



Curriculare Innovation

Elektrochrome Fenster mit leitenden Polymeren

I. N. RENDÓN-ENRÍQUEZ | M. W. TAUSCH | U. SCHERF

Leitende Polymere haben außergewöhnliche optische und elektronische Eigenschaften. Wissenschaftler sind daher daran interessiert, diese Extraklasse von funktionellen Farbstoffen zu untersuchen und kommerziellen Anwendungen zugänglich zu machen. Materialien aus leitenden makromolekularen Verbindungen eignen sich für flexible Photovoltaikmodule ebenso wie für Bauteile von Bildschirmen und intelligenten Fenstern. Im Studium und in der Lehre können Experimente, in denen leitende Polymere synthetisiert und zu Funktionseinheiten kombiniert werden, zur Vermittlung chemischer und physikalischer Grundprinzipien sowie zur Motivation für ein innovatives und interdisziplinäres Gebiet der Chemie genutzt werden.

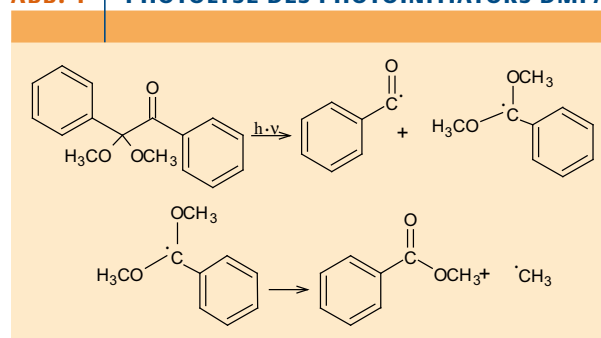
UV-Photopolymerisation

Bei einer Photopolymerisation wird der Polymerisationsvorgang durch Lichtbestrahlung in Gang gesetzt. Photopolymerisationen können in Lösung durchgeführt werden, wobei die Wahl des geeigneten Lösemittels besonders wichtig ist. Als Radikalkettenstarter werden Photoinitiatoren eingesetzt, die Licht im ultravioletten Wellenlängenbereich ab-

sorbieren und zur Bildung von Radikalen führen. Diese starten die eigentliche Radikalkettenpolymerisation.

Anhand des Bildungsmechanismus von freien Radikalen können Photoinitiatoren in zwei Hauptkategorien eingeteilt werden: Photospaltung (z.B. bei Arylketonen) und Wasserstoffabstraktion (z.B. bei Benzophenon) [1]. In dieser Arbeit wurde als Photoinitiator für die radikalische Polymerisation 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenon (DMPA) verwendet, das durch α -Spaltung der C-C-Bindung an einer Keto-Gruppe und Folgereaktionen zur Bildung von hochreaktiven Methyl-Radikalen führt (Abbildung 1) [2].

ABB. 1 | PHOTOLYSE DES PHOTOINITIATORS DMPA



Die hochreaktiven Methyl-Radikale werden infolge der UV-Bestrahlung von DMPA erzeugt.

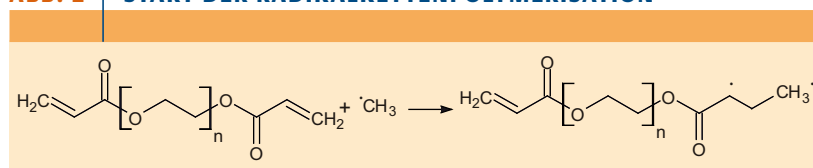
Prinzipiell unterscheidet sich die UV-Polymerisation nur im ersten Schritt, der Radikalbildung, von der auch allgemein seit langem bekannten und in der Lehre vermittelten Radikalkettenpolymerisation. In dieser Arbeit wurde als Monomer ein „Makromonomer“ gewählt, hier ein Polyethylenglycol mit endständigen, polymerisierbaren Acrylatgruppen, also Poly(ethylenglycol)diacrylat (DA) (Abbildung 2).

