



Forschungscluster „Novel Process Windows“

AZ 25671-31

**Neue Wege in der Darstellung organischer Halbleitermaterialien
durch Einsatz der Mikroverfahrenstechnik**

Dr. Stephan Sell, Jenpolymers Ltd. & Dr. Dana Kralisch, FSU Jena

Osnabrück, 22. Februar 2008

Motivation

Einsatz der **Mikroverfahrenstechnik** zur Synthese bisher kaum realisierbarer organischer *Rod/Coil*-Copolymere mit Hilfe der **lebenden anionischen Polymerisation**

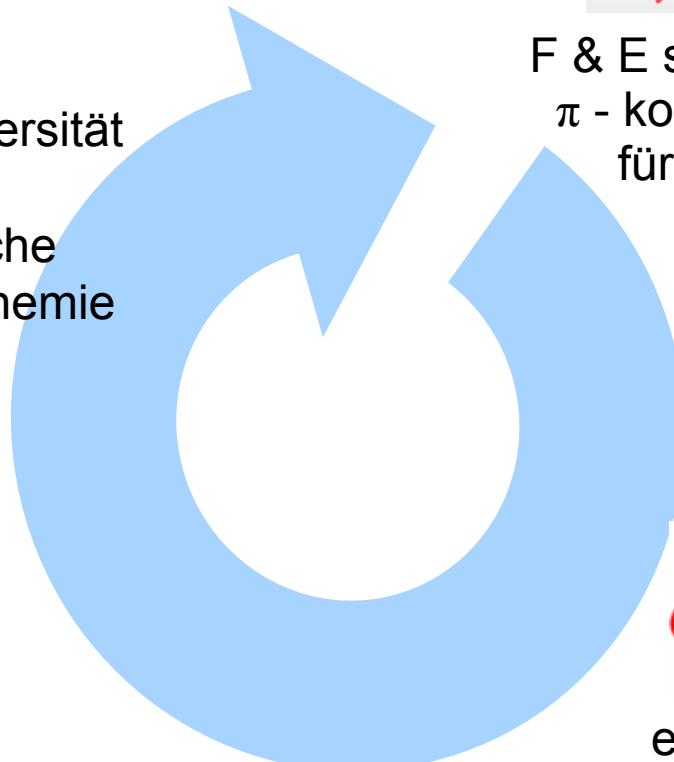
Projektziele

- Neuartige Möglichkeit zur Modifizierung von Halbleitermaterialen
- Beitrag zur umweltfreundlichen Energiegewinnung
- Prozessintensivierung durch Mikroverfahrenstechnik

Partner



Friedrich-Schiller-Universität
Jena
Institut für Technische
Chemie und Umweltchemie



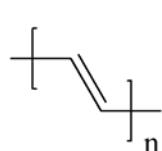
Jenpolymers Ltd.
Polymer materials - development & products

F & E sowie Herstellung und Analyse
 π - konjugierter Funktionspolymere
für OLED's oder Solarzellen

POLYMET Jena
Polymers for Science, Medicine, Technology

eine Transfergruppe Polymet e.V.
F & E von Polymermaterialien
für die Medizin und Technik

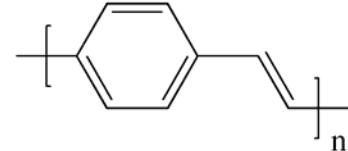
- **Photovoltaik (OLEDs^{1,2} und plastische Solarzellen^{1,2})**
photo- und elektroaktive π - konjugierte synthetische Polymere
(Polyarylenethiylene (PAE), Polyphenylenvinylene (PPV)
Polyparaphenylene (PPP) einschließlich ihrer Metallchelate)



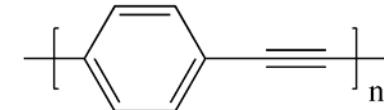
PA



PPA



PAV



PAE

- **Polymere Klebstoff und Beschichtungssysteme³ (Optik und Barrièreschichten)**
 - Spezielle UV härtende Acrylate/Methacrylate; SH/En Copolymere
 - Materialverbunde mit Polymeren z. Bsp.: Glas, Metalle, und andere Polymere
- **Auftragsforschung und -synthesen zu/von neuartigen Funktionspolymeren**

[1] DE 10 2007 014 291 A1 2007. 11. 08, Erf.: S. Sensfuß, M. A. Ibrahim, L. Blankenburg, E. Klemm, A. Shahid, S. Munazza.

