eine wichtige Rolle als Material in organischen Leuchtdioden (OLEDs), energieeffizienten Leuchtmitteln der nächsten Generation, die bereits in modernen Displays von Smartphones eingesetzt werden. Für die Entdeckung dieser Materialien wurden im Jahr

2000 Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet, was das Potenzial von halbleitenden, konjugierten Polymeren zeigt. Im Gegensatz zu Silicium lassen sich diese Polymere in speziellen Flüssigkeiten lösen und können somit wie Tinte in einem Drucker verarbeitet werden.

Während für die meisten im Alltag verwendeten Polymere eine große Anzahl an Herstellungsmethoden bekannt ist, sind die Methoden zur Synthese von halbleitenden Polymeren begrenzt. 2004–2005 zeigten zwei Wissenschaftler, McCullough aus den USA und Yokozawa aus Japan, erstmals eine Methode, mit der man auch bei konjugierten Polymeren die Kettenlängen einstellen kann.^{5,6} Um diese Methode auch auf neue, noch unbekannte halbleitende Kunststoffe zu übertragen, ist es wichtig, alle Schritte einer Reaktion zu verstehen.

Im Rahmen meiner Promotion konnte ich einige grundlegende, noch unbekannte Erkenntnisse zur Herstellung von Donor-Materialien, deren Charakterisierung und Strukturbildung erarbeiten.

Synthese des Kunststoffes

Wenn man eine Polymerisation (Kettenwachstumsreaktion) betrachtet, kann diese in drei Teilschritte unterteilt werden: 1) Herstellen des aktiven Monomers (der einzelnen Perlen), 2) Polymerisation (Auffädeln der Perlen) und 3) Abbruch des Kettenwachstums (Verknoten des Fadens).

Genauere Untersuchungen der einzelnen Schritte haben gezeigt, dass schon die Herstellung der aktiven Monomere (Perlen, siehe Abbildung 4) einen entscheidenden Einfluss auf die folgende Polymerisation (das Auffädeln der Perlen) und die Enden der Ketten hat. Durch dieses Verständnis konnte ich erreichen, dass alle fertigen Ketten an einem Ende die gleiche definierte Endgruppe tragen (graue Perle in Abbildung 4).⁷ Diese wurde zum Anbringen einer Art Puzzleteil zum Anknüpfen auf Oberflächen oder an andere Polymere genutzt. Anknüpfungspunkte ermöglichen neue Anwendungsmöglichkeiten, z.B. in Bereichen, in denen das Anknüpfen oder die Orientierung der Ketten eine wichtige Rolle spielen.⁸⁻¹⁰

Des Weiteren zeigten die Studien, dass der Abbruch des Kettenwachstums (das Verknoten) wichtig ist, um die Verteilung der Kettenlängen zu kontrollieren. Man kann sich vorstellen, dass die Art, wie man den Knoten macht, entscheidend ist, ob jede Kette einen eigenen Knoten trägt oder ob aus Versehen zwei Ketten miteinander verknotet werden. Wählt man das falsche Mittel zum Abbruch, hat man Ketten mit unterschiedlichen Längen, d.h., ein Teil der Ketten ist doppelt so lang wie die anderen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass man durch die Wahl des richtigen Abbruchmittels das Zusammenknüpfen von zwei Ketten verhindern kann. Man kann somit Polymere herstellen, bei denen fast alle Ketten die gleiche einstellbare Länge besitzen. Diese neuen Erkenntnisse aus meiner Dissertation

über die Rolle der Monomerherstellung und des Kettenabbruchs gelten nicht nur für das in dieser Arbeit untersuchte Donor-Material, sondern sind erheblich für die Übertragung dieser Synthese auf die Herstellung neuer, noch unbekannter halbleitender Polymere. Diese Polymerisationsmethode gehört durch die neuen Entwicklungen zu der leistungsfähigsten Herstellungsmethode für Donor-Materialien.