Leitende Polymere

Leitende Polymere zeichnen sich durch konjugierte Doppelbindungen in der Hauptkette des Makromoleküls aus. Durch Redoxreaktionen in leitenden Polymeren (vgl. dazu auch den Abschnitt *Elektrochromie* in diesem Aufsatz) wird eine deutliche Erhöhung der Elektronenbeweglichkeit und eine hohe elektrische Leitfähigkeit erreicht [3].

Die moderne Entwicklung der leitenden Polymere begann 1977, als A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid und H. Shirakawa feststellten, dass die Dotierung von Polyacetylen (PA) mit Iod zu einem Material mit hoher elektrischer Leitfähigkeit führt. Der dotierte Zustand eines π -konjugierten Polymers wird durch Oxidation (doping process) erzeugt.

ABB. 2 | START DER RADIKALKETTENPOLYMERISATION



Das Methyl-Radikal reagiert mit einem Molekül des Präpolymers Poly(ethylenglycol)-diacrylat DA ($n \sim 700$) und startet so die Radikalkettenpolymerisation.

Dabei entstehen im Polymer frei bewegliche Ladungsträger in Form von Defektelektronen, die dem makromolekularen Material eine intrinsische elektrische Leitfähigkeit verleihen. Diese ungewöhnliche Eigenschaft eines organischen Materials löste weltweit Forschungen über leitende Polymere aus. Daraus sind Anwendungen bei Batterien und elektronischen Geräten entstanden.

Allerdings war Polyacetylen nicht stabil und zerfiel leicht durch oxidativen Abbau. Daher wurden zahlreiche andere leitfähige Polymere synthetisiert, beispielsweise Polyphenylene, Polyphenylenvinylene, Polypyrrole und Polythiophene. Das heutige Interesse in der Wissenschaft richtet sich u.a. auf eine strukturelle Modifikation von π -konjugierten Polymeren in Haupt- und Seitenkette(n), um die physikalischen und chemischen Eigenschaften der konjugierten Polymere an spezielle Zielanwendungen anzupassen. Die leitenden Polymere (*conductive polymers*, CP) sind dabei flexibel und preiswert. Über strukturelle Kontrolle lassen sich deren Bandlücke bzw. Farbeigenschaften gezielt verändern.

Inzwischen gibt es eine Vielfalt von Anwendungen der leitenden Polymere, z.B. in elektrochemischen Sensoren, Dünnschichttransistoren (*organic thin-film transistor*, OTFTs),

organischen Solarzellen (*organic photovoltaic cells* OPVs), organische lichtemittierende Diode (*organic light emitting diodes* OLEDs), Elektrodenmaterialien in Batterien und nicht zuletzt in elektrochromen Fenstern [3a, 4].