[2] DE 196 43 097 A1, Erf.: S. Sell, E. Klemm, L. Blankenburg, S. Sensfuß.

[3] WO 01/42382 A2, Erf.: E. Klemm, U. Gorski, M. Helbig, K. Gattner, D. Gorski.

Kompetenzen der Firma Jenpolymers Ltd.

Polymersynthesen von Emittermaterialien

- ✓ Poly(phenylenevinylen)e PPV-Typ
durch streng alternierende Horner-Wadsworth-Emmons Polykondensation
- ✓ Substituierte PPV Homopolymere (-Alkoxy, -Alkyl, -Aryl, -Akzeptor, -Donor)
- ✓ Konjugierte PPV Co-polymere
 - mit Elektronendonor
 - mit Elektronenakzeptoren
- ✓ Polyfluorene (PFs)
durch übergangsmetallkatalysierte Polykondensation
 - Homopolymere
 - Side-chain modifizierte PF
 - PF Co-polymere
- ✓ Polythiophene (PTs)
 - Homopolymere
 - Block Co-polymere
- ✓ Diverse Mischklassen von light emitting polymers
 - Carbazole-enthaltene Polymere
 - Triphenylamine-enthaltene Polymere
 - Poly(pyridin) und relevante Poly(N-heterocyclen)

Mikroreaktionstechnik am ITUC

- Photokatalyse, Photoabbau in Mikrostrukturreaktoren
- Funktionelle Beschichtung von Mikrostrukturen nach dem SOLECTRO®-Verfahren
- Einbau weiterer Metallzentren sowie Fixierung von photochemisch aktiven Farbstoffen zur Erhöhung des Photostromes in Farbstoffsolarzellen
- Reaktordesign, Modellierung und Simulation

- Mitarbeit in zwei laufenden Projektvorhaben zur Integration der Mikroverfahrenstechnik in die Lehre