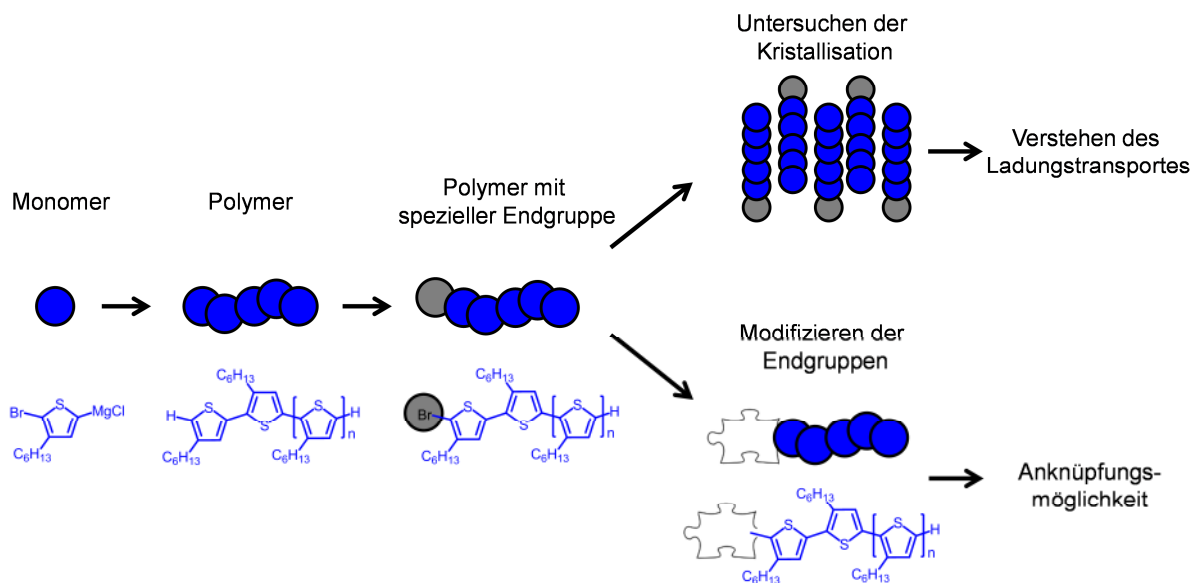


Abbildung 4: Links: Schematische und chemische Darstellung eines halbleitenden Polymers, das durch die Optimierung der Herstellung spezielle Endgruppen trägt. Dieses Polymer wurde zum einen zur Untersuchung der Kristallisation und Ladungstransporteigenschaften genutzt und zum anderen zum Anbringen von Ankergruppen.

Untersuchung der Eigenschaften des Kunststoffes

In einem weiteren Schritt meiner Doktorarbeit wurden diese Polymerketten von hoher Qualität genutzt, um den Einfluss der Kettenlänge auf die Ordnung der Ketten zueinander und die Leiteigenschaften des Materials zu untersuchen. Zusammen mit der Physikprofessorin der Universität Bayreuth Anna Köhler konnten wir zeigen, dass einheitlich lange Ketten den Strom besser leiten als eine Mischung aus Ketten verschiedener Länge.¹¹ Zusätzlich wurde deutlich, dass nicht nur die Länge der Ketten für die Leiteigenschaft entscheidend ist, sondern auch, wie geordnet die Ketten sind (d.h. wie hoch die Ordnung die sogenannte Kristallinität ist).⁹ Mit Hilfe von Prof. Thurn-Albrecht, Universität Halle-Wittenberg, wurde diese Ordnung (= Kristallisation) in Abhängigkeit der Kettenlängen und Temperatur im Detail untersucht.¹²

Diese Erkenntnisse zur Synthese und die daraus resultierenden definierten halbleitenden Polymere konnten zusammen mit der Physik neue Einblicke in die Ordnung von Ketten in halbleitenden Kunststoffen und deren Zusammenhang mit den Leiteigenschaften geben. Übertragen auf die Anwendung in der Solarzelle, sollten somit möglichst lange und einheitliche Ketten mit hoher Ordnung verwendet werden, um guten Ladungstransport zu ermöglichen.

Strukturierung auf der Nanoskala

Nachdem die Herstellung des Donor-Materials und die Bedingungen für gute Leitungseigenschaften verstanden waren, ging es im nächsten Teil meiner Arbeit um die Strukturierung des Donors mit einem Akzeptor auf der Nanoskala. Würde man einfach Donor-Ketten und Akzeptor-Ketten mischen, würde sich eine Struktur ähnlich wie in Abbildung 3b in der Mitte ergeben. Denn die einzelnen Molekülketten versuchen möglichst nur mit gleichartigen Ketten in Kontakt zu sein. Es kommt zu einer sogenannten Makrophasenseparation mit Donor- und Akzeptor-Bereichen, die 100- bis 1000-mal größer sind als die gewünschten Nanostrukturen zur optimalen Ladungstrennung. Man kann sich das wie bei Essig und Öl vorstellen: Die beiden sind nicht mischbar, wodurch feine Tröpfchen/Bereiche entstehen, die nur Öl oder nur Wasser enthalten. Doch wie kann man diese Entmischung verhindern?