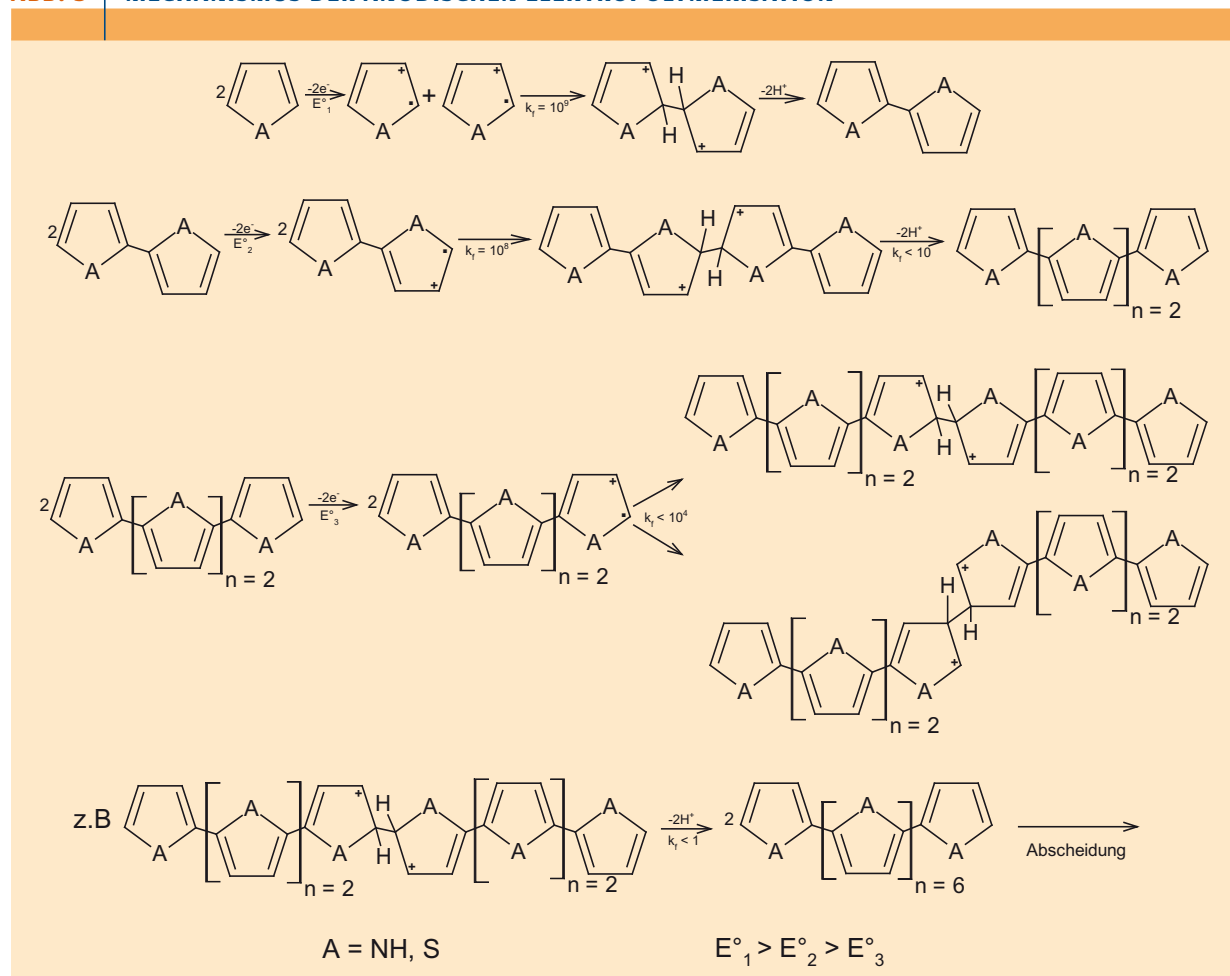
Elektrochemische Abscheidung

Organische Polymerfilme mit intrinsischer elektrischer Leitfähigkeit können in einem kontinuierlichen Prozess durch anodische Oxidation direkt aus den Monomeren abgeschieden werden. Dabei kann die nanoskopische Struktur, insbesondere Rauigkeit oder Porosität der abgeschiedenen Polymerschicht, gut kontrolliert und gesteuert werden [4b]. Die elektrochemische Polymerisation beinhaltet mehrere Reaktionssequenzen (Abbildung 3). Da das erforderliche Potential für die Oxidation des Monomers immer höher ist als das für die Aufladung der oligomeren Zwischenprodukte und des resultierenden Polymers, treten zwei Prozesse zugleich auf: der Aufbau des Polymers und dessen Oxidation (Dotierung).

Mechanismus der Elektropolymerisation

Der Mechanismus der Elektropolymerisation bei der Synthese von leitenden Polymeren ist immer noch nicht ganz

ABB. 3 | MECHANISMUS DER ANODISCHEN ELEKTROPOLYMERISATION



rat (TBAP Abb. 4), Triton X-100 (nichtionisches Tensid Abb. 4), Aceton (CH_3COCH_3), Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), Acetonitril (ACN $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$), destilliertes Wasser.

Das Poly-3,4-ethyldioxythiophen (PEDOT)-Fenster (Abbildung 8) wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Sotzing [8] hergestellt. Bei dem hier erstmalig beschriebenen PEDOT/PDTBT-Fenster (Abbildung 9) konnte das elektrochrome Verhalten dahingehend verbessert werden, dass die Farbunterschiede ausgeprägter sind als beim literaturbekanntesten PEDOT-Fenster. Zunächst werden die vorbereitenden Arbeiten für die Herstellung der elektrochromen Fenster beschrieben.