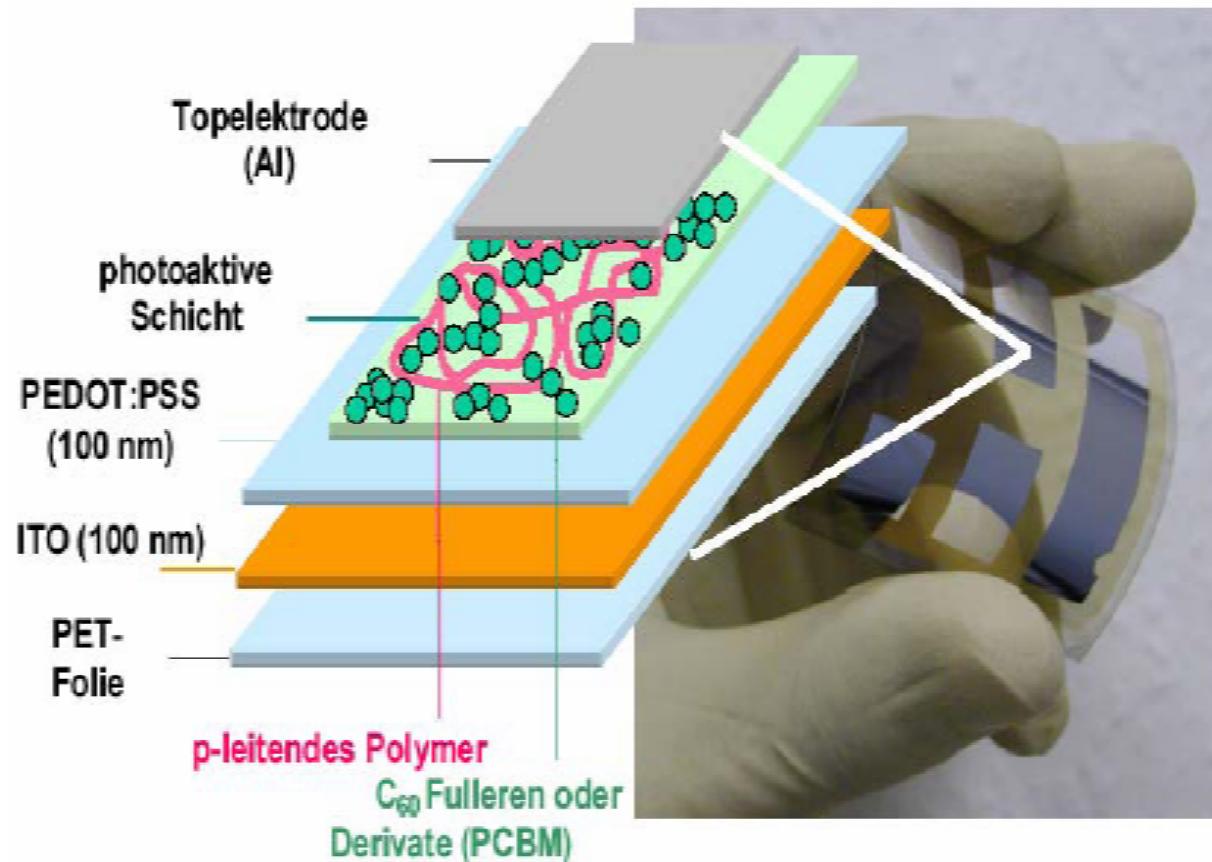
- Ökobilanzierung, ökologische Prozessoptimierung, Bewertung der Mikroverfahrenstechnik



- Interdisziplinärer Verein von Wissenschaftlern der FSU Jena
- Transferstelle zwischen der Universität und Wirtschaftunternehmen
- Frau Prof. E. Klemm seit mehreren Jahren erfolgreich auf dem Gebiet organischer Solarzellen aktiv
- Mitarbeit in mehreren Forschungsprojekten zur Thematik (BMBF, DfG)
- Forschungsschwerpunkte
 - Photo- und elektroaktive Polymere
 - Aus Lösung verarbeitbare, halbleitende Polymere
- Anwendung für die Photovoltaik z.B. flexible Solarzellen

Applikation Polymersolarzellen

Aufbau



Prinzip der Bulk-Heterojunktion Polymer - Solarzelle

Aspekte für das Material Design von Polymersolarzellen

- Primär sind gute Löslichkeit und Filmbildungseigenschaften durch Wahl geeigneter Seitengruppen wie (C₆, C₈, und 2-EtHex Alkylspacern)
- Langwellige, breitbandige Lichtabsorption mit hohem Lichtabsorptionskoeffizient
- Ladungsträgerbeweglichkeiten („hopping transport“)
- passende HOMO / LUMO - Energielagen (zwischen Donor, Akzeptor und den Elektroden)
- Hohe Ladungsträgermobilitäten besitzen Triphenylamin (TPA) und Carbazol (CA)
- Akzeptoren bzw. Transportmaterialien mit hoher Elektronenaffinität

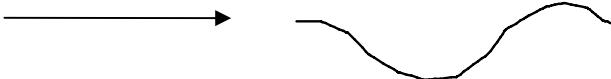
Modifikation:

- von optischen, elektronischen und physikalischen Eigenschaften der Polymere durch Einbau verschiedener Chromophore in das Polymerrückgrad

Einführung Rod/Coil Polymere

Coil:

- flexibel
- nicht konjugiert
- keine Absorption im sichtbaren Bereich
- Alkyl or oligo(ethylenglycol), PS, PMMA