Es gibt eine besondere Klasse der Polymere, sogenannte Blockcopolymere. Diese bestehen nicht nur aus einer Kette, sondern aus zwei unterschiedlichen Ketten, die miteinander verknüpft sind (siehe Abbildung 5). Durch diese Verknüpfung ist eine Trennung in einzelne große Bereiche nicht mehr möglich, die Ketten sind gezwungen, sich so zu ordnen, dass die Anzahl an Kontaktstellen zwischen den unterschiedlichen Ketten möglichst gering ist. In Abbildung 5 sind zwei Blockcopolymere schematisch dargestellt, und es wird gezeigt, wie sich unterschiedliche Strukturen in Abhängigkeit der Zusammensetzung ergeben. Da die Größe der einzelnen Strukturen durch die Länge der Ketten bestimmt ist, haben diese Strukturen eine Ordnung auf der Nanoskala, und man bezeichnet diese als Mikrophasenseparation. Vergleicht man diese Strukturen mit der in Abbildung 3c diskutierten Idealstruktur für organische Photovoltaik, so würden sich sowohl die beiden Zylinderstrukturen als auch die Lamellen perfekt für eine Solarzelle eignen. Beide besitzen Grenzflächen zwischen zwei Materialien auf der Nanoskala, und bei richtiger Orientierung zu den Elektroden sind durch die Zylinder und Lamellen Transportbahnen zu den Elektroden möglich.

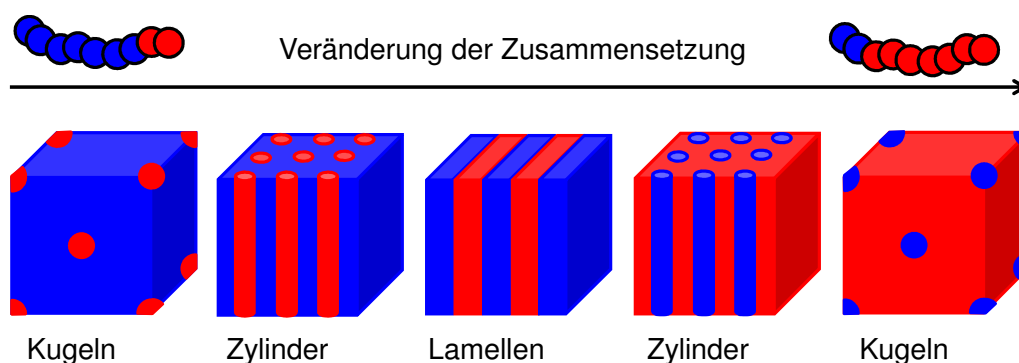


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Blockcopolymeres aus zwei verschiedenen Polymerketten. In Abhängigkeit der Zusammensetzung ordnen sich Blockcopolymere zu Kugel-, Zylinder- oder Lamellenstrukturen mit Abständen auf der Nanoskala.

Während diese Strukturen für isolierende Kunststoffe wie Polystyrol, Poly(butadien) etc. bereits bekannt waren, wurden diese noch nie für Blockcopolymere mit einem halbleitenden Donor- und einem halbleitenden Akzeptor-Polymer erreicht. Das ist das große Ziel zur Kontrolle der Struktur in organischen Solarzellen. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, spielt für den Ladungstransport die Länge der Ketten und die Kristallisation eine wichtige Rolle. Die Herausforderung bei Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren war daher, eine Synthesemethode zu entwickeln, die es überhaupt erlaubt, lange Donor- und Akzeptor-Ketten miteinander zu verbinden und dabei alle für die Solarzellen benötigten Bedingungen zu beachten.