Vorbereitung der Fluor-Zinn-Oxid (FTO)-Gläser:

Für die Herstellung des PEDOT-Fensters ist eine Reinigung der FTO-Gläser mit einem weichen, in Aceton getränkten Papiertuch ausreichend. Für eine gute elektrochemische Abscheidung von Polymeren auf die FTO-Gläser ist es jedoch notwendig, diese gründlicher zu reinigen, ohne aber die leitfähige Schicht zu beschädigen. Dazu werden die Gläser nacheinander in die folgenden Flüssigkeiten eingetaucht und im Ultraschallbad für 10 Minuten behandelt: a) Triton X-100 in Wasser (1:100), b) destilliertes Wasser und c) Ethanol.

Potentiostat: Der verwendete Potentiostat wurde im Wuppertaler Labor unter Anleitung von Prof. Dr. José Alejandro Baeza Reyes von der UNAM Mexico entwickelt [9]. Das Schaltschema ist in Abbildung 5 gezeigt. Die Bauelemente sind ein Potentiometer von 100 k Ω , ein Widerstand $R = 2,2$ k Ω , 9 Laborbuchsen für den Batterieanschluss (+ und -), Arbeitselektrode AE, Referenzelektrode RE und Gegenelektrode GE sowie Verbindungskabel. Alle Teile sind in einer transparenten Kunststoffbox (ca. $8,5 \times 4,5 \times 3,5$ cm³) montiert (siehe supporting information). Der Potentiostat wird mit einer 9 V Batterie betrieben. Die Spannung (V) und der Strom (μA) werden mit einem Multimeter gemessen.

Elektrochemische Zelle: Der Deckel (Durchmesser: oben 5 cm; unten 4 cm und Dicke 2 cm) wurde aus Teflon gefertigt. Er hat drei unterschiedliche Öffnungen für die Elektroden. Die Arbeitselektrode AE, FTO-Glas, wird durch eine Platte aus Edelstahl ($3 \times 2,5 \times 0,5$ cm³), die an der unteren Kante eine passende Rille hat, mithilfe eines zwischen Edelstahl und nicht leitender Seite des FTO-Glases geschobenen Keils aus Kunststoff befestigt. Als Keil kann ein ca. 2 mm langes Stück Polyethen dienen, das z. B. aus einer gängigen Plastikpipette herausgeschnitten wurde. Die Referenzelektrode RE ist ein einfaches Glasrohr (Länge: 5,5 cm; Innendurchmesser: 2 mm; Außendurchmesser: 4 mm), das an einem Ende mit Vycor-Glas (Glas mit mikroskopisch kleinen Poren) verschlossen wird. Das Glas-

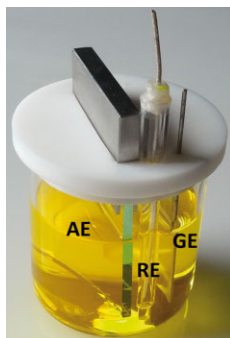


Abb. 6 Die elektrochemische Zelle hat drei Elektroden, jede mit einer besonderen Funktion.

rohr wird mit Silbernitrat-Lösung in Acetonitril, $c = 0,1$ mol/L, gefüllt und mit einem Gummideckel, der einen angekoppelten Silberdraht hat, verschlossen. Die Gegenelektrode GE ($3,5 \times 3,5$ cm \times 1 mm) ist ebenfalls aus Edelstahl, der Kontakt nach außen erfolgt über einen Draht aus Edelstahl. Alle Teile werden zur elektrochemischen Zelle zusammengefügt, die aus einem zylindrischen Glasbehälter mit einem Durchmesser von 4 cm und dem beschriebenen Deckel mit den eingebauten Elektroden besteht, (Abbildung 6).