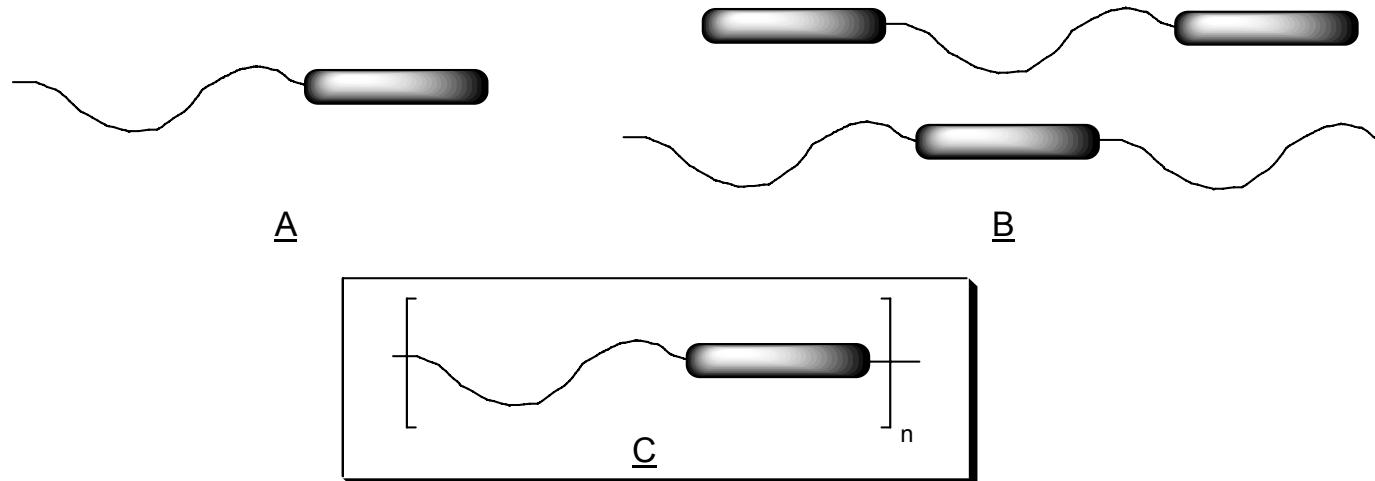


Rod:

- starr
- konjugiert
- definierte optoelektronischen Eigenschaften
- Oligo- or Poly-phenylene, -phenylen-vinylene, -phenyleneethinylene



Diblock- (A), Triblock- (B), Multiblock- (C) Rod-Coil Polymer



Supramolekulare Struktur von Rod/Coil Block Copolymeren

Helikale Überstrukturen

Supramolecular Structures from Rod–Coil Block Copolymers

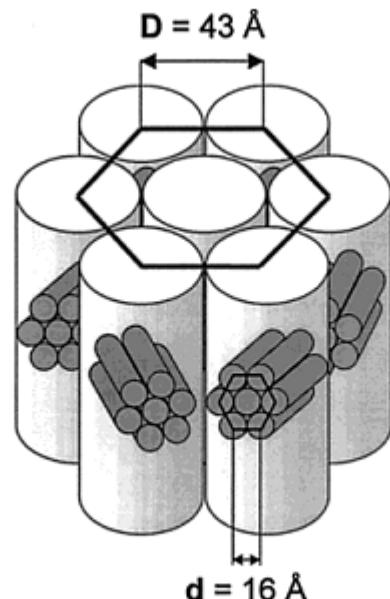


Figure 4. Packing model for the formation of "double-hexagonal" organization. (Reprinted with permission from ref 44. Copyright 2000 American Chemical Society).