Zunächst muss dazu die Auswahl von Donor- und Akzeptor-Material so erfolgen, dass die in Abbildung 2 gezeigten Energieniveaus zueinander passen und später auch eine Ladungstrennung erlauben. Die nächste Aufgabe bestand darin, eine Methode zu finden, die Donor- und Akzeptor-Ketten miteinander zu verknüpfen. Das gewonnene Verständnis über die Synthese des Donors und die Kontrolle der Endgruppen erlaubten dann die Anknüpfung von Akzeptor-Ketten. Mit dieser Methode konnten zwei Blockcopolymere mit unterschiedlich langen Akzeptor-Ketten-Längen hergestellt werden. In Abbildung 6 oben werden eine schematische und chemische Struktur dieser Donor-Akzeptor-Blockcopolymere gezeigt.

Die spannende Frage war dann, ob sich diese optimierten Donor-Akzeptor-Blockcopolymere mit halbleitenden (und kristallisierenden) Ketten auch zu den gewünschten Nanostrukturen anordnen. In Abbildung 6 sind Aufnahmen eines speziellen Mikroskops (Transmissions-Elektronen-Mikroskop) zu sehen, mit dessen Hilfe Nanostrukturen sichtbar gemacht werden können. Die Bilder zeigen erstmals die für Solarzellen geeigneten zylindrischen und lamellaren Strukturen. Spezielle Röntgenmessungen haben zusätzlich gezeigt, dass in den Lamellen oder Zylindern die einzelnen Ketten immer noch die nötige Kristallinität (Ordnung) haben, die für einen guten Ladungstransport entscheidend ist. Mit der neu entwickelten Synthesemethode und den längeren Ketten konnte ich somit zum ersten Mal eine Mikrophasenseparation für halbleitende Donor-Akzeptor-Blockcopolymere zeigen und damit den Schlüssel zur Kontrolle der Strukturen in Kunststoff basierten Solarzellen.

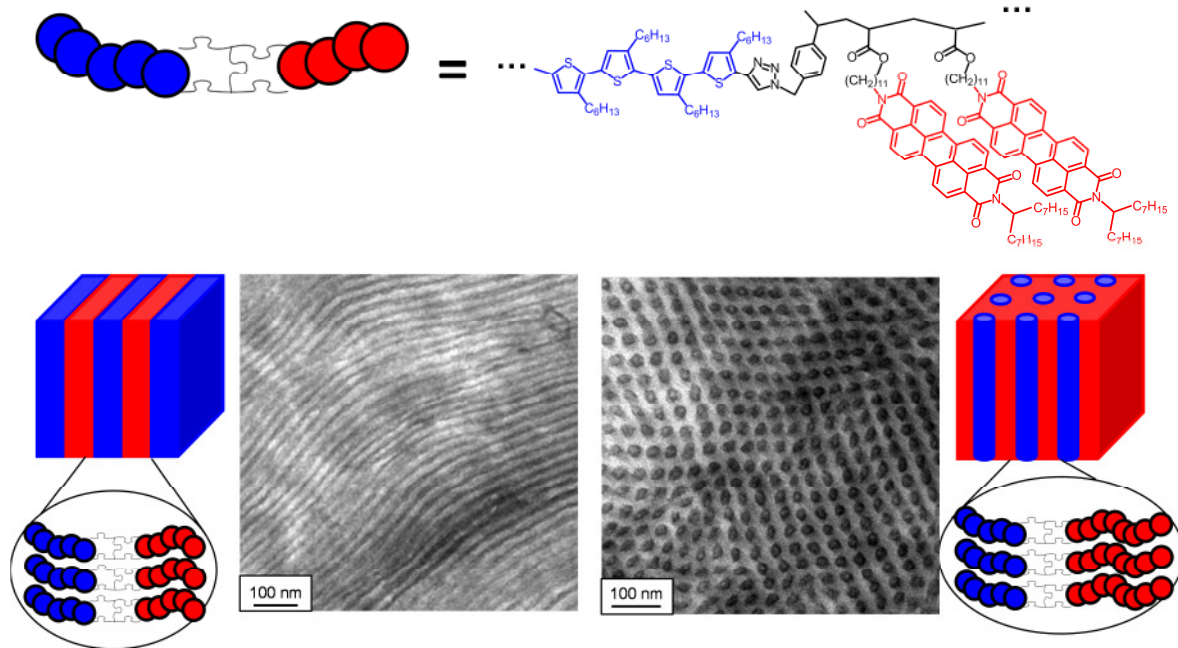


Abbildung 6: Oben: Schematische und chemische Struktur eines Blockcopolymers, das mit der neuen Synthesemethode hergestellt wurde. Die Kontrolle der Endgruppen erlaubt eine Verknüpfung der einzelnen Polymerketten. Unten: Transmissions-Elektronen-Mikroskopieaufnahmen der erhaltenen zylindrischen und lamellaren Nanostrukturen. Die Schemata zeigen die Ordnung der einzelnen Polymerketten in den Nanostrukturen.