Elektrochromes PEDOT-Fenster

Zunächst wird folgende Lösung hergestellt (vgl. Abkürzungen in Abb. 4): 1 mL PC, 1 mL DA, 5 mg DMPAT, 0,2 g LITRIF, und 50 μL EDOT (2,5 % Vol.) werden in einem braunen Rollrandglas vermischt. Zur besseren Durchmischung der Komponenten wird das Glas für 15 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt. Ca. 2 Tropfen dieser Lösung werden auf ein

vorher mit Aceton gereinigtes FTO-Glas gegeben. Mit einem anderen gereinigten FTO-Glas wird die Lösung abgedeckt. An den Kanten der beiden FTO-Gläser wird jeweils ein ca. 3 mm breiter Rand frei gelassen.

Um die Photo-Vernetzung des Gelelektrolyts anzutreiben, wird 15 Minuten lang mit einer UV-Lampe ($\lambda = 365$ nm) bestrahlt. Während der ersten Minute sollte verhindert werden, dass die Gläser verrutschen. In diesem Schritt wird die elektrochemische Polymerisation von EDOT zu PEDOT (Poly-3,4-ethyldioxythiophen) durchgeführt. Dazu wird das Fenster nach der Photo-Vernetzung des Gelelektrolyts in Schritt c) über Krokodilklemmen und Kabel für 10 Sekunden mit einer Gleichspannungsquelle von 4 V verbunden. Das PEDOT bildet sich an dem mit dem Pluspol verbundenen FTO-Glas.

Der selbst gebaute Potentiostat eignet sich gut, um das elektrochrome Verhalten des PEDOT-Fensters zu überprüfen. Die FTO-Platte, an der sich in Schritt d) das Polymer PEDOT gebildet hat, wird als Arbeitselektrode an die Buchse AE angeschlossen, die zweite FTO-Platte des Fensters an die Buchse GE, die Buchse RE bleibt frei. Die 9 V Batterie wird an den Plus- und Minuspol des Potentiostats angeschlossen. Durch ganz leichtes Drehen am Drehknopf des Potentiometers wird eine geringe Spannung von < 1 V erzeugt, die jetzt an die beiden Platten des PEDOT-Fensters angelegt ist (Abbildung 7). Die FTO-Platte mit dem PEDOT bildet dabei den Pluspol.

Um die Polarität zu wechseln, ist es am einfachsten, die Anschlüsse des Pluspols und des Minuspols der Batterie am Potentiostat zu vertauschen. Dadurch wird auch die Polung an der AE und GE umgekehrt, d. h. die FTO-Platte mit dem PEDOT ist jetzt der Minuspol.

Mit dem PEDOT-Fenster können drei Farben erzeugt werden: hellblau, wenn keine Spannung angelegt ist, farblos, wenn eine positive Spannung (Oxidation) angelegt wird und dunkelblau, wenn eine negative Spannung (Reduktion) angelegt wird (Abbildung 8). Die Absorptionsmaxima der beiden blauen Formen liegen zwar bei ähnlichen Wellenlängen von ca. 600 nm, das PEDOT absorbiert aber stärker, wenn es reduziert wurde. Das Absorptionsmaximum des oxidierten PEDOT wird so weit in den infraroten Bereich verschoben, dass es farblos erscheint.

Elektrochromes PEDOT/PDTBT-Fenster

Bei diesem von uns neu entwickelten Fenster wird zuerst eine elektrochemische Abscheidung von Poly(4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol) PDTBT auf ein gründlich vorgereinigtes FTO-Glas durchge-