π - π Wechselwirkung

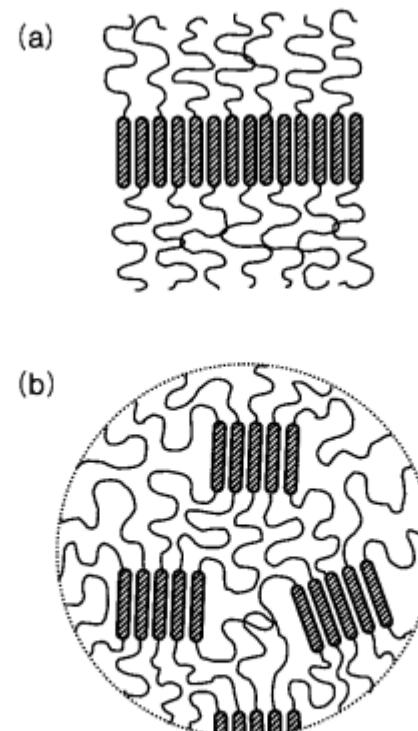


Figure 20. Schematic representation of the molecular arrangement of rod–coil units in (a) $(\text{rod-coil})_1$ and (b) rod–coil multiblock copolymer. (Reprinted with permission from ref 70. Copyright 2001 American Chemical Society).

[1] Chem. Rev. 2001, 101, 3869-3892.

Gesteuerter Aufbau von *Rod/Coil*-Copolymeren

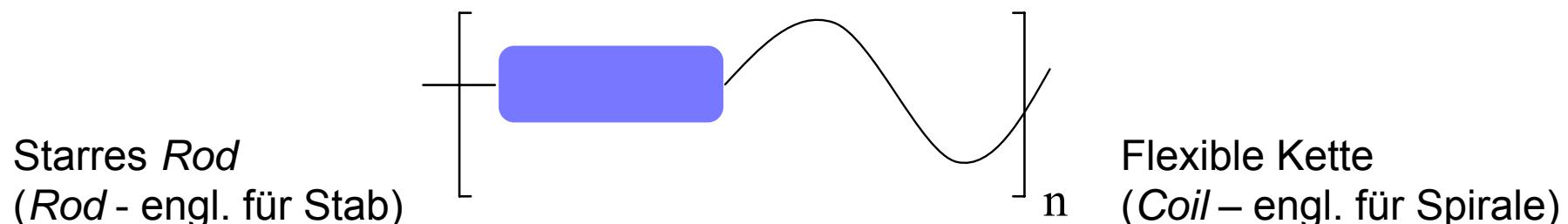
Lebende Polymerisation:

- Kettenreaktion ohne Übertragungs- oder Abbruchreaktion
- Kettenwachstum durch definierte Monomer-Zugabe
- Ermöglicht die Darstellung von *Rod/Coil*-Copolymeren

Vorteile von *Rod/Coil*-Copolymeren im Vergleich Homopolymeren:

- Gezielte Variation der opto-elektronischen Eigenschaften
- Schaffung von geordneten molekularen Überstrukturen z.B. Stapelung durch π - π -Wechselwirkungen oder Helixstrukturen

Allgemeine Zielstruktur eines *Rod/Coil*-Copolymers



Vergleich Batch mit Mikroreaktor

Im Batch

schnelle Start- und Wachstumsraten

„ Hohe Konzentrationsgradienten

„ Hoher Lösungsmittelverbrauch

„ Breite Molekulargewichtsverteilung der Polymere

→ Verbesserung der Kontrolle von Rod-Coil Copolymeren während der Polymerisation

Im Mikroreaktor

durch schnelle Vermischung mit Mikromischern sollen die Konzentrationsgradienten gezielt eingestellt werden

„ enge Molekulargewichtsverteilung der Polymere

Polymersynthesen in Mikrostrukturreaktoren

T. Iwasaki und J. Yoshida*

Bsp.: Freie radikalische
Polymerisation von Butylacrylat

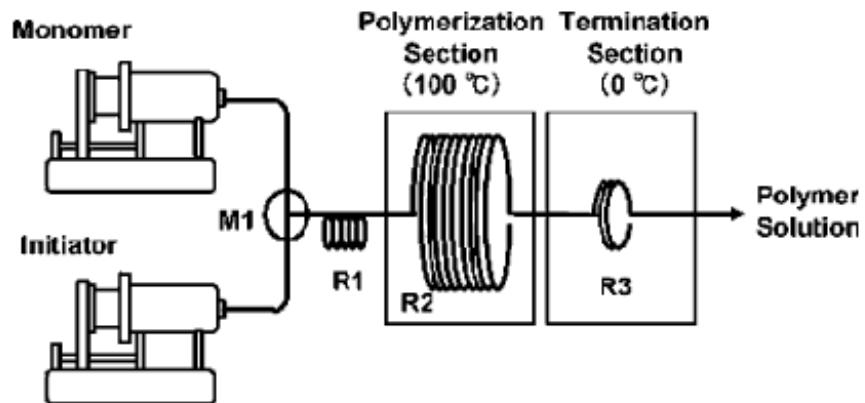


Table 2. Polymerization of Butyl Acrylate (BA)