Durch das Verständnis der Synthese, der Kristallisation und des Ladungstransportes konnten erstmals Nanostrukturen designt werden, die optimal auf die Anforderung von organischen Solarzellen abgestimmt sind. Die gewonnenen Modelle für die Synthese und den Ladungstransport bilden einen wegweisenden Grundstein für die organische Photovoltaik. In weiterführenden Arbeiten werden diese neuartigen Blockcopolymere momentan für die Ausrichtung der Strukturen zwischen den Elektroden und Anwendungen in organischen Solarzellen getestet.

Zusammenfassung

Organische Solarzellen haben als neue Generation von kostengünstigen flexiblen Solarzellen ein hohes Potenzial für alternative Anwendungsmöglichkeiten erneuerbarer Energien. Jedoch sind für die Steigerung der Effizienz dieser neuartigen Zellen das Verständnis der Materialeigenschaften und eine Strukturierung auf der Nanoskala unabdingbar. In dieser Arbeit konnten neue Erkenntnisse über die Herstellung von halbleitenden Kunststoffen gewonnen werden, die eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung neuer Materialien spielen und zum elementaren Verständnis des Ladungstransports in halbleitenden Polymeren beitragen. Blockcopolymere aus einem halbleitenden Donor und einem halbleitenden Akzeptor wurden genutzt, um gezielt Nanostrukturen zu generieren, die mit konventionellen Methoden nicht zu erreichen wären. Die somit gezielt aufgebauten Nanostrukturen wurden zum ersten Mal für halbleitende Blockcopolymere erreicht, sind auf die Anforderungen an Solarzellen abgestimmt und weisen ein hohes Potenzial für technische Umsetzung auf.

In der allgemeinen Wahrnehmung besitzt Chemie im Hinblick auf Umwelt- und Gesundheitsaspekte oft einen negativen Ruf. Im Gegensatz dazu enthalten die hier verwendeten Kunststoffe keine toxischen Verbindungen, und die Synthese der Stoffe ist mit relativ geringem Energieverbrauch verbunden. Außerdem ist die Verarbeitung zu vielfältigen anpassungsfähigen Endprodukten einfach zu handhaben, was für die industrielle Nutzung der Technologie von Vorteil ist. Die Chemie der halbleitenden Polymere liefert mit den hier gezeigten Untersuchungen einen wichtigen Beitrag zum Verständnis nachhaltiger Stromerzeugung und« somit zur Energiewende.

Referenzen

- (1) Nordmann, T.; Schmidt, C. *Im Prinzip Sonne. Visionen zum Energiemarkt*, Kontrast Verlag: Zürich, 2000.
- (2) »www.plasticstoday.com/sites/default/files/heliatek-solarcell.jpg«, 2013.
- (3) »<http://www.solaranlagen.org/>«, 2013.
- (4) »<http://www.konarka.com/>«, 2013.
- (5) Iovu, M. C.; Sheina, E. E.; Gil, R. R.; McCullough, R. D. *Macromolecules* 2005, *38*, 8649-8656.
- (6) Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 17542-17547.
- (7) Lohwasser, R. H.; Thelakkat, M. *Macromolecules* 2011, *44*, 3388-3397.
- (8) Lohwasser, R.; Bandara, J.; Thelakkat, M. *J. Mater. Chem.* 2009, *19*, 4126-4130.
- (9) Lohwasser, R.; Thelakkat, M. *Macromolecules* 2010, *43*, 7611-7616.
- (10) Lohwasser, R. H.; Thelakkat, M. *Macromolecules* 2012, *45*, 3070-3077.
- (11) Scharf, C.; Lohwasser, R. H.; Sommer, M.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Thelakkat, M.; Neher, D.; Köhler, A. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2012, *50*, 442-453.
- (12) Wu, Z.; Petzold, A.; Henze, T.; Thurn-Albrecht, T.; Lohwasser, R. H.; Sommer, M.; Thelakkat, M. *Macromolecules* 2010, *43*, 4646-4653.