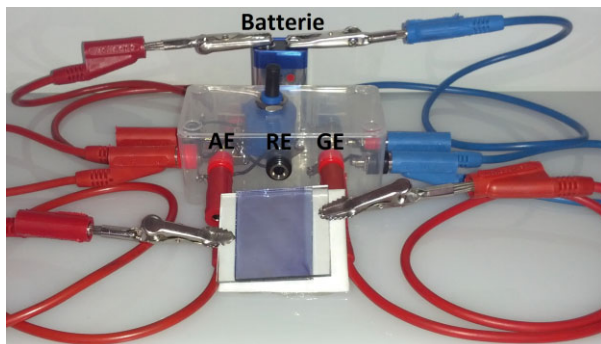
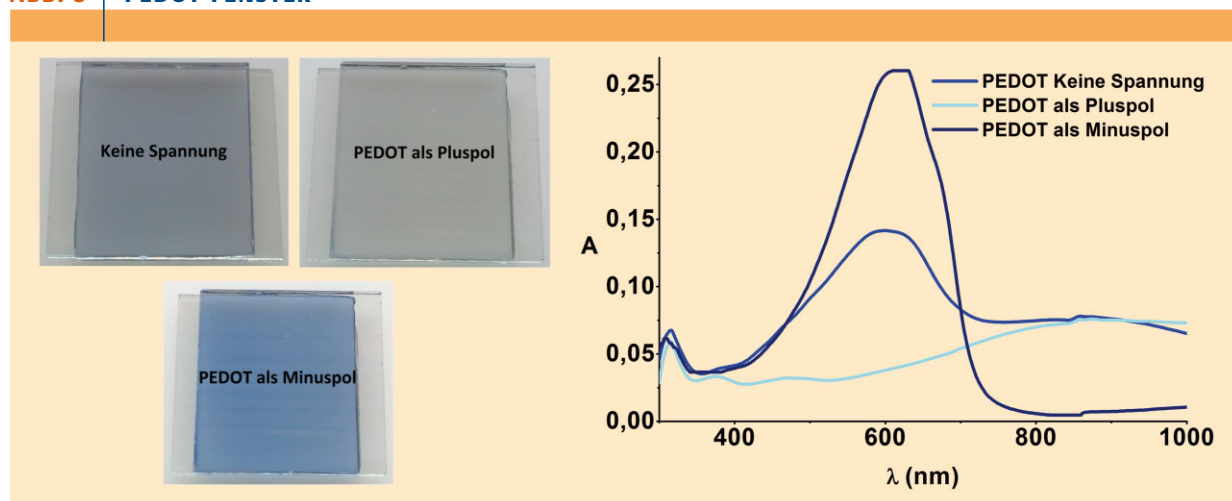


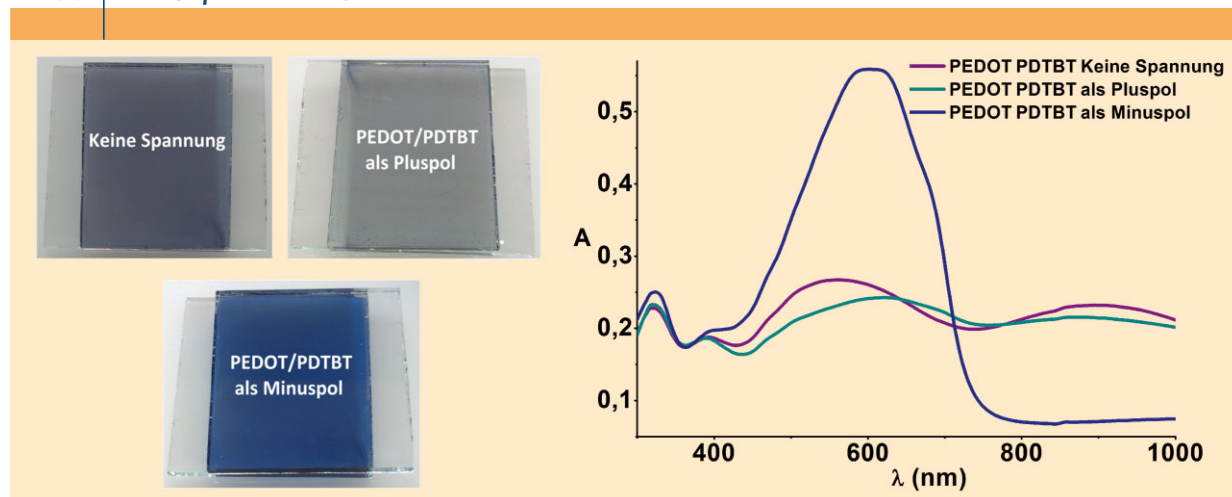
Abb. 7 Das elektrochrome Fenster wurde mit Hilfe des selbstgebauten Potentiostats überprüft.