reactor	residence time or reaction time (min)	yield (%)	M_n ($\times 10^3$)	PDI (M_w/M_n)
microreactor	1.5	72.4	33.0	3.63
	2.0	86.5	26.1	3.59
	3.0	86.5	22.8	3.14
	4.0	89.6	20.8	3.16
	5.0	89.3	19.2	3.35
				212
macro-scale batch reactor	2.0	50.0	27.1	212
	3.0	82.1	10.0	9.61
	3.5	86.0	9.3	10.0
	4.0	88.0	9.3	10.3

- Präzise Temperaturkontrolle der stark exothermen Reaktion
- effektive Mischung Monomer / Initiator
- verbesserte Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung
- deutliche Verringerung des Polydispersionsindexes

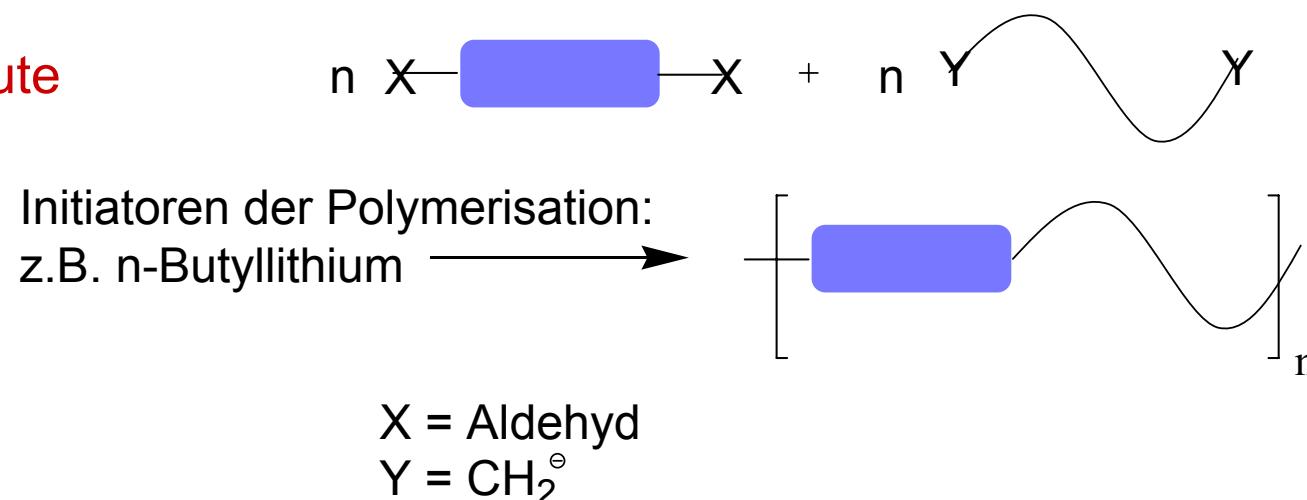
*T. Iwasaki and J. Yoshida, Macromolecules, 38, 4, 1159, 2005

Zielsetzung → Lösungskonzept

Synthese von *Rod/Coil*-Copolymeren mit Hilfe der lebenden anionischen Polymerisation **durch**