ABB. 8 | PEDOT-FENSTER



Die drei Farben, die das PEDOT-Fenster annimmt, können mit den Absorptionsspektren erklärt werden.

ABB. 9 | PEDOT/PDTBT-FENSTER



Die drei Farben, die das PEDOT/PDTBT-Fenster annimmt, können mit den Absorptionsspektren erklärt werden.

führt. Dazu wird in die elektrochemische Zelle eine Lösung aus 35 mL ACN, 1 g TBAP als Leitsalz und 5 mg DTBT gegeben (vgl. Abkürzungen in Abbildung 4). Die Abscheidung wird mit 0,8 V vs. Ag/AgNO₃ 5 Minuten lang durchgeführt.

Das abgeschiedene PDTBT wird mit ACN abgespült und bei Raumtemperatur getrocknet. Auf das abgeschiedene PDTBT wird der gleiche Gelelektrolyt wie bei der Herstellung des PEDOT-Fensters aufgetragen. Die Fertigstellung und der Test des PEDOT/PDTBT-Fensters verlaufen ab hier analog wie beim PEDOT-Fenster.

Auch mit dem PEDOT/PDTBT-Fenster können drei Farben erzeugt werden: lila, wenn keine Spannung angelegt ist, hell-blau, wenn eine positive Spannung (Oxidation) angelegt wird und dunkel-blau, wenn eine negative Spannung (Reduktion) angelegt wird (Abbildung 9). Die Absorptionsmaxima der beiden Polymeren liegen zwar bei ähnlichen Wellenlängen von ca. 600 nm, die beiden Polymeren absorbieren aber stärker, wenn sie reduziert wurden. Das

Absorptionsmaximum des oxidierten PEDOT/PDTBT-Fensters erscheint nicht farblos wegen des PDTBT, das schwach absorbiert, wenn es oxidiert wurde.

Fazit und Ausblick

Aus didaktischer Sicht überlappen beim beschriebenen PEDOT/PDTBT-Fenster Konzepte und Experimentiertechniken der Elektrochemie, Organischen und Makromolekularen Chemie sowie der Photochemie. Daher eignen sich die beschriebenen Experimente als Grundlage für Praktikumsexperimente und Abschlussarbeiten im Studium, besonders im Lehramtsstudium, aber auch für Jugendforschungsarbeiten in der Oberstufe.

Zusammenfassung

Es wird der Bau eines kostengünstigen Potentiostats und einer elektrochemischen Zelle beschrieben, die für potentiosta-

tische Abscheidungen von leitenden Polymeren auf FTO-beschichtete Gläser eingesetzt wurden. Ein literaturbekanntes elektrochromes Fenster wurde hergestellt und mit dem Potentiostat getestet. Darüber hinaus wurde ein neues Fenster mit einer zusätzlichen elektrochemisch abgeschiedenen Polymerschicht konzipiert und erstmalig hergestellt, dessen Elektrochromie ausgeprägter ist als beim Literaturbeispiel. Die dafür notwendigen Chemikalien sind ebenso wie das gesamte Equipment preisgünstig.

Summary

The construction of a low-cost potentiostat and an electrochemical cell are described. Both have been used for the potentiostatic deposition of conducting polymers on FTO-coated glass. According to a reported procedure from literature an electrochromic window has been prepared and tested. Furthermore a novel window containing an additional electrodeposited polymer layer that shows a more pronounced electrochromism than the literature example is described for the first time. The required chemicals are inexpensive as well as the entire electrochemical equipment.

Schlagwörter

Leitendes Polymer, elektrochrome Schicht, Potentiostat, elektrochemische Zelle, elektrochemische Abscheidung, FTO-Glas, Redoxreaktionen, Absorptionsspektren

Danksagung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG wird für die Förderung des Forschungsvorhabens Photo-LeNa (Photoprozesse in der Lehre der Naturwissenschaften) gedankt. Herrn Prof. Dr. José Alejandro Baeza Reyes von der *Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Mexico City* wird für die Anleitungen beim Bau des Potentiostats gedankt.

Supporting information

Zu diesem Aufsatz haben wir unter www.chiuz.de zusätzliches Material bereitgestellt: Einfach den Artikel aufrufen und dort die supporting information öffnen. Das Material ist für Sie kostenfrei zugänglich.

Weiterführende Informationen werden in Experimenten, Animationen, Präsentationen und didaktischem Equipment zu Photoprozessen in der Lehre der Naturwissenschaften auf den folgenden beiden Seiten für Sie bereit gestellt: www.iyl2015.uni-wuppertal.de/material/ und www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/files/chemie2000/material/electrochrome_fenster/electrochrome_fenster.pdf

Literatur

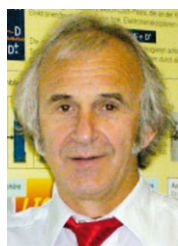
- [1] G. Oster, N.-L. Yang, *Chem. Rev.* **1968**, 68, 125–151.
- [2] D. L. Kurdikar, N. A. Peppas, *Macromolecules* **1994**, 27, 733–738.
- [3] (a) M. Rehahn, *Chem. unserer Zeit* **2003**, 37, 18–30; (b) A. Banerji, M. W. Tausch, U. Scherf, *CHEMKON* **2012**, 19, 7–12; (c) H. Naarmann, *Angew. Makromol. Chem.* **1988**, 162, 1–17.

- [4] (a) K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light-Emitting Devices Synthesis, Properties and Applications*, **2006**; (b) A. Palma-Cando, U. Scherf, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7, 11127–11133; (c) M. Zepp, M. W. Tausch, *Chemie in der Schule* **2015**, 64, 18–20.
- [5] J. Heinze, B. A. Frontana-Uribe, S. Ludwigs, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4724–4771.
- [6] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism and Electrochromic Devices*, **2007**.
- [7] (a) V. M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik* **2003**; (b) J. A. Bard, R. L. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, **2001**.
- [8] Y. Ding, M. A. Invernale, D. M. D. Mamangun, A. Kumar, G. A. Sotzing, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 11873–11878.
- [9] A. Baeza Reyes, A. García Mendoza, *Principios de Electroquímica Analítica* **2011**.

Die Autoren



Ibeth Rendon hat an der UNAM (Universidad Nacional Autónoma de México) den Master of Science in Chemie. Sie arbeitet derzeit unter der Anleitung von Prof. Tausch an ihrem Promotionsthema über elektrochemische Synthesen von photoaktiven Polymeren und deren Einsatz in didaktisch prägnanten Experimenten.



Michael W. Tausch hat an der Polytechnischen Universität Bukarest Chemie studiert und promovierte am Institut für Organische Chemie Bukarest und an der Universität Bremen. Sein Forschungsinteresse gilt der curricularen Innovation des Chemieunterrichts und des Chemie-Lehrstoffsstudiums. Auf der Grundlage seiner Erfahrungen als Chemielehrer (1976–1995) und als Professor für Chemie und ihre Didaktik an den Universitäten Duisburg (1995–2005) und Wuppertal (seit 2005) erforscht und entwickelt er experimentelle Zugänge und Lehr-/Lernmaterialien als Print- und Elektronikmedien. Bei der experimentell-konzeptionellen Erschließung der Photochemie für Unterricht und Lehre leistet er Pionierarbeit.



Ullrich Scherf hat an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena Chemie studiert und promovierte 1988 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-H. Hörhold. 1996 habilitierte er am Max-Planck-Institut für Polymerforschung. Von September 2000 bis August 2002 war er Professor für Polymerchemie am Institut für Chemie der Universität Potsdam. Seit September 2002 ist er Inhaber des Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie an der Bergischen Universität Wuppertal.

Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Michael W. Tausch,
Bergische Universität Wuppertal,
Gaußstr. 20,
42119 Wuppertal,
E-Mail: m.tausch@uni-wuppertal.de