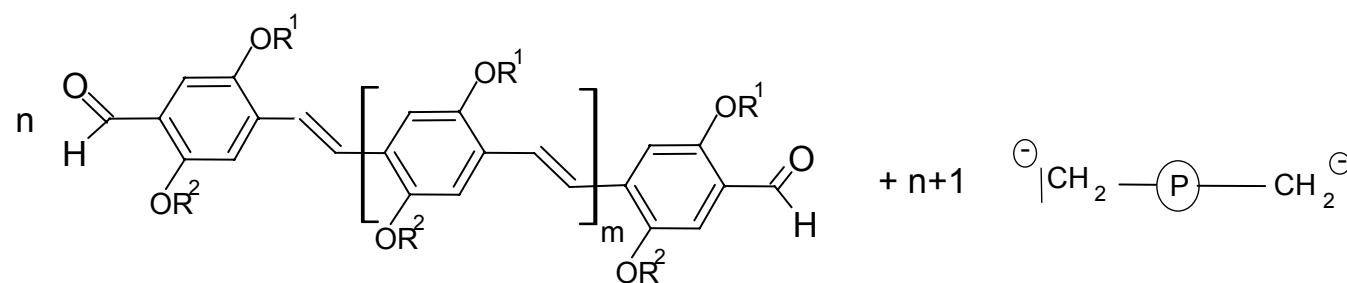
- Sequenzielle Synthese in Mikrostrukturreaktoren
Steuerung des Reaktionsverlaufes über Monomer-/Initiator- Verhältnis
- Gezielt gesteuerte Umsetzung der aktiven lebenden Spezies
- Entwicklungsbegleitende ökologische Bewertung / Referenz:
Synthese im Batch-Verfahren

Syntheseroute



primäres Ziel einer Modellsynthese

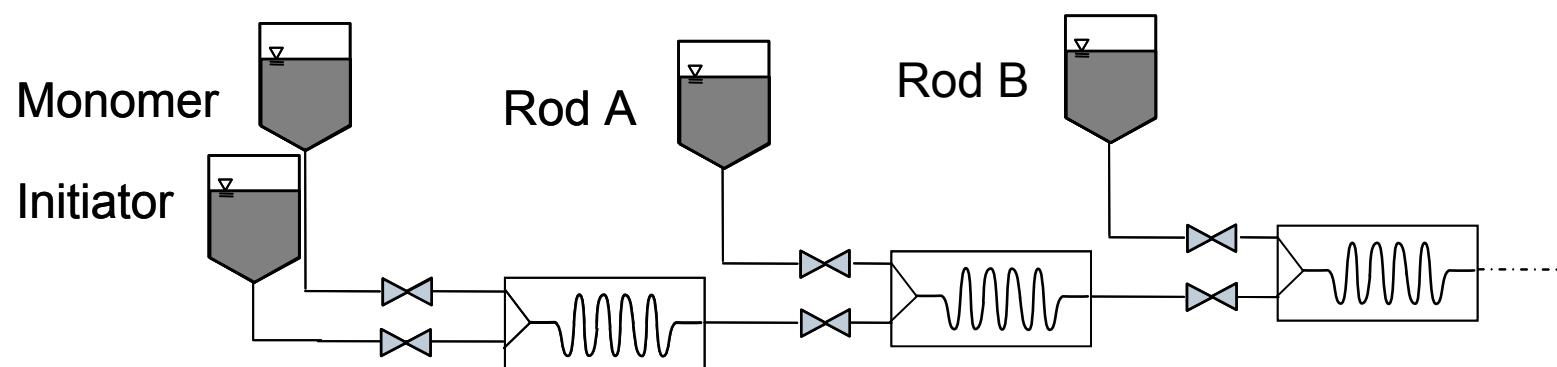
- Lebende anionische Polymerisation von Styren
- Initiator: n-BuLi
- Einstellung der notwendigen Kettenlänge des flexiblen Coils und gezielt gesteuerter Umsatz der lebenden anionischen Spezies mit Terephthalaldehyd als Rod (sowie weitere Blockvariation)



→ Übertragung auf weitere *Rod/Coil*-Copolymere

Lösungsansatz

- Sequenzielle Synthese von *Rod/Coil*-Copolymeren in Mikrostrukturreaktoren
- Steuerung des Reaktionsverlaufes über Variation der Verweilzeit im Reaktor
- Einstellung der Kettenlänge und Molekulargewichtsverteilung der aktiven anionischen Spezies
- Zudosierung des Rods im Unterschluß, äquimolar und im Überschluß



Kooperation der Partner



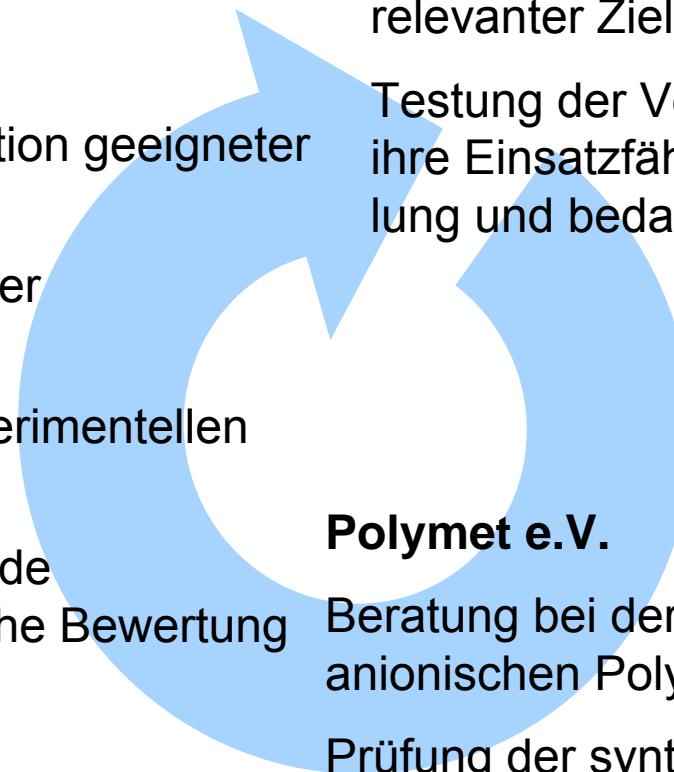
ITUC Jena

Auswahl bzw. Konzeption geeigneter Reaktoren

Planung und Aufbau der Versuchsanlagen

Durchführung der experimentellen Arbeiten

Entwicklungsbegleitende ökologisch/ökonomische Bewertung



Jenpolymers Ltd.

Beratung bei der Auswahl wirtschaftlich relevanter Zielprodukte

Testung der Versuchsanlagen in Hinblick auf ihre Einsatzfähigkeit in der Produktentwicklung und bedarfsgerechten Produktion

Polymet e.V.

Beratung bei der Realisierung der lebenden anionischen Polymerisation im μ R

Prüfung der synthetisierten *Rod/Coil*-Copolymere hinsichtlich anwendungsrelevanter Eigenschaften

Arbeitsplan 1. Jahr

AP 1:

- Charakterisierung der lebenden anionischen Polymerisation unter Batch-Bedingungen
- Löslichkeit von Monomeren und Oligomeren in verschiedenen Lösungsmitteln
- Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten der lebenden anionischen Polymerisation
- Variation der Eduktmengen
- Auswahl geeigneter Initiator- und Monomermengen zur Steuerung der Kettenlänge
- Aufbau einer geeigneten Analytik

AP 2:

- Auswahl geeigneter Mikromischer/-reaktoren
- Planung und Aufbau der Versuchsanlage inklusive Schutzgas, Temperierung, Online-Überwachung und Analytik

Zusammenfassung

- Einsatz der Mikroverfahrenstechnik zur effizienten, kontinuierlichen Darstellung organischer Halbleitermaterialien für die Photovoltaik
- Zugang zu neuen, maßgeschneiderten organischen *Rod/Coil*-Copolymeren
 - mögliche Effizienzsteigerung von Halbleitermaterialien
- Applikation auf dem Gebiet der flexiblen Solarzellen oder lichtemittierenden Halbleitern
- Signalwirkung der Projektergebnisse → breiterer Einsatz der Mikroverfahrenstechnik auf dem Gebiet der organischen Halbleiter-Technologie
- Anwendung der Projektergebnisse im beteiligten KMU Jenpolymers Ltd.



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!